



Univerzita Komenského v Bratislave

Fakulta matematiky, fyziky a informatiky



Michal Lacko

Autoreferát dizertačnej práce

Využitie hmotnostnej spektrometrie na štúdium elektrón-molekulových interakcií

na získanie akademického titulu philosophiae doctor

v odbore doktorandského štúdia: 1160 fyzika

Miesto a dátum: Bratislava, 29. 5. 2018

Dizertačná práca bola vypracovaná
v dennej forme doktorandského štúdia

na Katedre experimentálnej fyziky, FMIF UK

Predkladateľ: Mgr. Michal Lacko
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Mlynská dolina F2
84248 Bratislava

Školiteľ: RNDr. Peter Papp Ph.D.
Katedra experimentálnej fyziky
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Mlynská dolina F2
84248 Bratislava

1160 fyzika
(študijný odbor) (názov študijného programu doktorandského štúdia)

Predseda odborovej komisie:
prof. Dr. Štefan Matejčík , DrSc.
Katedra experimentálnej fyziky
Fakulta matematiky, fyziky a informatiky
Mlynská dolina F2
84248 Bratislava

Obsah

Obsah.....	4
Úvod a ciele dizertačnej práce.....	3
Elektrónová ionizácia a elektrónový záchyt.....	4
Metodika spracovania dizertačnej práce	6
Výsledky dizertačnej práce	8
Resumé	14
Literatúra	16
Zoznam publikovaných prác	18

Úvod a ciele dizertačnej práce

Štúdium elektrónmi indukovaných procesov siaha do počiatkov 20. storočia, kedy boli skonštruované prvé experimenty študujúce interakciu elektrónov s plynom. Výsledky štúdiá pomohli aj rozvoju kvantovej mechaniky, ktorá vysvetľovala správanie elektrónov v prítomnosti atómov a molekúl. Porozumenie týchto procesov následne viedlo k množstvu vedeckých a technických inovácií, ktoré sú súčasťou každodenného života.

Príkladom môže byť hmotnostná spektrometria, ktorá je často využívaná v analytickej chémii ako základný spôsob určovania typu a vlastností molekúl, bežne sú molekuly ionizované práve pomocou elektrónov. Následne môžeme spomenúť plazmu a jej nesmierne pestré technické využite, ktorej generácia je priamo spojená s elektrón-molekulovými interakciami. Okrem technických aplikácií je naďalej nesmierne dôležité aj štúdium týchto procesov pre porozumenie štruktúry častíc ako aj procesov prebiehajúcich v ionosférach planét a medzihviezdnom priestore.

Cieľom dizertačnej práce je výskum elektrón – molekulových interakcií prebiehajúcich pri nízkych energiách interagujúcich elektrónov (do 100 eV), primárne elektrónovej ionizácie a elektrónového záchytu, na molekulách významných pre súčasné technológie. Oblasťou záujmu boli predovšetkým technológie tvorby povrchov a štruktúr, ktoré vznikajú práve pomocou disociačných procesov indukovaných voľnými elektrónmi. Menovite sa jednalo o proces boronizácie fúzných reaktorov, ktoré využívajú bór obsahujúce molekuly ako prekursor. Následkom zapálenia nízkoteplotnej plazmy vo fúznom reaktore sa povrch reaktora dopuje bórom a tým sa znižuje emisia neutrálnych atómov zo stien do objemu reaktora. Ďalšou oblasťou záujmu bolo štúdium molekúl potenciálne zaujímavých pre tvorbu silikónových oxidov pomocou plazmou asistovanej depozície. Najrozsiahlejšia časť práce je venovaná štúdiu molekúl zaujímavých pre depozície kovových štruktúr asistovaných vysoko energetickým elektrónovým lúčom.

Okrem molekúl, zaujímavých pre spomínané nanotechnologické aplikácie, sú v práci študované aj molekuly významné pre iné aspekty každodenného života, ako ftalátov či anizolov. Ich výskum bol podmienený novými možnosťami detekcie organických molekúl, pre ktoré je potrebné porozumieť ich fyzikálnym a chemickým vlastnostiam.

Súčasťou práce bol aj rozvoj a modernizácia experimentálnej aparatury s ohľadom na súčasné trendy v štúdiu elektrón-molekulových interakcií.

Elektrónová ionizácia a elektrónový záchyt

Interakcia elektrónov s molekulami vedie k množstvu potenciálnych procesov, ktoré rozdeľujeme do dvoch základných skupín. V prvej skupine sa nachádzajú pružné procesy, pri ktorých sa kinetická energia interagujúcich častíc nemení. V druhej skupine sa nachádzajú procesy nepružné, pri ktorých sa kinetická energia čiastočne redistribuuje medzi dostupné excitačné stavy častíc. Oba procesy sú závislé od kinetickej energie interagujúcich elektrónov a ich efektívnosť vyjadrujeme tzv. účinným prierezom interakcie σ .

Dizertačná práca sa zameriava na štúdium elektrón-molekulových interakcií pomocou hmotnostnej spektrometrie pri energiách interagujúcich elektrónov do 100 eV. Hmotnostná spektrometria umožňuje vyšetrenie procesov tvoriacich častice s nenulovým celkovým nábojom. S pohľadu elementárnych procesov sa jedná o procesy ionizácie a elektrónového záchytu. Zoznam študovaných procesov je sumarizovaný v tabuľke 1.

Tabuľka 1: Zoznam elektrón-molekulových procesov študovaných v dizertačnej práci.

Elektrónová ionizácia	$e^-(\epsilon) + AB \rightarrow AB^{+} + e^-(\epsilon'') + e^-(\epsilon')$ $e^-(\epsilon) + AB \rightarrow AB^{++} + e^-(\epsilon'') + e^-(\epsilon')$
Viacnásobná elektrónová ionizácia	$e^-(\epsilon) + AB \rightarrow AB^{2+} + e^-(\epsilon''') + e^-(\epsilon'') + e^-(\epsilon')$
Disociatívna ionizácia	$e^-(\epsilon) + AB \rightarrow A^{\cdot} + B^{+} + 2e^{-}$
Disociatívna ionizácia s následnou elektrónovou excitáciou	$e^-(\epsilon) + AB \rightarrow A^{*} + B^{+} + 2e^{-}$
Elektrónový záchyt	$e^-(\epsilon) + AB \rightarrow AB^{\#-}$
Disociatívny elektrónový záchyt	$e^-(\epsilon) + AB \rightarrow AB^{\#-} \rightarrow A + B^{-}$

Všetky študované procesy podliehajú základnej teórii elektrónových prechodov v molekulách, založenej na Born-Oppenheimerovou aproximácii [1] a Franck-Condonovom princípe [2]. Na základe tejto teórie je každá zmena kvantového stavu molekuly reprezentovaná vertikálnym prechodom medzi jednotlivými kvantovými hladinami pri fixovanej polohe atómových jadier. Z hľadiska nami študovaných procesov sa jedná o vertikálne elektrónové prechody zo základného elektrónového stavu molekuly do základného alebo excitovaného elektrónového stavu kladného alebo záporného iónu. V prípade prechodu do potenciálového minima príslušného iónu sme schopní detegovať stabilný kladný alebo záporný ión. Avšak v prípade excitácie do stavu bez potenciálového minima alebo ak vertikálny prechod je už energeticky nad disociačným limitom, dochádza k repulzii jadier v molekule. V takomto prípade sme schopní detegovať fragmentáciu študovanej molekuly.

V prípade tvorby kladných iónov, interagujúci elektrón odovzdáva časť svojej kinetickej energie molekule, pričom následne interakciu opúšťa so zvyšnou energiou,

typický rozptylový proces. V prípade, že kinetická energia interagujúceho elektrónu prekonáva vertikálny rozdiel medzi základným a ionizovaným stavom, môže dôjsť k ionizácii molekuly. Pravdepodobnosť ionizácie narastá so zvyšujúcim sa rozdielom kinetickej energie interagujúceho elektrónu a energie vertikálneho prechodu. Minimálnu energiu, pri ktorej sme schopný pozorovať tvorbu kladného iónu, potom nazývame ionizačná energia (vertikálna ionizačná energia, vid' dizertačnú prácu). Pozorovaný ionizačný účinný prierez sa však skladá okrem prechodov medzi základnými stavmi neutrálnej a ionizovanej molekuly aj z množstva iných prechodov. Prvým príkladom je ionizácia z nižšie položených orbitálov neutrálnej molekuly, druhým je ionizácia do excitovaných stavov molekulárneho iónu. Oba procesy však neovplyvnia hodnotu ionizačnej energie a prejavia sa v tvare nábehovej hrany účinného prierezu.

V prípade excitácie do repulzívneho excitovaného stavu molekulárny ión fragmentuje. Fragmentácia závisí od symetrie repulzívneho potenciálu. Účinný prierez takejto disociatívnej ionizácie je podobný účinnému prierezu elektrónovej ionizácie (obsahujúci prechody z nižších základných alebo do vyšších excitovaných stavov). Prahová energia disociatívnej ionizácie reprezentuje spolu s hodnotou ionizačnej energie významný termodynamický parameter popisujúci neutrálny ako aj ionizovaný stav molekuly.

Tvorba záporných iónov na rozdiel od ionizácie vyžaduje zotrvanie interagujúceho elektrónu v systéme. Je to rezonančný proces a prebieha len v úzkom rozmedzí interakčnej energie, typicky medzi 0 až 14 eV. Elektrón je vplyvom polarizácie molekuly zachytený potenciálovou bariérou a zotrváva buď v najnižšom neobsadenom molekulovom orbitále (LUMO) alebo vo vyššom orbitále Rydbergovho typu. V prípade vyšších energií môže interagujúci elektrón excitovať jeden alebo aj viac molekulových elektrónov, čím sám zníži svoju kinetickú energiu a vďaka tomu dokáže obsadiť voľný molekulový orbitál. Energia potrebná k dosiahnutiu požadovaného elektrónového stavu je opäť definovaná vertikálnym prechodom zo základného elektrónového stavu molekuly do príslušného excitovaného elektrónového stavu záporného iónu. Stabilita vytvoreného záporného iónu následne nezávisí len od tvaru potenciálu záporného iónu, ale aj od hodnoty vertikálnej elektrónovej afinity, veľkosti vytvorenej potenciálovej bariéry a od typu orbitálu, v ktorom sa zachytený elektrón nachádza. V značnom množstve prípadov elektrón cez potenciálovú bariéru tuneluje a dochádza k emisii zachyteného elektrónu.

V prípade repulzívneho potenciálu záporný ión fragmentuje, pričom jeden z fragmentov odnáša záporný náboj. Typ fragmentácie pritom závisí od symetrie orbitálu, v ktorom je elektrón zachytený. Prah takehoto procesu priamo závisí od elektrónovej afinity fragmentu, ktorý poniesie záporný náboj. Maximum elektrónového záchytu následne reprezentuje tvar a polohu repulzívneho potenciálu.

Štúdium jednotlivých procesov je obzvlášť dôležité pre porozumenie elektrónovej štruktúry a popísanie termodynamických parametrov molekúl. Pre tento účel sa snažíme určovať produkty fragmentačných procesov ako aj ich relatívne účinné prierezy. Následne sa snažíme charakterizovať význačné body na získaných účinných prierezoch (nábehové hrany, maximá intenzity), ktoré charakterizujú neutrálny alebo ionizovaný stav molekuly.

Metodika spracovania dizertačnej práce

Štúdium elektrón-molekulových interakcií pri elektrónových energiách do 100 eV bolo realizované pomocou experimentálnej aparatury skrížených zväzkov, umiestnenej na katedre experimentálnej fyziky, Univerzity Komenského v Bratislave [3]. Aparatúra umožňuje štúdium molekúl v plynnom skupenstve, ktoré je možné tvoriť z plynnej, kvapalnej aj pevnej vzorky. Molekuly sa cez tenkú kapiláru dostávajú do reakčnej komory obsahujúcej vysoké vákuum, kde vytvárajú molekulový zväzok. Kolmo na molekulový zväzok je fokusovaný zdroj monochromatických elektrónov, ktorý je tvorený trochoidálnym elektrónovým monochromátorom (TEM).

TEM využíva princíp separácie elektrónov, ktoré sú generované horúcim volfrámovým filamentom, pomocou kombinovaného elektromagnetického poľa. Magnetické pole umiestnené pozdĺžne a elektrické pole umiestnené priečne s tokom elektrónov pôsobí na elektróny silou v smere kolmom na obe zložky poľa ($\mathbf{E} \times \mathbf{B}$). Trajektória trochoidálneho pohybu následne závisí od elektrónovej energie. Štrbina, umiestnená na výstupe monochromátora, definuje segment elektrónovej distribučnej funkcie, ktorý bude monochromátorom prepustený. Monochromátor umožňuje tvorbu monochromatických elektrónov so šírkou rozdeľovacej funkcie od niekoľko desiatok meV, v našich meraniach za účelom vyšších signálov viac ako 100 meV. Rozlíšenie energie elektrónového zväzku, však závisí na prúdovej hustote elektrónového lúča. Pre vyšetovanie procesov s relatívne nízkym účinným prierezom alebo s malou hustotou nasýtených pár je potrebné prúdovú hustotu elektrónového zväzku zvýšiť, čo má za následok zväčšenie šírky elektrónovej distribučnej funkcie. Interakčná energia elektrónov je definovaná urýchľovacím potenciálom medzi monochromátorom a reakčnou oblasťou. Elektrónový prúd je po jeho transmisii cez reakčnú oblasť detegovaný Faradayovým kolektorom (anódou).

Kladné alebo záporné ióny vytvorené v reakčnej oblasti sú ako následok elektrón-molekulovej interakcie pomocou slabého elektrického poľa a iónovej optiky smerované do kvadrupólového hmotnostného spektrometra (QHS). Spektrometer využíva štvoricu dlhých valcových elektród pre tvorbu kvadrupólového potenciálu. Pohyb iónov v takomto poli závisí na pomere ich hmotnosti a náboja (m/z). Ióny so špecifickým pomerom m/z majú v osi kvadrupólového poľa stabilnú trajektóriu avšak ióny s ostatným pomerom majú trajektóriu nestabilnú a sú z centrálnej osi spektrometra vymrštené. Spektrometrom vybrané ióny sú následne fokusované na detektor. Detektor využíva princíp sekundárnej emisie elektrónov, ktoré sú emitované z povrchu ako následok jeho zrážky s vysoko energetickou časticou. Emitované elektróny sú následne opätovne urýchľované a produkujú nové elektróny, pričom množstvo emitovaných častíc je štatisticky vždy väčšie ako počet dopadajúcich častíc. Takýto systém elektrónového násobenia umožňuje vytvoriť detekovateľný elektrický signál už po náraze jedného iónu.

Experimentálna aparatúra pracuje v dvoch základných módoch. V prvom móde študujeme tvorbu iónov pri konštantnej hodnote elektrónovej energie. Hmotnostným spektrometrom následne meníme transmisný pomer m/z a vytvárame hmotnostné spektrum. V prípade tvorby kladných iónov je hmotnostné spektrum štandardne zaznamenávané pri elektrónovej energii 70 eV a umožňuje identifikovať všetky ióny tvorené elektrónovou interakciou so študovanou molekulou. V druhom móde je zvolená konštantná hodnota m/z , ktorá reprezentuje už jeden konkrétny ión. Kým

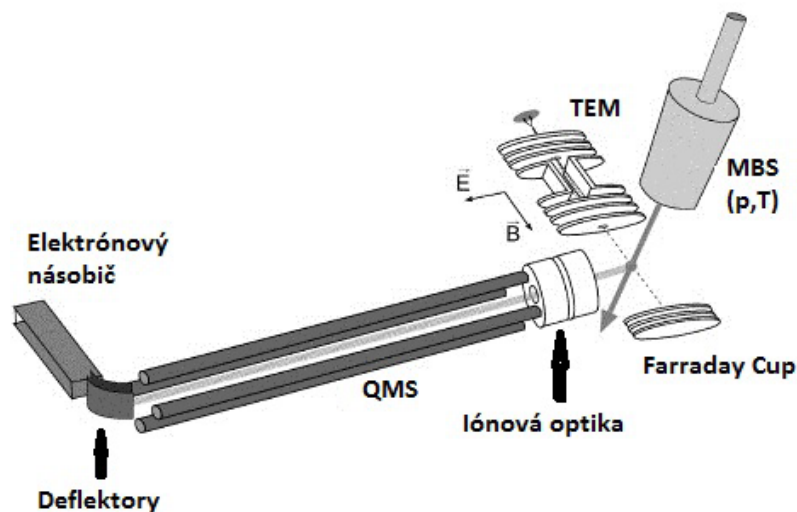
hodnota hodnotu m/z je fixovaná, kinetická energia interagujúcich elektrónov sa mení v nami určenom intervale s definovaným krokom rádovo niekoľko desiatok meV. Množstvo detegovaných iónov ako funkcia elektrónovej energie reprezentuje účinný prierez študovaného procesu. Energiu elektrónov je potrebné kalibrovať. Pre tento účel meriame procesy so známym profilom účinného prierezu. V prípade kladných iónov používame meranie ionizačnej energie vzácnych plynov, najčastejšie argónu s ionizačnou energiou 15,87 eV [4]. V prípade záporných iónov na tento účel používame molekuly s ostrým rezonančným profilom pre elektrónový záchyt, ako napríklad tvorbu SF_6^- z molekuly SF_6 s maximom účinného prierezu pri energii ~ 0 eV [5].

Stanovenie prahových energií pre tvorbu kladných iónov nám ďalej umožňuje určenie základných termodynamických parametrov meraných procesov. Prahovú energiu určujeme pomocou interpolácie nábehovej hrany procesu použitím modifikovaného Wannierovho zákona [6]

$$S(\varepsilon) = b; \varepsilon < AE$$

$$S(\varepsilon) = b(\varepsilon - AE)^d; \varepsilon > AE$$

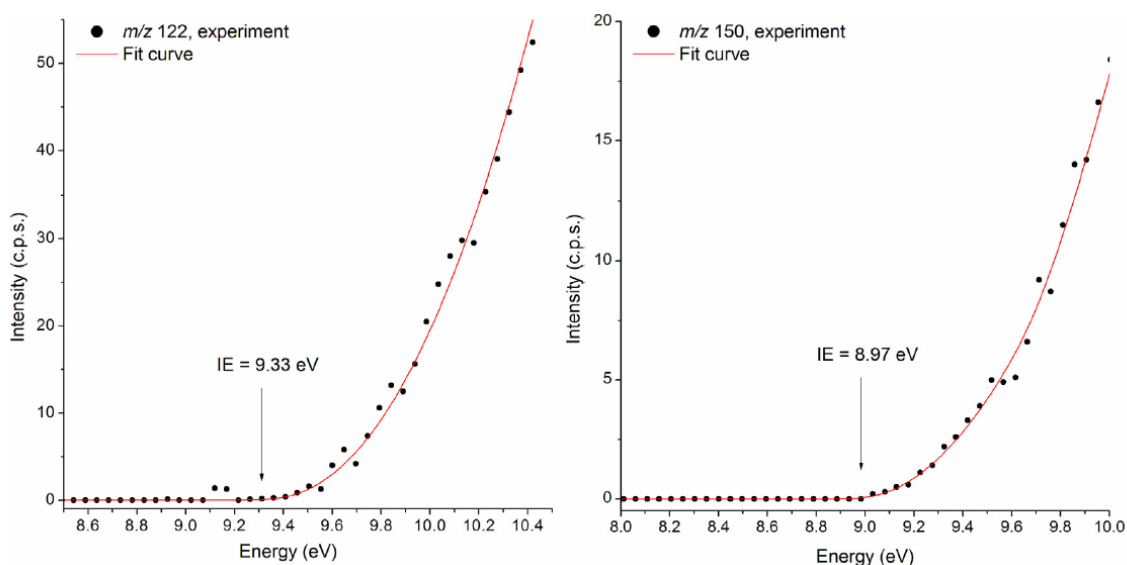
kde ε reprezentuje energiu interagujúcich elektrónov, AE reprezentuje prahovú energiu a b , d sú ostatné interpolačné parametre.



Obrázok 1. Schématické znázornenie vnútorného usporiadania experimentálnej aparatury skrížených zväzkov. TEM – trochoidálny elektrónový násobič, QMS – kvadrupólový hmotnostný spektrometer, MBS – zdroj molekuleového zväzku.

Následne sme študovali molekuly, potenciálne zaujímavé pre tvorbu oxidu kremíka pomocou plazmou asistovanej depozície. V takejto aplikácii sú molekuly prekursoru ionizované a disociované nízkoteplotnou plazmou tesne nad povrchom substrátu. Vytvorené ióny a radikály následne reagujú s okolitým plynom a substrátom a formujú oxidačnú vrstvu. Pre tento účel sú často používané organické molekuly obsahujúce kremík, ako napríklad TEOS [10], TMOS [11] alebo HMDSO [12]. Štúdium tvorby kladných iónov procesmi elektrónovej ionizácie a disociatívnej ionizácie je pre porozumenie tvorby reaktívnych častíc v plazme obzvlášť dôležité. V našej práci sme pre tento účel študovali elektrónovú ionizáciu a disociatívnu ionizáciu potenciálnych prekursorov metylfenyl silán (MPS) a trimetylfenyl silán (TMPS). Výskum nadväzuje na predchádzajúce štúdium molekuly dimetylfenyl silánu (DMPS) [13].

Práca kombinuje experimentálne ako aj teoretické štúdium spomínaných molekúl. Pre jednotlivé molekuly sme určili hodnoty ionizačných a prahových energií významných produktov. Disociatívna ionizácia MPS primárne produkuje ión SiCH_3^+ . V prípade TMPS sme pozorovali intenzívnu tvorbu $(\text{TMPS-CH}_3)^+$, $(\text{TMPS-CH}_3)_2^+$, $\text{HSi}(\text{CH}_3)_3^+$ a SiCH_3^+ iónov. Porovnaním jednotlivých molekúl sme poukázali na zníženie pravdepodobnosti disociácie metylovej skupiny z MPS v porovnaní s TMPS, pravdepodobne ako dôsledok zmeny repulzie medzi ligandami. Zvýšenie počtu metylových skupín na kremíkovom jadre následne vedie ku zníženiu väzobnej energie. Následne štúdiá diskutuje proces disociácie vodíka v MPS a DMPS.



Obrázok 3. Ukážka nábehovej hrany účinného prierezu pre proces elektrónovej ionizácie tvoriacej molekulárny ión MPS^+ (vľavo m/z 122) a TMPS^+ (vpravo m/z 150). Experimentálne body boli interpolované pomocou Wannierovho zákona, z čoho sme určili hodnoty ionizačnej energie (IE) pre obe molekuly.

Poslednou nanotechnologickou aplikáciou je technológia výroby nanometrických kovových štruktúr pomocou fokusovaného vysokoenergetického lúča (FEBID – Focused Electron Beam Induced Deposition) [14, 15]. Technológia je odvodená od princípov elektrónovej mikroskopie. V tejto technológii je vysokoenergetický lúč elektrónov (10 – 20 keV) fokusovaný elektrostatičnou optikou na povrchu substrátu

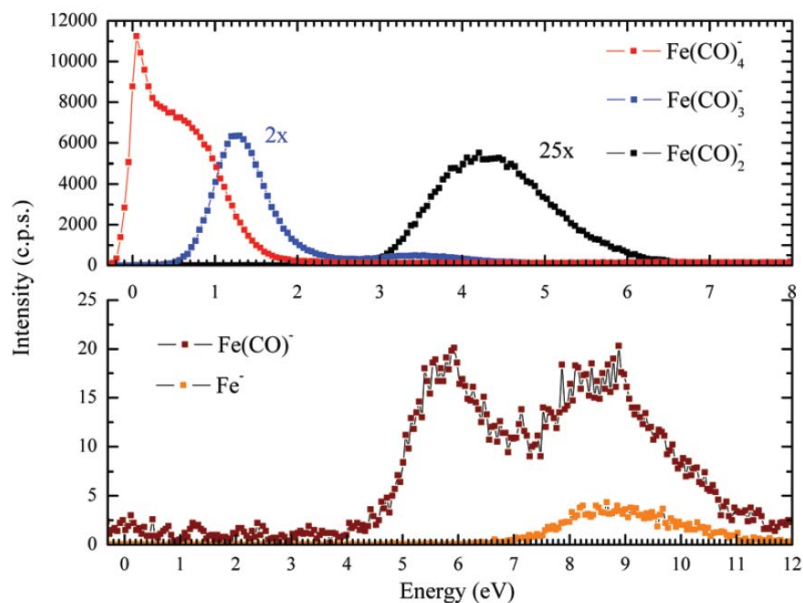
do malého bodu (priemer niekoľko nm). Nad povrch substrátu je privádzaný plynný prekursor obsahujúci atómy požadovaného kovu. Dôsledkom adsorbie na povrchu a prítomnosťou vysokoenergetických elektrónov je prekursor disociovaný na atomárny kov, ktorý ostáva na povrchu substrátu a na prchavý zvyšok, ktorý substrát opúšťa. Technológia umožňuje tvorbu 2D ako aj 3D štruktúr s vysokým priestorovým rozlíšením.

Problémom technológie je čistota depozitu a s tým spojená voľba vhodného prekursoru. Niektoré prekursory ako napríklad $\text{Fe}(\text{CO})_5$ alebo $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ umožňujú vytvárať kovový depozit s čistotou nad 95 % [16, 17]. Ostatné prekursory s rovnakou štruktúrou (obsahujúce karbonylovú skupinu ako ligand) dosahujú oveľa nižšiu kvalitu depozitu. Keďže neexistuje univerzálne molekulárne zloženie pre rôzne prekursory (ako voľba ligandov napríklad) preto je potrebné hľadať vhodný prekursor pre každý požadovaný typ depozitu.

Pomoc pri popise procesov prebiehajúcich vo FEBID technológii môže poskytnúť výskum elektrónmi indukovaných procesov. Priama disociácia molekúl vysoko energetickým elektrónovým lúčom nie je pre nízky účinný prierez pravdepodobná [18, 19]. K disociácii dochádza prostredníctvom sekundárnych elektrónov, ktoré sú indukované primárnym vysokoenergetickým elektrónovým lúčom v objeme materiálu. Nízkoenergetické elektróny následne difundujú na povrch substrátu, kde interagujú s prekursorom. Energia sekundárnych elektrónov dosahuje desiatky eV, preto procesy elektrónovej ionizácie a elektrónového záchytu predstavujú potenciálny primárny mechanizmus produkcie depozitu.

V dizertačnej práci sme sa prvotne venovali štúdiu prekursoru pentakarbonyl železa $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Experimentálne štúdium elektrónovej ionizácie a disociatívnej ionizácie bolo podporené teoretickou DFT analýzou. V hmotnostnom spektre môžeme pozorovať progresívnu disociáciu CO ligandov až po tvorbu ionizovaného atómu železa. To v hmotnostnom spektre predstavuje druhý najintenzívnejší produkt po FeCO^+ . V niektorých prípadoch vedie disociácia ku štiepeniu ligandu a strate kyslíkového alebo uhlíkového atómu namiesto celej CO skupiny. Okrem fragmentov železa sme pozorovali aj tvorbu CO^+ a CO_2^+ iónov. Pre jednotlivé procesy boli stanovené hodnoty prahových energií, ktoré boli následne porovnané s teóriou. Experimentálne určená hodnota ionizačnej energie pentakarbonylu železa je 8,45 eV. Na disociáciu všetkých karbonylových skupín a tvorbu Fe^+ potrebujeme minimálne 14,65 eV.

Výskum na tej istej molekule pokračoval aj štúdiom tvorby záporných iónov procesmi elektrónového záchytu. Tvorba molekulárneho záporného iónu nebola zaznamenaná, z čoho usudzujeme jeho veľmi krátku dobu života. Disociatívny elektrónový záchyt primárne produkuje $\text{Fe}(\text{CO})_4^-$ ión s úzkou rezonanciou pri energiách ~ 0 eV. Rezonancia pozostáva z niekoľkých kanálov; prvý kanál s energiou ~ 0 eV a druhý s energiou $\sim 0,8$ eV. Následným štúdiom spoluautorov bola na hrane prvého kanála pozorovaná jemná vibračná štruktúra. Pre druhý kanál bola pozorovaná schopnosť efektívne termalizovať zachytený elektrón a pre oba kanály bola zdôraznená dôležitosť vnútramolekulovej vibračnej redistribúcie. Disociácia následne pokračuje progresívnou stratou CO ligandov až po tvorbu Fe^- .



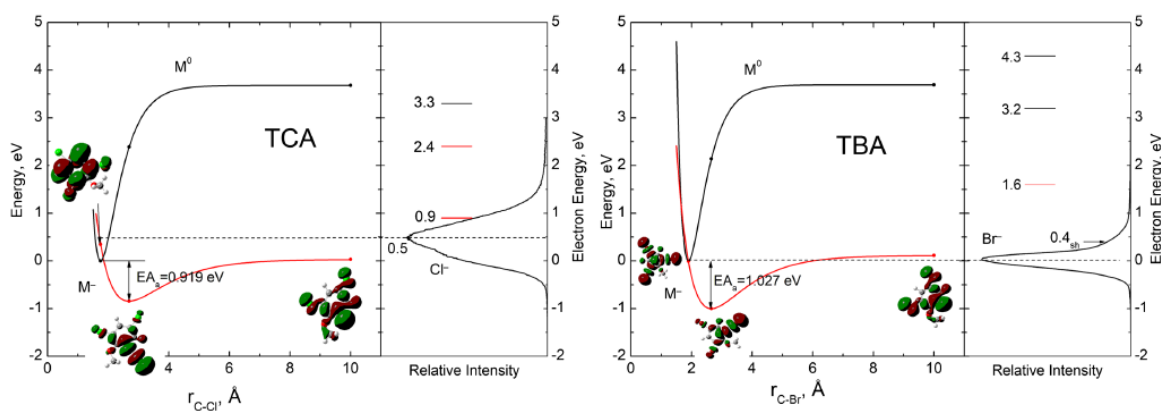
Obrázok 4. Experimentálne relatívne účinné prierezy tvorby záporných iónov z molekuly pentakarbonylu železa.

Štúdium pentakarbonylu železa bolo nasledované výskumom nových prekursorov potencionálne aplikovateľných vo FEBID technológii. Pre tento účel sme študovali carboxylové zlúčeniny medi $\text{Cu}_2(\text{}^t\text{BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4$, $[\text{Cu}_2(\text{}^s\text{BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$, $[\text{Cu}_2(\text{EtNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$, a $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$. Molekulárny ión v prípade tvorby kladných iónov nebol detegovaný. Ionizačná energia (IE) bola preto pre $[\text{Cu}_2(\text{}^s\text{BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$ a $[\text{Cu}_2(\text{EtNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$ určená meraním PES, kde $IE \cong 9,3$ eV pre obe molekuly. Ionizačné energie pre ostatné molekuly neboli stanovené pre nedostatočný signál. Disociatívna ionizácia prebieha sekvenčnou disociáciou ligandov. Pre $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$, ktorý neobsahuje aminoalkylovú skupinu, sme pozorovali silnú energetickú preferenciu disociácie dvoch ligandov v porovnaní s disociáciou jedného alebo troch ligandov. Pre $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$ sme taktiež ako u jedinej skúmanej molekuly pozorovali tvorbu medeného iónu. Zaujímavosťou je pozorovanie komplexov obsahujúcich tri atómy medi, ktoré sa pravdepodobne tvoria neutrálnou medzimolekulárnou interakciou pred vstupom do reakčnej časti aparatury. Prítomnosť aminoalkylovej skupiny zvyšuje komplexnosť disociácie. Fragменты aminoalkylovej skupiny dominujú nad fragmentmi karboxylovej skupiny.

Tvorba záporných iónov je kontrolovaná karboxylovou skupinou. Záporný molekulárny ión bol pozorovaný len pre $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$. Ostatné molekuly pri záchyte disociujú aminoalkylovú skupinu, a tiež tvoria $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]^-$ anión. Proces tvorby $[\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]^-$ aniónu ako aj väčšina disociačných procesov prebieha na rezonancii pri energii interagujúcich elektrónov ~ 0 eV. Disociácia formuje hlavne $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2^-$ a $\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5^-$ fragmenty. $\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5^-$ následne efektívne formuje $\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_4^-$ a C_2F_4^- . Pre molekuly s aminoalkylovou skupinou je tvorba $\text{Cu}(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_2^-$ zapríčinená aj rezonanciami pri 4 eV a 7 eV. Významná rezonancia bola pozorovaná aj pre tvorbu C_2F_4^- z $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$ pri ~ 4 eV.

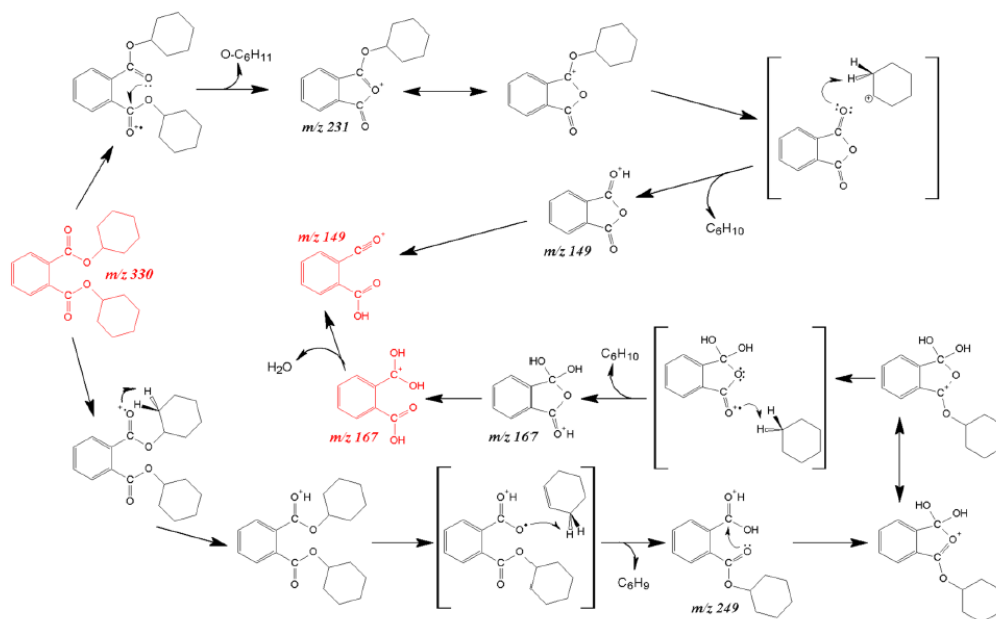
Okrem nanotechnologických aplikácií sme sa venovali aj iným oblastiam, významným pre spoločnosť. V nasledujúcej štúdií sme sa zaoberali vznikom záporných iónov z molekúl 2,4,6-trichlór anizolu (TCA) a 2,4,6-tribróm anizolu (TBA). Obe molekuly sú významným zdrojom korkového zápachu, ktorý sa vyskytuje predovšetkým vo víne [20-22]. Pre efektívne meranie ich koncentrácie vo výrobe je možné použiť moderné technológie, ktoré využívajú tvorbu záporných iónov halogénových molekúl pre ich detekciu v reálnom čase.

Tvorba záporných iónov na halobenzénach je sprevádzaná disociáciou halogénových aniónov pri nízkych energiách elektrónov a to aj bez prítomnosti disociačných σ^* orbitálov [23, 24]. Tento efekt je vysvetlený ako vnútramolekulový prenos energie z neväzbových π^* orbitálov na disociačné σ^* orbitály. V prípade TCA a TBA je množstvo halogénových atómov ešte výraznejšie. Elektrónový záchyt a tvorba molekulárneho iónu bola pozorovaná pre obe molekuly na energii interagujúcich elektrónov ~ 0 eV. Proces je však v oboch prípadoch veľmi zriedkavý. Dominantne je tvorený záporný ión príslušného halogénu. Rezonancia pre tvorbu Cl^- z TCA sa nachádza na energii $\sim 0,5$ eV a pre tvorbu Br^- z TBA na energii ~ 0 eV. Nasledujúce experimentálne a teoretické štúdium spoluautorov potvrdzuje dobu života detegovaných iónov ako aj polohu jednotlivých excitovaných stavov.



Obrázok 5. Vizualizácia potenciálov neutrálnych molekúl 2,4,6-trichlór anizolu (TCA) a 2,4,6-tribróm anizolu (TBA) a ich aniónov. Pozorovaná rezonancia je dôsledok vertikálneho prechodu na potenciál záporného iónu a je ovplyvnená polohou disociačného limitu pre tvorbu halogénového aniónu. Tri vertikálne úsečky reprezentujú polohy pozorovaných virtuálnych elektrónových stavov.

Poslednou skúmanou molekulou bol dicyklohexyl ftalát (DCHP). Ftaláty sú molekuly industriálne používané ako zmäkčovadlá plastov. Problémom však je ich dopad na zdravie [25, 26] ako aj životné prostredie [27, 28]. Molekula DCHP je za normálnych podmienok v pevnom skupenstve na rozdiel od kvapalného skupenstva väčšiny ostatných ftalátov, čo môže reprezentovať problém pre jej detekciu. Taktiež obsahuje dve cyclohexylové skupiny na rozdiel od zväčša lineárnych alkylových skupín u ostatných ftalátov, čo môže zmeniť očakávaný fragmentačný mechanizmus. Ten prioritne zahŕňa tvorbu charakteristického ftalátového fragmentu s m/z 149 (ftalátový anhydrid). Štúdium elektrónovej ionizácie tvorbu fragmentu s m/z 149 potvrdilo, pričom sa jedná o najintenzívnejší fragment. Prahová energia tvorby tohto fragmentu bola stanovená na 10,5 eV. Signál molekulárneho iónu nebol zaznamenaný.



Obrázok 6. Schéma ilustrujúca návrh disociačného mechanizmu DCHP po ionizácii a vznik ftalátového anhydridu s m/z 149

Vznik ftalátového anhydridu môže prebiehať dvomi možnými vetvami. Jedna prebieha pomocou McLaffertyho procesu výmeny vodíkov medzi alkylom a esterom a vedie na fragment $[DCHP-(R-2H)]^+$ (m/z 249). Druhá vetva prebieha pomocou priamej disociácie C-O esterovej väzby a vedie na fragment $[DCHP-OR]^+$ (m/z 231). Prítomnosť druhej vetvy v účinnom priereze ftalátového anhydridu by sa mala prejaviť ako druhá nábehová hrana. Detegovaný účinný prierez má vysokú krivosť, čo odpovedá predpokladu o prítomnosti viacnásobnej nábehovej hrany, avšak pre priame potvrdenie by bolo potrebné použiť vyššie rozlíšenie elektrónového lúča.

Elektrónový záchyt je veľmi intenzívny a produkuje molekulárny záporný ión pri energiách interagujúcich elektrónov ~ 0 eV. Záchyt na energii ~ 0 eV okrem toho produkuje aj fragmenty $[DCHP-R-OR]^-$ a $[COOH]^-$. Fragment $[DCHP-R-OR]^-$ reprezentuje anión ftalátového anhydridu a jeho tvorba je zaznamenaná aj na ďalšej rezonancii pri energii 7 eV. Okrem toho sme zaznamenali aj prítomnosť iónov $(C_6H_4)COOH^-$ and $C_6H_5^-$. Pre plné porozumenie fragmentačných mechanizmov je však potrebný ďalší teoretický výskum.

Okrem popísaných experimentálnych výsledkov, práca priniesla niektoré modifikácie experimentálnej aparatury. Počas štúdia bol inovovaný napúšťací systém pre meranie kvapalných a plyných vzoriek. Systém obsahuje dva nezávislé segmenty umožňujúce dlhodobé skladovanie vzorky a jej oddelenie od kalibračného plynu. Následne sme pôvodný dinódový elektrónový násobič zmenili za kanálový elektrónový násobič aj s príslušnou úpravou napájacej elektroniky. Následne došlo k zmene primárneho tlakomera z typu používajúceho studenú katódu na horúcu katódu. Okrem toho boli inovované aj ostatné meracie jednotky, čo umožňuje lepšiu automatizáciu experimentu.

Resumé

The presented thesis was focused on experimental investigation of electron-molecular processes, occurring at low incident energies below 100 eV. The main processes discussed in the thesis were electron ionization, electron attachment and with the corresponding dissociations. Experimental research was provided with the crossed electron molecular beams apparatus at the Comenius University in Bratislava; on molecules with potential industrial application or with some possible health risk on of the society.

Firstly, we were focused on molecules interesting for fusion applications. Boron containing molecules are often used in the process called “boronization”; boron atoms doping the inner walls of reactor with a glow discharge to reduce unpleasant flow of neutrals to the fusion region. For this purpose, we tried to investigate new boron containing molecules potentially interacting for this application with very low toxicity: trimethyl borane $B(OCH_3)_3$. We performed combined experimental and theoretical study focused on electron ionization and dissociative ionization. We were able to obtain ionization energy $IE(B(OCH_3)_3) = 10.33\text{eV}$ and describe common fragmentation patterns as loss of OCH_3 and CH_3 group. Additionally, we observed a weak broad resonance of $(OCH_3)^-$ located at 7 eV.

Additional studies were focused on experimental and theoretical investigation of electron processes in deposition techniques. The ionization and dissociative ionization on silicone containing molecules methylphenylsilane (MPS), dimethylphenylsilane (DMPS) and trimethylphenylsilane (TMPS) was the first study to explain in details the dissociation processes occurring during a plasma assisted deposition of silicone oxides. Again, useful information about the appearance energies of observed fragments were reported which allowed us to discuss the common dissociation paths and some differences in ion formations of this group of n-methylphenylsilane molecules. Theoretical studies were focused to interpret the hydrogen loss processes occurring in the DI process using the DFT approach.

The most extensive part of investigation was associated with modern nanotechnological application, forming nanometric deposits controlled by high energy electron beam technology FEBID (focused electron beam induced deposition). Understanding of dissociation processes occurring during the electron assisted deposition based on dissociation of precursors on the surface required understanding of electron induced processes of precursors in the gas phase. Both dissociative ionization and dissociative electron attachment were identified as significant for fragmentation. For this purpose, we studied one of the most efficient precursor, iron pentacarbonyl $Fe(CO)_5$. Description of the dissociative ionization was provided with assistance of theoretical DFT calculations. Experimental results uncover sequential dissociation of CO ligands and effective production of iron cation at 70 eV. Experimentally obtained values of AEs were compared with theoretical model and achieved good agreements. Investigation of negative ions has similar character; a sequential dissociation of CO ligands was the main and only product. Experiment uncovered fast dissociation of the TNI and effective production of $Fe(CO)_4^-$ anion. Comparison of DEA data with electron loss spectroscopy and theoretical calculations showed importance of intramolecular vibrational redistribution and provided deep understanding of electron attachment of $Fe(CO)_5$ molecule.

This topic of FEBID and electron interactions of relevant molecules was then extended by investigation of dissociative processes on new potentially useful copper carboxylate precursors: $[\text{Cu}_2(\text{t-BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$, $[\text{Cu}_2(\text{s-BuNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$, $[\text{Cu}_2(\text{EtNH}_2)_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$, and $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$. All molecules were studied with respect to formation of negative and positive ions, however without theoretical description. Mass spectrometric measurements showed significant effect of amine ligands for the dissociative ionization in comparison with the results of a core structure $[\text{Cu}_2(\mu\text{-O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4]$ of the studied molecules. Dissociation often followed the expected ligand loss pattern; however, differences were observed according to fragmentation of the amine ligands. Presence of amide ligand for example suppressed the production of Cu^+ ion, which is an important conclusion for the FEBID and Cu deposits. Surprisingly we observed formation of Cu_3 structures, probably due to a molecular interaction inside the molecular beam source. Negative ion formation followed a united pattern. Presence of amide ligand did not affect the fragmentation, only strength and position of resonances. DEA lead to effective formation of $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4^-$ anion at energies ~ 0 eV. Dissociation then effectively processed either through splitting of molecule into $\text{Cu}_2(\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5)_4^-$ or formation of $\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_5^-$ with additional dissociation fragments $\text{O}_2\text{CC}_2\text{F}_4^-$ and C_2F_4^- .

Another topic solved in the thesis was detection of haloanisoles, which are recognised as a source of unpleasant flavour, especially problematic in a wine industry. Wine companies are therefore interested in possibilities of detection of those molecules using modern detection methods as IMS. Investigation of electron molecular interaction and especially formation of negative ions can help understand the detection processes associated with techniques using negative ion chemical ionization. For that purpose, we studied electron attachment on 2,4,6-trichloro anisole and 2,4,6-tribromo anisole, combined with electron transmission spectroscopy and supported by density functional theory calculations. For both molecules, a weak signal of long lived TNI were observed at energies close to 0 eV, followed by intensive dissociation of one halogen anion. Position of observed resonances agree with calculated vertical attachment energies for transfer to σ^* orbitals.

Finally, our last results were focused on description of electron ionization, electron attachment and subsequent dissociation on phthalates. Phthalates are dangerous molecules with important industrial application. Therefore, estimation of their concentration in products with every day use is important. We have made our pilot investigations on dicyclohexyl phthalate molecule which confirmed the known dissociation pattern typical for phthalates molecule; for several ions their appearance energies were estimated. Additionally, we described the rearrangement processes leading to formation of some of the fragments, not only via direct bond breaks. Investigation of negative ions uncovered formation of TNI at near to 0 eV incident electron energies as well as formation of COOH^- anion and phthalate anhydride anion. Other observed resonances were located mainly at higher electron energies around 7 eV. Observed resonances are not identical with those observed for other phthalates, which opens possibility to additional theoretical investigation.

Except the extensive experimental investigations reported in this thesis, the study was focus on innovation of experimental apparatus as well; innovation of the inlet system for the gas and liquid samples, upgrade of the detection system, software upgrades to more automated operation of the measurements.

Literatúra

- [1] J.R. Oppenheimer, On the quantum theory of electronic impacts, *Physical Review* 32 (1928) 361.
- [2] E.U. Condon, Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules, *Physical Review* 32 (1928) 858-872.
- [3] M. Stano, S. Matejčík, J.D. Skalný, T.D. Märk, Electron impact ionization of CH₄ : ionization energies and temperature effects, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 36 (2003) 261.
- [4] NIST, NIST WebBook Chemie, NIST Standard Reference Database Number 69, U.S. Secretary of Commerce, National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD,.
- [5] L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, Electron Interactions With SF₆, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29 (2000) 267-330.
- [6] G.H. Wannier, The Threshold Law for Single Ionization of Atoms or Ions by Electrons, *Physical Review* 90 (1953) 817-825.
- [7] J. Winter, A comparison of tokamak operation with metallic getters (Ti, Cr, Be) and boronization., *Journal of Nuclear Materials* 176 (1990) 14-31.
- [8] H.G. Esser, S.J. Fielding, S.D. Hanks, P.C. Johnson, A. Kislyakov, J. Winter, Boronization of COMPASS, *Journal of nuclear materials* 186 (1992) 217-226.
- [9] M. Saidoh, H. Hiratsuka, T. Arai, Y. Neyatani, M. Shimada, T. Koike, A boronization system in the JT-60U tokamak: Application of a new method using a less hazardous substance. , *Fusion engineering and design* 22 (1993) 271-275.
- [10] D.N. Wang, J.M. White, K.S. Law, C. Leung, S.P. Umotoy, K.S. Collins, J.A. Adamik, I. Perlov, D. Maydan, Process for PECVD of silicon oxide using TEOS decomposition, Google Patents, 1990.
- [11] S. Bang, T. Chung, Y. Kim, M. Kang, J. Kim, Effects of the oxygen fraction and substrate bias power on the electrical and optical properties of silicon oxide films by plasma enhanced chemical vapour deposition using TMOS/O₂ gas, *Journal of Physics D: Applied Physics* 37 (2004) 1679.
- [12] T. Shirafuji, Y. Miyazaki, Y. Hayashi, S. Nishino, PE-CVD of fluorocarbon/SiO composite thin films using C₄F₈ and HMDSO, *Plasmas and Polymers* 4 (1999) 57-75.
- [13] J. Kočíšek, O. Stružinský, H. Sahánková, F. Krčma, Š. Matejčík, Electron Ionization of Dimethylphenylsilane - Appearance Energies of Selected Ionic Fragments, *Plasma Processes and Polymers* 9 (2012) 298-303.
- [14] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 26 (2008) 1197.
- [15] I. Utke, A. Götzhäuser, Small, Minimally Invasive, Direct: Electrons Induce Local Reactions of Adsorbed Functional Molecules on the Nanoscale, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 9328-9330.
- [16] H.W.P. Koops, R. Weiel, D.P. Kern, T.H. Baum, High-resolution electron-beam induced deposition, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 6 (1988) 477-481.
- [17] R. Córdoba, J. Sesé, J.M. De Teresa, M.R. Ibarra, High-purity cobalt nanostructures grown by focused-electron-beam-induced deposition at low current, *Microelectronic Engineering* 87 (2010) 1550-1553.
- [18] J. Schaefer, J. Hoelzl, A contribution to the dependence of secondary electron emission from the work function and fermi energy, *Thin Solid Films* 13 (1972) 81-86.
- [19] A.P. Knights, P.G. Coleman, Secondary electron emission from Ag(100) stimulated by positron and electron impact, *Applied Surface Science* 85 (1995) 43-48.

- [20] M.A. Sefton, R.F. Simpson, Compounds causing cork taint and the factors affecting their transfer from natural cork closures to wine – a review, *Australian Journal of Grape and Wine Research* 11 (2005) 226-240.
- [21] P. Chatonnet, S. Bonnet, S. Boutou, M.-D. Labadie, Identification and responsibility of 2, 4, 6-tribromoanisole in musty, corked odors in wine, *Journal of agricultural and food chemistry* 52 (2004) 1255-1262.
- [22] E. Martendal, D. Budziak, E. Carasek, Application of fractional factorial experimental and Box-Behnken designs for optimization of single-drop microextraction of 2, 4, 6-trichloroanisole and 2, 4, 6-tribromoanisole from wine samples, *Journal of Chromatography A* 1148 (2007) 131-136.
- [23] A. Modelli, M. Venuti, Temporary π^* and σ^* anions and dissociative electron attachment in chlorobenzene and related molecules, *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 5836-5841.
- [24] A. Modelli, Empty level structure and dissociative electron attachment cross section in (bromoalkyl) benzenes, *The Journal of Physical Chemistry A* 109 (2005) 6193-6199.
- [25] R.U. Halden, Plastics and health risks, *Annual review of public health* 31 (2010) 179-194.
- [26] S. Heise, N. Litz, Phthalates, Berlin: German Federal Environmental Agency (2004).
- [27] S. Jobling, T. Reynolds, R. White, M.G. Parker, J.P. Sumpter, A Variety of Environmentally Persistent Chemicals, Including Some Phthalate Plasticizers, Are Weakly Estrogenic, *Environmental Health Perspectives* 103 (1995) 582-587.
- [28] H. Ohtani, I. Miura, Y. Ichikawa, Effects of Dibutyl Phthalate as an Environmental Endocrine Disruptor on Gonadal Sex Differentiation of Genetic Males of the Frog *Rana rugosa*, *Environmental Health Perspectives* 108 (2000) 1189-1193.

Zoznam publikovaných prác

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

Engmann, Sarah (autor) (20%), Omarsson, Benedikt (autor) (5%) Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (10%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (25%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (25%), Ingólfsson, Oddur (autor) (15%), Dissociative electron attachment to hexafluoroacetylacetone and its bidentate metal complexes M(hfac)(2); M = Cu, Pd, Journal of Chemical Physics. - Vol. 138, No. 23 (2013), Art. No. 34309, s. 1-9

Ohlas evidovaný

[o1] 2014 - Rosenberg, S. G. - Barclay, M. - Fairbrother, D. H. : Electron induced surface reactions of organometallic metal(hfac) 2 precursors and deposit purification. - In: ACS Applied Materials and Interfaces, Vol. 6, No. 11, 2014 ; s. 8590-8601 ; SCOPUS

[o1] 2016 - Lengyel, J. - Kočišek, J. - Fárnik, M. - Fedor, J. : Self-Scavenging of Electrons in Fe(CO)₅ Aggregates Deposited on Argon Nanoparticles. - In: Journal of Physical Chemistry C, Vol. 120, No. 13, 2016 ; s. 7397-7402 ; SCI ; SCOPUS

[o1] 2016 - Neustetter, M. - Da Silva, F. - Denifl, S. : Electron interactions with the focused electron beam induced processing (FEBID) precursor tungsten hexachloride. - In: Rapid Communications in Mass Spectrometry, Vol. 30, No. 9, 2016 ; s. 1139-1144 ; SCOPUS

Ohlas neevidovaný:

BJARNASON, Elías H., et al. *The European Physical Journal D*, 2014, 68.5: 121.

ÓMARSSON, Benedikt; INGÓLFSSON, Oddur.. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, 15.39: 16758-16767.

WARNEKE, Jonas, et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 17.2: 1204-1216.

THORMAN, Rachel M., et al. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2015, 6: 1904.

ÓMARSSON, Benedikt; ENGMANN, Sarah; INGÓLFSSON, Oddur. *RSC Advances*, 2014, 4.63: 33222-33235.

ZLATAR, Matija; ALLAN, Michael; FEDOR, Juraj. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120.19: 10667-10674.

TP, Ragesh Kumar, et al. *The European Physical Journal D*, 2016, 70.8: 163.

BJARNASON, Elías H., et al. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 370: 39-43.

LENGYEL, J.; FEDOR, J.; FÁRNÍK, M. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120.31: 17810-17816.

WEISS, Theodor, et al. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 2016, 34.4: 041515.

TP, Ragesh Kumar, et al. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2015, 387: 78-82.

KOPYRA, Janina; RABILLOUD, Franck; ABDOUL-CARIME, Hassan. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20.11: 7746-7753.

KOPYRA, Janina; MACIEJEWSKA, Paulina; MALJKOVIĆ, Jelena. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2017, 8.1: 2257-2263.

Papp, Peter 1978 - UKOMFKEF (autor) (50%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (10%), Mészáros, Dušan (autor) (10%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Mach, Pavel 1952- [UKOMFKJFB] (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), An experimental and theoretical study of electron impact

ionization and dissociative electron attachment to trimethyl borate, *International Journal of Mass Spectrometry*. - Vol. 365, Spec. Iss. (2014), s. 157-162

Ohlas neevidovaný:

FARAJMAND, B., BAHRAMI, H. *Physical Chemistry Research*, 2016, 4.4: 539-551.

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (40%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Wnorowski, Karol (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron-induced ionization and dissociative ionization of iron pentacarbonyl molecules, *European Physical Journal D*. - Vol. 69, No. 3 (2015), Art. No. 84, s. 1-9

Ohlas neevidovaný:

LENGYEL, J., et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120.13: 7397-7402.

THORMAN, R. M., et al. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2015, 6: 1904.

ZLATAR, M., et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120.19: 10667-10674.

TP, Ragesh Kumar, et al. *The European Physical Journal D*, 2016, 70.8: 163.

THORMAN, Rachel M., et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19.20: 13264-13271.

NEUSTETTER, M., et al. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30.9: 1139-1144.

LENGYEL, J., et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120.31: 17810-17816.

RAGESH KUMAR, T. P., et al. *Beilstein journal of nanotechnology*, 2018, 9: 555.

ALLAN, M., et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20.17: 11692-11701.

AUMAYR, F., et al. Elementary processes with atoms and molecules in isolated and aggregated states. 2015.

Alsheikh, Amer A. (autor) (5%), Žídek, Jan (autor) (5%), Krčma, František (autor) (5%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (45%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (30%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Fragmentation of methylphenylsilane and trimethylphenylsilane: A combined theoretical and experimental study, *International Journal of Mass Spectrometry*. - Vol. 385, No. 1-2 (2015), s. 1-12

Asfandiarov, N. L. (autor) (5%), Muftakhov, M. V. (autor) (5%), Pshenichnyuk, S. A. (autor) (5%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Danko, Marián 1986- [UKOMFKEFs] (autor) (20%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (20%), Blaško, Ján (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Modelli, A. (autor) (5%), Dissociative electron attachment to 2,4,6-trichloroanisole and 2,4,6-tribromoanisole molecules, *Journal of Chemical Physics*. - Vol. 147, No. 23 (2017), Art. No. 234302, s. 1-7

Ohlas neevidovaný:

CHEN, E. S. et al. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2018, 32.7: 604-606.

Lacko, Michal 1988- (autor) (50%) UKOMFKEF [[PhD-int]], Papp, Peter 1978- (autor) (20%) [UKOMFKEF], Szymanska, Iwona B. (autor) (5%), Szlyk, Edward (autor) (5%), Matejčík, Štefan 1968- (autor) (20%) [UKOMFKEF], Electron interaction with copper(II) carboxylate compounds, *Beilstein Journal of Nanotechnology [elektronický dokument]*. - Roč. 9, č. 1 (2018), s. 384-398

Ohlas neevidovaný:

SWIDEREK, P., et al. Chemistry for electron-induced nanofabrication. 2018.

Neevidované v AK UK

Allan M., Lacko M., Papp P., Matejčík Š., Zlatař M., Fabrikant I. I., Kočišek J., Fedor J., *Dissociative electron attachment and electronic excitation in Fe(CO)₅*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2018. **20(17)**: p. 11692-11701, doi:1fmp0.1039/C8CP01387J

Lacko, M., Papp, P., Matejčík, Š., *Dissociation of Dicyclohexyl phthalate molecule induced by low-energetic electron impact*, The Journal of Chemical Physics **148** (2018)

AFC Publikované příspěvky na zahraničních vědeckých konferencích

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), *Electron induced processes on iron pentacarbonyl molecule*, WDS 2014 : Part-Physics. - Praha : MATFYZPRESS, 2014. - ISBN 978-80-7378-276-4. - S. 292-297

AFD Publikované příspěvky na domácích vědeckých konferencích

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (40%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (30%), Alsheikh, Amer Al Mahmoud (autor) (5%), Žídek, Jan (autor) (5%), Krčma, František (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), *A complex study of electron impact ionisation and dissociation of methyl-, dimethyl- and trimethylphenylsilane*, 20th Symposium on Application of Plasma Processes SAPP ; COST TD1208 Workshop on Application of Gaseous Plasma with Liquids [elektronický zdroj]. - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2015. - ISBN 978-80-8147-027-1. - S. 210-213

Papp, Peter 1978 - UKOMFKEF (autor) (40%), Danko, Marián 1986- [UKOMFKEFs] (autor) (10%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (30%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), *Electron and ion processes for low temperature plasma*, 21st Symposium on Application of Plasma Processes SAPP. - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2017. - ISBN 978-80-8147-076-9. - S. 96-97

Maljković, Jelena (autor) (30%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (20%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Milosavljević, Alexandar R. (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), *Electron impact dissociative ionization of tetraethyl orthosilicate*, 20th Symposium on Application of Plasma Processes SAPP ; COST TD1208 Workshop on Application of Gaseous Plasma with Liquids [elektronický zdroj]. - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2015. - ISBN 978-80-8147-027-1. - S. 214-216

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (40%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (30%), Blaško, Ján (autor) (20%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), *Electron induced dissociation of 2,4,6-trichloroanisole*, ESCAMPIG XXIII : Europhysics Conference [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. [Mulhouse] : European Physical Society, 2016. - ISBN 979-10-96389-02-5. - S. 54-55

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (40%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), *Electron induced dissociation on dicyclohexyl phthalate*, 20th Symposium on Application of Plasma Processes SAPP ; COST TD1208 Workshop on Application of Gaseous Plasma with Liquids

[elektronický zdroj]. - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2015. - ISBN 978-80-8147-027-1. - S. 195-199

Mészáros, Dušan (autor) (40%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (10%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (5%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (5%), Electron ionisation and electron attachment dissociation of iron pentacarbonyl clusters, ESCAMPIG XXIII : Europhysics Conference [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. [Mulhouse] : European Physical Society, 2016. - ISBN 979-10-96389-02-5. - S. 58-59

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Dicyclohexyl phthalate fragmentation by electron impact, ESCAMPIG XXIII : Europhysics Conference [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. [Mulhouse] : European Physical Society, 2016. - ISBN 979-10-96389-02-5. - S. 52-53

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných vedeckých konferencií

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (25%), Wnorowski, Karol (autor) (5%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Dissociative electron attachment to iron pentacarbonyl molecule, 22 ESCAMPIG : Europhysics Conference Abstract Booklet [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. Mulhouse : EPS, 2014. - ISBN 2-914771-86-X. - Art. No. P2-01-02, 2 s.

Papp, Peter 1978 - UKOMFKEF (autor) (50%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (25%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (25%), Dissociative electron attachment to organometallic compounds, 27th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases : Contributed Paper [elektronický zdroj]. - Belgrade : Institute of Physics, 2014. - ISBN 978-86-7762-600-6. - S. 526

Warneke, Jonas (20%), Kemken, Dorit (10%), Stano, Michal (15%), Lacko, Michal (15%), Papp, Peter (15%), Matejčík, Štefan (15%), Swiderek, Petra (10%), Electron energy dependent fragmentation pathway of copper(II)acetylacetonate, The first meeting of COST Action CM1301. - [Erlangen] : [University of Erlangen], 2014. - S. 66

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (20%), Wnorowski, Karol (autor) (20%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Electron impact ionization of iron pentacarbonyl, The first meeting of COST Action CM1301. - [Erlangen] : [University of Erlangen], 2014. - S. 58

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron ionization and attachment to Dicyclohexyl Phthalate molecule, POSMOL 2015 [elektronický zdroj]. - : [1.] vyd. [Lisboa] : [Universidade Nova], 2015. - ISBN 978-989-20-5845-0. - S. 49

Papp, Peter 1978 - UKOMFKEF (autor) (20%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (20%), Mészáros, Dušan (autor) (20%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Electron ionization and dissociative electron attachment to trimethyl borate, The first meeting of COST Action CM1301. - [Erlangen] : [University of Erlangen], 2014. - S. 49

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (40%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (50%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron ionization of Diiron nonacarbonyl, POSMOL 2015 [elektronický zdroj]. - : [1.] vyd. [Lisboa] : [Universidade Nova], 2015. - ISBN 978-989-20-5845-0. - S. 50

Papp, Peter 1978 - UKOMFKEF (autor) (65%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (25%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron ionization of Iron pentacarbonyl clusters, POSMOL 2015 [elektronický zdroj]. - : [1.] vyd. [Lisboa] : [Universidade Nova], 2015. - ISBN 978-989-20-5845-0. - S. 83

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (25%), Wnorowski, Karol (autor) (5%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Iron pentacarbonyl: electron impact ionization and dissociation, 22 ESCAMPIG : Europhysics Conference Abstract Booklet [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. Mulhouse : EPS, 2014. - ISBN 2-914771-86-X. - Art. No. P2-01-06, 2 s.

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (20%), Wnorowski, Karol (autor) (20%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), The study of dissociative electron attachment to Iron pentacarbonyl molecule, The first meeting of COST Action CM1301. - [Erlangen] : [University of Erlangen], 2014. - S. 45

AFH Abstrakty príspevkov z domácich vedeckých konferencií

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (100%), Disociatívny elektrónový záchyt na metalorganické molekuly, Študentská vedecká konferencia FMFI UK, Bratislava 2013 : Zborník príspevkov. - Bratislava : Fakulta matematiky, fyziky a informatiky UK, 2013. - ISBN 978-80-8147-009-7. - S. 137

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (100%), Disociatívny elektrónový záchyt na metalorganické molekuly, Študentská vedecká konferencia FMFI UK, Bratislava 2013 : Zborník príspevkov. - Bratislava : Fakulta matematiky, fyziky a informatiky UK, 2013. - ISBN 978-80-8147-009-7. - S. 137

BEF Odborné práce v domácich zborníkoch (konferenčných aj nekonferenčných)

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (30%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Electron impact ionization of acetamide molecule, 19th Symposium on Application of Plasma Processes and Workshop on Ion Mobility Spectrometry [elektronický zdroj]. - Bratislava : Department of Experimental Physics FMFI UK, 2013. - ISBN 978-80-8147-004-2. - S. 231-234

Papp, Peter 1978 - UKOMFKEF (autor) (50%), Wnorowski, Karol (autor) (5%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (25%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Electron ionisation and electron attachment of metalorganic compounds, Contributed Papers of the 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. Bratislava : Comenius University Faculty of Mathematics Physics and Informatics, 2014. - ISBN 978-80-8147-021-9. - S. 20-23

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Alsheikh, Amer Al Mahmoud (autor) (5%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (25%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), The ligand dissociations from MPS, DMPS and TMPS

molecules by electron impact, Contributed Papers of the 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. Bratislava : Comenius University Faculty of Mathematics Physics and Informatics, 2014. - ISBN 978-80-8147-021-9. - S. 53-57

BFA Abstrakty odborných prác zo zahraničných podujatí (konferencie, ...)

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron induced fragmentation on dicyclohexyl phthalate, ICPEAC 2015 : Conference Program [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. Barcelona : Grupo Pacifico, 2015. - Art. No. WE-101 [1 s.]

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (40%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Electron interaction with Dicyclohexyl phthalate, ECAMP 12 : 12th European Conference on Atoms, Molecules and Photons. - [Frankfurt am Main] : [Goethe University], 2016. - S. 240

Papp, Peter 1978 - UKOMFKEF (autor) (50%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron ionization of Iron pentacarbonyl and Diiron nonacarbonyl, ICPEAC 2015 : Conference Program [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. Barcelona : Grupo Pacifico, 2015. - Art. No. MO-134 [1 s.]

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Maljković, Jelena (autor) (5%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (30%), Milosavljević, Alexander R. (autor) (5%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron ionization of Tetraethyl orthosilicate molecule as a FEBID precursor, ICPEAC 2015 : Conference Program [elektronický zdroj]. - : 1. vyd. Barcelona : Grupo Pacifico, 2015. - Art. No. MO-134 [1 s.]

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (40%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Lichvanová, Zuzana 1988- [UKOMFKEFd] (autor) (10%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (30%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Interactions of low energy electrons with 2,4,6-trichloroanisole, ECAMP 12 : 12th European Conference on Atoms, Molecules and Photons. - [Frankfurt am Main] : [Goethe University], 2016. - S. 373

Mészáros, Dušan (autor) (30%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (30%), Lacko, Michal 1988 - [UKOMFKEFd] (autor) (20%), Stano, Michal 1977 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron interactions with Iron pentacarbonyl molecules and clusters, ECAMP 12 : 12th European Conference on Atoms, Molecules and Photons. - [Frankfurt am Main] : [Goethe University], 2016. - S. 496

BFB Abstrakty odborných prác z domácich podujatí (konferencie, ...)

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (30%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Danko, Marián 1986- [UKOMFKEFs] (autor) (10%), Ribar, Anita 1989- [UKOMFKEFd] (autor) (10%), Országh, Juraj 1983 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (20%), Electron induced dissociation of FEBID precursors, 2nd Annual Meeting of the COST Action CM1301, CELINA : Book of Abstracts. - [Bratislava] : [Comenius University], 2015. - S. 8

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (40%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron induced

reactions of iron carbonyl complexes, 2nd Annual Meeting of the COST Action CM1301, CELINA : Book of Abstracts. - [Bratislava] : [Comenius University], 2015. - S. 43

GHG Práce zverejnené spôsobom umožňujúcim hromadný prístup

Lacko, Michal 1988 - UKOMFKEFd (autor) (50%), Papp, Peter 1978 - [UKOMFKEF] (autor) (30%), Moravský, Ladislav 1987- [UKOMFKEF] (autor) (10%), Matejčík, Štefan 1968 - [UKOMFKEF] (autor) (10%), Electron ionization and dissociative electron attachment to dicyclohexyl phthalate molecule, ICPIG 2015 [elektronický zdroj]. - : [1.] vyd. [Iasi] : [Alexandru Ioan Cruza University], 2015. - Art. No. P2.07 [4 s.]