ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1254–1261

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 539.196.6,539.194

ДИССОЦИАТИВНЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ МОЛЕКУЛАМИ ТРИКЛОКАРБАНА

© 2023 г. Н. Л. Асфандиаров[a],*, Р. Г. Рахмеев[a], А. М. Сафронов[a], С. А. Пшеничнюк[a]

[a]*Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН, 450075, Уфа, Россия*

**e-mail: nail_asf@mail.ru*

Поступила в редакцию 27.03.2023 г.
После доработки 27.03.2023 г.
Принята к публикации 30.03.2023 г.

Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов (СДЗЭ) исследован процесс образования и распада отрицательных молекулярных ионов (ОМИ), образованных при резонансном рассеянии электронов молекулами триклокарбана. Наиболее интенсивным каналом, наблюдаемым в масс-спектре, являются ОМИ, образованные при тепловой энергии захваченных электронов, со временем жизни относительно автоотщепления электрона ~2800 мкс. Интерпретация экспериментальных результатов проведена с использованием расчетов методом CAM-B3LYP/6-311+G(*d,p*), что позволило выявить ряд важных особенностей геометрии молекулярных и осколочных отрицательных ионов. А именно, наиболее стабильная геометрия ОМИ такова, что один из атомов хлора координируется с двумя атомами водорода структурного элемента мочевины. Заряд на атоме хлора составляет ~$-0.7e^-$, что позволяет трактовать данное состояние как результат "роуминга" атома хлора в ОМИ. Согласно расчетам, величина адиабатического сродства к электрону (EA_a) молекулы триклокарбана составляет 1.66 эВ. Оценка EA_a в простом приближении Аррениуса дает величину от 1.2 до 1.4 эВ. Анализ потенциала появления осколочных ионов со структурой $C_6H_3Cl_2NH_2$ позволил обнаружить нековалентную структуру этих псевдо-ОМИ, в которой атома хлора координирован с двумя атомами водорода аминогруппы.

Ключевые слова: диссоциативный захват электрона, долгоживущие молекулярные отрицательные ионы, автоотщепление электрона, триклокарбан, сродство к электрону, теория функционала плотности

DOI: 10.31857/S0044453723090029, **EDN:** XJDAJR

Триклокарбан (ТСС – Triclocarban, N-(4-Chlorophenyl)-N'-(3,4-dichlorophenyl)urea) обладает противобактериальным и противогрибковым действием, и на протяжении большого времени использовался в области гигиены и медицины. В 2017 году применение триклокарбана и ряда других распространенных антибактериальных препаратов было запрещено по причине их сомнительной безопасности и эффективности по сравнению с обычным мылом и водой, однако, проблема удаления избыточных количеств данных соединений из окружающей среды сохраняет свою актуальность [1]. Следует отметить, что одним из механизмов токсического эффекта галогензамещенных соединений следует считать механизм, предложенный Грегори и связанный с образованием активных дегалогенированных радикалов, способных инициировать цепную реакцию разрушения биологических мембран [2]. В рамках указанного механизма на молекулярном уровне рассматривается перенос электрона на молекулу токсичного соединения, происходящий в активном центре фермента, что влечет за собой отрыв аниона галогена от отрицательного молекулярного иона (ОМИ), аналогично тому [3], как это происходит в газовой фазе в процессе, известном как диссоциативный захват электронов (ДЗЭ) [4–6]. Высокая селективность резонансного захвата электронов, вероятно, может объяснить причины различного действия сильных акцепторов электронов, которыми, как правило, являются галогенированные загрязнители окружающей среды, на дышащие и фотосинтезирующие организмы [7]. Тем самым исследование захвата медленных (0–15 эВ) электронов молекулами триклокарбана является важным для междисциплинарных задач. Отметим также, что некоторые процессы биоремедиации могут быть связаны с аналогичными элементарными реакциями захвата электронов в восстановительных процессах [8], что обуславливает прикладную ценность полученных результатов.

Фундаментальное значение данной работы связано с ранее проведенными нами исследова-

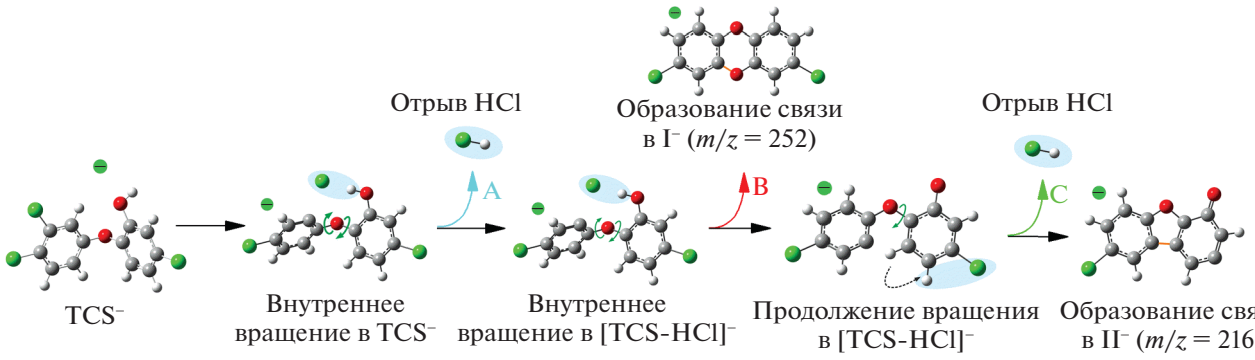

Рис. 1. Схема последовательных распадов молекулярного иона триклозана, приводящих к структурам осколочных ионов с вновь образованными связями C–O в структуре I^- и C–C в структуре II^-. Рисунок адаптирован из работы [9].

ниями ДЗЭ молекулами триклозана (TCS – Triclosan, 5-Chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol) [9]. При захвате электронов данными молекулами не образуются долгоживущие, т.е. наблюдаемые на масс-спектрометрической шкале времени, ОМИ, хотя оценка адиабатического сродства к электрону (EA_a) молекулы TCS дает величину 0.92 эВ. Максимальными по интенсивности являются ионы $[TCS–2(HCl)]^-$ ($m/z = 216$), наблюдаемые в области низких энергий электронов в зондирующем пучке. Сравнимым по интенсивности пиком ионов (79%) является распад с образованием ионов $[TCS–HCl]^-$ ($m/z = 252$), которые, в свою очередь, распадается с выбросом нейтральной молекулы HCl по схеме $TCS + e^- \rightarrow TCS^- \rightarrow$ $\rightarrow [TCS–HCl]^- + HCl \xrightarrow{m^*} [TCS–2HCl]^- + HCl$ за время порядка 10 мкс, о чем свидетельствует пик метастабильных ионов [10], наблюдаемых при кажущемся значении массового числа $m/z = 185.1$ [9]. Регистрация метастабильных анионов является прямым указанием на то, что ионы $[TCS–HCl]^-$ образуются с большим запасом колебательной энергии, достаточным для отрыва второй молекулы соляной кислоты. Достаточно большой интенсивностью (18%) также обладают ионы $[TCS–HCl–H]^-$ ($m/z = 251$). В работе [9] было показано, что выброс молекулы HCl приводит к циклизации ионов $[TCS–HC]^-$ и $[TCS–2HCl]^-$, что, очевидно весьма энергетически выгодно, см. рис. 1.

Было установлено [9], что захват электронов молекулами TCS возбуждает внутренние вращения в ОМИ, приводящие к распадам с образованием полициклических структур анионов с дополнительными связями C–O и C–C и последовательным выбросом нейтральных молекул HCl. Поскольку структуры фрагментов, наблюдаемых в спектрах ДЗЭ триклозана, во многом определяются возбуждением внутренних вращений при резонансном захвате электронов, были сделаны выводы о возможностях данного экспериментального метода – спектроскопии ДЗЭ – для исследования внутренних вращений в изолированных ОМИ в газовой фазе. Данная тематика тесно связана с популярными исследованиями искусственных молекулярных моторов небелкового происхождения [11], в частности, тех, чье движение стимулируется [12], либо может стимулироваться [13], протеканием электронного тока. Можно также отметить, что недавние исследования ДЗЭ-молекулами, обладающими внутренними вращательными степенями свободы, позволили установить наличие глубоких, характеризуемых значениями сродства к электрону около 2 эВ, состояний ОМИ для молекул простых органических кислот – альфа-кетоглутаровой и оксалоацетата [14]. Указанные состояния связанны с сильными перегруппировками атомов по сравнению с исходной структурой нейтральной молекулы-мишени и проявляются в эксперименте в виде наблюдаемых долгоживущих ОМИ для данных небольших линейных молекул, что является крайне неожиданным результатом, однако, находит объяснение в терминах образования псевдоциклических структур ОМИ, удерживаемых внутримолекулярными водородными связями [14].

ЭКСПЕРИМЕНТ И РАСЧЕТЫ

Спектры ДЗЭ получены на модифицированном масс-спектрометре МИ-1201В, переоборудованном для регистрации отрицательных ионов (ОИ) в режиме резонансного захвата электронов с энергиями, варьируемыми от тепловых до 15 эВ [15, 16]. Ширина на полувысоте распределения энергии электронов ~0.4 эВ при токе зондирующего пучка электронов 1 мкА. Погрешность определения энергий максимумов образования ионов не превышает 0.1 эВ. Калибровка шкалы энергии электронов проводилась по максимумам кривых эффективного выхода ионов SF_6^-/SF_6 (0 эВ) и

$C_6H_5^-/C_6H_6$. Напряжение, ускоряющее ионы, составляет 4 кВ. Разделение ионов по массам происходит в магнитном масс-анализаторе.

Методика измерения среднего времени жизни ОМИ относительно автоотщепления электронов подробно описана в [15, 16]. Для этого вначале записывается кривая эффективного выхода (КЭВ – зависимость тока данного аниона от энергии электронов в зондирующем пучке) ОМИ I^-, после чего заряженная компонента пучка ионов отсекается отклоняющей пластиной, установленной перед входом во вторичный электронный умножитель, и регистрируется нейтральная компонента I_0, равная доле ионов, выбросивших избыточный электрон на последнем участке траектории ионов от магнитного масс-анализатора до системы регистрации ионов (вторая бесполевая область). Время жизни τ_a, в предположении экспоненциального распада, рассчитывается по формуле, предложенной Эдельсоном [17] и адаптированной Хвостенко [15] для случая прибора с магнитным масс-анализатором

$$\tau_a = \frac{\Delta t}{\ln(1 + I_0/I^-)}, \quad (1)$$

где Δt – время пролета ионов во второй бесполевой области прибора, для ионов SF_6^- оно равно 6.8 мкс. Погрешность определения τ_a составляет $\pm 10\%$.

Квантово-химические расчеты электронной структуры молекулы и ионов триклокарбана выполнялись методом CAM-B3LYP/6-311+G(*d,p*). Оценка энергий вертикального захвата электронов (VAE – Vertical Attachment Energy) проводилась с использованием эмпирической методики, разработанный Моделли [18] и Барроу [19]. Для этого методом B3LYP/6-31G(*d*), т.е. с использованием базисного набора, содержащего минимальное количество диффузных функций, рассчитывается электронная структура нейтральной молекулы. Энергии вакантных молекулярных орбиталей (МО) π*-типа (VOE – Virtual Orbital Energy) масштабируются по линейному закону, найденному эмпирически

$$\text{VAE} = 0.8065 \times \text{VOE} + 0.9194 \text{ эВ}. \quad (2)$$

Для σ^*_{C-Cl}-МО использовалось выражение [20]

$$\text{VAE} = 0.8111 \times \text{VOE} + 1.6097 \text{ эВ}. \quad (3)$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

КЭВ ОИ в спектре ДЗЭ триклокарбана приведены на рис. 2, энергии пиков и относительные интенсивности ионов в оцифрованном виде представлены в табл. 1.

В отличие от молекулы триклозана, при захвате электронов молекулами триклокарбана наблюдаются долгоживущие ОМИ с временем жизни около 2800 мкс. КЭВ ОМИ TCC^- существенно шире, чем пик SF_6^- из SF_6, см. рис. 3. Это свидетельствует о том, что образование ОМИ связано с захватом дополнительного электрона на серию вакантных π*-МО, лежащих при низкой энергии по механизму резонанса формы. Масштабированные энергии VAE, полученные из расчетов методом B3LYP/6-31G(*d*) с использованием выражения (2) [19], равны 0.2, 0.34 и 0.5 эВ, для π_1^*-, π_2^*- и π_3^*-орбиталей соответственно. Времена жизни таких резонансов формы [4, 5] составляют 10^{-13}–10^{-12} с и находятся далеко за пределами масс-спектрометрической шкалы времени, однако достаточны для того, чтобы произошел безызлучательный переход в основное электронное состояние аниона (внутренняя конверсия) [21, 22]. Характер падения времени жизни ионов τ_a на рис. 3 близок к экспоненциальному и не имеет перегибов, что также свидетельствует о том, что ОМИ распадаются из одного и того же основного электронного состояния.

Таблица 1. Наиболее вероятные структуры ОИ, наблюдаемые в спектре ДЗЭ триклокарбана

m/z	Структура иона	*E*, эВ	I^{rel}, %
314	TCC^- (2800 мкс)	0.02	100
278	$[TCC–HCl]^-$	0.0 sh.	
		0.3	15
246.1	m_1^*: 314 → 278	0.0 sh.	
		0.1	0.9
243	$[TCC–HCl–Cl]^-$	0.1	<0.1
		4.1 sh.	
		5.7	<0.1
161	$[160 + H]^-$	0.2	0.1
160	$C_6H_3Cl_2NH^-$	4.1 sh.	
		5.6	0.1
126	$NHC_6H_4Cl^-$	0.0	<0.1
		5.7	0.1
125	$NC_6H_4Cl^-$	0.0	<0.1
		3.9	0.1
35	Cl^-	0.0 sh.	
		0.3	14
		4.1	0.4
		5.8	0.4

Обозначения: *E* – энергия пика, I^{rel} – относительная интенсивность.

В работах [23, 24] показано, что простой подход в приближении Аррениуса способен дать количественную оценку величины адиабатического

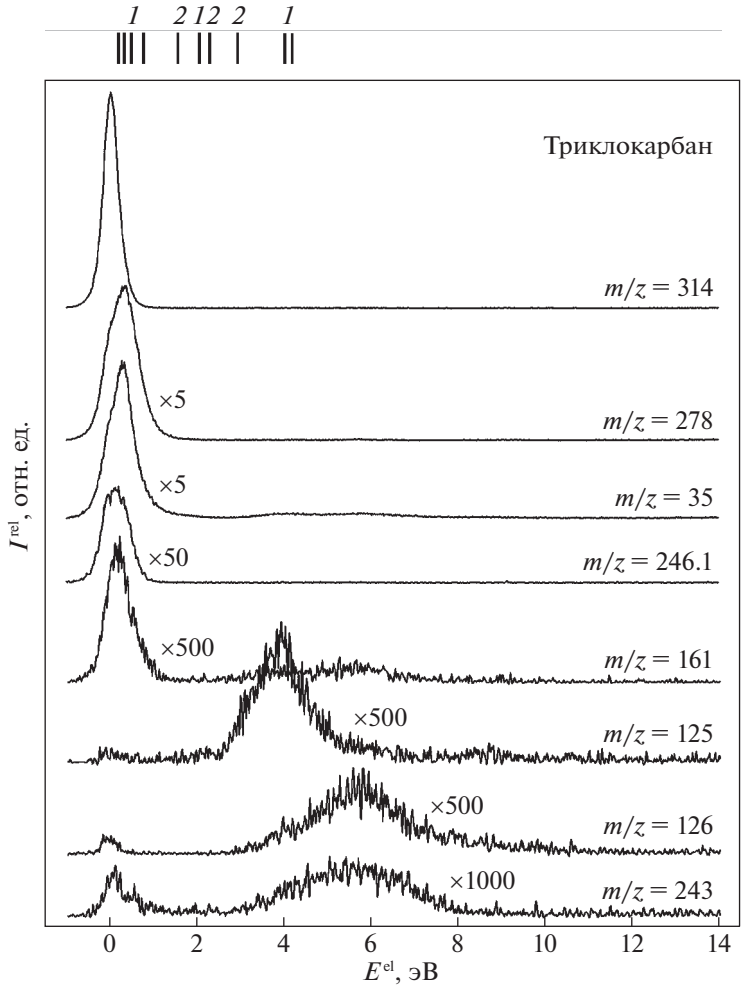

Рис. 2. КЭВ ОИ в спектре ДЗЭ триклокарбана. I^{rel} – относительная интенсивность ионов, E_{el} – энергия электронов. Черные вертикальные линии (*1*) указывают положения энергий вертикального захвата электрона на вакантные π^*-МО, красные (2) – на вакантные σ^*_{C-Cl}-МО, см. текст.

сродства к электрону EA_a из данных о временах жизни ОМИ

$$EA_a = \frac{\ln(\tau_a/\tau_0)(Nk_BT + \varepsilon)}{N - \ln(\tau_a/\tau_0)}. \quad (4)$$

Здесь τ_a – измеренное время жизни аниона; τ_0 – обратный частотный фактор, который можно трактовать как характерное время движения от равновесной геометрии аниона до его геометрии, при которой становится возможным отрыв избыточного электрона [23]; N – число колебательных степеней свободы иона; k_B – постоянная Больцмана; T – температура камеры ионизации прибора (K); ε – энергия захваченного электрона. Время τ_0 можно также интерпретировать как время внутримолекулярного перераспределения избыточной внутренней энергии (IVR – Internal Vibrational Energy Redistribution) [25]. Эта величина является параметром теории и может варьироваться от 10^{-13} с для производных нафтохинона [23] до 5×10^{-13} с для производных бензола [24]. Чен и Чен предлагают увеличить τ_0 до 10^{-12} с для случая 2-нитробензола [26]. Расчеты по формуле (4) для четырех точек на зависимости τ_a от энергии электронов дают результаты, приведенные в табл. 2.

Таблица 2. Оценки EA_a из данных о временах жизни ОМИ

ε, эВ	τ_a, мкс	EA_a, эВ $\tau_0 = 1 \times 10^{-13}$ с	EA_a, эВ $\tau_0 = 5 \times 10^{-13}$ с
0	2942	1.30	1.18
0.2	2079	1.36	1.23
0.4	1110	1.4	1.26
0.6	588	1.42	1.28

Сравним эти оценки с результатами расчетов методом CAM-B3LYP/6-311+G(*d,p*), который применялся нами ранее для случая галоген-заме-

щенных бифенила, нафталина и антрацена [27, 28]. Расчеты предсказывают целый ряд стабильных структур ОМИ триклокарбана. Первая из них (St1) по геометрии близка к структуре нейтральной молекулы, но имеет положительную энергию относительно энергии нейтральной молекулы 0.04 эВ (0.02 эВ с учетом энергии нулевых колебаний), что согласуется с оценкой VAE1. Вторая стабильная структура аниона (St1a) характеризуется существенным увеличением длины связи C–Cl, см. рис. 4. И, наконец, самой энергетически стабильной анионной структурой является (St3), в которой атом хлора координирован с двумя атомами водорода аминных групп. Подобные нековалентные структуры ОМИ были найдены ранее в работах [27, 28]. Как и в рассматриваемом случае, они существенно более выгодны по энергии, нежели структуры ОМИ, близкие по геометрии к структуре исходной молекулы. Заряд на атоме хлора составляет ~–0.7e^-, что позволяет трактовать состояние St3 как результат “роуминга” атома хлора в ОМИ.

Следует отметить, что помимо структуры St3, существует ряд других нековалентных структур, в которых вместо атома хлора из положения 3, см. нумерацию атомов в молекуле триклокарбана на рис. 4, с атомами водородов координируются атомы хлора из положений 4 и 4'. Однако, во-первых, эти структуры энергетически менее выгодны, а во-вторых, для их образования из St1a и аналогичных промежуточных структур с удлиненной связью C–Cl, мигрирующему атому надо пройти больший путь для достижения минимума энергии ОМИ. Таким образом, верхняя теоретическая оценка величины сродства к электрону EA_a = 1.66 эВ. Оценка из данных о временах жизни лежит в пределах от 1.2 до 1.4 эВ. Учитывая погрешность измерения времени жизни ОМИ, это согласие следует считать разумным. Отметим снова, что при захвате электронов молекулами триклозана с EA_a = 0.92 эВ, долгоживущие ОМИ не образуются [9].

Спектр ДЗЭ триклокарбана достаточно богат. Наиболее интенсивные каналы распада, ионы $[TCC–HCl]^-$ и Cl^-, наблюдаются при низких энергиях электронов, см. рис. 2 и табл. 1. Расчетные (CAM-B3LYP/6-311+G(*d,p*)) энергетические пороги для этих каналов распада невелики, см. рис. 5. Энергия максимума ионов Cl^- лежит в области характерной для вакантных π*-орбиталей, но не $\sigma^*_{C–Cl}$, см. рис. 1. По-видимому, это связано с тем что время жизни резонансов формы с захватом электрона недостаточно для диссоциации и подавляется процессом автоотщепления, по аналогии со случаем молекулы хлорбензола [29].

Отметим, что наиболее энергетически выгодная структура ионов $[TCC–HCl]^-$ естественным образом возникает именно из самой стабильной структуры аниона St3. Этот канал распада конкурирует с процессом автоотщепления. Действительно, КЭВ ОМИ и $[TCC–HCl]^-$ лежат при низких энергиях, а для последней наблюдаются так называемые метастабильные анионы [10], образующиеся на временном промежутке извлечения ионов из камеры ионизации (~10 мкс). Еще одной примечательно особенностью являются ионы $C_6H_3Cl_2NH_2$ (m/z = 161), наблюдаемые при энергии электронов в зондирующем пучке 0.2 эВ. Единственной его структурой, обладающей достаточно низким порогом появления, является нековалентная структура, показанная на рис. 5 вверху. Она также легко может возникнуть при диссоциации ОМИ, имеющих структуру St3.

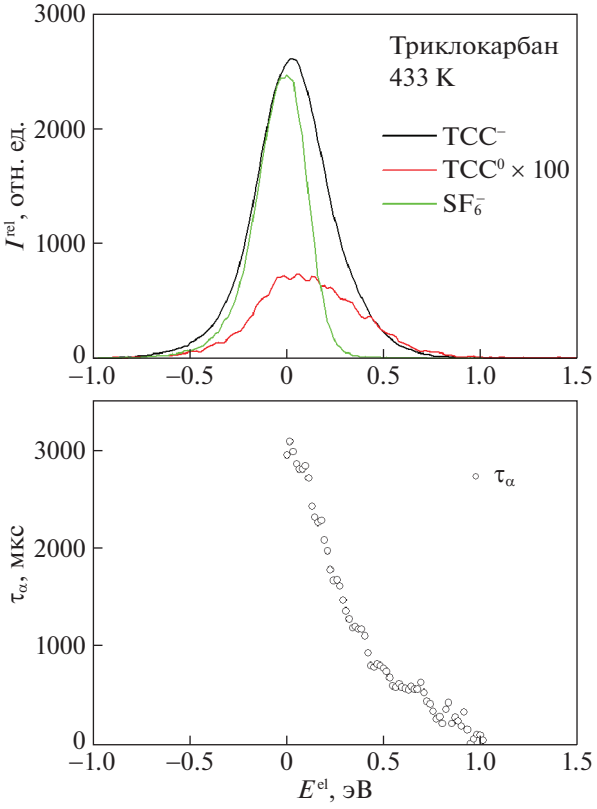

Рис. 3. КЭВ молекулярных ОИ триклокарбана и SF_6^-/SF_6 (а). Зависимость среднего времени жизни τ_a TCC^- от энергии электронов (б), вычисленная по формуле (1).

Таким образом, методом спектроскопии ДЗЭ зарегистрированы долгоживущие (2800 мкс при тепловой энергии захваченного электрона) ОМИ триклокарбана. Расчеты методом CAM-B3LYP/6-311+G(*d,p*) позволили выдвинуть предположение, что стабилизация ОМИ путем перераспределения избыточной внутренней энергии приводит к образованию нековалентной структуры ОМИ, в которой атом хлора координируется с двумя атомами водорода, входящими в структурный эле-

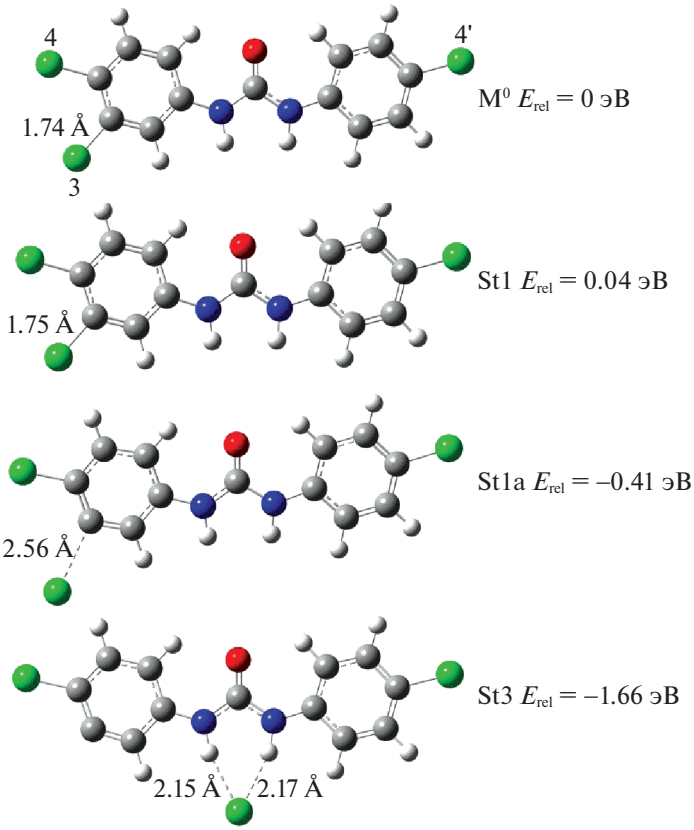

Рис. 4. Схема трансформации геометрии молекулярных ионов от момента образования к наиболее стабильной структуре St3; E_{rel} означает относительную энергию, отсчитанную от энергии нейтральной молекулы (величина EA_a с противоположным знаком).

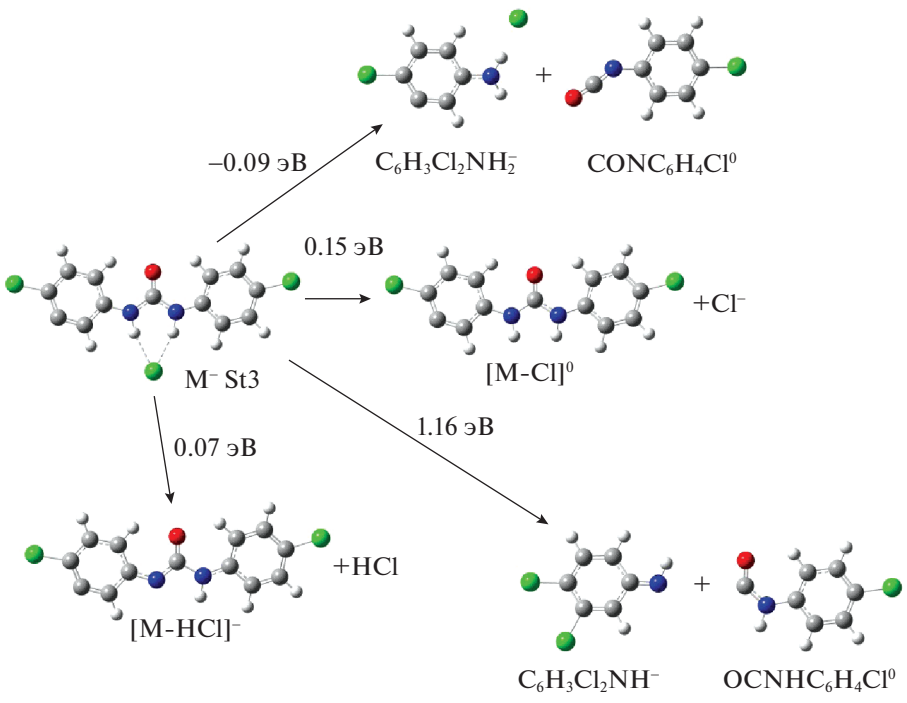

Рис 5. Схема наиболее энергетически выгодных путей диссоциации ОМИ для интенсивных каналов распада.

мент мочевины в составе молекулы триклокарбана. Структуры наиболее интенсивно образующихся по механизму ДЗЭ фрагментов естественным образом объясняются, если предположить, что они происходят при диссоциации данного нековалентного состояния ОМИ.

Наблюдение долгоживущих ОМИ триклокарбана, способных удерживать захваченный электрон тепловой энергии в миллисекундном диапазоне, является наиболее существенным отличием от случая триклозана, в спектрах ДЗЭ которого не наблюдаются ОМИ, несмотря на то, что молекулы данных соединений обладают схожей структурой низколежащих вакантных молекулярных орбиталей. Для обоих соединений расчеты методом B3LYP/6-31G(*d*) предсказывают, что нижняя вакантная молекулярная орбиталь (НВМО) расположена близко к нулевой энергии, но в несвязанной области энергий ОМИ, тогда как величина адиабатического сродства находится около 1 эВ, что подразумевает близкие времена удержания электрона в ОМИ, образованных при тепловой энергии, т.е. захватом на НВМО по механизму колебательного резонанса Фешбаха. При этом можно предложить лишь одно объяснение отсутствия долгоживущих ОМИ в спектре триклозана: быстрая, за времена менее 17 мкс [9], диссоциация с выбросом из ОМИ нейтральной молекулы HCl – основной канал последовательного распада ОМИ триклозана, что стимулируется возбуждением внутренних вращений и приводит к образованию новых связей в продуктах распада.

В случае же триклокарбана, несмотря на наличие большего количества внутренних вращательных степеней свободы, наиболее интенсивные распады не приводят к образованию дополнительных связей в продуктах диссоциации ОМИ, что, в первую очередь, обусловлено наличием структурного элемента мочевины, отсутствующего в молекуле триклозана, препятствующего сближению структурных групп молекулы на расстояния, допускающие образование ковалентной связи. Одновременно возникает вопрос: могут ли внутренние вращения, возбуждаемые в молекуле триклокарбана при захвате электронов, привести к наиболее выгодной структуре ОМИ, либо наиболее вероятным путем, приводящим к этой структуре, является “роуминг” атома хлора в ОМИ? Ответ на данный вопрос может быть получен только с помощью квантово-химических расчетов возможных путей трансформации геометрии ОМИ, сопровождаемой перераспределением избыточной внутренней энергии, возникающей при захвате электрона, что требует дополнительного исследования расчетными методами.

В завершение укажем, что дехлорированные радикалы эффективно образуются при ДЗЭ молекулами триклокарбана в качестве нейтрального осколка интенсивного фрагментарного аниона Cl^- ($m/z = 35$). Наиболее стабильные из них, соответствующие отрыву аниона хлора в положении 3 дважды хлорзамещенного кольца, имеют сродство к нейтральному атому H равное 5.2 эВ, согласно расчетам методом B3LYP/6-31+G(*d*). Данное значение существенно превышает указанное Грегори пороговое значение сродства радикала к нейтральному атому водорода, равное 3.99 эВ [2], выше которого радикал считается активным и способен разрушать биологические мембраны путем инициирования цепной реакции окисления липидного слоя. Следовательно, токсический эффект триклокарбана вполне описывается на молекулярном уровне в рамках вышеупомянутого механизма. Радикалы же, образующиеся по другим каналам диссоциативного распада ОМИ триклокарбана, наблюдаются с малой интенсивностью и при высокой энергии захваченного электрона (см. рис. 2 и табл. 1), что делает их активность по механизму Грегори в биологических процессах пренебрежимо малой.

Исследования ДЗЭ молекулами триклокарбана, включая “роуминг” атома хлора в ОМИ, проведены при поддержке РНФ, грант № 19-13-00021-П.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yun H., Liang B., Kong D., Li X., Wang A.* // J. of Hazardous Materials. 2020. V. 387. P. 121944.
2. *Gregory N.L.* // Nature. 1966. V. 212. P. 1460.
3. *Recknagel R.O., Glende Jr, E.A., Dolak J.A., Waller R.L.* // Pharmacology & therapeutics. 1989. V. 43. P. 139.
4. *Schulz G.J.* // Reviews of Modern Physics. 1973. V. 453. P. 423.
5. *Christophorou L.G.* // Electron-molecule interactions and their applications.Orlando: Academic Press, 1984.
6. *Illenberger E., Momigny J.* // Gaseous molecular ions. An introduction to elementary processes induced by ionization. Steinkopff Verlag Darmstadt. New York: Springer-Verlag, 1992.
7. *Pshenichnyuk S.A., Komolov A.S.* // The J. of Phys. Chem.B. 2017. V. 121. P. 749.
8. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // Ibid. 2016. V. 120. P. 12098.
9. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Asfandiarov N.L. et al.* // Phys. Rev. Research. 2020. V. 2. P. 012030(R).
10. *Beynon J.H.* Mass Spectrometry and Its Application to Organic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 1960.
11. *Kassem S., van Leeuwen T., Lubbe A.S. et al.* // Chemical Society Reviews. 2017. V. 46. P. 2592.
12. *Baroncini M., Silvi S., Credi A.* // Chemical reviews. 2019. V. 120. P. 200.
13. *Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Kukhta A.V.* // Physical Review A. 2012. V. 86. P. 052710.
14. *Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L.* // Phys.Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 16150.

15. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
16. *Пшеничнюк С.А., Асфандиаров Н.Л., Воробьев А.С., Матейчик Ш.* // УФН. 2022. Т. 192. С. 177.
17. *Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 917.
18. *Modelli A.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 2923.
19. *Scheer A.M., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 17751.
20. *Burrow P.D., Gallup G.A., Modelli A.* // J. Phys. Chem. A. 200. V. 112. P. 4106.
21. *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 731.
22. *Vorob'ev A.S., Pshenichnyuk S.A., Asfandiarov N.L., Nafikova E.P.* // Tech. Phys. 2014. V. 59. P. 1277.
23. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. V. 28. P. 1580.
24. *Asfandiarov N.L., Pshenichnyuk S.A., Vorob'ev A.S. et al.* // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2015. V. 29. P. 910.
25. *Макаров А.А., Малиновский А.Л., Рябов Е.А.* // УФН. 2012. Т. 182. С. 1047.
26. *Chen E.S., Chen E.C.M.* Rapid Commun Mass Spectrom. 2018. V. 32. P. 604.
27. *Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Pshenichnyuk S.A., et al.* // J. Chem. Phys. (2021). V. 155. P. 244302.
28. *Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Safronov A.M. et al.* // Technical Physics, 2022. V. 67. P. 1425.
29. *Burrow P.D., Modelli A., Jordan K.D.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 132. P. 441.