

**ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

УДК 539.196

**ИНДУЦИРОВАННЫЙ ЗАРЯД И ДИССОЦИАЦИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ
ИОНОВ НА ПРОВОДЯЩЕЙ ПОВЕРХНОСТИ**

© 2021 г. В. Г. Лукин^{1*}, О. Г. Хвостенко¹, Л. З. Хатымова¹,
Г. М. Туймедов¹, Е. Е. Цеплин¹, С. Н. Цеплина¹

¹Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского
центра Российской академии наук, Уфа, Россия

*E-mail: Lukin@anrb.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021;
после доработки 28.04.2021;
принята в печать 20.05.2021

Исследована диссоциация отрицательных молекулярных ионов тетрацианохинодиметана (TCNQ) на поверхности камеры ионизации ионного источника масс-спектрометра, модифицированного для работы в режиме резонансного захвата электронов молекулами. На основе эксперимента с напуском гелия и расчетов методом ВЗЛР/6-31G показано, что под влиянием индуцированного заряда ионы TCNQ⁻ на поверхности могут диссоциировать по каналам, диссоциация по которым в газовой фазе невозможна из-за недостатка энергии. Результат существен для совершенствования эксперимента по резонансному захвату электронов молекулами и решения известной проблемы разрушения материалов на основе TCNQ в электронных устройствах.

Ключевые слова: адсорбция ионов, отрицательные ионы, резонансный захват электронов, тетрацианохинодиметан.

DOI: 10.31857/S0207401X21110066

ВВЕДЕНИЕ

Тетрацианохинодиметан (tetracyanoquinodimethane, TCNQ) хорошо известен как органический полупроводник, используемый в молекулярной электронике при создании солнечных батарей, полевых транзисторов, магнитных материалов, светодиодов и других устройств. Особенностью TCNQ является большое сродство (EA) его молекулы к электрону (EA = 2.8 эВ [1]), благодаря чему он легко присоединяет электрон при взаимодействии с донором (например, с тетрагидрофуваленом). В результате этого образуются комплексы с переносом заряда, составляющие основу органических полупроводников с высокой проводимостью, сопоставимой с проводимостью металлов. Тетрацианохинодиметан широко исследовался многими методами, включая метод резонансного захвата электронов молекулами [2, 3]. В ряде работ, включая настоящую, выполненную методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (МСОИ), было получено, что TCNQ продуцирует богатый спектр резонансного захвата, где молекулярные ионы TCNQ⁻ образуются в области электронных энергий ($\epsilon_{эл}$) 0–4 эВ в нескольких резонансных максимумах с временами жизни относительно автоотщепления электрона (τ_a) от $2.5 \cdot 10^4$ мкс при

$\epsilon_{эл} \approx 0$ до $\tau_a \approx 200$ мкс при $\epsilon_{эл} = 3.3\text{--}3.6$ эВ [4–9]. Кроме того, большое число фрагментарных отрицательных ионов (ФОИ) было зарегистрировано в области $\epsilon_{эл} \geq 4$ эВ.

В то же время все исследователи тетрацианохинодиметана столкнулись с проблемой регистрации в масс-спектре отрицательных ионов этого соединения интенсивного пика ФОИ с массовым числом $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$) при $\epsilon_{эл} \approx 0$, что по результатам расчета энергетического баланса реакции $TCNQ + e^- \rightarrow (TCNQ^-)^* \rightarrow C_{10}H_3N_4^- + C_2H$, выполненного в работе [5], не должно происходить при $\epsilon_{эл} \approx 0$. Там же было выдвинуто несколько предположений о происхождении ионов $C_{10}H_3N_4^-$, одно из которых состоит в том, что эти ионы могли образовываться в результате диссоциации молекулярных ионов TCNQ⁻ на поверхности камеры ионизации (КИ). Настоящая работа была предпринята с целью проверки этого предположения, что было выполнено с помощью приборной техники, аналогичной той, что использовалась в работе [5], с применением дополнительной методики, разработанной нами ранее для изучения поверхностных явлений в эксперименте МСОИ [10–14]. Методика была предназначена для решения про-

блем, связанных с проблемами измерения τ_a , и заключалась в напуске в КИ гелия одновременно с исследуемым веществом. Предполагалось, что напуск гелия истончает пленку на поверхности КИ, состоящую из молекул исследуемого вещества и реперного газа (SF_6). В результате ее свойства изменятся, что позволит тем самым выявить поверхностные эффекты.

Механизм влияния атомом гелия на адсорбат на сегодняшний день не до конца ясен. Высказывалось предположение, что существенную роль здесь играет конкуренция между адсорбатом и гелием в замещении вакантных мест на поверхности [15]. Также предполагалось, что удаление молекул вещества, находящихся на поверхности, обусловлено потоком атомов гелия, захватывающих их и удаляющих от поверхности [16], что представляется более вероятным. Но, так или иначе, практика многих экспериментаторов указывает, что гелий, как и другие инертные газы, обладает свойством очищать поверхности, которое часто использовалось, например, в масс-спектрометрии [17].

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы с помощью методики напуска гелия в КИ исследовать, возможна ли диссоциация на ее поверхности отрицательных молекулярных ионов, образующихся первоначально в газофазных процессах резонансного захвата и попадающих затем на поверхность КИ. В результате проведенной работы сделан вывод, что ионы с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$), составляющие масс-спектр отрицательных ионов TCNQ, равно как и некоторые другие, ранее не зарегистрированные, действительно являются продуктом такой диссоциации. На основе расчетов методом V3LYP/6-311G предложен соответствующий механизм последней. Выдвинута концепция, что взаимодействие адсорбированного молекулярного иона TCNQ⁻ на проводящей поверхности КИ с зеркальным изображением заряда сдвигает энергетический баланс диссоциации в положительную сторону, снимая энергетический запрет, действующий в газовой фазе. Расчеты выполнены на примере образования ионов $(M-H)^-$ из TCNQ⁻, которые подобно ионам $C_{10}H_3N_4^-$ не могут образовываться при малых значениях $\epsilon_{эл}$ в газовой фазе из-за нехватки энергии, но которые с большой интенсивностью появляются в спектре при $\epsilon_{эл} = 0.5$ эВ, когда в КИ напускается гелий.

В работе [5] была сформулирована еще одна гипотеза. Она касается известной проблемы разрушения материалов на основе TCNQ в различных электронных устройствах. Было высказано предположение, что это разрушение обусловлено свойством TCNQ легко присоединять электрон, в результате чего на металлической подложке, на которую помещен материал, образуются ионы TCNQ⁻, которые затем диссоциируют, что и при-

водит в итоге к его деградации. При этом донором электронов для образования ионов TCNQ⁻ служит сама подложка. Результаты настоящей работы поддерживают и эту гипотезу с учетом того факта, что диссоциация в обоих случаях происходит на проводящей поверхности, где на молекулярный ион может оказывать влияние индуцированный заряд.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена на промышленном статическом масс-спектрометре МИ-1201В производства АО "Selmi" (Украина) [18], модифицированном группой В.И. Хвостенко [3, 19] (рис. 1) для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами, где наибольшие изменения были внесены в конструкцию источника ионов (ИИ) с целью монокинетизации пучка медленных (0–15 эВ) электронов. Недавно была выполнена также работа по увеличению светосилы ИИ такого прибора [20].

Эксперимент резонансного захвата на указанном масс-спектрометре состоит в формировании в ИИ пучка монокинетизированных электронов, которые захватываются исследуемыми молекулами, находящимися в газовой фазе, с образованием отрицательных молекулярных ионов в автоионизационных состояниях, нестабильных относительно выброса добавочного электрона, время жизни которых лежит в диапазоне значений $\tau_a \sim 10^{-15}$ – 10^{-6} с и выше. Ионы с $\tau_a > 10^{-6}$ с относятся к категории долгоживущих и регистрируются масс-спектрометрически. Ионы с $\tau_a < 10^{-6}$ с являются короткоживущими и не регистрируются с помощью применяемой в настоящей работе техники. Однако если короткоживущие отрицательные молекулярные ионы диссоциируют с образованием ФОИ, то факт образования соответствующего резонансного состояния в данной области значений $\epsilon_{эл}$ выявляется по ФОИ. Методика измерения τ_a базируется на законе экспоненциального распада и детально описана, в частности, в работе [13]. В ходе эксперимента энергия электронов $\epsilon_{эл}$ может фиксироваться и варьироваться в диапазоне значений $\epsilon_{эл} = 0$ –15 эВ. Варьирование используется для записи кривых эффективного выхода (КЭВ – интенсивность ионов как функция $\epsilon_{эл}$) ионов данного m/z . Сначала при быстром варьировании $\epsilon_{эл}$ регистрируется масс-спектр ОИ в виде набора m/z , а затем для каждого значения m/z записывается КЭВ. Распределение электронов по энергиям контролируется по форме КЭВ ионов SF_6^- из реперного газа SF_6 , который присутствует в КИ в процессе эксперимента. Калибровка шкалы $\epsilon_{эл}$ проводится по максимумам КЭВ SF_6^-/SF_6 ($\epsilon_{эл} \approx 0$ эВ) и Ph^-/C_6H_6 ($\epsilon_{эл} = 8.0$ эВ).

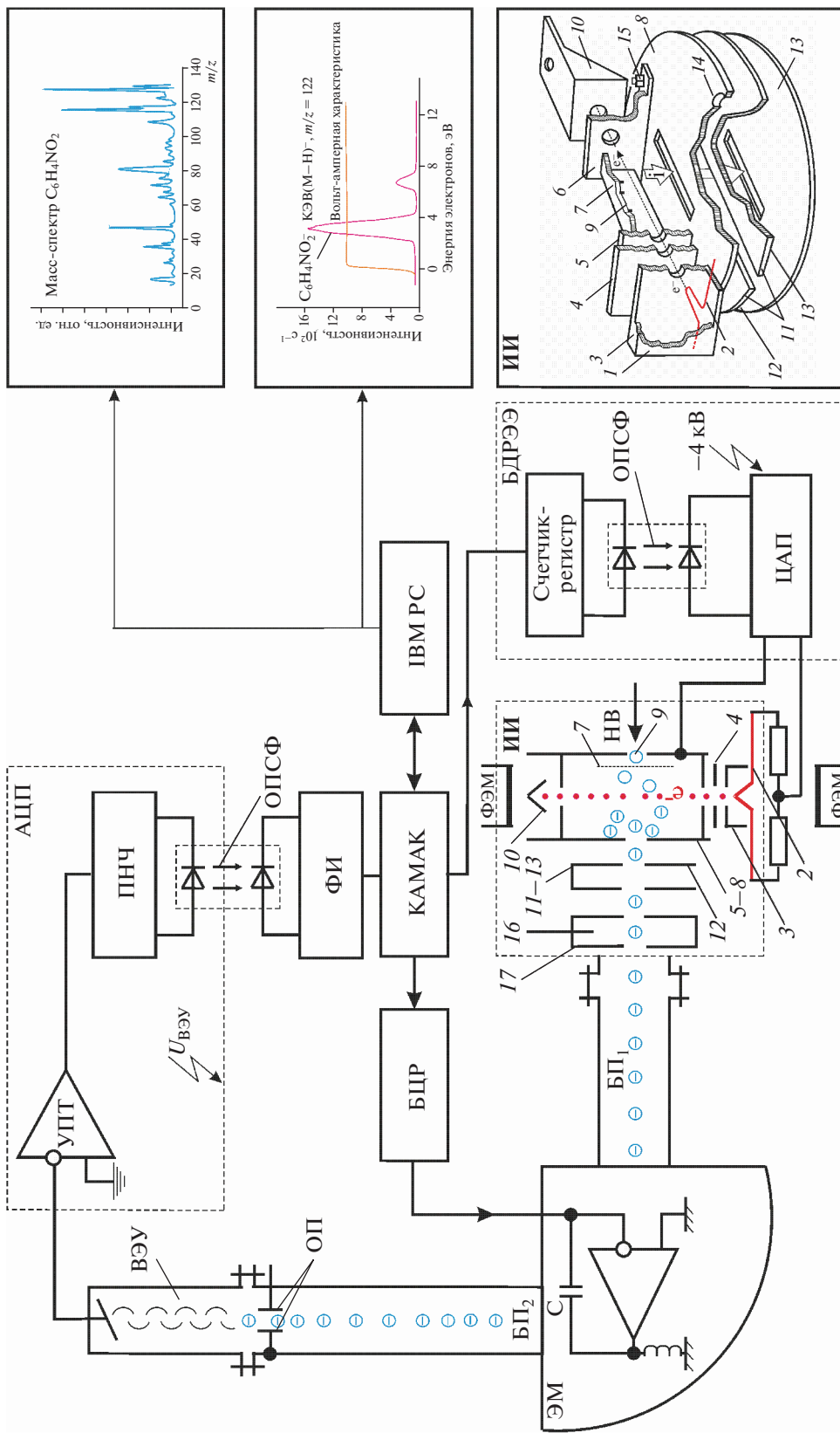


Рис. 1. Структурная схема промышленного масс-спектрометра МИ-1201В, модифицированного для исследования отрицательных ионов: БП₁ и БП₂ – бесполовые области (области, свободные от электрических и магнитных полей), БЦР – блок цифровой развертки магнитного поля масс-анализатора, БДРЭЭ – блок дискретной развертки ионизирующих электронов по энергии на базе ЦАП – цифро-аналогового преобразователя, ВЭУ – вторичный электронный умножитель МС-17/А, ОП – отклоняющие пластины, УПТ – усилитель постоянного тока, ПНЧ – преобразователь напряжения–частота, ОПСФ – оптопара свето-/фотодиод высоковольтной развязки, НВ – напуск вещества, ФИ – формирующий импульсов, ФЭМ – фокусирующий ионизирующие электроны электромагнит, ЭМ – электромагнит (масс-анализатор); ИИ – источник ионов типа Нира: 1 – экран (отражатель электронов), 2 – катод, 3 – катодная коробочка, 4 – экранирующая диафрагма, 5–8 – камера ионизации, 7 – выталкивающий электрод, 8 – крышка КИ, 9 – щель для напуска паров вещества в КИ, 10 – приемник электронов, 11 – расщепленный электрод, 12 – фокусирующий электрод, 13 – выгибающий электрод, 14 – два проходных отверстия под траверсы, 15 – четыре сборочных винта, 16 – корректирующий/отклоняющий электрод, 17 – блок щелей для выхода ионов в область камеры ионизатора.

Эксперимент в настоящей работе проводился при напряжении, ускоряющем ионы, $U_{\text{уск}} = -4$ кВ, токе электронов ~ 1 мкА, с использованием ионно-электронного умножителя МС-17/А с коэффициентом усиления $\sim 10^7$, который на входе позволил регистрировать ионные токи порядка 10^{-19} А. Давление в камере анализатора (в трубе масс-спектрометра) и в КИ составляло $\sim 10^{-6}$ и $\sim 10^{-5}$ Па соответственно. При напуске гелия давление составляло $\sim 10^{-4}$ Па; во всех случаях условия однократных столкновений частиц в газовой фазе сохранялись. Все исследования, как с напуском гелия, так и без такового, проводились при номинальных потенциалах на линзах источника ионов, соответствующих калибровке шкалы энергии электронов. Обычно в процессе работы исследуемое вещество вводится либо через систему дозировки (“гребенка напуска”), либо посредством прямого ввода, как это осуществлялось в настоящей работе, за счет чего обеспечивается в том числе напуск труднолетучих веществ (до $t = \sim 250.0^\circ\text{C}$). Сублимация TCNQ осуществлялась при температуре $(90.00 \pm 0.05)^\circ\text{C}$ (температура штока), температура стенок КИ достигала величины $\sim (80 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ вследствие излучения, исходящего от катода и от прямого ввода. Для подавления вторичных электронов, отраженных от металлических поверхностей, внутренняя поверхность камеры ионизации ИИ покрывается сажей. Образец TCNQ чистотой 98% был получен от компании Sigma-Aldrich (USA).

Квантовохимические расчеты выполнены на кластерном суперкомпьютере Уфимского института химии – подразделения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук с использованием программного комплекса Gaussian 09 [21], гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP и базисного набора 6–31G. Для визуализации расчетов использовался программный пакет Chemcraft 1.7 [22]. Малый базис 6–31G был выбран по той причине, что, с одной стороны, он хорошо воспроизводит экспериментальные величины, а с другой – не порождает лишнего физического смысла вакантных диффузных орбиталей, возникающих при больших базисных наборах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменения в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске гелия

Масс-спектр отрицательных ионов TCNQ был первоначально записан в стандартных условиях, т.е. без напуска гелия в КИ. Полученный таким образом масс-спектр представлен в табл. 1. В целом он согласуется с данными работ [4–9], однако имеются и различия. Более высокая светосила ионного источника, использованного в настоящей работе,

позволила зарегистрировать менее интенсивные, ранее неизвестные ФОИ с $m/z = 202, 190, 180, 176, 166, 155, 152, 151, 150, 137, 102, 100, 90, 89, 76, 75, 74$ и 64 (отмечены звездочками в табл. 1). Имеется еще одно, ярко выраженное отличие: КЭВ некоторых из вновь обнаруженных ФОИ имеют максимум не только при характерных для TCNQ энергиях $\epsilon_{\text{эл}} > 4$ эВ, но и дополнительный максимум при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$, подобный тому, который наблюдается у ионов с $m/z = 179$ ($\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_4^-$). Также аналогичные “нулевые” максимумы были обнаружены при записи КЭВ ионов с $m/z = 190, 180, 166, 137$ и 100.

Еще более значительные различия наблюдаются в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске в КИ гелия одновременно с TCNQ. На КЭВ ФОИ еще для нескольких массовых чисел m/z появляются максимумы при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$, которые отсутствовали в спектре, записанном в обычных условиях, т.е. без напуска гелия. Это ионы с $m/z = 202, 155, 153, 152, 151, 203$ и 154. Из них ионы с $m/z = 203$ и 154 были зарегистрированы ранее во всех работах [4–9], но без максимума при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$. Для иллюстрации описанных изменений спектра, обусловленных напуском гелия, на рис. 2 в качестве примера приведены КЭВ ионов TCNQ⁻ с $m/z = 204$ с его нейтральной компонентой 204N (рис. 2а), а также КЭВ ионов (M–H)⁻ с $m/z = 203$ (рис. 2б) и ионов $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_4^-$ с $m/z = 179$ (рис. 2в). Молекулярные ионы TCNQ⁻ и ионы (M–H)⁻ были выбраны по той причине, что они являются непосредственными “маркерами” исследуемого вещества и не могут быть производными примесей. Также эти массовые числа были проверены на отсутствие в приборном фоне. Все КЭВ, приведенные на рис. 2, записаны в двух вариациях: 1 – без напуска и 2 – с напуском гелия.

Причины изменений в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске гелия

Для анализа причин изменений КЭВ, наблюдаемых при напуске гелия, необходимо обратиться к рис. 2. Как видно из рис. 2а, при напуске гелия интенсивность молекулярных ионов TCNQ⁻ уменьшается почти в два раза. Этот факт легко объясняется, если принять во внимание результаты работ [10–14]. В этих работах было показано, что когда молекулярные отрицательные ионы исследуемого вещества с большим временем жизни τ_a образуются в газофазном процессе резонансного захвата электронов (подобно ионам TCNQ⁻), некоторая их часть достигает поверхности КИ и адсорбируется на ней. Одна часть адсорбированных ионов нейтрализуется на поверхности за счет туннелирования добавочного электрона в поверхностный слой, а другая, стабилизируясь за счет передачи поверхности своей колебательной энергии, десорбируется обратно в пространство КИ. Десор-

Таблица 1. Масс-спектр отрицательных ионов TCNQ, полученный с напуском гелия в КИ при $T = 333$ К, $P \leq 10^{-4}$ Па

Массовое число (m/z)	Структура отрицательного иона	I , % ($\epsilon_{эл}$)
204	M^-	$3.76 \cdot 10^3$ (0.5)
203	$[M-H]^-$	7.50 (4.6)
202*	$[M-2H]^-$	2.40 (4)
190*	$[M-CH_2]^-$	0.03 (0.3), 0.05 (4.6), 0.10 (11)
180*	$[M-C_2]^-$	12.50 (0), 3 (6)
179	$[M-C_2H]^-$	100.00 (0.1)
178	$[M-C_2H_2]^-$	14.90 (4.6)
177	$[M-HCN]^-$	81.00 (4.5)
176*	$[M-C_2H_4]^-$	4.20 (5.5)
166*	$[M-CNC]^-$	0.10 (0.5), 0.87 (4.9)
164	$[M-C_2N]^-$	3.90 (4.8)
155*	$[M-C_4H]^-$	0.60 (3.9)
154	$[M-(C_2H)_2]^-$	4.10 (4)
153	$[M-(C_2H)-CN]^-$	0.90 (4.7)
152*	$[M-(CH)_2-CN]^-$	0.80 (4.5), 0.40 (7.1)
151*	$[M-(C_2H_3)-CN]^-$	3.30 (7.5)
150*	$[M-(CH_2)_2-CN]^-$	3.30 (6.5)
140	$[M-C(CN)_2]^-$	1.40 (5)
139	$[M-H-C(CN)_2]^-$	3.30 (5.4)
137*	$[M-H_3-C(CN)_2]^-$	0.25 (1.3), 0.30 (7)
115	$[M-C_2H-C(CN)_2]^-$	3.70 (4.8)
114	$[M-(CH)_2-C(CN)_2]^-$	0.70 (4.9)
102*	$[M-C_2H_2-C-C(CN)_2]^-$	0.90 (6.5)
100*	$[M-C_2H_4-C-C(CN)_2]^-$	0.10 (0.5), 0.40 (8.2)
90*	$[(CH)_2-C(CN)_2]^-$	1.10 (4.9)
89*	$[H-(CH)_2-C(CN)_2]^-$	4.90 (5.1), 4.70 (7.1)
76*	$[C-C(CN)_2]^-$	0.90 (4.6)
75*	$[(C_2H)_3]^-$	0.10 (9.5)
74*	$[(C_3H_2)_2]^-$	1.00 (6.2)
64*	$[C-(CN)_2]^-$	1.00 (7)
26	CN^-	122.80 (5)

Примечания: I , % ($\epsilon_{эл}$) – относительные интенсивности отрицательных ионов соединения TCNQ в максимуме кривой эффективного выхода ионов; $\epsilon_{эл}$ – энергия ионизирующих электронов, эВ (± 0.016 эВ); максимум кривой эффективного выхода с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$) принят за 100%; m/z^* – ранее неизвестные фрагментарные отрицательные ионы.

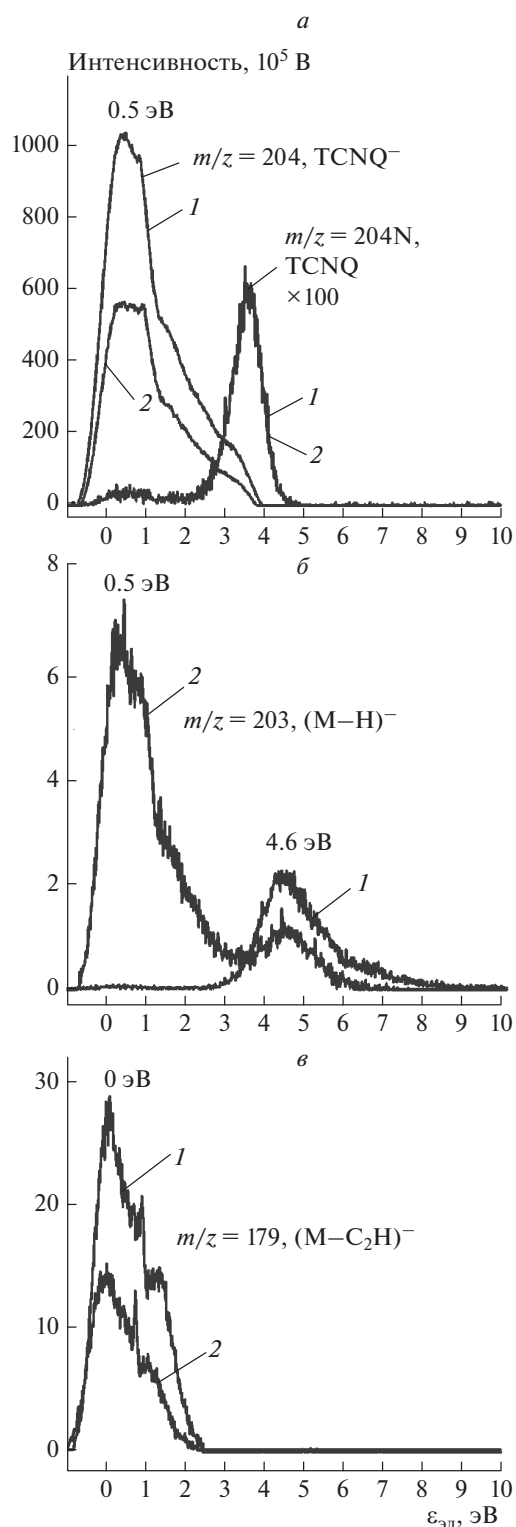


Рис. 2. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов из масс-спектра отрицательных ионов TCNQ: 1 – без напуска гелия в КИ, 2 – с напуском гелия в КИ; а – КЭВ молекулярных ионов TCNQ⁻ с m/z 204 с его нейтральной компонентой 204N – продукта распада ионов TCNQ⁻; б – КЭВ ионов (M–H)⁻ с m/z = 203; в – КЭВ ионов с m/z = 179 (C₁₀H₃N₄⁻).

бировавшиеся ионы, присоединяясь к газофазным, направляются к системе регистрации, искажая тем самым результат измерения τ_a . Таким образом, десорбированные ионы, помимо негативного влияния на измерение τ_a молекулярных ионов, вносят также вклад в общую интенсивность ионного пика.

Напуск гелия истончает пленку, покрывающую поверхность КИ, что увеличивает вероятность нейтрализации адсорбированных ионов на поверхности за счет туннелирования электрона с иона в поверхностный слой. В результате количество десорбированных ионов уменьшается и общая интенсивность ионного пика падает. Именно этот эффект наблюдается в настоящей работе в отношении ионов TCNQ⁻. Описанная картина прямо подтверждается характером КЭВ нейтральной компоненты 204N, приведенной на том же рис. 2а, интенсивность которой при напуске гелия не изменяется. Действительно, обе КЭВ нейтралы 204N, приведенные на рис. 2а (кривые 1 и 2), полностью идентичны. Это обусловлено тем, что нейтральная компонента характеризует лишь те ионы TCNQ⁻, которые не соприкасались с поверхностью и потому не были стабилизированы до “вечноживущих”, неспособных к автоотщеплению добавочного электрона.

Поскольку только “чисто газофазные” ионы TCNQ⁻ сохраняют способность самопроизвольно выбрасывать добавочный электрон, образуя нейтральную компоненту 204N, поэтому ее интенсивность никак не зависит от свойств поверхности и не связана с напуском гелия. Заметим, что именно это свойство нейтральной компоненты, которое служит характеристикой исключительно газофазных ионов, использовалось в работе [14], где была разработана экспериментальная методика подавления десорбированных ионов. С помощью этой методики такие ионы удалялись из общего потока энергетическим фильтром, работающим по принципу разницы в кинетических энергиях десорбированных и чисто газофазных ионов. При этом интенсивность нейтральной компоненты использовалась как репер интенсивности газофазных ионов, величина τ_a которых измерялась точнее.

Данные настоящей работы показывают, что ионы, адсорбированные на поверхности КИ и избежавшие нейтрализации на ней, могут не только искажать результаты измерений τ_a , но и диссоциировать по тем каналам, которые запрещены по энергии в газовой фазе. Как видно из рис. 2б, при напуске гелия в КИ на КЭВ ионов (M–H)⁻ появляется интенсивный максимум при $\epsilon_{эл} = 0.5$ эВ. В обычных условиях газовой фазы появление такого низкоэнергетического пика ионов (M–H)⁻ невозможно из-за нехватки энергии, точно так же, как невозможно появление в спектре TCNQ ионов при нулевой энергии с $m/z = 179$ (C₁₀H₃N₄⁻). По-

скольку низкоэнергетичный пик ионов $(M-N)^-$ появляется при напуске гелия, можно утверждать, что образование ионов $(M-N)^-$ при $\epsilon_{эл} = 0.5$ эВ происходит на поверхности. Влияние поверхности проявляет себя и в случае ионов с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$): при напуске гелия интенсивность этих ионов также изменяется, хотя в данном случае она не возрастает, а падает. Однако изменение происходит, что также связывает эти ионы с поверхностью. Здесь это вызвано конкуренцией со стороны других каналов диссоциации при $\epsilon_{эл} \approx 0$, появившихся при напуске гелия, и конкуренцией со стороны нейтрализации материнских ионов $TCNQ^-$, которая, как было отмечено выше, усиливается при напуске гелия. Подтверждением описанной картины является тот факт, что КЭВ всех появляющихся “нулевых” пиков ФОИ повторяют по своей форме КЭВ молекулярных ионов $TCNQ^-$ в области $\epsilon_{эл} \approx 0-3$ эВ (рис. 2). Расхождение наблюдается только на высокоэнергетичном “хвосте” КЭВ ионов $TCNQ^-$ (при $\epsilon_{эл} \approx 3-4$ эВ), т.е. в той области энергий, где ионы $TCNQ^-$ имеют уже слишком малое значение τ_a , не позволяющее им достичь поверхности КИ в достаточном количестве.

Все вышесказанное о причинах появления “нулевых” пиков ФОИ в масс-спектре отрицательных ионов $TCNQ$ в полной мере относится ко всем “нулевым” ионам, зарегистрированным как без напуска гелия, т.е. к ионам с $m/z = 190, 180, 166, 137$ и 100 , так и с напуском – с $m/z = 202, 155, 153, 152, 151, 203$ и 154 . Тот факт, что эти ионы регистрируются в масс-спектре ОИ не во всех работах, а также, что появление некоторых из них обусловлено напуском гелия, говорит о том, что диссоциация молекулярного иона на поверхности КИ зависит от толщины пленки адсорбированных молекул исследуемого объекта и молекул гексафторида серы на ней, которая неодинакова в разных экспериментах.

Таким образом, результаты работ [10–14], а также настоящей работы указывают на то, что часть отрицательных ионов, образующихся первоначально в газофазных процессах резонансного захвата электронов молекулами, способны достигать поверхности КИ используемого прибора, адсорбироваться на ней, выживать там, избегая нейтрализации, и вступать в различные процессы взаимодействия с этой поверхностью. И эти результаты согласуются с данными других экспериментов. В частности, на разнообразные явления, происходящие на поверхности КИ традиционного масс-спектрометра положительных ионов, включая поверхностную диссоциацию, обращали внимание Д.М. Мазур с соавт. [23]. Особенности процессов взаимодействия ионов с поверхностью при их напылении описаны в обзоре [24]. В исследованиях группы Дж. Ласкин показано [25–27], что

при осаждении ионов по методике так называемой “мягкой посадки” они сохраняются на поверхности в течение длительного времени, и их присутствие там сопровождается различными эффектами, такими как уменьшение заряда слоя, ковалентное и нековалентное связывание ионов с поверхностью, термическая десорбция ионов с подложки, и, как и в настоящей работе, – конкуренцией различных поверхностных процессов между собой.

Поверхностная диссоциация и интерпретация масс-спектров отрицательных ионов

Явления, происходящие на поверхности КИ в эксперименте резонансного захвата электронов молекулами, с одной стороны, проясняют проблемы измерений τ_a и причины появления в спектре нулевых ФОИ, но с другой приводят и к новым вопросам. Один из них состоит в том, что большинство ФОИ, образующихся в процессах резонансного захвата, изначально являются “вечноживущими”, и, следовательно, часть из них будет неизбежно достигать поверхности КИ. И если доля таких ФОИ достаточно велика, это может внести ошибку в относительные величины интенсивностей ионных пиков данного спектра. Причем ошибка будет неконтролируемой, поскольку адсорбированные ФОИ подобно молекулярному иону могут нейтрализоваться на поверхности, а могут и десорбироваться, внося свой вклад в суммарную интенсивность ионного пика. При этом возможность нейтрализации ФОИ на проводящей поверхности стенки КИ будет зависеть от его электронного строения, от энергии орбитали, содержащей добавочный электрон, и от расположения этой орбитали относительно уровня Ферми. Важно также действие индуцированного заряда, зависящее, в свою очередь, от толщины пленки. То, что такая проблема интенсивности ФОИ в спектре существует, видно из рис. 2б, который показывает, что интенсивность ионов $(M-N)^-$ в максимуме при $\epsilon_{эл} \approx 4.6$ эВ уменьшается при напуске гелия. Другими словами, определенная доля ионов $(M-N)^-$, образующихся при $\epsilon_{эл} \approx 4.6$ эВ, достигает поверхности КИ, и при напуске гелия часть из них на поверхности КИ нейтрализуется, что отражается в уменьшении интенсивности ионного пика. Это означает, что вопрос о роли поверхностных эффектов в эксперименте резонансного захвата электронов молекулами требует дальнейшего изучения.

Индукцированный заряд и энергетика процесса диссоциации на поверхности

Для объяснения наблюдаемых эффектов в настоящей работе выдвинуто предположение, что диссоциация на поверхности КИ молекулярного

иона TCNQ^- , невозможная в газовой фазе из-за недостатка энергии, обусловлена действием положительного индуцированного заряда, возникающего при адсорбции иона TCNQ^- на поверхности КИ. Этот заряд может “запустить” процесс диссоциации за счет сдвига энергетического баланса реакции. В общем виде энергетический баланс диссоциации отрицательного молекулярного иона описывается выражением [28]

$$\text{AP}(\text{A}^-) = D(\text{AB}) - \text{EA}(\text{A}^{\cdot}) + E_{\tau} + E_{\nu}, \quad (1)$$

где $\text{AP}(\text{A}^-)$ – потенциал появления ФОИ A^- ; $D(\text{AB})$ – энергия разрыва связи $\text{A}-\text{B}$; $\text{EA}(\text{A}^{\cdot})$ – сродство к электрону фрагмента A^{\cdot} (как правило, радикала), присоединяющего к себе добавочный электрон в процессе диссоциации молекулярного иона, образующего ФОИ A^- ; E_{τ} – трансляционная энергия продуктов диссоциации – фрагментарного иона A^- и нейтрального осколка; E_{ν} – энергия внутреннего возбуждения продуктов диссоциации.

Поскольку в случае отрицательных ионов потенциал появления есть не что иное, как энергия электрона $\epsilon_{\text{эл}}$, захваченного молекулой, т.е. $\text{AP}(\text{A}^-) = \epsilon_{\text{эл}}$, то выражение (1) можно записать в виде

$$\epsilon_{\text{эл}} = D(\text{AB}) - \text{EA}(\text{A}^{\cdot}) + E_{\tau} + E_{\nu}. \quad (2)$$

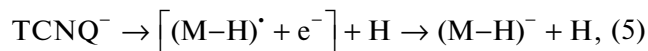
В выражении (2) неопределенными являются величины E_{τ} и E_{ν} , сумма которых $E_{\tau} + E_{\nu} = E^*$ представляет собой избыточную энергию процесса. Пренебрегая ею, уравнение (2) можно записать иначе и тем самым получить нижнюю границу энергии диссоциации:

$$\epsilon_{\text{эл}} = D(\text{AB}) - \text{EA}(\text{A}^{\cdot}). \quad (3)$$

Из выражения (3) следует, что в случае $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ диссоциация возможна только при условии, если

$$\text{EA}(\text{A}^{\cdot}) \geq D(\text{AB}). \quad (4)$$

В настоящей работе оценка энергетического баланса диссоциации иона TCNQ^- при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ была проведена для наиболее простого случая – для случая образования ионов $(\text{M}-\text{H})^-$:



где величина $D(\text{AB})$ – энергия разрыва связи $\text{C}-\text{H}$ была принята равной $D(\text{AB}) = 3.5$ эВ [29]. Тогда условие (4) сводится к виду

$$\text{EA}(\text{M}-\text{H})^{\cdot} \geq 3.5 \text{ эВ}. \quad (6)$$

Из неравенства (6) видно, что ключевой величиной является величина сродства к электрону радикала $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$, которая должна быть больше чем 3.5 эВ. В настоящей работе она оценивалась как разность полных энергий радикала $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$ и иона $(\text{M}-\text{H})^-$. Полные энергии обоих объектов были получены с помощью расчетов методом

V3LYP/6-31G, выполненных в геометрии фрагмента ($\text{C}_{12}\text{N}_4\text{H}_3$) из оптимизированной геометрии иона TCNQ^- . Первоначально оценка $\text{EA}(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$ была проведена для двух изолированных объектов, моделирующих газовую фазу. Согласно этому расчету, полная энергия радикала $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$ составила -18440.59 эВ, а полная энергия иона $(\text{M}-\text{H})^-$ была равна -18443.40 эВ. Из разности этих энергий было получено сродство радикала $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$ к электрону: $\text{EA}(\text{M}-\text{H})^{\cdot} = 2.81$ эВ. Поскольку сродство меньше пороговой величины, составляющей 3.5 эВ, следует, что диссоциация TCNQ^- по каналу (5) в газовой фазе при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ невозможна, подобно тому как невозможно образование в газовой фазе при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ ионов с $m/z = 179$ ($\text{C}_{10}\text{H}_3\text{N}_4^-$).

Однако в аналогичном расчете, выполненном в присутствии около иона TCNQ^- точечного положительного заряда (+1), имитирующего индуцированный заряд на поверхности КИ на расстоянии $R = 3 \text{ \AA}$ от иона TCNQ^- , результат получается совершенно иной. В присутствии этого заряда полная энергия радикала $(\text{M}-\text{H})^{\cdot}$ составила -18440.26 эВ, т.е. практически не изменилась, а полная энергия иона $(\text{M}-\text{H})^-$ уменьшилась почти на 3 эВ, достигнув величины -18446.25 эВ. Таким образом, разница между полными энергиями радикала и иона, т.е. сродство к электрону радикала, теперь составило величину $\text{EA}_{\text{R}}(\text{M}-\text{H})^{\cdot} = 5.99$ эВ. Эта величина удовлетворяет условию (6), что означает снятие энергетического запрета на диссоциацию при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$.

Следует отметить, что индуцированный заряд на самом деле не является точечным. Он описывается гораздо более сложной функцией, как это было показано при исследовании взаимодействия заряда с металлом в работе [30]. В настоящей работе точечная форма индуцированного заряда была использована только как первое, достаточно грубое приближение, которое было нужно лишь для выявления разницы в его влиянии на полные энергии материнского иона и отделяющегося от него радикала.

Расстояние между ионом и индуцированным зарядом: $R = 3 \text{ \AA}$, было выбрано в качестве минимального расстояния в серии нескольких расчетов. Величина R представляет собой удвоенное расстояние (r) между ионом и проводящей поверхностью, т.е. $r = (1/2) R$. Соответствующее расстояние между ионом и самой поверхностью, равное $r = 1.5 \text{ \AA}$, взятое в качестве минимально возможного, в принципе, близко к реальным величинам. Подобная, хотя и несколько большая величина $r \approx 2 \text{ \AA}$ между адсорбированной молекулой флуороформа (F_3CH) и поверхностью льда-субстрата была найдена экспериментально в работе [31]. В экспериментах со сканирующим туннельным микроскопом расстояние между молекулой цианоби-

фенила ($C_{13}H_9N$) и поверхностью Au [111] было определено как $r \approx 2.7 \text{ \AA}$ [32], а в случае фталоцианина ($C_8H_4N_2$) $_4H_2$ и Fe-субстрата – как $r = 3 \text{ \AA}$ [33]. В нашем случае необходимо еще учитывать толщину диэлектрической пленки, отделяющей ион от проводящей поверхности. По данным работ [34, 35] в сканирующем туннельном микроскопе толщина диэлектрической пленки составляет $\sim 10 \text{ \AA}$ вместе с вакуумным зазором. Принимая во внимание, что в эксперименте со сканирующим туннельным микроскопом пленка не подвергается воздействию гелия, можно предположить, что ее толщина примерно такая же в случае, когда гелий не напускается, и может быть тоньше при его напуске. С учетом приведенных цифр в настоящей работе была выполнена серия расчетов для диапазона значений $r = 1.5\text{--}6.5 \text{ \AA}$ (рис. 3). Как видно из рис. 3, во всем рассчитанном диапазоне расстояний r величина $E_{AR}(M-H)^{\bullet}$ превышает пороговое значение на 2.28 эВ, и, значит, во всем этом интервале диссоциация возможна. И только на расстоянии $r \approx 12 \text{ \AA}$ от иона до проводящей поверхности величина $E_{AR}(M-H)^{\bullet}$ достигает порогового минимума в 3.5 эВ, при котором канал закрывается. В эксперименте ситуация, очевидно, такова: без напуска гелия толщина пленки, покрывающей КИ, достаточно велика и, соответственно, также велико расстояние R между ионом TCNQ $^-$ и индуцированным зарядом. В этом случае условие (6) не выполняется и процесс диссоциации не происходит даже на поверхности КИ. При напуске гелия пленка истончается, расстояние R между ионом TCNQ $^-$ и индуцированным зарядом уменьшается и процесс диссоциации запускается.

Таким образом, расчеты подтверждают предположение о том, что положительный индуцированный заряд, возникающий на поверхности КИ при адсорбции на ней отрицательного молекулярного иона, может запускать процесс диссоциации. Причем дальнейшие стадии процесса – разведение на достаточное расстояние друг от друга ФОИ и нейтрального осколка с последующей десорбцией ФОИ в вакуум, по-видимому, могут также осуществляться с участием поверхности – за счет колебательной энергии ее кристаллической решетки.

Другие возможности образования нулевых ионов $C_{10}H_3N_4^-$ с $m/z = 179$ в масс-спектре отрицательных ионов TCNQ

В работе [5] для объяснения появления в спектре ФОИ с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$), кроме гипотезы о поверхностной диссоциации материнского иона TCNQ $^-$, были выдвинуты еще две. В одной из них предполагалось, что ионы с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$) могли появиться из микропримеси в образце TCNQ, а в другой, что они могли появиться

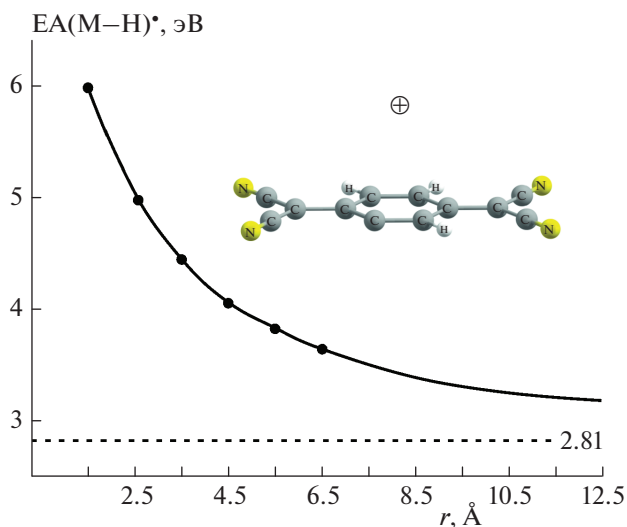


Рис. 3. Зависимость сродства к электрону радикала $(M-H)^{\bullet}$ от расстояния между молекулярным ионом TCNQ $^-$ и проводящей поверхностью камеры ионизации.

вследствие пиролиза TCNQ на катоде или на стенках КИ. Результаты, полученные в настоящей работе, две последние гипотезы не подтвердили.

В отношении примеси, с одной стороны, известно, что сечения образования ОИ при захвате электронов молекулами изменяются в больших пределах в зависимости от структуры молекул. И если микропримесь легко образует отрицательные ионы, то она действительно может внести заметный вклад в масс-спектр ОИ. Это означает, в частности, что требования к чистоте исследуемых препаратов здесь должны быть жесткими (содержание примесей – не более 0.1–0.5%). Однако в данном случае происхождение ионов с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$) от примеси маловероятно, поскольку эти ионы были зарегистрированы во всех работах, выполненных в разное время и с разными образцами. Кроме того, интенсивность этих ионов в спектре в данном случае слишком велика для примеси (100% среди ФОИ), если учесть тот факт, что само исследуемое вещество (TCNQ) обладает исключительно высоким сродством к электрону и, соответственно, максимально большим сечением захвата электрона. В нашей работе, как уже упоминалось выше, использовался образец TCNQ от компании Sigma-Aldrich с чистотой 98%, и вероятность того, что примесь в количестве 2% дала пик, превосходящий по интенсивности пик самого TCNQ, очень мала. И, наконец, интенсивность ионов с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$) падает с напуском гелия, что было бы трудно объяснить в случае появления этих ионов из примеси.

Пиролиз исследуемого вещества на нити электронной пушки (на катоде) — явление, которое возникает при разложении исследуемого вещества на катоде, когда может образовываться некое вещество, которое затем попадает в КИ и там продуцирует “ложные” ионные пики. Однако наличие подобного процесса на катоде легко проверяется. Поскольку этот процесс зависит от температуры катода, то при увеличении тока накала катода и, соответственно, его температуры количество продукта разложения будет увеличиваться, но непропорционально количеству остальных, “нормальных” ионов спектра. В случае ионов с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$) такое увеличение интенсивности не наблюдалось. Термическое разложение TCNQ на стенках КИ также вряд ли происходило, поскольку они имели температуру $\leq 80^\circ C$. Можно отметить еще одну возможность появления в спектре ФОИ с $m/z = 179$ — поверхностную ионизацию. Однако она не согласуется с данными работы [36], где говорится о малой вероятности образования в процессах поверхностной ионизации ионов сложной структуры, подобной структуре ионов с $m/z = 179$ ($C_{10}H_3N_4^-$).

К вопросу о разрушении материалов на основе TCNQ в электронных устройствах

Вывод о том, что на поверхности КИ масс-спектрометра происходит диссоциация ионов $TCNQ^-$, подтверждает гипотезу о разрушении материалов на основе TCNQ в электронных устройствах. На подложке устройства, по-видимому, действительно может происходить аналогичная диссоциация, и ее движущей силой там также может быть индуцированный заряд, способный увеличивать сродство к электрону фрагмента-радикала, образующего ФОИ, открывая тем самым канал диссоциации, подобно тому как он открывает канал образования ионов $(M-H)^-$ на поверхности КИ. И более того, в электронном устройстве для диссоциации ионов на поверхности подложки даже больше возможностей, чем в КИ. Причина в том, что в случае КИ имеется жесткое условие, что процесс может происходить только при $\epsilon_{эл} \approx 0$, так как только при такой, очень низкой энергии молекулярные ионы $TCNQ^-$ образуются с большим временем жизни и могут поэтому достичь поверхности КИ. Другими словами, диссоциация на поверхности КИ происходит в жестких условиях: примерно при нулевой энергии электрона, который не привносит в молекулу TCNQ дополнительной энергии. Для подложки электронного устройства ситуация другая, так как на ней ион $TCNQ^-$ образуется иным способом — на самой подложке туннелированием электрона на молекулу TCNQ. При этом электрон может привнести в молекулу излишек энергии, если низшая ва-

кантная орбиталь TCNQ, принимающая электрон от подложки окажется ниже уровня Ферми (вернее, электрохимического потенциала), например за счет сильной стабилизации этой орбитали под воздействием того же индуцированного заряда. Это может, в принципе, даже увеличить число каналов диссоциации TCNQ в устройстве по сравнению с числом каналов, реализуемых на поверхности КИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В масс-спектре отрицательных ионов TCNQ при напуске гелия одновременно с TCNQ в КИ масс-спектрометра, переоборудованного для работы в режиме резонансного захвата электронов молекулами, зарегистрированы фрагментарные отрицательные ионы при $\epsilon_{эл} = 0-3$ эВ, образование которых в газовой фазе невозможно из-за недостатка энергии. Показано, что причиной появления указанных ионов является диссоциация молекулярных ионов $TCNQ^-$, адсорбированных на поверхности КИ. Эти ионы представляют собой некоторую часть “обычных” ионов $TCNQ^-$, образующихся первоначально в газовой фазе при $\epsilon_{эл} = 0-3$ эВ с достаточно большими временами жизни относительно автоотщепления электрона ($\tau_a \approx 2.5 \cdot 10^4 - 200$ мкс), которое позволяет некоторой их части достичь стенок КИ и там диссоциировать. С помощью расчетов методом ВЗЛР/6-31G сформулирована концепция, что энергетический запрет на диссоциацию “снимает” индуцированный заряд, формирующийся в поверхности КИ при адсорбции на ней молекулярного иона $TCNQ^-$. Согласно расчету индуцированный заряд сдвигает порог реакции в сторону снятия запрета, что происходит за счет увеличения сродства к электрону фрагмента-радикала, принимающего на себя добавочный электрон и образующего фрагментный отрицательный ион. Отмечено, что и сами фрагментарные ионы, изначально образовавшиеся в газовой фазе, могут достигать поверхности КИ в силу того, что за редким исключением они характеризуются “бесконечно большим” временем жизни ($\tau_a = \infty$). Выдвинуто предположение, что адсорбция фрагментарных отрицательных ионов может вносить, таким образом, погрешность в величины относительных интенсивностей ионов спектра. Возможность этого эффекта показана на примере падения интенсивности пика ионов $(M-H)^-$ в максимуме при $\epsilon_{эл} \approx 4.6$ эВ, которое имеет место при напуске гелия. Напуск гелия в настоящей работе был использован как метод воздействия на поверхность камеры ионизации с целью выявления процессов, происходящих на ней, а также с учетом того факта, что гелий меняет свойства поверхности, что, соответственно, может приводить к измене-

ниям в указанных процессах и на этой основе – к выявлению таковых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Klots C.E., Compton R.N., Raaen V.F.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1177; <https://doi.org/10.1063/1.1681130>
2. *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. 1998. Т. 168. С. 731; <https://doi.org/10.3367/UFNr.0168.199807c.0731>
3. *Хвостенко В.И., Толстиков Г.А.* // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 251; <https://doi.org/10.1070/RC1976v045n02ABEH002615>
4. *Compton R.N., Cooper C.D.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 10. P. 4325; <https://doi.org/10.1063/1.433743>
5. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // J. Phys. Chem. 2014. V. 118. P. 6810; <https://doi.org/10.1021/jp505841c>
6. *Khvostenko O.G., Kinzyabulatov R.R., Khatymova L.Z., Tseplin E.E.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 7349; <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05623>
7. *Khvostenko O.G., Khatymova L.Z., Lukin V.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 711. P. 81; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.032>
8. *Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З., Лукин В.Г.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 667; <https://doi.org/10.31857/S0367676520050166>
9. *Хатымова Л.З., Лукин В.Г., Туймедов Г.М., Хвостенко О.Г.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 45; <https://doi.org/10.1134/S0023119319010054>
10. *Lukin V.G., Khvostenko O.G., Tuimedov G.M.* // Intern. J. Mass Spectrom. 2016. V. 399–400. P. 17; <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.02.005>
11. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 4. С. 96.
12. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 7. С. 982; <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.07.44666.1786>
13. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г.* // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 981; <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.01.038045>
14. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г.* // УФН. 2020. Т. 190. С. 525; <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038615>
15. Сорбционные процессы в вакууме. Пер. с англ. Канунникова В.Н., Яблокова Б.Н. / Под ред. Мызникова К.Н. М.: Атомиздат, 1966.
16. *Топкинс Ф.* // Новое в исследовании поверхности твердого тела. Пер. с англ. / Под ред. Гиваргизова У.И., Ждана А.Г., Сандомирского В.Б. М.: Мир, 1977. С. 252.
17. *Полякова А.А., Хмельницкий Р.А.* Введение в масс-спектрометрию органических соединений / Под ред. чл.-корр. АН СССР Петрова А.А. М.–Л.: Химия, 1966.
18. Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МИ-1201В. Сумы: Производственное объединение “Электрон”, 1981.
19. *Хатымова Л.З., Мазунов В.А., Хатымов Р.В.* // История науки и техники. 2011. № 3. С. 11.
20. *Лукин В.Г., Туймедов Г.М.* // ПТЭ. 2013. № 4. С. 77; <https://doi.org/10.1134/S0020441213050060>
21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Jr. Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* // Gaussian 09. Rev. A.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2009.
22. Chemcraft – graphical software for visualization of quantum chemistry computations; <https://www.chemcraftprog.com>
23. *Мазур Д.М., Зименс М.Е., Латкин Т.Б. и др.* // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16. № 3. С. 214; <https://doi.org/10.25703/MS.2019.16.35>
24. *Cyriac J., Pradeep T., Kang H., Souda R., Cooks R.G.* // Chem. Rev. 2012. V. 112. P. 5356; <https://doi.org/10.1021/cr200384k>
25. *Gologan B., Green J.R., Alvarez J., Laskin J., Cooks R.G.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2005. V. 7. P. 1490; <https://doi.org/10.1039/B418056A>
26. *Laskin J., Wang P., Hadjar O.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 1079; <https://doi.org/10.1039/B712710C>
27. *Johnson G.E., Hu Q., Laskin J.* // Annu. Rev. Anal. Chem. 2011. V. 4. P. 83; <https://doi.org/10.1146/annurev-anchem-061010-114028>
28. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
29. *Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы появления и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
30. *Кожушнер М.А., Посвянский В.С., Лидский Б.В., Олейник И.И.* // Хим. физика. 2018. Т. 37. № 3. С. 35; <https://doi.org/10.1134/S1990793118020082>
31. *Rodziewicz P., Meyer B.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 940; <https://doi.org/10.1039/C3CP53829J>
32. *Snegir S., Dappe Y.J., Kapitanchuk O.L., Coursaut D., Lacaze E.* // Ibid. 2020. V. 22. P. 7259; <https://doi.org/10.1039/C9CP06519A>
33. *Inami E., Shimasaki M., Yorimitsu H., Yamada T.K.* // Scientific Reports. 2018. V. 8. P. 1; <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18605-2>
34. *Гришин М.В., Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кольченко Н.Н., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 3; <https://doi.org/10.1134/S0207401X18120063>
35. *Дохликова Н.В., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 6. С. 77; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19050030>
36. *Зандберг Э.Я.* // ЖТФ. 1974. Т. 44. № 9. С. 1809.