

## Фрагментация ионов циклического дипептида 2,5-дикетопиперазина

© А.А. Басалаев,<sup>1</sup> В.В. Кузьмичев,<sup>1</sup> М.Н. Панов,<sup>1</sup> А.В. Петров,<sup>2</sup> О.В. Смирнов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт химии, СПбГУ,  
198504 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 6 декабря 2021 г.

В окончательной редакции 6 декабря 2021 г.

Принято к публикации 3 марта 2022 г.

Исследован механизм радиационных повреждений молекул 2,5-дикетопиперазина (DKP, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), находящихся в газовой фазе, при взаимодействии с ионами He<sup>2+</sup> keV энергий. Впервые измерены относительные сечения различных элементарных процессов, происходящих при однократных столкновениях DKP с ионами. Экспериментально изучены каналы процессов фрагментации однозарядных ионов. Методом DFT выполнен расчет геометрии молекул и однозарядных ионов DKP, а также энергий основных экспериментально наблюдаемых каналов фрагментации этих ионов.

**Ключевые слова:** захват электронов, дипептиды, фрагментация молекулярных ионов.

DOI: 10.21883/JTF.2022.07.52654.309-21

### Введение

Пептиды — биологические молекулы, образованные цепочками аминокислотных остатков, связанных пептидной связью, формируемой при соединении концевой аминной группы одной аминокислоты с концевой карбоксильной группой другой. Воздействие на пептиды ионизирующего излучения кроме разрывов полипептидной цепи может изменить аминокислотный состав из-за отрыва фрагментов боковых цепей аминокислотных остатков при ионизации пептида [1]. Такие структурные повреждения могут приводить к потере функциональной активности пептида.

Радиационная устойчивость пептидов может быть изучена при масс-спектрометрическом анализе фрагментации молекулярных ионов, образующихся в процессе однократных столкновений молекул в газовой фазе с ионизирующей частицей. Такой подход позволяет исключить из рассмотрения радиационно-химические процессы, происходящие при исследовании взаимодействия ионизирующего излучения с растворами или твердым телом [2].

Состоящие из двух аминокислотных остатков молекулы дипептидов являются простейшими пептидами. Циклические дипептиды, часто встречающиеся в природе, образуются благодаря образованию еще одной пептидной связи у линейного дипептида. Все они представляют собой производные 2,5-дикетопиперазина (DKP) или *cyclo*(Gly-Gly).

Исследования ионизации молекул дипептидов достаточно редки. Для некоторых из них были проведены исследования масс-спектров фрагментов, образующихся при ионизации электронным ударом [3]. В работе [4] были изучены масс-спектры, образующиеся при иони-

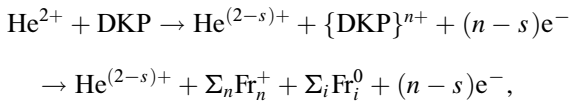
зации электронным ударом двадцати двух дипептидов, нескольких дейтерированных дипептидов и двух циклических дипептидов DKP и *cyclo*(Ala-Ala).

Методом фотоэлектронной спектроскопии были выполнены экспериментальные исследования электронной структуры дипептидов в газовой фазе, таких как Gly-Gly [5] и DKP, *cyclo*(Leu-Pro), и *cyclo*(Phe-Pro) [6], а также более сложных циклических дипептидов, содержащих шестичленное кольцо DKP [7]. В этих работах экспериментально полученные спектры валентных и остовных уровней интерпретированы с помощью *ab initio* расчетов. Исследования структурных характеристик молекул циклических дипептидов были выполнены в работах [8,9]. В работе [8] были вычислены энергетические характеристики реакции циклизации ряда линейных дипептидов и определены энергии активации реакции циклизации. Они также обнаружили, что большинство реакций циклизации являются экзотермическими реакциями. В работе [10] был выполнен расчет структурных характеристик изолированной молекулы *cyclo*(Gly-Leu).

Следует отметить, что исследование изолированных молекул пептидов затруднено из-за возможного разложения молекул при нагревании [11,12]. В работе [4] было показано, что масс-спектры, формируемые при ионизации электронным ударом, для линейных дипептидов часто являются суммарными спектрами дипептида и циклодипептида, образованного в процессе сублимации исходного дипептида.

Целью настоящей работы было исследование механизма радиационных повреждений изолированных молекул DKP путем измерения относительных сечений различных элементарных процессов, происходящих при изме-

нении зарядового состояния партнеров столкновения:



где  $\{\text{DKP}\}^{n+}$  — образующееся в процессе захвата ионом  $\text{He}^{2+}$   $s$ -электронов ( $s = 1, 2$ ) промежуточное состояние молекулярного иона,  $(n-s)$  — число возникающих в процессах захвата свободных электронов,  $\text{Fr}_n^{+}$  — ионы-фрагменты, как правило, однозарядные,  $\text{Fr}_i^0$  — нейтральные фрагменты. Зарядовые состояния взаимодействующих частиц описаны тремя числами  $\{2(2-s)n\}$ . Относительные сечения соответствующих процессов обозначаются как  $\sigma_n^{2(2-s)}$ .

Для изучения механизма фрагментации однозарядных молекулярных ионов  $\text{DKP}^{+}$  были выполнены квантово-химические расчеты. Выбор каналов фрагментации однозарядных молекулярных ионов для анализа проводился на основании экспериментальных масс-спектров ионов-фрагментов  $\text{Fr}_n^{+}$ , образующихся в процессе захвата одного электрона  $\{211\}$  ионами  $\text{He}^{2+}$ .

## 1. Методика эксперимента

Настоящая работа была выполнена с использованием экспериментальной методики, ранее примененной при исследовании взаимодействия ионов с аминокислотами и основаниями нуклеиновых кислот [13,14]. Область взаимодействия монокинетического, хорошо коллимированного пучка ионов  ${}^3\text{He}^{2+}$  с энергией  $4 \text{ keV/u}$  (скорость  $V_p = 0.41 \text{ a.u.}$ ) с эффузионной струей молекул мишени находилась в однородном электрическом поле с напряженностью  $150 \text{ V/cm}$ , которое вытягивало образовавшиеся ионы мишени в ионно-оптическую систему линейного времяпролетного масс-спектрометра. Прошедшие оптическую систему масс-спектрометра ионы дополнительно ускорялись напряжением  $14 \text{ kV}$ , что позволяло регистрировать их с высокой и практически одинаковой эффективностью, независимо от массы, в счетном режиме.

Зарядовое состояние снарядов после взаимодействия определялось электростатическим анализатором. Момент времени прихода на детектор ионов  $\text{He}^{+}$  или атомов  $\text{He}$ , образовавшихся после захвата одного или двух электронов, служил стартовым сигналом регистрирующей системы. Сигналы детектора времяпролетного масс-спектрометра регистрировались в „многостоповом“ режиме. Ионно-оптическая система масс-спектрометра обеспечивала полный сбор ионов-фрагментов с начальными энергиями до  $9 \text{ eV}$ .

Эффузионная струя молекул, для измерения фона перекрываемая механическим затвором, получалась при нагреве в печи кристаллического  $\text{DKP}$ . Капилляр, формирующий молекулярную струю, и контейнер, содержащий исследуемое вещество, были изготовлены из фторопласта, что позволило избежать влияния каталитического действия материала печи на процесс сублимации

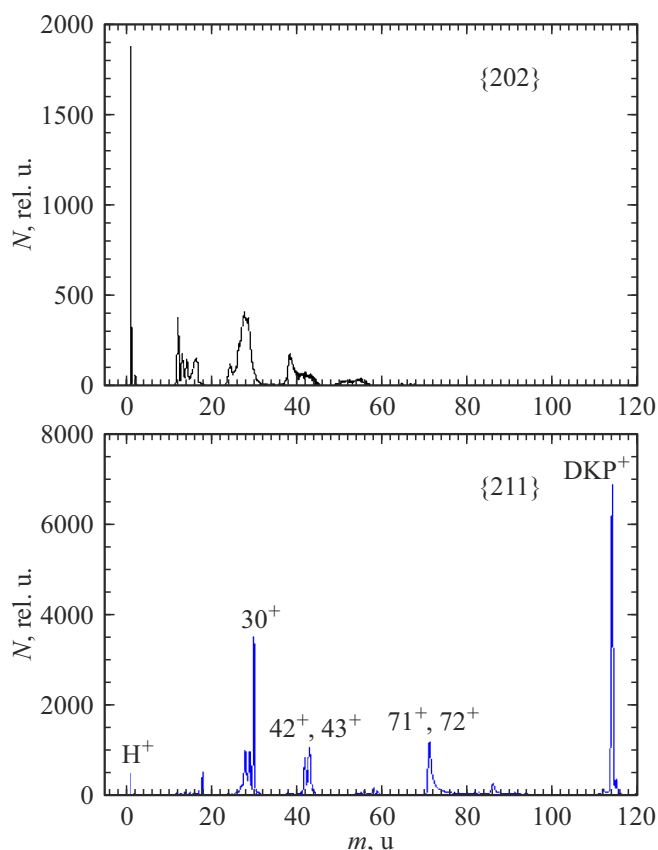
исследуемого вещества. Абсолютная температура печи измерялась с точностью  $\pm 0.12\%$ , а ее температурный дрейф во время измерения спектров не превышал  $0.4^\circ\text{C}$ . В процессе работы выбирались температуры нагрева образцов, гарантирующие режим однократных столкновений в области взаимодействия эффузионной струи со снарядами.

Определение относительных величин сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновений проводилось на основе анализа масс-спектров без фоновой составляющей. Масс-спектры, полученные после вычитания фона, нормировались на количество вещества, прошедшего через область взаимодействия и интеграл тока пучка налетающих ионов. При обработке результатов измерений формировались масс-спектры для процессов с одновременным образованием одного, двух, трех или четырех заряженных молекулярных фрагментов. Таким образом, были разделены процессы одноэлектронного захвата  $\{211\}$  (с образованием одного заряженного фрагмента), захвата электрона с ионизацией  $\{212\}$  (образовались два заряженных фрагмента) и захвата электрона с двукратной ионизацией  $\{213\}$  (с образованием трех заряженных фрагментов). Также были разделены процессы, обусловленные захватом двух электронов. Двухэлектронный захват  $\{202\}$  (образовались два заряженных фрагмента), захват двух электронов с ионизацией  $\{203\}$  (образовалось три заряженных фрагмента) и захват двух электронов с двукратной ионизацией  $\{204\}$  (образовалось четыре заряженных фрагмента). Типичные масс-спектры молекулярных фрагментов, образующихся при взаимодействии ионов  ${}^3\text{He}^{2+}$  с изолированными молекулами  $\text{DKP}$ , в процессах одноэлектронного  $\{211\}$  и двухэлектронного  $\{202\}$  захвата, полученные после описанной процедуры обработки, приведены на рис. 1. В масс-спектрах ионов, образующихся в процессе  $\{211\}$  при взаимодействии иона  $\text{He}^{2+}$  с молекулярной струей, формируемой при нагревании  $\text{DKP}$ , основной по интенсивности пик имеет массу  $m = 114 \text{ u}$ . Анализ полученных масс-спектров позволяет сделать вывод, что состав молекулярной струи не меняется в диапазоне температур  $T = 170\text{--}276^\circ\text{C}$ .

## 2. Квантово-химические расчеты

Для расчета оптимизированной геометрии молекул и однозарядных ионов, а также их полной энергии использовался метод DFT с использованием модуля Dmol<sup>3</sup> из программного пакета Materials Studio. В расчетах был выбран функционал B3LYP и полноэлектронный атомный базис DNP (версия 3.5) с неограниченной спиновой поляризацией [15,16]. Выбранная процедура обеспечивала сходимость по энергии менее  $10^{-5}$  Hartree и геометрическую —  $5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$ .

На первом этапе была выполнена оптимизация геометрии молекул и ионов методом молекулярной механики, с использованием силового поля COMPASS II,



**Рис. 1.** Масс-спектры фрагментов, образовавшихся в процессах одноэлектронного {211} и двухэлектронного {202} захвата, при столкновении ионов  $\text{He}^{2+}$  с молекулами ДКР. Температура печи  $238^\circ\text{C}$ .

что позволило минимизировать межатомные взаимодействия. На втором этапе был выполнен DFT-расчет электронной структуры с полной оптимизацией геометрии. Рассчитанные полные энергии молекул и ионов использовались для дальнейшего анализа. Данные о полных энергиях позволяют рассчитать энергии реакций для каналов фрагментации образующихся ионов:

$$\Delta E_{re} = \Sigma E_{product} - \Sigma E_{reactant},$$

$\Delta E_{re}$  — энергия реакции,  $\Sigma E_{product}$  — сумма полных энергий продуктов реакции,  $\Sigma E_{reactant}$  — сумма полных энергий реагирующих частиц,  $\Delta E_{re} < 0$  — экзотермическая реакция,  $\Delta E_{re} > 0$  — эндотермическая реакция.

### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Относительные сечения процессов $\{2(2-s)n\}$

Относительные величины сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновений приведены в табл. 1. Как видно из приведенных данных, при

**Таблица 1.** Относительные сечения элементарных процессов  $\{2(2-s)n\}$ . Относительное количество протонов, образующихся в процессе  $\{2(2-s)n\}$ , от общего числа зарегистрированных протонов

| Процесс           | $\sigma$ , rel.u. | $N_{s,n}(\text{H}^+)/\Sigma_{s,n}N_{s,n}(\text{H}^+)$ , % |
|-------------------|-------------------|---|
| $\Sigma_n\{21n\}$ | $50.0 \pm 4.5$    | $10.7 \pm 0.7$  |
| {211}             | $45.3 \pm 4.5$    | $5.6 \pm 0.6$   |
| {212}             | $4.3 \pm 0.5$     | $2.8 \pm 0.3$   |
| {213}             | $0.4 \pm 0.1$     | $2.4 \pm 0.3$   |
| $\Sigma_n\{20n\}$ | $50.0 \pm 4.4$    | $89.3 \pm 5.7$  |
| {202}             | $41.9 \pm 4.3$    | $38.3 \pm 4$  |
| {203}             | $7.5 \pm 0.7$     | $41.4 \pm 4$  |
| {204}             | $0.6 \pm 0.2$     | $9.7 \pm 1$   |

взаимодействию иона  $\text{He}^{2+}$  с молекулами ДКР основной по величине сечения процесс одноэлектронного захвата {211}, эффективно осуществляющийся при больших параметрах удара  $\sim 3-10$  au [17]. Однако сумма сечений многоэлектронных процессов превышает сечение процесса {211}.

Следует отметить, что образование свободных протонов в результате взаимодействия молекул ДКР с ионами обусловлено в основном многоэлектронными процессами, т.е. происходит при фрагментации образующихся молекулярных ионов  $\{\text{DKP}\}^{n+}$   $n \geq 2$  (табл. 1). Как правило, многоэлектронные процессы эффективно осуществляются при меньших параметрах удара, чем процесс одноэлектронного захвата [18]. Этот факт должен учитываться при рассмотрении взаимодействия ионов keV энергий с конденсированными средами, в которых столкновения с большими параметрами удара не осуществляются.

#### 3.2. Относительные сечения фрагментации однозарядных ионов $\text{DKP}^+$

В табл. 2 приведены основные ионы-фрагменты, образующиеся в процессе одноэлектронного захвата при взаимодействии ионов  $\text{He}^{2+}$  с молекулами ДКР. Приведенные в таблице фрагменты составляют 93% наблюдаемого спектра. Однозарядные молекулярные ионы  $\text{DKP}^+$  образовавшиеся в процессе {211}, с высокой вероятностью фрагментируют, причем масс-спектр ионов-фрагментов, образующихся в процессе одноэлектронного захвата, имеет много общего с масс-спектром фрагментов, образующихся при электронном ударе [4]. Некоторое отличие в интенсивности образующихся в этих процессах ионов-фрагментов объясняется тем, что возбуждение молекулярного иона  $\text{DKP}^+$  зависит от структуры термов образующейся при столкновении с

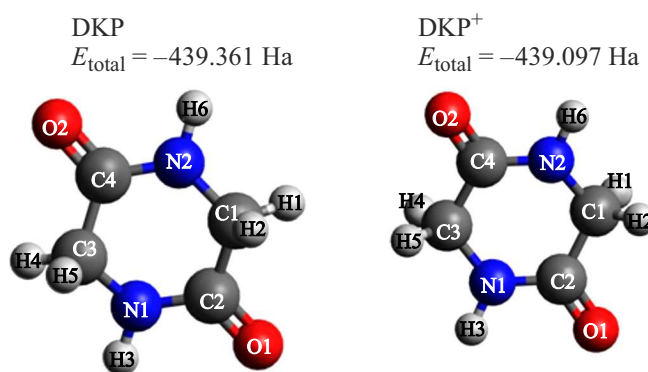
ионом квазимолекулярной системы  $\{\text{HeDKP}\}^{2+}$  (например, [14]).

Идентификация ионов-фрагментов была основана на предположении, что образование соединений массы  $m$ , требует минимального количества разрываемых связей и минимальной перегруппировки атомов между образующимся ионом и нейтральными фрагментами. Следует иметь в виду, что в процессе фрагментации вероятны процессы миграции атомов водорода. В частности, на это указывает образование иона  $\text{H}^{2+}$  при фрагментации однозарядных ионов  $\text{DKP}^+$  (табл. 2). Анализ возможных каналов процесса фрагментации проводился на основании структурных схем молекулы и молекулярного иона,

**Таблица 2.** Относительная интенсивность ионов-фрагментов, образующихся в процессе одноэлектронного захвата  $\{211\}$  при столкновении ионов  $\text{He}^{2+}$  с молекулами  $\text{DKP}$  и при ионизации молекул  $\text{DKP}$  электронами [3]

| $m$ , u | Ион-фрагмент   | $\sigma$ , rel.u. | $\sigma$ , rel.u. [3] |
|---------|--|-------------------|-----------------------|
| 1       | $\text{H}^+$   | 16.1              |                       |
| 2       | $\text{H}_2^+$   | 0.4               |                       |
| 27      | $\text{HCN}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_3^+$  | 13.2              | 6.6                   |
| 28      | $\text{HCNH}^+$ , $\text{CO}^+$  | 49.2              | 55.1                  |
| 29      | $\text{NH}_2\text{CH}^+$   | 43.0              | 32.7                  |
| 30      | $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$ , $\text{CH}_2\text{O}^+$                             | 100.0             | 100.0                 |
| 42      | $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$   | 28.6              | 31.6                  |
| 43      | $\text{CHNO}^+$  | 42.9              | 27.7                  |
| 44      | $\text{CH}_2\text{NO}^+$   | 7.4               | 3.0                   |
| 56      | $\text{C}_2\text{H}_2\text{NO}^+$  | 3.7               | 5.7                   |
| 57      | $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}^+$  | 2.0               |                       |
| 58      | $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}^+$  | 4.4               | 4.5                   |
| 59      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}^+$  | 3.4               |                       |
| 71      | $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}^+$ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{O}^+$   | 37.9              | 42.0                  |
| 72      | $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}^+$                                       | 20.0              |                       |
| 73      | $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}_2\text{O}^+$                                       | 8.8               |                       |
| 82      | $\text{C}_3\text{NO}_2^+$ , $\text{C}_4\text{H}_4\text{NO}^+$                    | 2.1               |                       |
| 83      | $\text{C}_3\text{HNO}_2^+$ , $\text{C}_4\text{H}_5\text{NO}^+$                   | 1.9               |                       |
| 86      | $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}^+$ , $\text{C}_3\text{H}_4\text{NO}_2^+$ | 8.1               | 6.6                   |
| 87      | $\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}_2^+$  | 4.0               |                       |
| 112     | $(\text{M}-\text{H}_2)^+$  | 3.8               |                       |
| 113     | $(\text{M}-\text{H})^+$  | 3.8               |                       |
| 114     | $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$                                     | 132.9             | 100.9                 |
| 115     | $^{13}\text{CC}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2^+$                               | 8.1               | 5.7                   |

Примечание. Данные нормированы на интенсивность пика с массой 30 u.



**Рис. 2.** Структурная формула молекулы ( $M$ ) и иона ( $I$ )  $\text{DKP}$  с оптимизированной геометрией.

**Таблица 3.** Длины связи в молекуле ( $M$ ) и ионе ( $I$ )  $\text{DKP}$  с оптимизированной геометрией

| Связь | $R$ , Å ( $M$ ) | $R$ , Å ( $I$ ) | $\Delta R$ , Å ( $I-M$ ) |
|-------|-----------------|-----------------|--------------------------|
| C2–C1 | 1.51138         | 1.51244         | 0.00106                  |
| O1–C2 | 1.23652         | 1.22968         | –0.00684                 |
| N1–C2 | 1.36534         | 1.35509         | –0.01025                 |
| N1–C3 | 1.45209         | 1.44605         | –0.00604                 |
| C4–C3 | 1.51217         | 1.5127          | 0.00053                  |
| N2–C4 | 1.36547         | 1.35558         | –0.00989                 |
| N2–C1 | 1.45125         | 1.44604         | –0.00521                 |
| O2–C4 | 1.23666         | 1.22962         | –0.00704                 |
| C1–H1 | 1.09292         | 1.10038         | 0.00746                  |
| C1–H2 | 1.10442         | 1.09371         | –0.01071                 |
| C3–H4 | 1.09289         | 1.10031         | 0.00742                  |
| C3–H5 | 1.10411         | 1.09368         | –0.01043                 |
| N1–H3 | 1.01588         | 1.01864         | 0.00276                  |
| N2–H6 | 1.01582         | 1.01863         | 0.00281                  |

представленных на рис. 2, и параметров длин связей, рассчитанных для конформаций с оптимизированной геометрией. Как видно из табл. 3, ионизация молекулы в рассмотренном случае не приводит к заметным увеличениям длин связей, которые, как показывают наши расчеты, характерны для линейных дипептидов для связей, разрыв которых происходит с наибольшей вероятностью [19].

Нативный молекулярный ион  $\text{DKP}^+$  с массой  $m = 114$  u является основным по величине в масс-спектре. Пик с массой  $m = 115$  u обусловлен изотопной составляющей и имеет интенсивность 8.1 rel.u., что хорошо согласуется с расчетными данными 7.5 rel.u. (5.7 rel.u. при относительной интенсивности  $\text{DKP}^+$  100 rel.u.) [20].

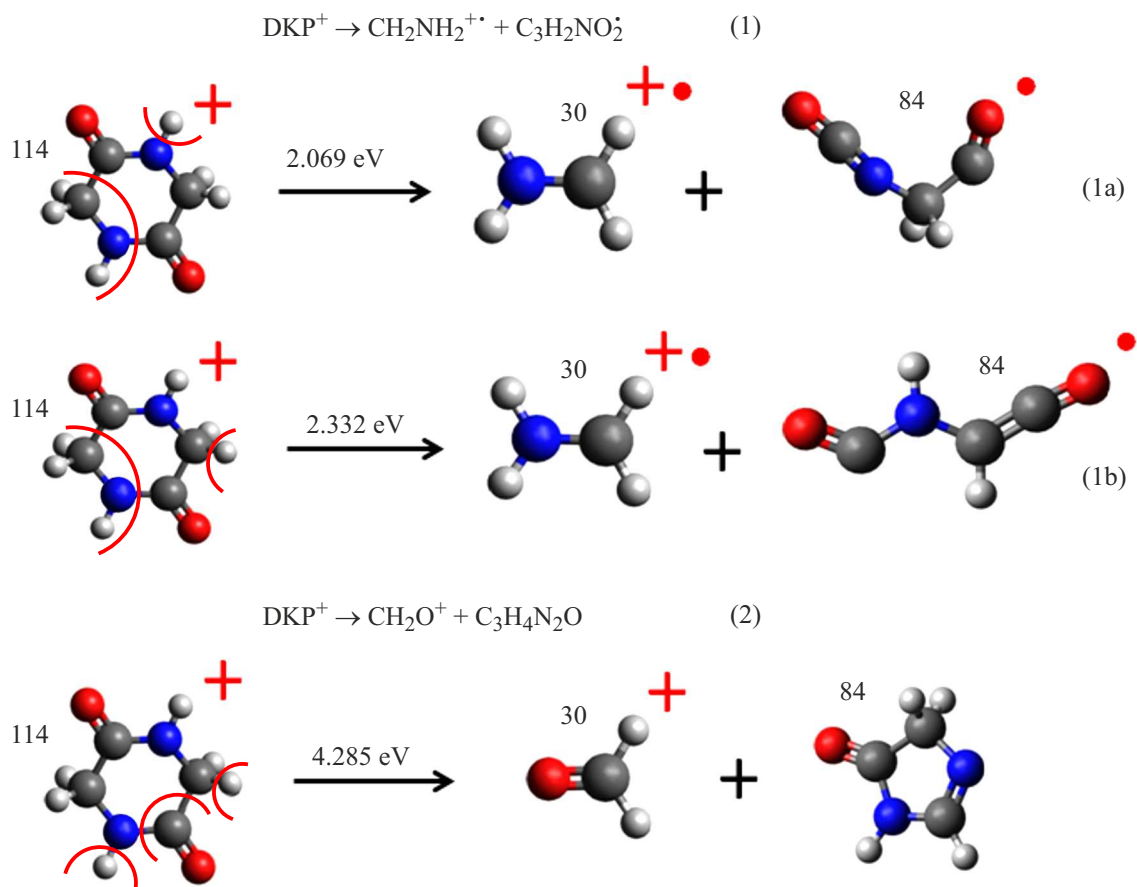


Рис. 3. Реакции фрагментации, ведущие к образованию фрагмента с  $m = 30$  у.

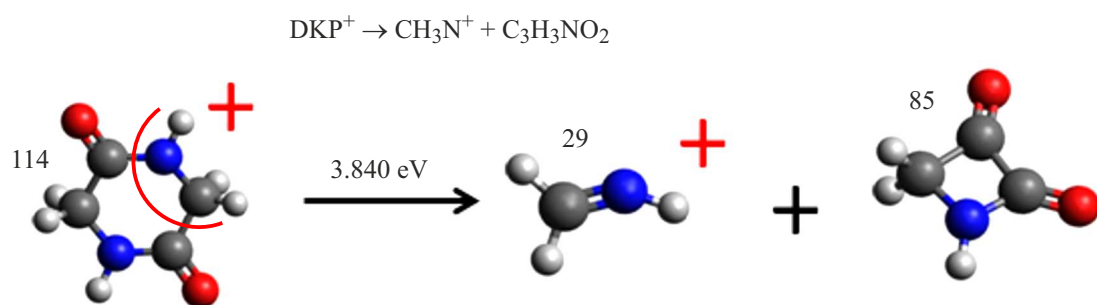


Рис. 4. Реакция фрагментации, ведущая к образованию фрагмента с  $m = 29$  у.

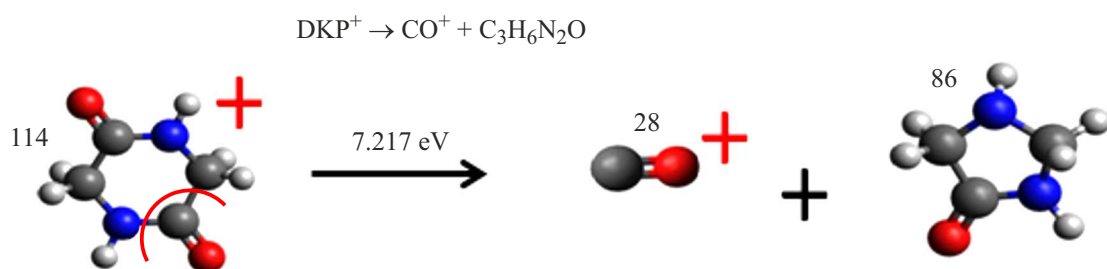


Рис. 5. Реакция фрагментации, ведущая к образованию фрагмента с  $m = 28$  у.

Из процессов фрагментации основным по величине сечения является процесс, ведущий к образованию фрагмента с массой  $m = 30$  у, который может быть идентифицирован как  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$  или  $\text{CH}_2\text{O}^+$ . Фрагмент  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$  образуется при разрыве связей C2–N1 (C4–N2) и C3–C4 (C2–C1) и миграции атома водорода от нейтрального фрагмента к образующемуся иону (рис. 3). При расчете энергии реакции были рассмотрены альтернативные процессы, а именно отрыв атома Н6 (Н3) (реакция 1а) и атома водорода, связанного с атомом углерода C1 (C3) (реакция 1б). При рассмотрении обеих реакции радикал с массой 84 рассматривался в оптимизированной геометрии, представленной на рисунке. Как видно из приведенных данных, реакция 1а энергетически более выгодна. Расчеты, выполненные для ряда других изомеров радикала с  $m = 84$  у, дают несколько большие величины энергий реакции. Фрагмент  $\text{CH}_2\text{O}^+$  образуется при разрыве связей C4–N2 (C2–N1) и C4–C3 (C1–C2) и миграции двух атомов водорода от нейтрального фрагмента к образующемуся иону (рис. 3, реакция 2). Энергетически процесс образования иона  $\text{CH}_2\text{O}^+$  менее выгоден, чем иона  $\text{NH}_2\text{CH}_2^+$ .

Процесс образования иона фрагмента  $\text{NHCH}_2^+$  ( $m = 29$  у, рис. 4) обусловлен только разрывом двух связей C2–N1 (C4–N2) и C3–C4 (C2–C1), однако, как показывает расчет, он энергетически менее выгоден, чем процессы с миграцией атомов водорода. Только разрывом связей обусловлен и один из возможных каналов процесса фрагментации, ведущих к образованию иона  $\text{CO}^+$  с массой  $m = 28$  у (рис. 5). Как видно из приведенных данных этот процесс имеет максимальную энергию реакции из всех рассмотренных процессов.

## Заключение

В работе был проведен анализ состава молекулярного пучка, формируемого при сублимации кристаллического ДКР. Было показано, что молекулярная струя состоит из молекул ДКР и не меняет состав в диапазоне температур  $T = 170\text{--}276^\circ\text{C}$ . Измерения относительных сечений процессов изменения зарядового состояния партнеров столкновения показали, что циклической молекулы ДКР сечение процесса двухэлектронного захвата практически равно сечению одноэлектронного захвата, а образование свободных протонов происходит в многоэлектронных процессах с образованием промежуточных молекулярных ионов  $\text{DKP}^{n+}$   $n \geq 2$ . Исследование фрагментации молекулярных ионов  $\text{DKP}^+$ , образующихся в процессе одноэлектронного захвата показали их высокую устойчивость к фрагментации. Квантово-химические расчеты геометрии ДКР показали, что процесс ионизации не приводит к существенному изменению длин связей. Расчеты энергии реакций показали, что наиболее энергетически выгодными являются реакции, сопровождающиеся миграцией атома водорода.

## Благодарности

Расчеты проведены с использованием вычислительных ресурсов РЦ Вычислительный центр СПбГУ (<http://cc.spbu.ru>).

## Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания — тема № 0040-2019-0023.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Ю.Б. Кудряшов. *Радиационная биофизика (ионизирующие излучения)* (Физматлит, М., 2004)
- [2] M.S. de Vries, P. Hobza. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**, 585 (2007). DOI: 10.1146/annurev.physchem.57.032905.104722
- [3] NIST Mass Spectrometry Data Center, W. E. Wallace, director, „Mass Spectra“ in NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899. <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- [4] H.J. Svek, G.A. Junk. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2278 (1964).
- [5] V. Feyer, O. Plekan, R. Richter, M. Coreno, K.C. Prince, V. Carravetta. *J. Phys. Chem. A*, **113**, 10726 (2009). DOI: 10.1021/jp906843j
- [6] A.P. Wickrama Arachchilage, F. Wang, V. Feyer, O. Plekan, K.C. Prince. *J. Chem. Phys.*, **133**, 174319 (2010). DOI: 10.1063/1.3499740
- [7] A.P. Wickrama Arachchilage, F. Wang, V. Feyer, O. Plekan, K.C. Prince. *J. Chem. Phys.*, **136**, 124301 (2012). DOI: 10.1063/1.3693763
- [8] Y. Zhu, M. Tang, X. Shi, Y. Zhao. *Int. J. Quant. Chem.*, **107**, 745 (2007). <https://doi.org/10.1002/qua.20985>
- [9] A.P. Mendham, T.J. Dines, M.J. Snowden, B.Z. Chowdhry, R. Withnall. *J. Raman Spectrosc.*, **40**, 1478 (2009). DOI: 10.1002/jrs.2293
- [10] S. Celik, A.E. Ozel, S. Akyuz. *Vibr. Spectr.*, **83**, 57 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.vibspec.2016.01.007>
- [11] C.G. de Kruijff, J. Voogd, J.C.A. Offringa. *J. Chem. Therm.*, **11**, 651 (1979).
- [12] D. Gross, G. Grodsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1678 (1955).
- [13] О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.М. Бойцов, С.Ю. Вязьмин, А.Л. Орбели, М.В. Дубина. *ЖТФ*, **84**(11), 121 (2014). [O.V. Smirnov, A.A. Basalaev, V.M. Boitsov, S.Yu. Vyaz'min, A.L. Orbeli, M.V. Dubina. *Tech. Phys.*, **59**, 1698 (2014). DOI: 10.1134/S1063784214110231]
- [14] V.V. Afrosimov, A.A. Basalaev, O.S. Vasyutinskii, M.N. Panov, O.V. Smirnov. *Eur. Phys. J. D.*, **69**, 3 (2015). DOI: 10.1140/epjd/e2014-50435-5
- [15] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990). <https://doi.org/10.1063/1.458452>
- [16] B. Delley. *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.1316015>
- [17] R.K. Janev, L.P. Presnyakov. *Phys. Rep. (Rev. Sec. Phys. Lett.)*, **70**, 1 (1981).

- [18] В.В. Афросимов, А.А. Басалаев, К.В. Кашников, М.Н. Панов. ФТТ, **44** (3), 486 (2002).
- [19] А.А. Басалаев, А.Г. Бузыкин, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов, А.В. Петров, О.В. Смирнов. Письма в ЖТФ, **47** (12), 23 (2021). DOI: 10.21883/PJTF.2021.12.51062.18746
- [20] Mass Spectrum Interpreter Version 2 Электронный ресурс. Режим доступа: <https://chemdata.nist.gov/mass-spc/interpreter/>