

02

Ионизация молекулы глицерина электронным ударом

© А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш, Е.Э. Контрош

Институт электронной физики НАН Украины,
88017 Ужгород, Украина
e-mail: gzavil@gmail.com

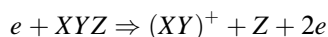
(Поступило в Редакцию 19 сентября 2014 г.)

Описаны методика и результаты исследования выхода положительных ионов, образованных в результате прямой и диссоциативной ионизаций электронным ударом молекулы глицерина. Эксперимент выполнялся на двух независимых установках: с монополюсным масс-спектрометром методом пересекающихся электронного и молекулярного пучков и с гипоциклоидальным электронным спектрометром с газонаполненной ячейкой. В диапазоне массовых чисел 10–95 а.м.у. исследованы масс-спектры молекулы глицерина при разных температурах. Получены и проанализированы энергетические зависимости эффективных сечений образования ионов молекулы глицерина моноэнергетичным электронным пучком, из которых определены энергии появления ионов-фрагментов. Исследована динамика образования ионов-фрагментов молекулы глицерина в интервале температур 300–340 К.

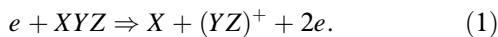
Введение

Теоретическому и экспериментальному исследованию сложных органических соединений посвящено значительное число работ [1–6], однако основное внимание в них уделено определению потенциалов ионизации (IE) материнской молекулы [3–4] и потенциалов появления (AE) ионов-фрагментов, возникающих в результате диссоциативной ионизации [5–8]. Кроме того, в работах [3,8] проанализированы начальные участки кривых ионизации некоторых молекул с целью определения по ним потенциалов появления ионов-фрагментов. Что касается исследования и анализа порогового поведения ионов-фрагментов, возникающих в результате диссоциативной ионизации, то таких данных для молекул спиртов значительно меньше [9].

Ионизация молекул электронным ударом играет важную роль в процессах, происходящих в низкотемпературной плазме, особенно в неравновесной газоразрядной плазме. Как правило, при столкновении электрона с молекулой возникает нестабильный молекулярный ион, который затем распадается на более простой ион, чем исходная молекула, и нейтральный остаток. Диссоциативная ионизация многоатомных молекул может протекать по разным каналам, а продуктами диссоциативной ионизации многоатомных молекул могут быть различные атомарные и молекулярные ионы, входящие в состав исходной молекулы (XYZ):



или



Наиболее информативным методом изучения процессов ионизации и диссоциативной ионизации является масс-спектрометрический, который позволяет в одинаковых экспериментальных условиях получить полный

масс-спектр исследуемой молекулы, оценить относительный вклад каждого диссоциированного фрагмента и измерить сечения прямой и диссоциативной ионизации.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального исследования полной и диссоциативной ионизации молекулы глицерина ($C_3H_8O_3$) электронным ударом в припороговой области энергий. Глицерин является простейшим представителем трехатомных спиртов (вставка на рис. 1), а благодаря наличию в молекуле трех гидроксильных групп (ОН) фрагментация молекулы дает три ряда производных, причем моно- и дипроизводные могут существовать в виде двух структурных изомеров, а производные типа $CH_2XCHONCH_2OH$ или $CH_2XCHXCH_2OH$ — в виде оптических изомеров.

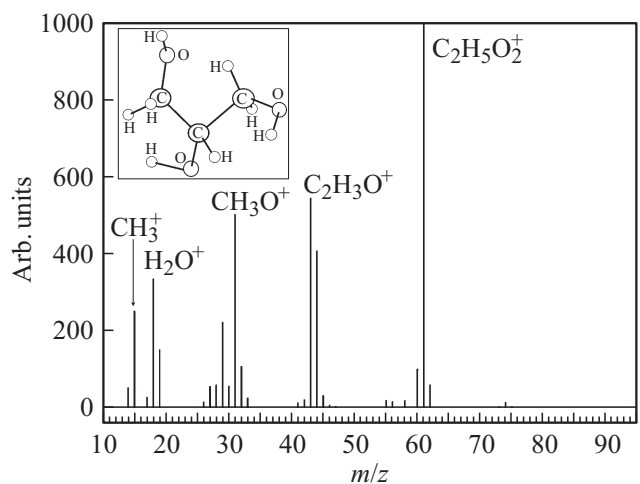


Рис. 1. Масс-спектр молекулы глицерина при $U_e = 70$ eV, $T = 300$ К. Вставка: структурная формула молекулы глицерина.

Эксперимент

Эксперимент проводился параллельно на двух независимых установках: с монопольным масс-спектрометром (ММС) методом пересекающихся электронного и молекулярного пучков [10] и с гипоциклоидальным электронным спектрометром (ГЭС) с газонаполненной ячейкой [11].

Установка с монопольным масс-спектрометром. Установка, где в качестве аналитического прибора использовался монопольный масс-спектрометр MX 7304A с разрешением по массе не хуже $\Delta M = 1$ Da, подробно описана в работах [8–10]. Пучок исследуемых молекул глицерина формировался с помощью многоканального источника эффузийного типа (концентрация молекул в пучке порядка $10^{10}–10^{11}$ см⁻³) и направлялся в источник ионов с электронной ионизацией, который работал в режиме стабилизации электронного тока и позволял получать пучки электронов фиксированной энергии 5–90 eV при токах 0.05–0.5 mA и разбросе по энергиям $\Delta E_{1/2} = 250$ meV, где ΔE — полная ширина на половине высоты максимума распределения электронов по энергиям. Извлеченные из источника ионы фокусируются в пучок, поступают в область анализатора (фильтр масс), разделяются по массам и детектируются системой регистрации, включающей КЭУ или цилиндр Фарадея. Для предотвращения конденсации исследуемого вещества прогревались до температуры ~ 423 K вакуумная камера и электроды масс-спектрометра. Калибровка шкалы масс проводилась по изотопам атомов Ag и Xe, а шкалы энергий — по начальному участку сечения ионизации атома Kr и молекулы N₂. Эксперимент проводился в два этапа: на первом этапе исследовались масс-спектры молекулы глицерина при разных температурах, а на втором — измерялись энергетические зависимости относительных сечений, в том числе диссоциативной, ионизации в диапазоне энергий ионизирующих электронов 5–30 eV.

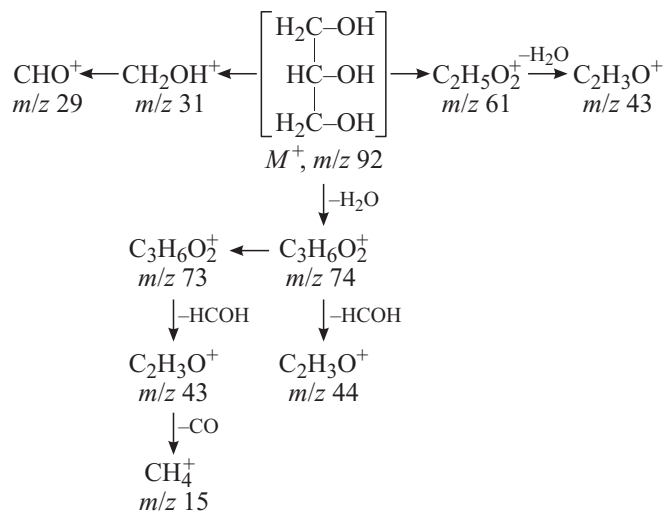
Установка с гипоциклоидальным электронным спектрометром. С целью более детального исследования процесса образования положительных ионов молекулы глицерина были поставлены эксперименты с использованием гипоциклоидального электронного спектрометра с паронаполненной ячейкой, который позволяет проводить измерения с высокомоно-энергетичным пучком электронов [11]. В эксперименте с ГЭС молекулы исследуемого вещества поступали в газонаполненную ячейку (камеру столкновений) из отдельного резервуара, температура которого была на 20–30 K ниже температуры камеры столкновений, через которую проходил моноэнергетичный пучок электронов. Ток электронов в пучке составлял 15–40 nA при измерении положительных ионов, а моноэнергетичность электронного пучка составляла $\Delta E_{1/2} = 0.11$ eV, которая определялась дифференцированием начального участка вольт-амперной характеристики (ВАХ) электронного пучка на коллектор. Энергия электронов задавалась разностью потенциалов между катодом и камерой столкновений,

а нуль шкалы энергий определялся по сдвигу ВАХ электронного пучка на коллектор. На детектор ионов подавался вытягивающий потенциал -6 V, что обеспечивало полный сбор ионов, образованных в камере столкновений. Шаг сканирования по энергии электронов выбирался равным 30 meV, а вакуум в рабочей камере был не хуже $2.5 \cdot 10^{-4}$ Pa. ГЭС помещался в однородное магнитное поле, создаваемое парой колец Гельмгольца диаметром 230 mm, что предотвращало попадание электронов на коллектор ионов, кроме того, он был окружен экранирующей сеткой. Регистрация сигналов (ток электронов на приемник и ионов на коллектор), а также управление процессом измерений осуществлялись в автоматическом режиме с помощью программы, разработанной нами для персонального компьютера, что позволило отслеживать процесс измерения энергетических зависимостей сечения ионизации в режиме реального времени.

С целью исключения влияния фоновой составляющей резервуар с исследуемым веществом медленно в течение нескольких часов прогревался, и постоянно измерялся ионный ток в области энергий выше порога ионизации молекулы воды (12.62 eV). Как оказалось, фоновая составляющая вначале прогрева увеличивалась, потом при рабочей температуре уменьшалась, стабилизировалась и оставалась в дальнейшем постоянной.

Результаты и их обсуждение

Как известно, особенностью масс-спектров алифатических спиртов, к которым относится глицерин, является низкая интенсивность пика молекулярного иона или его полное отсутствие [12,13]. Ниже приведена составленная нами схема фрагментации молекулы глицерина, которая иллюстрирует наиболее вероятные каналы образования ионов-фрагментов при электронном ударе, когда энергия налетающих электронов значительно превышает потенциал ионизации молекулы.



Как видим, наиболее общим направлением фрагментации при электронном ударе является простой разрыв связей углеводородного скелета с образованием ионов оксониевого типа: $[\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 61$), $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 43$), $[\text{H}_2\text{CCH}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 44$) и $[\text{H}_2\text{C}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 31$), а также дегидратация молекулярного и фрагментных ионов. Образование оксониевых ионов при фрагментации алифатических спиртов может быть следствием локализации заряда на атоме кислорода и протекания β -распада (по отношению к гетероатому) молекулярного иона. Потеря молекулы воды при фрагментации приводит к образованию иона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$ ($m/z = 74$), который в свою очередь может диссоциировать на фрагмент с $m/z = 44$, а с потерей протона возникает $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 73$), и соответственные фрагменты с $m/z = 43$ и 15 (см. схему).

Масс-спектр. В масс-спектре молекулы глицерина, экспериментально полученном нами при энергии ионизирующих электронов 70 eV (рис. 1), как и следовало ожидать, молекулярный ион $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3^+$ ($m/z = 92$) полностью отсутствует. Высокая удельная глубина фрагментации исходной молекулы подтверждается формированием фрагментов с малыми массами, а низкая селективность спектра указывает на отсутствие преобладающих направлений распада молекулярного иона. Как следует из рис. 1 наиболее интенсивные пики соответствуют оксониевым ионам $m/z = 61, 43, 44, 31$, а также в соответствии с предложенной выше схемой продуктам вторичной фрагментации осколочных ионов — CO^+ ($m/z = 28$) и CH_3^+ ($m/z = 15$). Высокая гигроскопичность глицерина и наличие трех групп гидроксила OH в молекуле приводят к формированию значительных количеств ионов молекулярной воды и гидроксония ($m/z = 18$ и 19).

Максимальная интенсивность в масс-спектре соответствует иону $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 61$), который является комплиментарным иону CH_3O^+ ($m/z = 31$). Эта пара ионов-фрагментов образуется при простом разрыве связи C–C молекулы глицерина, а заряд преимущественно локализован на фрагменте с большей молекулярной массой. Малая вероятность процессов фрагментации, в которых промежуточный однозарядный молекулярный ион распадается на легкий заряженный и тяжелый незаряженный фрагменты, согласно [14], объясняется тем, что эти процессы имеют более высокую пороговую энергию, чем процессы с образованием тяжелого заряженного и легкого нейтрального фрагментов.

Энергетические зависимости образования ионов-фрагментов. Настроив масс-спектрометр на прохождение ионов определенной массы, измерялись энергетические зависимости сечений образования ионов молекулы глицерина в диапазоне энергий налетающих электронов 5–40 eV, при этом особое внимание уделялось пороговым участкам ионизации. Имеются два основных метода определения пороговой энергии: методом фотоионизации (PI) и ионизации электронным ударом (EI), последний способ является более универсальным

и может применяться для широкого класса атомов и молекул. В основе метода EI лежит определение на энергетической зависимости сечения ионизации той энергии, начиная с которой сечение становится отличным от нуля. Заметим, что на точность определения значения этой энергии влияют три основных фактора: скорость роста сечения от энергии бомбардирующих электронов у порога, моноэнергетичность (DE) электронного пучка, точность калибровки шкалы энергий электронов. Следовательно, для точного определения порога ионизации к измеренной энергетической зависимости сечения прямой и диссоциативной ионизаций необходимо применить определенную процедуру, минимизирующую влияние этих факторов. К наиболее известным методикам относится процедура двукратного дифференцирования начальных участков функций ионизации по методу Lossing с цифровой фильтрацией и подгонкой кривой по формуле Lorentzian [15] и методика подгонки по методу наименьших квадратов с использованием алгоритма Levenberg–Marquardt [3,16]. По этой методике для всех ионов-фрагментов молекулы глицерина в таблице приведены энергии появления (E_{AE}). Заметим, что в базе данных NIST [17] данные для E_{AE} отсутствуют.

На рис. 2 показаны энергетические зависимости образования ионов-фрагментов молекулы глицерина, полученные на установке с монополярным масс-спектрометром. Общей тенденцией представленных кривых является резкий рост сечения от порога процесса до 35 eV, исключение — энергетическая зависимость относительного сечения образования иона-фрагмента OH^+ ($m/z = 17$). Этот ион может образовываться как в процессе диссоциации молекул воды (см. схему), так и в результате отрыва гидроксила от остова молекулы (вставка на рис. 1). Вероятно поэтому измеренная кривая имеет ступенчатый характер, а энергия появления этого фрагмента ($E_{\text{AE}} = 18.12$ eV) примерно равна порогу появления иона OH^+ при диссоциативной ионизации молекулы воды [18]. Далее резкое увеличение выхода данного иона в интервале энергий 25–31 eV соответствует поэтапному отщеплению этого иона от продуктов первичной диссоциативной ионизации молекулы глицерина. Следует отметить, что на всех измеренных энергетических зависимостях образования ионов-фрагментов молекулы глицерина наблюдаются особенности, которые, по видимому, связаны с процессом фрагментации молекулы глицерина и соответственно переходам ионов в различные возбужденные состояния. Обратим внимание на энергетические зависимости ионов фрагментов $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ с $m/z = 74, 61$ и 43 соответственно, поскольку они представляют собой около 85% от общего количества осколочных ионов в этом диапазоне энергий (рис. 1). Общий ход этих зависимостей подобен, однако на энергетической зависимости иона-фрагмента $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$ наблюдается небольшой максимум в области энергий 18 eV, который, возможно, обязан отрыву гидроксила OH, являющийся важной функциональной группой спиртов. Следует отметить, что на энергетических зависи-

Энергии появления (E_{AE}) ионов-фрагментов и потенциала ионизации молекулы глицерина (выделено жирным), полученные методами электронного и фотонного ударов

Ион	Масса иона, m/z	Энергии появления (E_{AE}), eV			
		электронным ударом		Фотонным ударом [19]	
		монополярный масс-спектрометр	гипоциклоидальный электронный спектрометр		
CH_3^+	15	12.97 ± 0.25	12.86 ± 0.08		
OH^+	17	18.12 ± 0.25	18.08 ± 0.08		
H_2O^+	18	12.60 ± 0.25			
H_3O^+	19	12.22 ± 0.25			
CHO^+	29	12.67 ± 0.25			
CH_3O^+	31	12.17 ± 0.25	12.20 ± 0.08		
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$	43	11.16 ± 0.25	11.06 ± 0.08		
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}^+$	44	10.78 ± 0.25			
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$	61	10.17 ± 0.25			10.2
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2^+$	62	10.42 ± 0.25			9.9
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2^+$	74	10.33 ± 0.25		9.9	
$\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_3^+$	92	10.07 ± 0.25	10.1 ± 0.08	9.4	

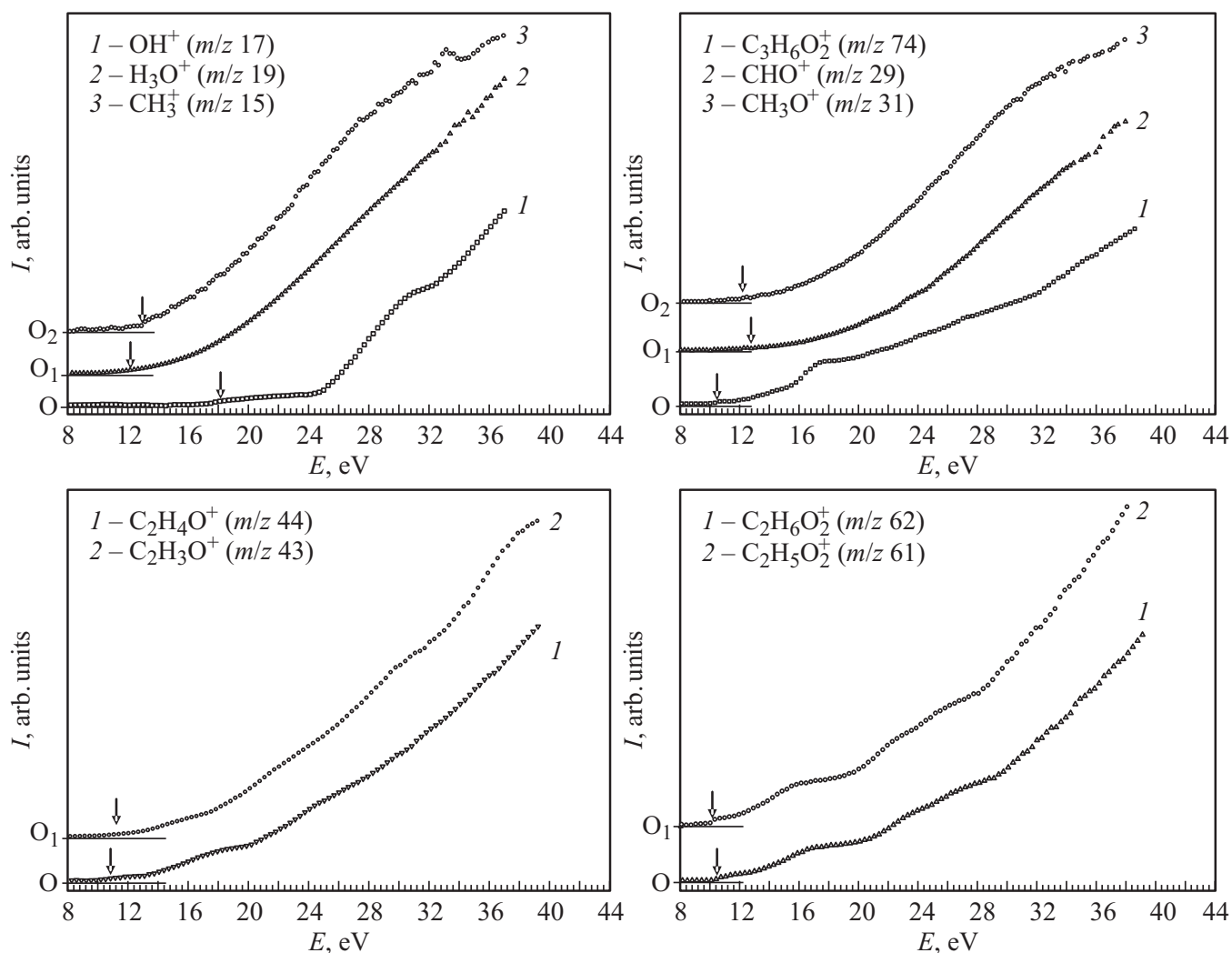


Рис. 2. Энергетические зависимости относительных сечений образования ионов-фрагментов молекулы глицерина, стрелками показаны энергии появления.

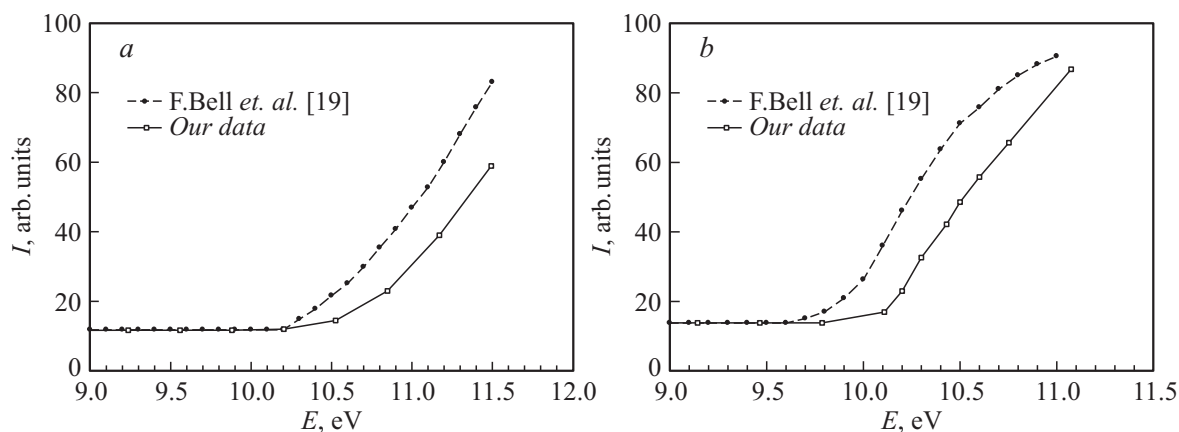


Рис. 3. Сравнение пороговых участков энергетических зависимостей образования ионов-фрагментов молекулы глицерина электронным и фотонным ударом [19]: *a* — $C_2H_4O^+$ ($m/z = 44$); *b* — $C_2H_6O_2^+$ ($m/z = 62$).

мостях ионов фрагментов $C_2H_5O_2^+$ и $C_2H_3O^+$ в этой области энергий также наблюдаются изломы.

Представляет интерес сопоставление пороговых участков энергетических зависимостей образования ионов фрагментов молекулы глицерина электронным и фотонным ударами [19]. В качестве примера на рис. 3 приведены пороговые зависимости для ионов $C_2H_4O^+$ ($m/z = 44$) и $C_2H_6O_2^+$ ($m/z = 62$), полученные нами и в работе [19]. Анализируя полученные результаты, можно заключить, что представленные зависимости отличаются между собой порогом появления ионов фрагментов примерно на одну и ту же величину: 0.58 eV для $C_2H_4O^+$ и 0.52 eV для $C_2H_6O_2^+$ (см. таблицу), а ход кривых в области пороговых энергий практически совпадает, что свидетельствует о схожести механизмов образования этих ионов фрагментов электронным и фотонным ударами.

Как указывалось выше, пороговые участки сечений образования ионов позволяют с хорошей точностью определять энергии появления ионов фрагментов и потенциал ионизации молекулы (см. таблицу). Полученные значения величин E_{AE} можно объяснить изменением геометрии и межатомных расстояний в ионизированной молекуле по сравнению с нейтральной, что приводит к существенному снижению энергии связи C–C. Что касается формирования иона-фрагмента CH_3^+ , то оно, видимо, происходит в процессе вторичной диссоциации, сопровождающейся миграцией протона [12].

Энергетическая зависимость сечения ионизации молекулы глицерина. На рис. 4 представлены энергетические зависимости образования положительных ионов молекулы глицерина, измеренные нами на двух описанных выше установках. На установке с ММС измерение полного ионного тока на коллектор осуществлялось путем сбора полного тока ионов без разделения их по массам. Как видно из рис. 4, общий ход обеих кривых подобен, однако на кривой, полученной на установке с ГЭС, ввиду значительно лучшей монокинетичности

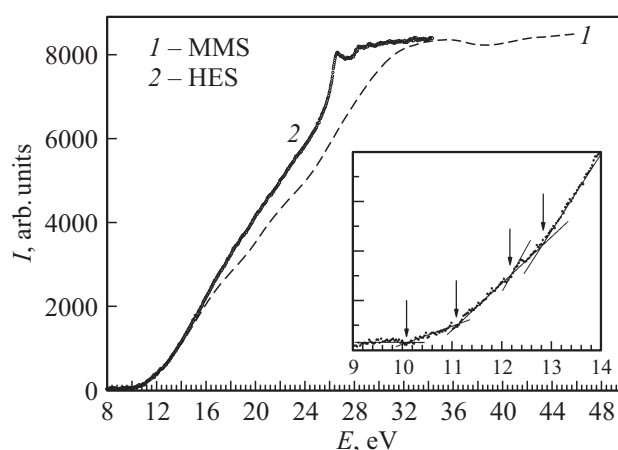


Рис. 4. Энергетические зависимости полного относительного сечения образования положительных ионов молекулы глицерина измерены двумя независимыми методами. Вставка: пороговый участок сечения ионизации, измеренный на установке ГЭС, стрелками показаны энергии появления ионов-фрагментов.

электронов в пучке и малого шага сканирования энергии налетающих электронов хорошо проявляется целый ряд особенностей вблизи порога в виде максимумов и изломов. По начальному участку кривых определен потенциал ионизации молекулы глицерина (см. таблицу), величина которого в обоих случаях одинаковая, но, как и для ионов фрагментов, отличается на величину 0.68 eV от значения энергии порога ионизации, измеренного методом фотоионизации [19]. В базе NIST [17] отсутствуют данные по потенциалу ионизации молекулы глицерина электронным ударом. Различие в значениях потенциала ионизации, полученных методом фотоионизации и электронным ударом, наблюдается практически для всех органических молекул [12]. При их ионизации электронами, кроме энергии связи атомов в молекуле, важную роль играет величина энергии сродства к электрону, в

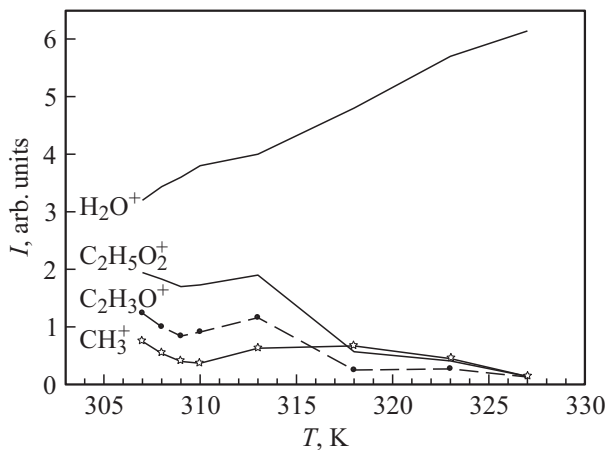


Рис. 5. Температурные зависимости сечения образования наиболее интенсивных ионов фрагментов при диссоциативной ионизации молекулы глицерина.

то время как при соударениях с фотонами эта величина не играет существенной роли, поэтому в методе IP определяется адиабатический потенциал ионизации [12].

Проанализируем энергетическую зависимость полного сечения образования положительных ионов, полученную нами на установке с ГЭС. Что касается поведения сечения в области энергий от порога до 24 eV, то здесь наблюдается относительно плавный ход, а затем при энергии 24.97 eV резкий рост сечения (кривая I , рис. 2), который наиболее вероятно объясняется вкладом от ионов фрагмента OH^+ . Благодаря хорошей монокинетичности электронного пучка удалось обнаружить изломы на сечении ионизации, четко наблюдаемые при энергиях 11.06, 12.20 и 12.86 eV (вставка на рис. 4), которые близки по величине к энергиям появления ионов-фрагментов $C_2H_3O^+$, CH_3O^+ и CH_3^+ , найденные масс-спектрометрическим методом (см. таблицу).

Температурные зависимости. На рис. 5 представлены температурные зависимости сечения образования наиболее интенсивных ионных фрагментов молекулы глицерина, полученные на установке с ММС путем измерения масс-спектров при разных температурах. Затем по интенсивности пиков ионов-фрагментов создавались графики температурных зависимостей образования ионов. Анализируя кривые на рис. 5, видим, что выход ионов молекулы воды от температуры показывает почти линейный рост. Это связано, вероятно, с тем, что ион H_2O^+ может образовываться в результате нескольких процессов: за счет дегидратации молекул глицерина в начале прогрева (300–312 К), а затем за счет образования молекул воды в результате фрагментации (см. схему). Что касается температурных зависимостей сечений образования ионных фрагментов CH_3^+ , $C_2H_3O^+$ и $C_2H_5O_2^+$ (рис. 5), то они при $T = 310$ К имеют небольшой минимум, в то время как для иона H_2O^+ наблюдается рост. Затем в интервале 310–315 К интенсивность всех ионов возрастает, а после 315 К наблюдается резкий спад.

Такое поведение температурных зависимостей можно объяснить тем, что процессы образования воды и оксониевых катионов являются конкурирующими, при этом дегидратации подвергаются не только молекулярный ион, но и осколочные гидроксилсодержащие ионы [20].

Заключение

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования полной и диссоциативной ионизации молекулы глицерина электронным ударом в припороговой области энергий. Эксперимент проводился параллельно на двух независимых установках: с монополюсным масс-спектрометром методом пересекающихся электронного и молекулярного пучков и с гипоциклоидальным электронным спектрометром с газонаполненной ячейкой. Основываясь на анализе измеренных масс-спектров, предложена схема фрагментации молекулы глицерина, которая иллюстрирует наиболее вероятные каналы образования ионов-фрагментов при электронном ударе, когда энергия налетающих электронов значительно превышает потенциал ионизации молекулы. Показано, что высокая гигроскопичность глицерина и наличие трех групп гидроксила OH в молекуле приводят к формированию значительных количеств ионов молекулярной воды и гидроксония. В полученных масс-спектрах максимальную интенсивность имеют масс-пики, соответствующие ионам $C_2H_5O_2^+$ ($m/z = 61$) и комплементарному ему иону CH_3O^+ ($m/z = 31$); показано, что эта пара ионов-фрагментов образуется при простом разрыве связи $C-C$ молекулы глицерина, при этом заряд преимущественно локализован на фрагменте с большей молекулярной массой. Измерены энергетические зависимости образования ионов-фрагментов молекулы глицерина, общей тенденцией которых является резкий рост сечения от порога процесса до 35 eV, исключение представляет энергетическая зависимость относительного сечения образования иона-фрагмента OH^+ , поскольку он может образовываться как в процессе диссоциации молекул воды, так и в результате отрыва гидроксила от остова молекулы. По пороговым участкам энергетических зависимостей относительных сечений полной и диссоциативной ионизаций определены потенциал ионизации молекулы глицерина и энергии появления наиболее интенсивных в масс-спектре ионов-фрагментов.

На двух независимых установках измерено относительное эффективное сечение ионизации молекулы глицерина в интервале энергий 8–40 eV, оказалось, что обе энергетические зависимости подобны. Благодаря хорошей монокинетичности электронов на энергетической зависимости полного сечения образования положительных ионов, измеренной на установке с ГЭС, на кривой выделены особенности, энергия которых близка по величине к энергиям появления ионов фрагментов $C_2H_3O^+$, CH_3O^+ и CH_3^+ .

Измеренные температурные зависимости образования ионов-фрагментов молекулы глицерина подтверждают влияние температурной деструкции на процесс диссоциативной ионизации.

Авторы благодарны М.И. Миките за помощь, а И.В. Чернышовой и Н.М. Эрдеви за полезные советы при выполнении настоящей работы.

Список литературы

- [1] *Mallard G., Linstrom P.J.* // NIST Standard Reference Database. 2000. Vol. 69. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.webbook.nist.gov>.
- [2] *Hunter E.P., Lias S.G.* // Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Vol. 27. P. 413–444.
- [3] *Fiegele T., Hanel G., Torres I., Lezius M., Märk T.D.* // J. Phys. B. 2000. Vol. 33. P. 4263–83.
- [4] *Dewar M.J.S., Worley S.D.* // J. Chem. Phys. 1969. Vol. 50. P. 654.
- [5] *Holmes J.L., Lossing F.P.* // Org. Mass. Spectrom. 1991. Vol. 26. P. 537.
- [6] *Shao J.D., Baer T., Lewis D.K.* // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 5123.
- [7] *Cherny G.G., Losev S.A.* // Physical and Chemical Processes in Gas Mechanics. Moscow. University. 1995.
- [8] *Zavilopulo A.N., Chipev F.F., Shpenik et al.* // Rad. Phys. Chem. 2003. Vol. 68.
- [9] *Zavilopulo A.N., Chipev F.F., Kokhtych L.M.* // NIM. Section B. 2005. Vol. 233. N 1–4. P. 302–306.
- [10] *Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпенник О.Б.* // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 30–37.
- [11] *Контрош Е.Э., Чернышова И.В., Шпенник О.Б.* // Опт. спектр. 2006. Т. 101. С. 570–578.
- [12] *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
- [13] *Zavilopulo A.N., Shpenik O.B., Romanova L.G.* // Publ. Astron. Obs. 2008. N 84. P. 69–74.
- [14] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А.* и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 12. С. 16–24.
- [15] *Lossing E.P., Emmel R.H., Giessner B.G.* et al. // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. N 12. P. 5431–5433.
- [16] *Завилопуло А.Н., Шпенник О.Б., Маркуш П.П.* и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. Вып. 1. С. 29–36.
- [17] *NIST Standard Reference Database.* (<http://www.webbook.nist.gov>).
- [18] *Завилопуло А.Н., Чипев Ф.Ф., Шпенник О.Б.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 19–24.
- [19] *Franziska B., Qiao N.R., Amir G.* et al. // J. Am. Chem. Soc. 2013. Vol. 135. P. 14 229–14 239.
- [20] *Nimlos M.R., Blanksby S.J., Qian X.* et al. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 6145–615.