

02

Нековалентные структуры отрицательных ионов, образующиеся при диссоциативном захвате электронов молекулами

© Н.Л. Асфандиаров, М.В. Муфтахов, А.М. Сафронов, Р.В. Галеев, С.А. Пшеничнюк

Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН,
450075 Уфа, Россия
e-mail: nail@anrb.ru

Поступило в Редакцию 15 июня 2022 г.
В окончательной редакции 4 августа 2022 г.
Принято к публикации 4 августа 2022 г.

Методом спектроскопии диссоциативного захвата электронов исследовано прилипание электронов к молекулам 1-хлорнафталина. Установлено, что доминирующим каналом распада молекулярных ионов является образование ионов Cl^- в трех резонансах при 0.7, 1.5 и 3.0 eV. Ионы $[\text{M}-\text{H}]^-$ и $[\text{M}-\text{Cl}]^-$ наблюдаются при энергиях от 3.5 до 8.5 eV и имеют на два-три порядка величины меньшие сечения образования. Долгоживущие молекулярные ионы зарегистрированы не были. Расчеты в приближении DFT CAM B3LYP/6-311+G(d,p) предсказывают наличие шести стабильных анионных структур, в которых анион хлора координирован с нейтральным остатком посредством нековалентных связей $\text{H}-\text{Cl}^--\text{H}$. Сродство к электрону наиболее устойчивой из этих структур совпадает с экспериментально измеренной величиной $E_{A_a} = 0.2771 \pm 0.003$ eV. Эти результаты согласуются с ранее полученными данными о диссоциативном захвате электронов молекулами бром-замещенных бифенилов, нафталинов и антраценов и подтверждают существование анионных структур с нековалентными связями $\text{H}-\text{Hal}-\text{H}$. Подобные нековалентные структуры анионов должны быть чрезвычайно реакционно-способны, что делает их перспективными для синтеза самособирающихся углеводородных наномембран.

Ключевые слова: прилипание электронов к молекулам, сродство к электрону, потенциальная поверхность, ТФП расчеты.

DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53437.157-22

Введение

Диссоциативный захват электронов (ДЗЭ) молекулами в газовой фазе приводит к диссоциации короткоживущих состояний отрицательных ионов (ОИ) на стабильные фрагменты, либо к самопроизвольному выбросу избыточного электрона [1,2]. Если молекула обладает положительным адиабатическим сродством к электрону (E_{A_a}), то в масс-спектре могут наблюдаться долгоживущие ($\tau_a > 10 \mu\text{s}$) молекулярные ОИ. Константы скорости автоотщепления k_a и диссоциации k_d зависят от величины E_{A_a} , запаса колебательной энергии E_{vib}^0 молекулы-мишени до захвата электрона (температуры камеры ионизации прибора) и энергии захваченного электрона ε [1,2]. Наблюдаемые в эксперименте относительные интенсивности молекулярных M^- и осколочных R^- ОИ могут быть описаны при помощи выражений [3]

$$M^-(u) = \int_0^\infty \{ \sigma(q) e^{-[k_a(q)+k_d(q)]t_{fl}} \} f(q, u) dq, \quad (1)$$

где u — энергия, $\sigma(q)$ — сечение захвата электрона молекулой, $k_a(q)$ и $k_d(q)$ — константы скорости автоотщепления электрона и диссоциации соответственно, t_{fl} — время от момента захвата до регистрации молекулярного ОИ множителем, $f(q, u)$ — функция распреде-

ления электронов по энергии в данном эксперименте

$$R^-(u) = \int_0^a \{ \sigma(q) \frac{k_d(q)}{k_a(q) + k_d(q)} [1 - e^{-[k_a(q)+k_d(q)]t_{ext}}] \} \times f(q, u) dq, \quad (2)$$

где t_{ext} — время вытягивания молекулярных ОИ из ионного источника.

Времена t_{fl} и t_{ext} индивидуальны для каждой экспериментальной установки, что приводит к различиям в форме и интенсивностях кривых эффективного выхода ОИ, полученным на приборах различного типа и при различных настройках прибора. Время пролета ионов $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ t_{fl} варьируется от $\sim 30 \mu\text{s}$ для масс-спектрометров с магнитным масс-анализатором до $100-200 \mu\text{s}$ для приборов с квадрупольным масс-фильтром [4,5]. Время вытягивания t_{ext} лежит в пределах $10-20 \mu\text{s}$ [4,5]. В случае времяпролетных приборов величины t_{fl} и t_{ext} могут быть несколько меньше, но в любом случае наблюдение молекулярных ОИ с $\tau_a < 10 \mu\text{s}$ масс-спектрометрически невозможно, однако это не означает, что короткоживущие молекулярные ОИ не образуются вовсе. Иными словами, кривые эффективного входа ОИ являются „субъективным“ результатом измерений, а константы скорости автоотщепления k_a и диссоциации k_d являются фундаментальными величинами, определяющими их вид в эксперименте [3].

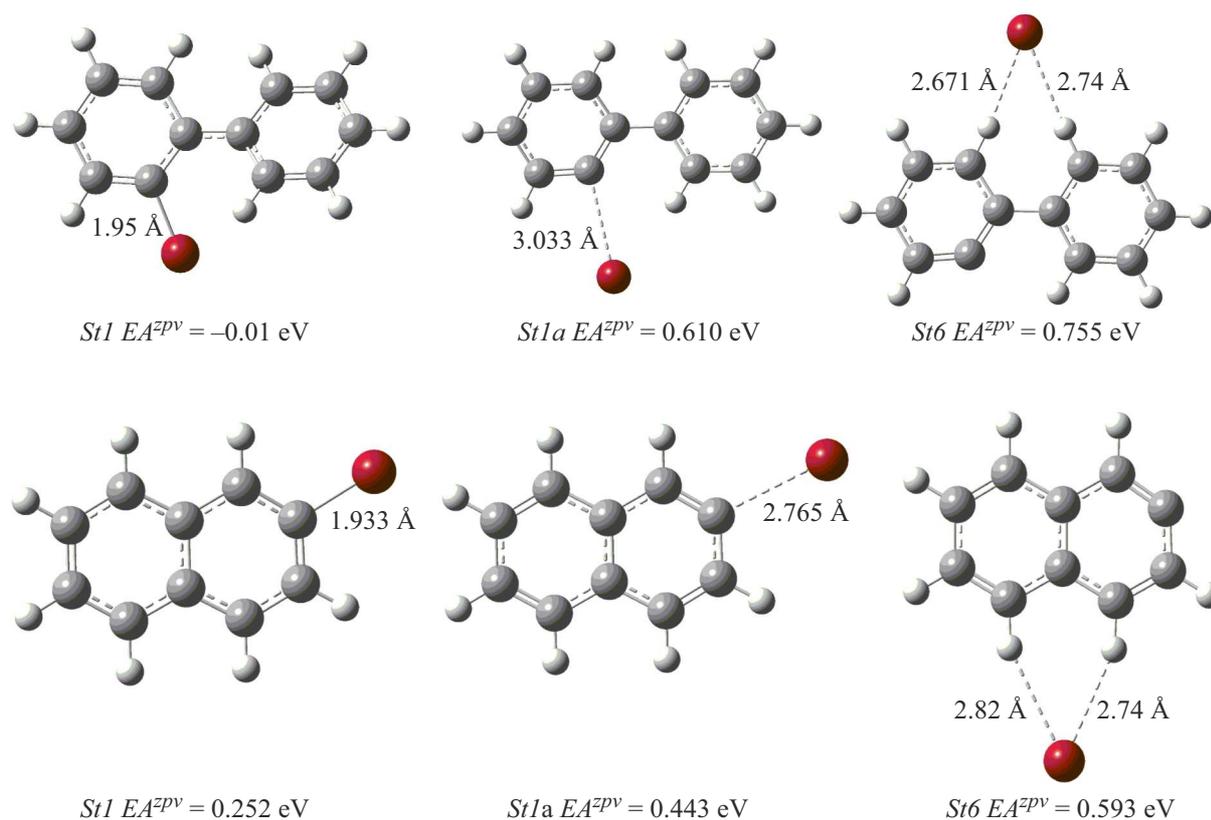


Рис. 1. Примеры анионных структур для случая 2-бромбифенила [5] и 2-бромнафталина [8]. EA^{zpv} означает средство к электрону соответствующей структуры с учетом энергии нулевых колебаний, отсчитанной от принятой за начало отсчета энергии нейтральной молекулы.

Данные о константах скорости диссоциации могут быть получены методом импульсного радиолиза [6]. В этом эксперименте молекулярные ОИ M^- образуются в растворе 1-метил-2-пирролидона или иного растворителя под действием импульса электронов длительностью 7 ps с энергией 9 MeV и зарядом 5 nC [6]. Количество анионов в растворе измеряется по спектру поглощения на длине волны 650–800 nm, отвечающей длинноволновому максимуму поглощения анионов [6]. Для этого используют зондирующие световые импульсы, повторяющиеся через 100 fs. Типичные спектры поглощения анионов приведены на рис. 1 в работе [6]. По скорости спада интенсивности поглощения анионов на длине волны 650–800 nm судят о скорости их распада. В работе [6] было исследовано 15 галоген-замещенных (хлор, бром, иод) бифенилов, нафталинов и антраценов. Константы скорости распада их анионов k_d лежат в интервале от $(1.0 \pm 0.4) \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$ (1-бромнафталин) до $< 8 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$ (9,10-дибромантрацен) [6].

С целью проверки применимости уравнений (1) и (2) для описания сечений образования ОИ ранее нами методом спектроскопии ДЗЭ были исследованы молекулы 4-бромобифенила [7], 2-бромобифенила и 4,4-дибромобифенила [5], а также 1-бромонафталина, 2-бромонафталина, 9-бромоантрацена и

9,10-дибромоантрацена [8]. Во всех случаях были зарегистрированы долгоживущие (30–160 μs) молекулярные ОИ, что, на первый взгляд, выглядит удивительным, поскольку по данным работы [6] быстрая диссоциация молекулярных ОИ ($k_d \sim 10^{10} - 10^9 \text{ s}^{-1}$) должна нацело подавить наблюдение M^- на масс-спектрометрической шкале времени, за исключением 9-бромоантрацена ($k_d = 3.8 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$) и 9,10-дибромоантрацена ($k_d = 7.7 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$).

Как было установлено в работах [5,7,8], все анионы этих молекул проявляют крайне необычное свойство: помимо геометрии *St1*, близкой к геометрии исходной молекулы с длиной связи $r_{C-Br} \sim 1.92 - 1.95 \text{ \AA}$, они имеют целый набор метастабильных структур, в которых длина связи r_{C-Br} возрастает до 2.7–3 \AA и более, а энергии, отсчитанные от энергии нейтральной молекулы, могут быть существенно ниже, нежели у *St1*. Примеры некоторых из них приведены на рис. 1. Расчеты ТФП в приближении САМ-В3LYP/6-311+G(d,p) предсказывают, что атом брома может совершать круговой обход углеводородного остова, находясь в плоскости ароматических колец. Ранее подобный эффект был найден в масс-спектрах положительных ионов [9] и экспериментах по фотодиссоциации нейтральных молекул и получил название роуминга атомов в молекулах [10].

В случае анионов мы имеем дело с „роумингом“ аниона брома вокруг поляризованного нейтрального остова. Действительно, расчеты предсказывают, что заряд $q(\text{Br}^-)$ варьируется от -0.83 до $-0.97e$ [5,8].

Метод спектроскопии ДЗЭ позволяет измерять средние времена жизни молекулярных ОИ относительно автоотщепления электрона [1], что, в свою очередь, дает возможность оценить величину сродства к электрону EA_a исследуемых молекул [3]:

$$EA_a = \frac{\ln(\tau_a/\tau_0)(Nk_B T + \varepsilon)}{N - \ln(\tau_a/\tau_0)}. \quad (3)$$

Здесь τ_a — измеренное время жизни аниона; τ_0 — обратный частотный фактор, который можно трактовать как характерное время движения от равновесной геометрии аниона до его геометрии, при которой становится возможным отрыв избыточного электрона [11]; N — число колебательных степеней свободы; k_B — постоянная Больцмана; T — температура камеры ионизации прибора, [K]; ε — энергия захваченного электрона. Время τ_0 можно также интерпретировать как внутримолекулярное время перераспределения энергии (IVR time) [12]. Эта величина является параметром теории и может варьироваться от 10^{-13} s для производных нафтохинона [11] до $5 \cdot 10^{-13}$ s для производных бензола [13]. Чен и Чен предлагают увеличить τ_0 до 10^{-12} s для случая 2-нитробензола [14].

В работах [5,7,8] нами было показано, что оценки EA_a из данных о временах жизни молекулярных ОИ согласуются с расчетами ТФП для наиболее стабильных структур анионов ($St6$ и $St3$ на рис. 1), но не с $St1$, близкими по геометрии с исходной молекулой. Это говорит о том, что структуры с нековалентными связями $\text{H}-\text{Br}-\text{H}$ существуют в реальности, а не являются артефактами расчетов. Настоящая работа является продолжением этих исследований для случая молекулы 1-хлорнафталина, для которой известна экспериментально измеренная величина EA_a [15].

1. Экспериментальный метод и расчеты

Масс-спектр ОИ молекул 1-хлорнафталина измерен на модифицированном масс-спектрометре МИ-1201В, переоборудованном для работы в режиме ДЗЭ [1] в диапазоне энергий электронов $0-14$ eV. Подробно конструкция прибора и методика эксперимента описана в [16]. Вкратце, исследуемое вещество испаряется в камеру ионизации при температурах $70-200^\circ\text{C}$. Вольфрамовый катод создает пучок электронов (ток $\sim 1 \mu\text{A}$) с шириной 0.4 eV на полувысоте пика ионов $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$. Электронный луч коллимируется магнитным полем. ОИ, образующиеся в источнике, извлекаются из него электрическим полем с разностью потенциалов ~ 0.5 V, ускоряются потенциалом -4 kV и через систему щелей поступают в статический магнитный масс-анализатор.

Для детектирования ионов применяется вторичный электронный умножитель ВЭУ-2, первый диод которого находится под нулевым потенциалом, чтобы исключить дискриминацию сигнала в зависимости от заряда детектируемых частиц (отрицательный ион либо его нейтраль).

Расчеты электронной структуры молекулы и ионов проводились в приближении DFT CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), хорошо зарекомендовавшим себя при расчетах бром-замещенных производных [5,7,8].

2. Результаты и обсуждение

Кривые эффективного выхода ОИ при ДЗЭ молекулами 1-хлорнафталина приведены на рис. 2. В отличие от ранее исследованных бром-производных [5,7,8], долгоживущие молекулярные ОИ зарегистрированы не были. Наиболее интенсивным каналом распада молекулярных ОИ является Cl^- , наблюдающийся в трех резонансах, связанных, очевидно, с тремя резонансами формы. Энергии этих резонансов были оценены по методике, разработанной классиками спектроскопии проходящих электронов Барроу [17] и Моделли [18]. Для этого электронная структура молекулы рассчитывается в приближении с базисом DFT B3LYP/6-31G(d), содержащим минимальное количество диффузных функций [18]. Полученные в приближении теоремы Купманса [19], энергии вакантных молекулярных орбиталей VOE (MO) π^* -типа масштабируются согласно уравнению [17]

$$\text{VAE} = 0.8065 \cdot \text{VOE} + 0.9194 \text{ eV}, \quad (4)$$

где VAE (Vertical Attachment Energy) — энергия вертикального захвата электрона. Для $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ MO аналогичное масштабирование имеет вид [20]:

$$\text{VAE} = 0.8111 \cdot \text{VOE} + 1.6097 \text{ eV}. \quad (5)$$

Результаты оценки энергий вертикального захвата электронов (энергий резонансов формы при ДЗЭ) для 1-хлорнафталина приведены сверху на рис. 2. Сравнение результатов расчетов энергий резонансов формы с энергиями максимумов осколочных ионов показывает, что ионы Cl^- образуются, очевидно, при первоначальном захвате электрона на серию вакантных π^* - MO со второй по четвертую, но не проявляется при захвате на $\sigma_{\text{C-Cl}}^*$ при 2.33 eV. По-видимому, это связано с тем, что резонансы формы π^* -типа, во-первых, имеют большие сечения захвата [17,18,20] по сравнению с резонансами σ^* -типа и, во-вторых, обладают достаточным временем жизни относительно автоотщепления для безызлучательного перехода в основное электронное состояние [3].

Порог появления ионов Cl^- , согласно расчетам DFT CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), равен 0.286 и 0.187 eV при учете энергии нулевых колебаний молекулы и радикала $[\text{M}-\text{Cl}]^*$. Наблюдаемая в эксперименте величина порога появления ~ 0.15 eV прекрасно согласуется с расчетными данными. Осколочные ионы малой интенсивности

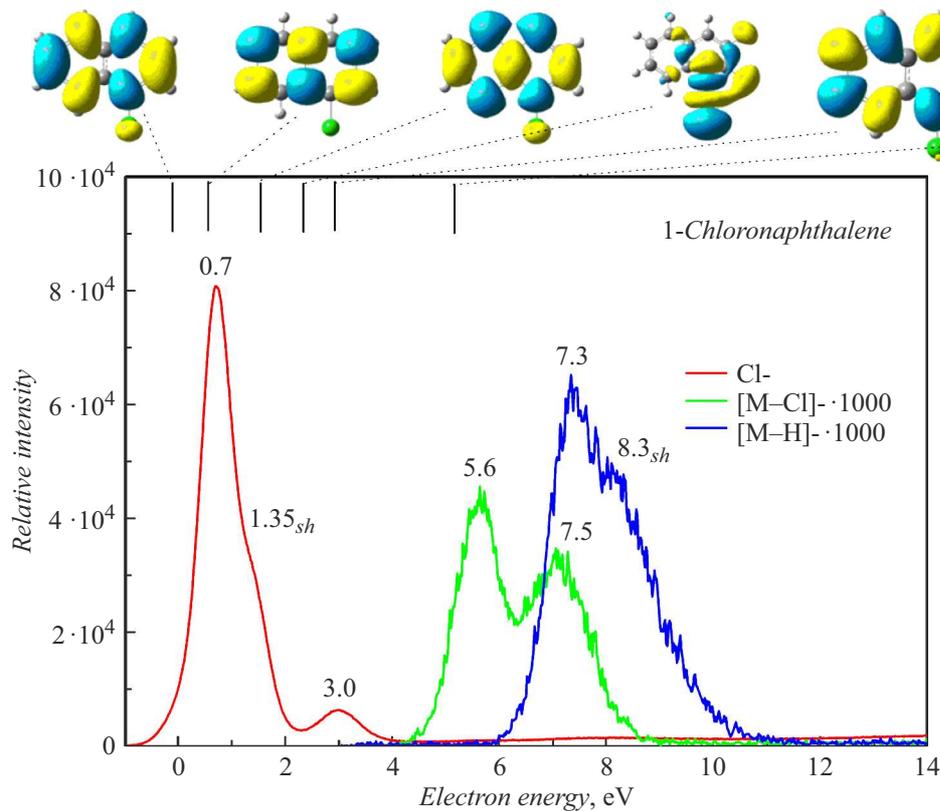


Рис. 2. Кривые эффективного выхода ОИ при ДЗЭ молекулами 1-хлорнафталина как функция энергии электронов. Указаны положения максимумов, *sh* — означает плечо. Вертикальные линии указывают положения рассчитанных методом В3LYP/6-31G(d) вертикальных энергий захвата электронов, масштабированных по уравнениям (4) и (5), а также локализацию соответствующих вакантных МО.

$[M-H]^-$ и $[M-Cl]^-$ наблюдаются при высоких энергиях и не запрещены по энергетическим соображениям. Расчетные пороги появления ионов $[M-H]^- = 2.948$ eV (для отрыва атома водорода из 2-го положения) и для ионов $[M-Cl]^- = 2.54$ eV.

Адиабатическое сродство к электрону $EA_a = 0.2771 \pm 0.003$ eV было измерено в работе [15]. Квантово-химические расчеты уровня DFT CAM-B3LYP/6-311+G(d,p), использованные ранее в работах [5,7,8] для оценки сродства к электрону различных структур анионов бромзамещенных производных бифенила, нафталина и антрацена, для 1-хлорнафталина дали результаты, представленные на рис. 3.

Из рис. 4 видно, что наиболее устойчивая структура $St4$ с нековалентными связями $H-Cl-H$ имеет сродство к электрону 0.296 eV, что практически совпадает с экспериментально измеренной величиной $EA_a = 0.2771 \pm 0.003$ eV [15]. Аналогичные анионные структуры были обнаружены ранее для бромпроизводных бифенила, нафталина и антрацена [5,8]. Это свидетельствует о том, что анионные структуры с нековалентными связями являются реальными и играют важную роль в процессах ДЗЭ. Кроме того, метод DFT CAM-B3LYP/6-311+G(d,p) дает вполне разумные величины сродства к электрону нековалентных анионных структур.

Попробуем оценить характерные времена эволюции молекулярных ОИ 1-хлорнафталина. Молекулярный ион первоначально образуется, имея геометрию, близкую к молекулярной, $St1$. Ее относительная энергия (без учета энергии нулевых колебаний) равна -0.075 eV относительно энергии нейтральной молекулы. Переход из $St1$ в структуру $St1a$ (энергия -0.053 eV) и далее в наиболее выгодную структуру $St4$ (энергия -0.205 eV) требует преодоления потенциального барьера высотой $E(TS) \sim 0.241$ eV (рис. 3). Таким образом, константу скорости перехода $k_{St1 \rightarrow TS \rightarrow St1a}$ можно оценить в приближении Аррениуса [5]:

$$k_{St1 \rightarrow TS \rightarrow St1a} = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{NE^{barrier}}{EA_a(St1) + Nk_B T + \epsilon}\right) = 4.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}, \quad (6)$$

где обозначения совпадают с обозначениями в уравнении (3), $\tau_0 = 10^{-12}$ s, $E^{barrier} = EA_a(St1) + E(TS) = 0.075 + 0.241 = 0.316$ eV, $N = 48$, $T = 350$ K. Оценка $k_{St1 \rightarrow TS \rightarrow St1a} = 4.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ отличается от данных работы [6] — $k_d = (1.6 \pm 0.6) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, однако следует помнить, что эксперимент импульсного радиолиза проводился в растворе при комнатной температуре. В этом случае уравнение Аррениуса должно быть записано в

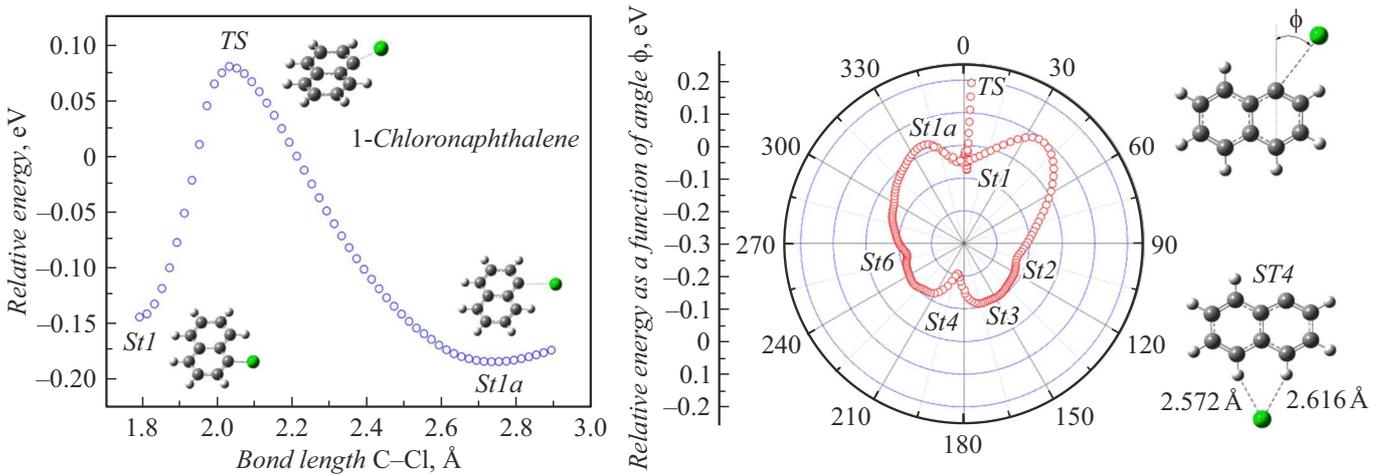


Рис. 3. SAM-B3LYP расчеты энергий аниона 1ClN⁻. Слева — профиль относительной энергии (только электронная часть) как функция длины связи r_{C-Cl} . (Соответствующие стабильные структуры приведены на рис. 4) Справа показана электронная часть относительной энергии аниона как функции угла ϕ между связью C–Cl и линией, соединяющей противоположные атомы углерода в кольце. *TS* — переходное состояние аниона с атомом хлора, выведенным из плоскости кольца.

<p><i>St1</i> $EA^{zpv} = 0.075 \text{ eV}$ $q(\text{Cl}) = -0.234 \text{ e}$ $\mu = 0.40 \text{ D}$ $spin(\text{C}) = 0.15$</p>	<p><i>St1a</i> $EA^{zpv} = 0.16 \text{ eV}$ $q(\text{Cl}) = -0.722 \text{ e}$ $\mu = 11.25 \text{ D}$ $spin(\text{C}) = 0.46$</p>	<p><i>St2</i> $EA^{zpv} = 0.231 \text{ eV}$ $q(\text{Cl}) = -0.941 \text{ e}$ $\mu = 18.31 \text{ D}$ $spin(\text{C}) = 0.91$</p>	<p><i>St3</i> $EA^{zpv} = 0.206 \text{ eV}$ $q(\text{Cl}) = -0.946 \text{ e}$ $\mu = 16.39 \text{ D}$ $spin(\text{C}) = 0.94$</p>
<p><i>St4</i> $EA^{zpv} = 0.296 \text{ eV}$ $q(\text{Cl}) = -0.905 \text{ e}$ $\mu = 13.46 \text{ D}$ $spin(\text{C}) = 0.984$</p>	<p><i>St5</i> <i>Unstable structure</i></p>	<p><i>St6</i> $EA^{zpv} = 0.219 \text{ eV}$ $q(\text{Cl}) = -0.946 \text{ e}$ $\mu = 17.97 \text{ D}$ $spin(\text{C}) = 0.972$</p>	<p><i>St7</i> <i>Unstable structure</i></p>

Рис. 4. Устойчивые анионные структуры 1ClN⁻. E_{zpv} — полная энергия с учетом энергии нулевых колебаний, отсчитанная от энергии нейтральной молекулы; $q(\text{Cl})$ — заряд на атоме хлора; μ — дипольный момент в Дебаях; $spin(\text{C})$ — спиновая плотность на атоме углерода в позиции замещения. Наиболее устойчивая структура *St4* выделена жирным шрифтом.

его канонической форме:

$$k_d = \tau_0^{-1} \exp\left(-\frac{E^{\text{barrier}}}{k_B T}\right), \quad (7)$$

где $T = 295 \text{ K}$ [6]. Тогда $k_d = 4.0 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, что также отличается от результатов работы [6]. По-видимому, причиной является неточность расчетной величины барьера между анионными структурами $St1$ и $St1a$. Дело в том, что для точки перевала TS нельзя учесть энергию нулевых колебаний, поскольку одна из нормальных частот является отрицательной. Для совпадения расчетной и экспериментальной [6] величин $k_d = 1.6 \cdot 10^7 \text{ s}$ высота барьера должна быть 0.28 eV . Используя эту величину барьера в уравнении (6) для газовой фазы, получим оценку константы скорости перехода аниона из $St1$ в $St1a$ равной $k_{St1 \rightarrow TS \rightarrow St1a} = 1.4 \cdot 10^8 \text{ s}$.

Оценим также ожидаемое среднее время жизни молекулярных ОИ, находящихся в наиболее стабильной структуре $St4$, относительно автоотщепления. Для этого преобразуем уравнение (3) к виду

$$\tau_a = \tau_0 \exp\left[\frac{N(EA_a + TS)}{EA_a + Nk_B T + \varepsilon}\right]. \quad (8)$$

При $EA_a = 0.206 \text{ eV}$ [21], $TS = 0.28 \text{ eV}$, $T = 350 \text{ K}$ и $\tau_0 = 10^{-12} \text{ s}$ получим $\tau_a = 1.3 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, что исключает возможность масс-спектрометрического наблюдения молекулярных ОИ 1-хлорнафталина. Действительно, время пролета ионов массы $m/z = 162 \text{ amu/e}$ от момента образования в источнике ионов до попадания в систему регистрации равно примерно $30 \mu\text{s}$. Это значит, что лишь один из 10^{10} ионов „доживут“ до попадания в умножитель.

Осталось понять, связаны ли данные работы [6] с диссоциацией молекулярных ОИ в растворе, либо, как и в предыдущих случаях [5,8] отражают процесс перехода ОИ из неустойчивой структуры $St1$ в $St4$. Для этого были рассчитаны спектры поглощения анионных структур $St1$, $St1a$, $St4$ и нейтрального радикала нафталина. Результаты приведены на рис. 5. Лишь первая из них имеет длинноволновый пик поглощения при 740 nm , что близко к экспериментальной величине 800 nm из работы [6]. При переходе аниона в структуру $St1a$ эта длинноволновая полоса поглощения исчезает. Аналогично выглядит спектр поглощения и для наиболее устойчивой структуры $St4$ и нейтрального радикала нафталина. При рассмотрении этого рисунка следует обратить внимание на шкалу интенсивности, для $St1$ и $St4$ она составляет 6000 относительных единиц, тогда как для $St1a$ и нейтрального радикала — в десять раз больше. Таким образом, эксперимент импульсного радиолиза не дает прямой информации о дальнейшей судьбе аниона 1-хлорнафталина, а лишь о скорости перехода от исходной структуры $St1$ в более стабильную нековалентную структуру $St4$.

Подводя итог, можно сказать, что ДЗЭ молекулами 1-хлорнафталина проявляет сходные с ранее исследованными бромпроизводными бифенила, нафталина

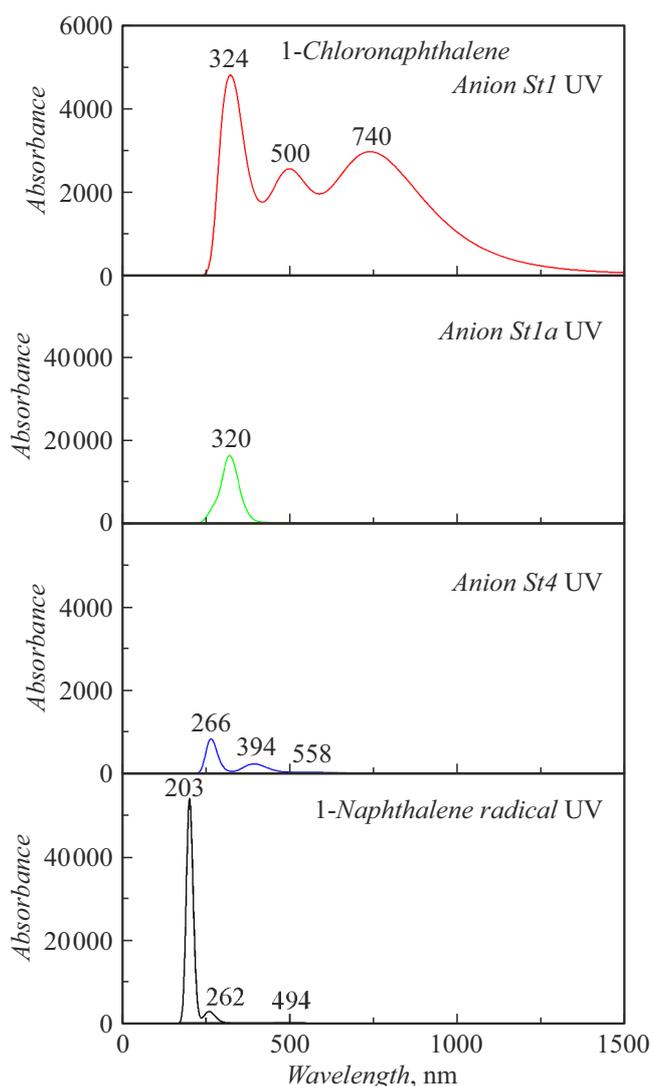


Рис. 5. Расчетные спектры поглощения некоторых структур аниона и радикала нафталина. Цифры — длины волн, [nm], в максимуме.

и антрацена [5,8] черты. Несмотря на отсутствие в спектре ДЗЭ 1-хлорнафталина молекулярных ОИ, эта молекула, по-видимому, обладает способностью образовывать анионные структуры с нековалентными связями. Это подтверждается практически точным совпадением расчетной величины сродства электрону структуры $St4$ с измеренной величиной $EA_a = 0.277 \text{ eV}$ [15].

Полученные результаты позволяют предположить, что круговой обход анионом галогена нейтрального углеводородного остова создает условия для эффективного образования самособирающихся углеводородных наномембран под действием облучения электронами на поверхности золота [21,22], что важно для прикладных задач микроэлектроники. В самом деле, большой дипольный момент нековалентных структур (13–18 D) и близкая к 100% локализация неспаренного электрона на атоме углерода делает их чрезвычайно реакционно-

способными. Работы [21,22] указывают на то, что наиболее перспективными, с этой точки зрения, являются иод-замещенные производные ароматических молекул. Поэтому планируется исследовать такие соединения методом ДЗЭ.

Выводы

Исследование ряда бром- и хлорзамещенных производных бифенила, нафталина и антрацена показало [5,7,8], что анионы этих молекул способны образовывать необычные структуры с нековалентными связями Н–Hal–Н, повышающими их энергетическую стабильность по сравнению с „обычными“ структурами с $r_{C-Br} \sim 1.9 \text{ \AA}$. Предположено, что круговой обход анионом галогена нейтрального углеводородного остова создает условия для эффективного образования самособирающихся углеводородных наномембран [21,22], что важно для прикладных задач микроэлектроники.

Финансирование работы

Работа поддержана Российским научным фондом, грант № 19-13-00021.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.И. Хвостенко. *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии* (Наука, М., 1981)
- [2] Е. Илленбергер, Б.М. Смирнов. УФН, **168**, 731 (1998).
- [3] С.А. Пшеничнюк, Н.Л. Асфандиаров, А.С. Воробьев, Ш. Матейчик. УФН, **192** (2), 177 (2022).
- [4] N.L. Asfandiarov, M.V. Muftakhov, S.A. Pshenichnyuk, P. Papp, M. Danko, M. Lacko, J. Blaško, Š. Matejčík, A. Modelli. J. Chem. Phys., **147**, 234302 (2017).
- [5] N.L. Asfandiarov, M.V. Muftakhov, S.A. Pshenichnyuk, R.G. Rakhmееv, A.M. Safronov, A.V. Markova, A.S. Vorob'ev, T.F.M. Luxford, J. Kočíšek, J. Fedor. J. Chem. Phys., **155**, 244302 (2021). DOI: 10.1063/5.0074013
- [6] N. Takeda, P.V. Poliakov, A.R. Cook, J.R. Miller. J. Am. Chem. Soc., **126** (13), 4301 (2004).
- [7] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, R.G. Rakhmееv, R.F. Tuktarov, N.L. Zaitsev, A.S. Vorob'ev, J. Kočíšek, J. Fedor, A. Modelli. J. Chem. Phys., **150**, 114304 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5082611>
- [8] N.L. Asfandiarov, M.V. Muftakhov, R.G. Rakhmееv, A.M. Safronov, A.V. Markova, S.A. Pshenichnyuk. J. Electron Spectr. Rel. Phen., **256**, 147178 (2022).
- [9] P. Longevialle. Mass Spectrometry Reviews, **11** (3), 157 (1992).
- [10] A.G. Suits. Annu. Rev. Phys. Chem., **71**, 77 (2020).
- [11] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, Y.N. Elkin, D.N. Pelageev, E.A. Koltsova, A. Modelli. Rapid Commun. Mass Spectrom., **28** (14), 1580 (2014). DOI: 10.1002/rcm.6934
- [12] A.A. Макаров, А.Л. Малиновский, Е.А. Рябов. УФН, **182**, 1047 (2012). [A.A. Makarov, A.L. Malinovsky, E.A. Ryabov. Phys. Usp., **55** (10), 977 (2012). DOI: 10.3367/UFNe.0182.201210e.1047]
- [13] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, A. Modelli. Rapid Commun. Mass Spectrom., **29** (9), 910 (2015). DOI: 10.1002/rcm.7162
- [14] E.S. Chen, E.C.M. Chen. Rapid Commun. Mass Spectrom., **32** (7), 604 (2018). DOI: 10.1002/rcm.8072.
- [15] J.C. Steelhammer, W.E. Wentworth. J. Chem. Phys., **51** (5), 1802 (1969). DOI: 10.1063/1.1672262
- [16] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, A. Modelli. J. Chem. Phys., **135** (18), 184301 (2011). DOI: 10.1063/1.3658372
- [17] A.M. Scheer, P.D. Burrow. J. Phys. Chem. B, **110** (36), 17751 (2006).
- [18] A. Modelli. Phys. Chem. Chem. Phys., **5** (14), 2923 (2003).
- [19] T. Koopmans. Physica, **1** (1–6), 104 (1934).
- [20] P.D. Burrow, G.A. Gallup, A. Modelli. J. Phys. Chem. A, **112**, 4106 (2008).
- [21] S. Koch, C.D. Kaiser, P. Penner, M. Barclay, L. Frommeyer, D. Emmrich, P. Stohmann, T. Abu-Husein, A. Terfort, D.H. Fairbrother, O. Ingolfsson, A. Golzhauser. Beilstein J. Nanotechnol., **8**, 2562 (2017).
- [22] M. Cipriani, R. Bjornsson, M. Barclay, A. Terfort, D.H. Fairbrother, O. Ingolfsson. Int. J. Mass Spectrom., **459**, 116452 (2021).