

03 Фрагментация молекул галогенометанов при взаимодействии с ионами

© О.В. Смирнов, А.А. Басалаев, В.В. Кузьмичев, М.Н. Панов, К.В. Симон

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Oleg.Smirnov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 декабря 2023 г.
В окончательной редакции 29 мая 2024 г.
Принято к публикации 29 мая 2024 г.

Исследован механизм фрагментации изолированных молекул тетрахлорметана CCl_4 и простейших хлорфторуглеродов CFC-12 (CCl_2F_2), CFC-13 (CClF_3) в процессе захвата у них одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} keV энергией. Показано, что основным процессом при ионизации исследуемых молекул является процесс отрыва от них атомарного хлора. Образование недиссоциированного молекулярного иона M^+ наблюдалось только для молекул CF_3Cl и CCl_2F_2 , для которых процесс отрыва атомарного фтора существенно менее вероятен, чем хлора. Многоконfigurационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) выполнен расчет параметров молекул и однозарядных ионов галогенометанов, а также в рамках метода CASSCF рассмотрены пути реакции основных экспериментально наблюдаемых каналов фрагментации этих ионов.

Ключевые слова: захват электрона, хлорфторуглероды, галогенометаны, фрагментация молекулярных ионов, масс-спектрометрия, многоконfigurационный метод самосогласованного поля.

DOI: 10.61011/JTF.2024.09.58672.302-23

Введение

Считается, что загрязнение стратосферы различными галоидоуглеводородами приводит к истощению озонового слоя из-за взаимодействия озона с атомами галогенов, образующимися при фрагментации этих молекул, в частности, при их взаимодействии с ультрафиолетовым излучением, например [1–5]. Эта проблема была отражена в принятом в 1987 г. Монреальском протоколе по веществам, разрушающим озоновый слой, среди которых были особо выделены простейшие хлорфторуглероды и тетрахлорметан [2], являющиеся газами антропогенного происхождения [6].

Время жизни в стратосфере хлорфторуглеродов и тетрахлорметана составляет многие годы (CCl_3F — 45 years, CCl_2F_2 — 100 years, CClF_3 — 640 years и CCl_4 — 265 years [2]). Считается, что удаление этих веществ из атмосферы происходит преимущественно в стратосфере за счет УФ фотолиза и химических реакций, например, с возбужденным атомарным кислородом $\text{O}(^1\text{D})$ [5]. В работе [7] предлагается учитывать процессы диссоциативного прилипания медленных электронов ($E_{el} < 20$ eV), ведущие к фрагментации молекул галогенометанов.

За разрушение молекул озона в стратосфере, в частности, отвечают цепные реакции с участием атомов Cl, при столкновении которых с атомами озона образуется монооксид хлора и молекула кислорода. Монооксид хлора, в свою очередь, может вступить в реакцию с атомарным кислородом с образованием атомарного хлора, что приводит к циклу, в котором озон разрушается до молекулярного кислорода, а атомы хлора возвра-

щаются в стратосферу. В среднем один атом хлора разрушает 10^5 молекул O_3 . Удаление хлора происходит при попадании его в тропосферу и выпадении дождей с HCl. Атомарный фтор включается в аналогичную цепь разрушения озона, но из-за химической активности фтора цепь быстро прерывается с образованием HF [4,8].

Практическая значимость галогенометанов стимулировала большое количество работ, в которых исследовалась фрагментация этих молекул при взаимодействии с излучением [8–12], электронами [7,13–18] и ионами [19–21], проникающими в верхние слои земной атмосферы. В настоящей работе был исследован механизм фрагментации изолированных молекул тетрахлорметана CCl_4 и хлорфторуглеродов CCl_2F_2 , CClF_3 в процессе захвата у них одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} keV энергией. Многоконfigurационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве (CASSCF) был выполнен расчет параметров молекул и однозарядных ионов галогенометанов, а также методом CASSCF рассмотрены пути реакции основных экспериментально наблюдаемых каналов фрагментации этих ионов.

1. Методика эксперимента

Для проведения исследований была использована экспериментальная установка, подробно описанная в работе [19]. Коллимированный монокинетический пучок ионов H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} с энергией $10.2z$ keV (где z — заряд налетающего иона) пересекал эффузионную

Таблица 1. Потенциалы ионизации, длины связей и дипольные моменты молекул CCl_4 , CF_2Cl_2 и CF_3Cl в оптимальной геометрии

Молекулы и ионы	IP_v (eV)	IP [23] (eV)	$R(\text{C}-\text{Cl})$ (nm)	$R(\text{C}-\text{F})$ (nm)	μ (D)
CCl_4 (1A_1)	11.99	11.47 ± 0.01	0.1793		0.00
CCl_4^+ (2B_1)			0.1735 (Cl2&Cl3)* 0.1852 (Cl4&Cl5)		
CF_2Cl_2 (1A_1)	11.99	12.0 ± 0.2	0.1758	0.1327	0.26
CF_2Cl_2^+ (2B_1)			0.1788	0.1283	
CF_2Cl_2^+ (2B_2)			0.1794	0.1300	
CF_2Cl_2^+ (2^2B_2)			0.1670	0.1447	
CF_3Cl (1A_1)	12.61	12.6 ± 0.4	0.1787	0.1320	0.14
CF_3Cl^+ (2E)			Нет оптимальной геометрии		
CF_3Cl^+ (2A_2)			0.1679	0.1371	

Примечание. * — нумерация атомов на вставке рис. 2.

газовую струю молекул. Взаимодействие ионного пучка и молекулярной струи происходило в области однородного электрического поля напряженностью 150 V/cm. Это электрическое поле вытягивало ионы, образовавшиеся в столкновении с налетающими ионами, в ионно-оптическую систему времяпролетного масс-анализатора. Ионы-фрагменты молекулы-мишени ускорялись оптикой анализатора до энергии $2.5q$ keV, где q — заряд иона-фрагмента. Ионы, прошедшие масс-анализатор, ускорялись дополнительно напряжением 12 kV и регистрировались детектором, сигналы которого использовались как сигналы „стоп“ времяпролетного масс-анализатора. Благодаря дополнительному ускорению достигалась высокая и одинаковая эффективность регистрации ионов различной массы и заряда. Расчеты, выполненные при конструировании анализатора, показали, что эта ионно-оптическая система может обеспечивать 100% сбор ионов отдачи с начальными энергиями менее 5 eV. Налетающие ионы после столкновения анализировались по заряду электростатическим анализатором и регистрировались детектором, сигналы которого использовались как сигналы „старт“ времяпролетного масс-анализатора.

2. Методика квантово-химического расчета

Расчет параметров нейтральных молекул галогенометанов выполнен по программе GAMESS-US (2023) [22] многоконфигурационным методом самосогласованного поля в полном активном пространстве $\text{CASSCF}(n, k)$ (n -активных электронов, локализованных на k -активных молекулярных орбиталях). В процессе ионизации количество активных электронов уменьшается на единицу, и волновая функция однозарядного иона описывается

методом $\text{CASSCF}(n-1, k)$. Расчеты выполнены в полноэлектронном корреляционно-согласованном атомном базисе cc-pVTZ .

При расчете параметров молекулы CF_2Cl_2 , имеющей группу симметрии C_{2v} , использовалось активное пространство для 16 активных электронов, распределяемых по 13 активным молекулярным орбиталям $[7b_1 10a_1 11a_1 5b_2 8b_1 3a_2 12a_1 6b_2 | 13a_1 7b_2 9b_1 14a_1 4a_2]$. Были вычислены оптимальные геометрические параметры молекулярного иона CF_2Cl_2^+ как в основном состоянии 2B_1 , так и в двух нижних электронных состояниях 2B_2 и 2^2B_2 (табл. 1).

При расчете параметров молекулы CF_3Cl , имеющей группу симметрии C_{3v} , использовалось активное пространство для 18 активных электронов, распределяемых по 13 активным молекулярным орбиталям $[5e 1a_2 6e 9a_1 7e 10a_1 | 11a_1 12a 18e]$. Были вычислены оптимальные геометрические параметры молекулярного иона CF_3Cl^+ как в основном состоянии 2E , так и в возбужденном состоянии 2A_2 (табл. 1). Оказалось, что основное состояние 2E иона CF_3Cl^+ не имеет оптимальной геометрии и, как следствие, барьера для процесса фрагментации с отрывом нейтрального атома хлора.

При расчете параметров молекулы CCl_4 , имеющей группу симметрии T_d , использовалось активное пространство для 14 активных электронов, распределяемых по 11 активным молекулярным орбиталям $[2t_1 6a_1 7t_2 | 7a_1 8t_2]$.

Расчитанные потенциалы ионизации для всех исследованных молекул хорошо согласуются с рекомендованными в базе данных NIST [23] (табл. 1). Величина потенциала ионизации для молекулы CCl_4 получена при усреднении по трем компонентам терма 2T_1 и в силу этого немного завышена.

Для расчета путей реакций отрыва атомов галогенов для ионов CCl_4 и CCl_2F_2^+ использовался алгоритм IRC (Intrinsic Reaction Coordinate) в пространстве масс-взвешенных координат. Расчет путей фрагментации иона CCl_3F^+ выполнен с помощью частичной оптимизации геометрии из-за усреднения по электронным состояниям ^2E и $^2\text{A}_2$ с одинаковыми весами при оптимизации молекулярных орбиталей (state-averaged CASSCF).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены типичные времяпролетные масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами He^{2+} у молекул галогенометанов. При формировании масс-спектров сигналами „старт“ были сигналы регистрации налетающих ионов $\text{Ion}^{(z-1)}$, захвативших один электрон. Таким образом, ионы-фрагменты, формирующие эти масс-спектры, образованы в процессах одноэлектронного захвата и захвата с ионизацией. В частности, процесс захвата с ионизацией проявляется в появлении в масс-спектрах пиков соответствующих двухзарядных ионов-фрагментов. В табл. 2–4 приведены относительные сечения образования ионов-фрагментов при захвате одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} у молекул CCl_4 , CCl_2F_2 и CCl_3F . Полное сечение захвата одного электрона σ_{zz-1} принято за 100%. Кроме того, в таблицах приведены сечения ионизации изучаемых молекул электронным ударом $\sigma_{ion}(e^-)$ из базы данных [23]. Как видно из приведенных данных, основным процессом при ионизации исследуемых молекул является процесс отрыва от них атома хлора с образованием молекулярного иона $(\text{M}-\text{Cl})^+$. Образование недиссоциированного молекулярного иона M^+ наблюдается только для молекул CF_3Cl и CCl_2F_2 . Процесс отрыва атома фтора от этих молекул существенно менее вероятен, чем хлора.

Квантово-химические расчеты показывают, что для всех рассматриваемых молекул процесс отрыва атома хлора практически не имеет барьера, а все соответствующие реакции экзотермичны. Энергетические эффекты реакций ΔE , приведенные в табл. 5, определяются как разность энергий исходного иона в геометрии нейтральной молекулы, что соответствует процессу вертикальной ионизации, и энергий системы после фрагментации. Ранее такие энергетические эффекты были оценены в результате квантово-химических расчетов [24], которые оказываются меньше полученных в настоящей работе. Такое расхождение объясняется использованием более полного атомного базисного набора и более совершенного расчетного метода.

Расчитанная зависимость относительной энергии молекулярного иона CCl_4^+ по пути реакции отрыва атома хлора приведена на рис. 2. Полная энергия иона CCl_4^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы принята за начало отсчета энергии и определяет вертикальный потенциал ионизации молекулы CCl_4 (табл. 1). Расчеты

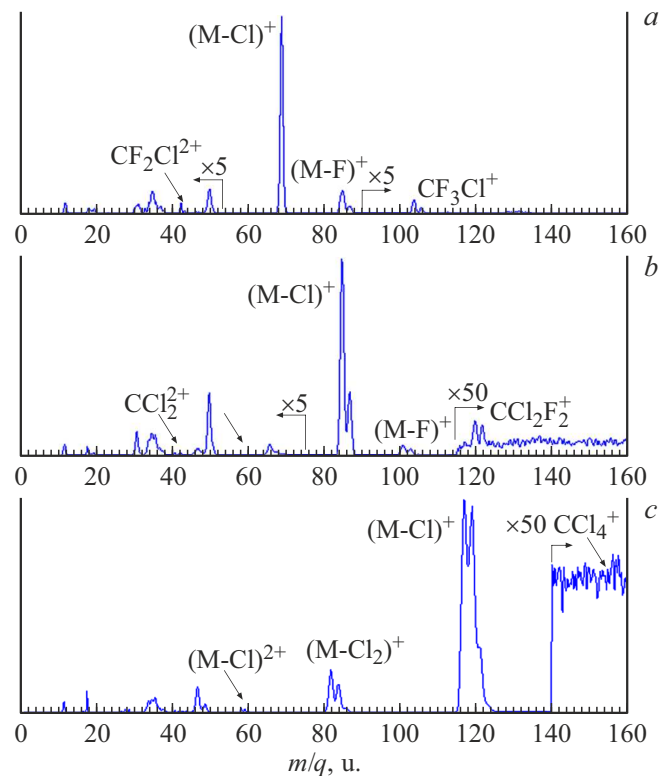


Рис. 1. Масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся в процессе захвата одного электрона ионами He^{2+} у молекул галогенометанов: *a* — CF_3Cl , *b* — CCl_2F_2 , *c* — CCl_4 .

показывают, что в результате эффекта Яна–Теллера, например [25], в оптимальной геометрии симметрия иона понижается с T_d у нейтральной молекулы до C_{2v} (табл. 1). В оптимальной геометрии молекулярный ион находится в локальном минимуме глубины около 0.05 eV. Вычисленная энергия появления ионов CCl_3^+ удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными (табл. 5).

Расчитанные зависимости относительной энергии для трех нижних электронных состояний молекулярного иона CCl_2F_2^+ по пути реакции отрыва одного атома галогена приведены на рис. 3. Полная энергия иона CF_2Cl_2^+ в основном состоянии $^2\text{B}_1$ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы взята за начало отсчета относительной энергии при рассмотрении путей фрагментации и определяет вертикальный потенциал ионизации молекулы CF_2Cl_2 (табл. 1). В оптимальной геометрии ион в этих состояниях сохраняет симметрию C_{2v} . Фрагментация из основного состояния $^2\text{B}_1$ приводит к образованию иона CF_2Cl^+ и нейтрального атома хлора. Вследствие поляризации уходящего нейтрального атома хлора на поверхности потенциальной энергии имеется минимум глубины около 0.12 eV при расстоянии $r(\text{C}-\text{Cl}) \approx 0.338$ nm.

Расчеты показывают, что процесс отрыва атома фтора не реализуется по поверхности потенциальной энергии основного электронного состояния $^2\text{B}_1$, но воз-

Таблица 2. Относительные сечения процессов фрагментации ионов, образующихся при захвате одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} у молекул CCl_4

Фрагмент иона	$\langle MW \rangle^*$ (у.)	$\sigma_{10}(H^+)$ %	$\sigma_{21}(H^{2+})$ %	$\sigma_{65}(Ar^{6+})$ %	$\sigma_{ion}(e^-)$ [23] %
CCl_3^+	118.37	57.25	73.41	69.53	73.58
CCl_2^+	82.92	14.80	11.48	11.71	13.59
CCl_3^{2+}	59.19	1.31	0.83	4.73	
CCl^+	47.46	12.16	6.15	7.28	8.31
Cl^+	35.45	12.65	6.52	5.80	4.40
C^+	12	1.84	1.60	0.95	0.12

Примечание. * — среднее значение молекулярного веса фрагмента, учитывающее изотопный состав.

Таблица 3. Относительные сечения процессов фрагментации ионов, образующихся при захвате одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} у молекул CF_2Cl_2

Фрагмент иона	$\langle MW \rangle^*$ (у.)	$\sigma_{10}(H^+)$ %	$\sigma_{21}(H^{2+})$ %	$\sigma_{65}(Ar^{6+})$ %	$\sigma_{ion}(e^-)$ [23] %
$CF_2Cl_2^+$	120.91	0.2	0.3	0.2	0.21
$CFCl_2^+$	101.92	8.2	6.3	6.3	8.21
CF_2Cl^+	85.46	62.6	78.6	69.0	71.57
CCl_2^+	82.92	1.4	0.1	0.4	0.11
Cl_2^+	70.91	0.1	0.1	0.1	0.21
$CFCl^+$	66.46	2.7	1.2	2.9	2.68
CF_2^+	50	8.3	4.3	7.1	6.33
CCl^+	47.46	2.1	1.0	1.3	1.88
CCl_2^{2+}	41.46	0.5	0.3	1.2	
Cl^+	35.45	9.1	4.6	6.6	4.99
CF^+	31	3.9	1.9	3.9	3.70
F^+	19	0.2	0.3	0.3	0.11
C^+	12	0.8	1.1	0.5	

Таблица 4. Относительные сечения процессов фрагментации ионов, образующихся при захвате одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} у молекул CF_3Cl

Фрагмент иона	$\langle MW \rangle^*$ (у.)	$\sigma_{10}(H^+)$ %	$\sigma_{21}(H^{2+})$ %	$\sigma_{65}(Ar^{6+})$ %	$\sigma_{ion}(e^-)$ [23] %
CF_3Cl^+	104.46	1.08	1.50	1.22	0.64
CF_2Cl^+	85.46	24.19	15.80	13.74	17.09
CF_3^+	69	54.34	69.13	55.72	72.01
$CFCl^+$	66.46	0.27	0.35	0.78	0.21
CF_2^+	50	6.90	2.79	9.25	4.63
CCl^+	47.46	0.45	0.33	0.37	0.36
CF_2Cl^{2+}	42.73	0.95	0.77	2.97	
Cl^+	35.45	7.63	5.20	8.71	2.92
$CFCl^{2+}$	33.23	0.25	0.30	1.26	0.50
CF^+	31	2.83	1.70	4.77	1.28
F^+	19	0.44	0.70	0.60	0.14
C^+	12	0.68	1.43	0.61	0.21

можен по поверхностям потенциальной энергии нижних электронно-возбужденных состояний 2B_2 и 2B_2 (рис. 3). Исходная оптимальная геометрия (C_{2v}) иона $CF_2Cl_2^+$ в электронном состоянии 2B_2 представляет собой локальный минимум. Процесс отрыва атома фтора

проходит через точку переходного состояния при расстоянии $r(C-F) \approx 0.155$ nm. Процесс фрагментации иона с той же симметрией, но в возбужденном состоянии 2B_2 приводит к безбарьерному отрыву атома фтора. Вычисленные энергии появления ионов $CFCl_2^+$ в

Таблица 5. Энергии появления ионов-фрагментов и энергетический эффект реакций фрагментации

Родительский ион	Фрагмент иона	AE (eV)	AE (eV) [23]	ΔE (eV)	ΔE (eV) [24]
CCl_4^+ (2B_1)	CCl_3^+	11.99	11.28	2.64	1.97
CCl_2F_2^+ (2B_1)	CClF_2^+	11.99	12.7	1.88	1.19
CCl_2F_2^+ (2B_2)	CCl_2F^+	13.55	14.2	0.25	
CCl_2F_2^+ (2^2B_2)	CCl_2F^+	14.81		0.25	
CF_3Cl^+ (2E)	CF_3^+	12.6	12.7	1.78	0.84
CF_3Cl^+ (2A_2)	CF_2Cl^+	15.6	15.4	0.57	

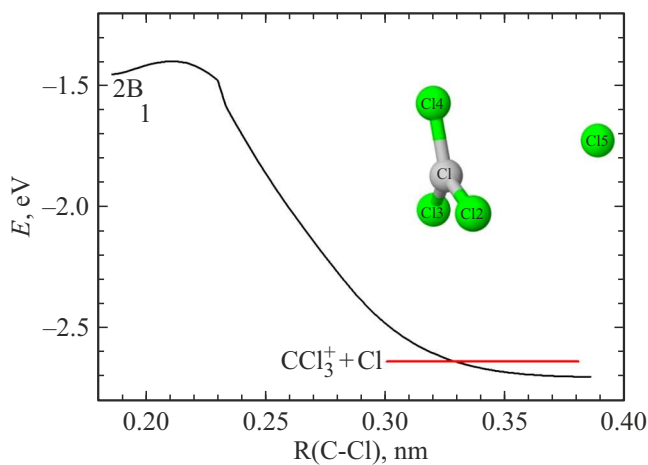


Рис. 2. Зависимость относительной энергии молекулярного иона CCl_4^+ вдоль пути реакции отрыва атома хлора. Начало отсчета энергии — полная энергия иона CCl_4^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы. Прямая красная линия — энергетический эффект реакции.

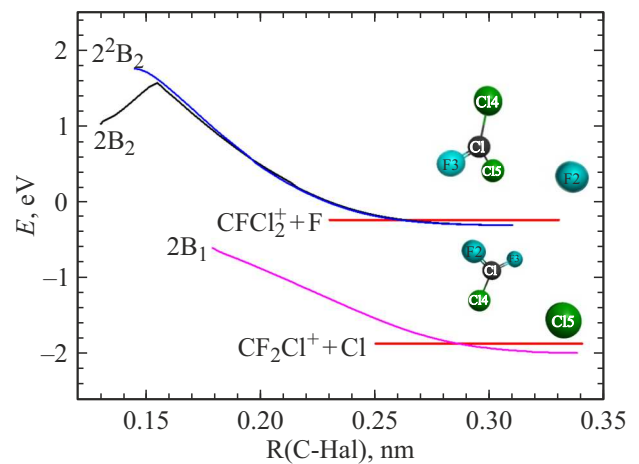


Рис. 3. Зависимость относительной энергии молекулярного иона CF_2Cl_2^+ вдоль пути реакции отрыва атома галогена (Cl или F). Начало отсчета энергии — полная энергия иона CF_2Cl_2^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы. Прямые красные линии — энергетический эффект реакции.

рассмотренных выше процессах хорошо согласуются с экспериментальными данными (табл. 5).

Расчитанные зависимости относительной энергии для двух нижних электронных состояний молекулярного иона CClF_3^+ по пути реакции отрыва одного атома галогена приведены на рис. 4. Полная энергия основного состояния иона CF_3Cl^+ 2E в геометрии нейтральной молекулы взята за начало отсчета относительной энергии и определяет вертикальный потенциал ионизации молекулы CF_3Cl (табл. 1). При этом основное состояние 2E иона CF_3Cl^+ не имеет оптимальной геометрии и фрагментирует с отрывом атома хлора. На пути реакции имеется минимум глубины около 0.18 eV при расстоянии $r(\text{C} - \text{Cl}) \approx 0.314$ nm.

Процесс отрыва атома фтора по поверхности потенциальной энергии основного состояния иона CF_3Cl^+ не реализуется. Этот процесс может происходить по поверхностям потенциальной энергии возбужденных состояний, на рис. 4 приведено первое возбужденное состояние 2A_2 , в котором, как показывает расчет, в

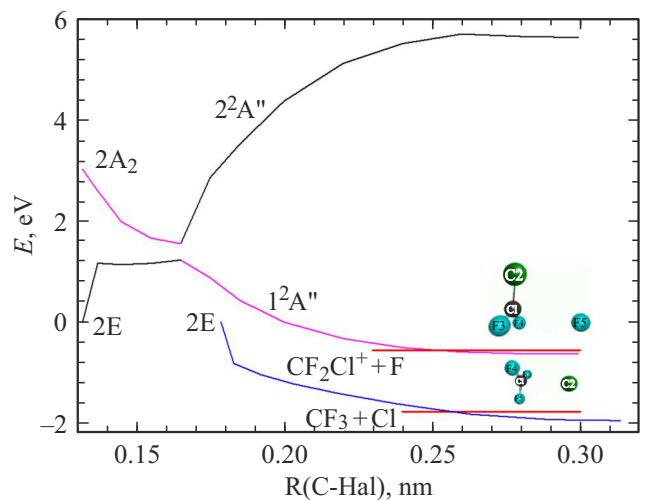


Рис. 4. Зависимость относительной энергии молекулярного иона CF_3Cl^+ вдоль пути реакции отрыва атома галогена (Cl или F). Начало отсчета энергии — полная энергия иона CF_3Cl^+ в оптимальной геометрии нейтральной молекулы. Прямые красные линии — энергетический эффект реакции.

отличие от основного состояния 2E ион CF_3Cl^+ имеет оптимальную геометрию, относящуюся к группе симметрии C_{3v} . При формировании оптимальной геометрии (происходит укорачивание) наблюдается уменьшение длины связи C–Cl и удлинение связей C–F (табл. 1). При развитии системы по пути реакции происходит удлинение одной из связей C–F, что приводит к понижению симметрии системы до C_s . Путь реакции отрыва атома фтора проходит через точку квазипересечения поверхностей потенциальной энергии двух нижних термов ${}^2A'$ при расстоянии $r(C-F) = 0.1651$ nm, в результате чего при расстояниях меньше этого значения потенциальная энергия системы определяется термом ${}^2A'$, а при больших ${}^1A'$.

Заключение

Захват одного электрона у молекул тетрахлоорма на CCl_4 и простейших хлорфторуглеродов CCl_2F_2 и $CClF_3$ ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} сопровождается отрывом атома хлора. Процесс практически не имеет барьера, а все соответствующие реакции экзотермичны. Образование недиссоциированного молекулярного иона M^+ наблюдается только для молекул CF_3Cl и CCl_2F_2 . Процесс отрыва атома фтора от этих молекул существенно менее вероятен, чем хлора. Квантовохимические расчеты показывают, что процесс отрыва атома фтора, скорее всего, происходит при формировании молекулярных ионов в возбужденных электронных состояниях. Полученные многоконфигурационным методом CASSCF энергетические характеристики процессов хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

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] IPCC. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Eds. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller. (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom NY, USA, 2007), 996 p.
- [2] World Meteorological Organization. *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010. Global Ozone Research and Monitoring Project*, Report N 52. Geneva, (2011).
- [3] X. Fang, S. Park, T. Saito, R. Tunnicliffe, A.L. Ganesan, M. Rigby, S. Li, Y. Yokouchi, P.J. Fraser, C.M. Harth, P.B. Krummel, J. Mühle, S. O'Doherty, P.K. Salameh, P.G. Simmonds, R.F. Weiss, D. Young, M.F. Lunt, A.J. Manning, A. Gressent, R.G. Prinn. *Nature Geoscience*, **12**, 89 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41561-018-0278-2>
- [4] F.S. Rowland. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 731 (1991).
- [5] M.K. Vollmer, D. Young, C.M. Trudinger, J. Mühle, S. Henne, M. Rigby, S. Park, S. Li, M. Guillevic, B. Mitrevski, C.M. Harth, B.R. Miller, S. Reimann, B. Yao, L.P. Steele, S.A. Wyss, C.R. Lunder, J. Arduini, A. McCulloch, S. Wu, T.S. Rhee, R.H.J. Wang, P.K. Salameh, O. Hermansen, M. Hill, R.L. Langenfelds, D. Ivy, S. O'Doherty, P.B. Krummel, M. Maione, D.M. Etheridge, L. Zhou, P.J. Fraser, R.G. Prinn, R.F. Weiss, P.G. Simmonds. *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 979 (2018). <https://doi.org/10.5194/acp-18-979-2018>
- [6] S.J. Walker, R.F. Weiss, P.K. Salameh. *J. Geophys. Res.*, **105** (C6), 14285 (2000).
- [7] D. Chakraborty, D. Nandi. *Phys. Rev. A*, **102**, 052801 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevA.102.0528
- [8] E. Kokkonen, K. Jänkälä, M. Patanen, W. Cao, M. Hrast, K. Bučar, M. Žitnik, M. Huttula. *J. Chem. Phys.*, **148**, 174301 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5026720>
- [9] W. Zhang, G. Cooper, T. Ibuki, C.E. Brion. *Chem. Phys.*, **137**, 391 (1989).
- [10] A.F. Lago, A.C.F. Santos, G.G.B. de Souza. *J. Chem. Phys.*, **120**, 9547 (2004).
- [11] D.A. Shaw, D.M.P. Holland, I.C. Walker. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **39**, 3549 (2006).
- [12] A.C.F. Santos, D.N. Vasconcelos, M.A. MacDonald, M.M. Sant'Anna, B.N.C. Tenório, A.B. Rocha, V. Morcelle, V.S. Bonfim, N. Appathurai, L. Zuin. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **54**, 015202 (2021). <https://doi.org/10.1088/1361-6455/abc9cc>
- [13] G. Allcock, J.W. McConkey. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, **11**, 741 (1978). DOI: 10.1088/0022-3700/11/4/021
- [14] K. Leiter, K. Stephan, E. Märk, T.D. Märk. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **4** (4), 235 (1984).
- [15] R. Martinez, F. Castaño, M.N. Sánchez Rayo. *J. Phys. E: At. Mol. Opt. Phys.*, **25**, 4951 (1992).
- [16] B.G. Lindsay, K.F. McDonald, W.S. Yu, R.F. Stebbings, F.B. Yousif. *J. Chem. Phys.*, **121**, 1350 (2004). DOI: 10.1063/1.1761055
- [17] B. Sierra, R. Martínez, C. Redondo, F. Castaño. *Int. J. Mass Spectr.*, **246**, 105 (2005). DOI: 10.1016/j.ijms.2005.08.006
- [18] M. Tarana, K. Houfek, J. Horáček, I.I. Fabrikant. *Phys. Rev. A*, **84**, 052717 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevA.84.052717
- [19] V.V. Afrosimov, A.A. Basalaev, B. Fastrup, E. Horsdal-Pedersen, M.N. Panov, A.V. Tulub, D.S. Yakovlev. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **36**, 1991 (2003).
- [20] D. Wang, Y. Fan, Z. Zhao, G. Min, X. Zhang. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, **49**, 165201 (2016). DOI: 10.1088/0953-4075/49/16/165201
- [21] N. Das, S. De, P. Bhatt, C.P. Safvan, A. Majumdar. *J. Chem. Phys.*, **158**, 084307 (2023). DOI: 10.1063/5.0135440
- [22] G.M.J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J.E. Deustua, D.G. Fedorov, J.R. Gour, A.O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irlé, J. Ivanić, K. Kowalski, S.S. Leang, H. Li, W. Li, J.J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B.Q. Pham, P. Picuch, D. Poole, S.R. Pruitt, A.P. Rendell, L.B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M.W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko,

- M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J.L. Galvez Vallejo, B. Westheimer, M. Wloch, P. Xu, F. Zahariev, M.S. Gordon. *J. Chem. Phys.*, **152** (15), 154102 (2020).
<https://doi.org/10.1063/5.0005188>
- [23] *NIST Mass Spectrometry Data Center, NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology*, Eds. P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Gaithersburg MD, 20899), <https://doi.org/10.18434/T4D303>
- [24] А.В. Тулуб, К.В. Симон. *Журн. структурной химии*. **48** (Приложение), S86 (2007). [A.V. Tulub, K.V. Simon. *J. Struct. Chem.* **48** (Suppl.) S79 (2007).]
- [25] Н.С. Хэм. *Успехи химии*, **XXXII** (8), 1010 (1963).