

Масс-спектрометрия молекулы ксилита

© А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, О.В. Пилипчинец

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

(Поступило в Редакцию 2 марта 2018 г.)

Описаны методика и результаты масс-спектрометрических исследований выхода положительных ионов, образованных в результате ионизации молекул ксилита электронным ударом. В диапазоне массовых чисел 10–160 Da и в интервале энергий бомбардирующих электронов 5–80 eV исследованы масс-спектры молекулы ксилита. Основываясь на анализе измеренных масс-спектров, предложена схема фрагментации молекулы ксилита, которая проиллюстрировала наиболее вероятные каналы образования ионов-фрагментов при электронном ударе, когда энергия налетающих электронов значительно превышает потенциал ионизации молекулы. Впервые из энергетических зависимостей эффективных сечений образования ионов при бомбардировки электронным ударом определены энергии появления ионов-фрагментов ксилита и исследована динамика их образования в интервале температур испарения исходного вещества 340–410 К. Поведение температурных зависимостей указывает на то, что процессы образования воды и оксониевых катионов являются конкурирующими.

DOI: 10.21883/JTF.2019.01.46955.100-18

Введение

Ксилит ($C_5H_{12}O_5$) относится к многоатомным спиртам, группа полиолов: этиленгликоль, глицерин, инозит и сорбит. Это углеводородные спирты, общая формула которых: $R-(OH)_n$, где R — углеводородный радикал, а n — число гидроксильных групп в молекуле [1]. Характерной особенностью этих спиртов является то, что гидроксильные группы присоединены к насыщенным атомам углерода. Ксилит — естественный пятиуглеродный сахарозаменитель. Благодаря своим уникальным свойствам и огромному потенциалу биологического воздействия он имеет широкую область применения, а также является важным промежуточным продуктом в метаболизме углеводов млекопитающих. Широкое использование этого полиола в пищевой промышленности и медицине делает его распространенным в тканях человека. Ксилит обладает почти такой же сладостью, как и сахароза, при более низкой энергоёмкости (2.4 против 4.0 cal/g). Это позволяет использовать ксилит в качестве заменителя сахара в диетических продуктах питания. Отметим, что ксилит является важным промежуточным продуктом углеводного обмена в живых организмах [2]. Производство микробных ксилитов является альтернативным процессом для восстановления сельскохозяйственных отходов [3]. Ксилит — мощный хелатор ионов металлов, что позволяет легко создавать экологически безопасные соединения, которые можно использовать для связывания и секвестра аддитивных ионов металлов. В щелочной среде ксилит обладает способностью образовывать стабильные металл-ксилитовые комплексы с некоторыми катионами, например, такими как Cu^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} [4]. В работах [5,6] показано, что метод масс-спектрометрии хорошо подходит для определения струк-

туры молекул группы полиолов и для идентификации альдоновых кислот.

Ранее нами были проведены систематические масс-спектрометрические исследования представителей полиолов молекул глицерина [7] и сорбитола [8], для которых предложены схемы фрагментации, иллюстрирующие наиболее вероятные каналы образования ионов-фрагментов при электронном ударе в случае, когда энергия налетающих электронов значительно превышает потенциал ионизации молекулы. В работе [1] показано, что образование оксониевых ионов при фрагментации полиолов может быть следствием локализации заряда на атоме кислорода и протекания β -разрыва (по отношению к гетероатому) молекулярного иона.

В настоящей работе представлены результаты масс-спектрометрического исследования ионизации молекулы ксилита электронным ударом в припороговой области энергий. Следует заметить, что в базе данных NIST [9] отсутствуют какие-либо данные об энергиях ионизации и диссоциации молекулы ксилита. Представленные в [9] масс-спектры измерены при стандартной энергии ионизации 70 eV в диапазоне масс 26–135 Da, но не указана температура вещества и условия, при которой эти спектры получены. Поэтому сравнение данных из базы NIST со спектрами масс, полученными в настоящей работе возможно только на качественном уровне. Ранее нами было показано [7], что именно температура испарения вещества из источника молекулярного пучка является важным параметром при исследовании процессов фрагментации сложных органических молекул под действием электронов. Выбранный нами наиболее информативный масс-спектрометрический метод изучения процесса диссоциативной ионизации позволяет в одинаковых экспериментальных условиях получить полный масс-спектр исследуемой молекулы, оценить относительный

вклад каждого диссоциированного фрагмента и измерить энергетические зависимости сечений образования и в том числе отдельных фрагментов исследуемых молекул электронным ударом.

1. Эксперимент

Эксперимент выполнен на вакуумной установке с безмасляной откачкой [10]. В качестве аналитического прибора использовался монополюсный масс-спектрометр типа МХ-7304А с модернизированным источником ионов [11]. Диапазон регистрируемых масс 1–350 Da, с разрешением по массе не хуже $\Delta M = 1$ Da. Источник ионов масс-спектрометра работает в режиме стабилизации электронного тока и позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии от 5 до 80 eV. Возможны такие режимы работы источника электронов:

- измерение масс-спектров в режиме с фиксированной энергией электронов в диапазоне 10–90 eV;

- измерение энергетических зависимостей образования ионов в режиме плавного изменения энергии электронов — 5–70 eV, шаг 0.05–1 eV, с настройкой на определенную массу.

Ток бомбардирующих электронов можно изменять в пределах 0.05–0.5 mA, при этом минимальный разброс их по энергиям составлял $\Delta E_{1/2} = 250$ meV, где ΔE — полная ширина распределения по энергии на половине высоты максимума. Образованные в результате взаимодействия с электронами ионы, разделяются по массам, детектируются и регистрируются измерительной системой, в которой имеется цифровая индикация массового числа частиц и интенсивности, режимы ручной, циклической и программной разверток спектра масс и энергии бомбардирующих электронов. Пучок молекул ксилита формировался с помощью многоканального эффузионного источника, который позволял создавать концентрацию исследуемых молекул 10^{10} – 10^{11} cm⁻³ в области взаимодействия с электронами. Специальное устройство с обратной связью обеспечивало высокую температурную стабилизацию нагрева используемого вещества в интервале 300–600 K. Особое внимание уделялось калибровке шкал масс и энергий. Для этого в область взаимодействия направлялся пучок атомов или молекул, для которых имеются надежные данные. Шкала масс калибровалась по изотопам Ag, Kг и Хе, а шкала энергий — по начальному участку сечения ионизации молекулы N₂.

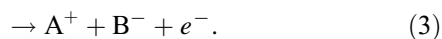
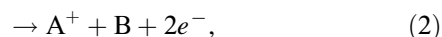
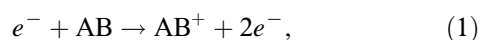
Измерения осуществлялись в два этапа: на первом этапе исследовались масс-спектры ксилита при разных энергиях ионизирующих электронов и разных температурах источника молекулярного пучка, а на втором — измерялись энергетические зависимости выхода ионов, образованных в результате столкновений с исследуемыми молекулами в диапазоне энергий налетающих электронов 5–80 eV.

2. Результаты и их обсуждение

Как известно [12], при столкновении электрона с многоатомной молекулой может возникать положительный нестабильный молекулярный ион M⁺ (материнский), который затем спонтанно распадается на более простой ион и нейтральный остаток (атом, молекула плюс электрон). Как правило, наиболее общим направлением фрагментации сложных молекул при электронном ударе является простой разрыв связей углеводородного скелета с образованием ионов оксониевого типа, а также дегидратация молекулярного и фрагментных ионов. Наличие гидроксильной группы увеличивает вероятность диссоциативного распада молекул при ионизации электронным ударом, что обычно приводит к отсутствию в масс-спектре материнского молекулярного пика M⁺ [12]. Такая характерная особенность электронной ионизации многоатомных спиртов наблюдалась нами раньше при исследовании моносахаридов: пентозы — глицерин и сорбитол [7,8], гексозы — глюкоза и аскорбиновая кислота [13,14].

Выбранный нами наиболее информативный масс-спектрометрический метод изучения процесса диссоциативной ионизации электронным ударом позволяет в одинаковых экспериментальных условиях получить полный масс-спектр исследуемой молекулы, оценить относительный вклад каждого ионизированного фрагмента и измерить энергетические зависимости сечений полной и диссоциативной ионизаций исследуемых молекул электронным ударом.

Как известно, образование катионов в электронно-молекулярных столкновениях происходит, когда кинетическая энергия налетающих электронов E больше энергии ионизации материнской молекулы. При достаточно высоких энергиях электронов такие реакции приводят к образованию различных заряженных ионов-фрагментов в соответствии с упрощенной схемой для двухатомной молекулы АВ:



Естественно, что для многоатомных молекул число возможных реакций намного больше, чем для двухатомных [15], но основные направления фрагментации подобны приведенным выше, т.е. они включают образования родительского положительного иона (1), ионов фрагментов (2), а также ионной пары — положительного и отрицательного ионов (3).

Масс-спектр. Ионизация молекулы ксилита связана с удалением *n*-электрона, присутствующего в атоме кислорода, и в электронно-невозбужденном состоянии заряд и неспаренный электрон локализованы на атоме кислорода [3,12]. Такая система является нестабильной поэтому молекулярный ион M⁺ спонтанно распадается на фрагменты.

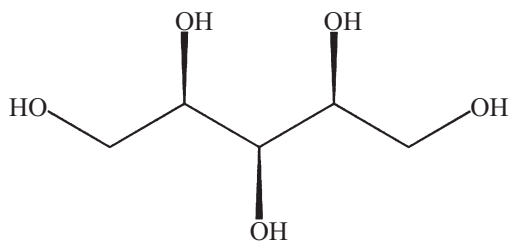


Рис. 1. Структурная формула молекулы ксилита.

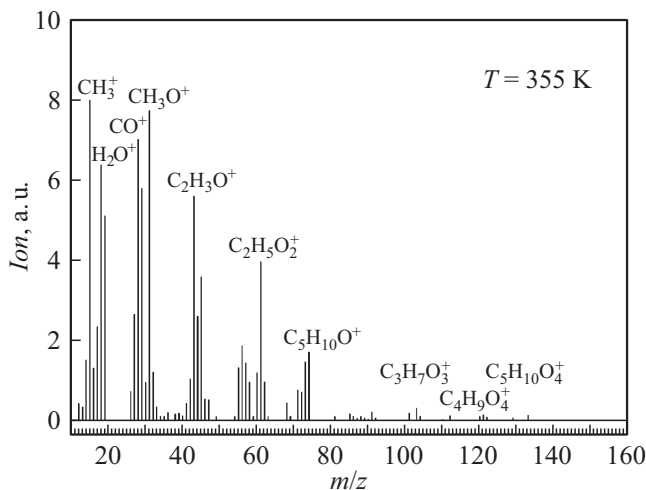


Рис. 2. Масс-спектр молекулы ксилита, $E = 70$ eV.

Структурная формула молекулы ксилита показана на рис. 1. В ней имеются три вершины, связанные с атомом углерода. Если предположить, что первый ион-фрагмент имеет массу $m/z = 31$ $[\text{CH}_2\text{OH}]^+$, то остальные осколочные ионы должны появляться с интервалами 30 Da (ион-фрагмент $[\text{CHOH}]^+$), т.е. в масс-спектре интенсивными будут ионы с $m/z = 61$ $[\text{CHOHCH}_2\text{OH}]^+$, $m/z = 91$ $[\text{CHOHCHOHCH}_2\text{OH}]^+$, $m/z = 121$ $[\text{CHOHCHOHCHOHCH}_2\text{OH}]^+$. Это предположение о формировании ионов-фрагментов с малыми массами подтверждается тем фактом, что, как указывалось выше, молекулярный ион $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_5^+$ ($m/z = 152$) отсутствует в масс-спектре молекулы ксилита, измеренном нами в интервале массовых чисел 10–160 Da, который показан на рис. 2. Далее в соответствии со структурной формулой (см. рис. 1) общей характеристикой масс-спектра является наличие групп линий, среди которых выделяются масс-пики, соответствующие ионам с $m/z = 31$, 43, 61, 91, 121 и продуктам вторичной фрагментации осколочных ионов — CO^+ ($m/z = 28$) и CH_3^+ ($m/z = 15$). Причем наиболее интенсивными пиками при температуре источника молекул ксилита ниже $T_{\text{melt}} = 366$ K являются пики в области масс 14–55 Da. Наличие гидроксильных групп OH в молекуле ксилита приводит к формированию ионов молекулярной воды

(H_2O^+) и гидроксония (H_3O^+) с $m/z = 18$ и 19 соответственно.

Динамика масс-спектра в диапазоне масс 10–135 Da с ростом температуры приведена на рис. 3. Здесь максимальная интенсивность в масс-спектре при $T = 395$ K (см. рис. 3, c) соответствует иону $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 61$), который является комплиментарным иону CH_3O^+ ($m/z = 31$). Эти ионы образуются при простом разрыве связи C–C молекулы ксилита, при этом заряд преимущественно локализован на фрагменте с большей молекулярной массой.

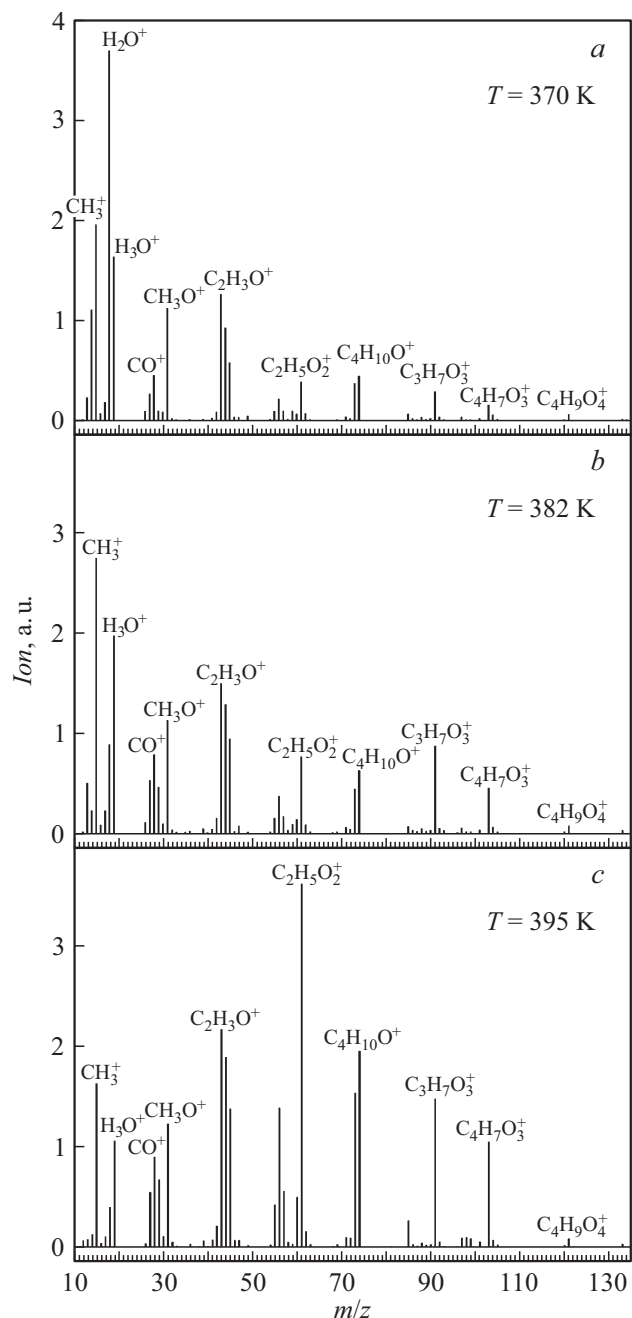
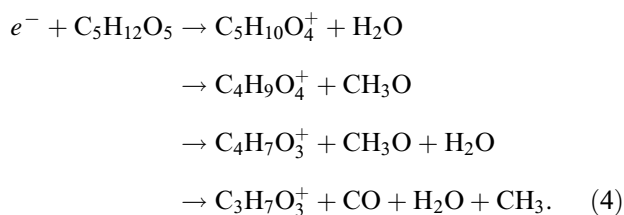


Рис. 3. Масс-спектр молекулы ксилита при разных температурах, $E = 70$ eV.

Показанные на рис. 3 масс-спектры молекулы ксилита имеют существенные отличия с изменением температуры. На полученных нами масс-спектрах в интервале масс $m/z = 10-20$ резко выделяются пики, соответствующие молекулам H_2O , H_3O и OH , возникающие в результате диссоциативной ионизации исходной молекулы, интенсивность этих пиков существенно изменяется с увеличением температуры испарения исходного вещества. Кроме того, на начальном участке масс-спектра нами обнаружены небольшие пики, соответствующие $m/z = 12, 13$, возникновение которых, по-видимому, связано со вторичной фрагментацией осколочных ионов. Так, при температуре 370 К, которая близка температуре плавления ксилита, максимальный пик соответствует молекулярному иону воды (см. рис. 3, а), далее с ростом температуры этот пик уменьшается. При $T = 382$ К максимальным становится пик, соответствующий иону-фрагменту CH_3^+ (см. рис. 3, б), а при $T = 395$ К (см. рис. 2, с) максимальная интенсивность линий соответствует ионам $C_2H_5O_2^+$ ($m/z = 61$) и $C_4H_{10}O^+$ ($m/z = 74$). Как указано выше, эти ионы образуются при простом разрыве С–С-связи молекулы ксилита, при этом заряд преимущественно локализован на фрагменте с большей молекулярной массой, в этом случае — $m/z = 74$. Малая вероятность процессов фрагментации, для которых промежуточный однозарядный молекулярный ион распадается на легкий, заряженный и тяжелый незаряженный фрагменты, согласно [16], объясняется тем, что эти процессы имеют более высокую пороговую энергию, чем процессы с образованием тяжелого заряженного и легкого нейтрального фрагментов.

Наличие в масс-спектре тяжелых ионов $C_3H_7O_3^+$ ($m/z = 91$), $C_4H_7O_3^+$ ($m/z = 103$), $C_4H_9O_4^+$ ($m/z = 121$) и $C_5H_{10}O_4^+$ ($m/z = 134$) свидетельствует о разрыве фуранозного кольца (см. рис. 1) в результате таких процессов:



Предложенные выше (4) схемы фрагментации положительных ионов ксилита указывают на сильную декомпозицию молекулы при взаимодействии с электронами, что подтверждается высокой степенью глубины фрагментации. С другой стороны, исходя из уравнений (4), можно пояснить наличие интенсивных пиков в масс-спектре, которые соответствуют ионам CH_3^+ , H_2O^+ , H_3O^+ , CO^+ , CH_3O^+ , $C_2H_3O^+$, $C_3H_5O_2^+$ — они образуют серии пиков с разницей в массе ± 1 а.е. за счет отщепления атомов водорода от соответствующих молекул. Отсутствие в масс-спектре пика иона M^+ еще раз подтверждает высказанное выше предположение о том, что исходная молекула распадается практически в

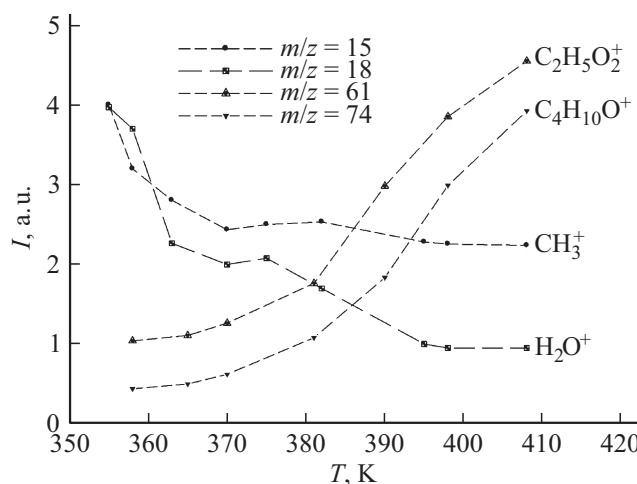


Рис. 4. Температурные зависимости образования положительных ионов-фрагментов.

момент соударения с электроном. Таким образом, молекулярный ион исследуемой молекулы и продукты первичной диссоциации легко дегидратируются, поскольку большинство осколочных ионов сформированы при элиминировании одной или двух молекул воды. Фрагменты, образующиеся в результате диссоциативной ионизации молекулярного иона, кроме $[CH_3O]^+$, содержат от 2 до 4 атомов углерода, а также альдегидную группу $[CHO]^+$.

Температурные зависимости. С целью выяснения влияния температуры на процесс образования молекулярных ионов фрагментов нами измерены их температурные зависимости для наиболее интенсивных ионных линий в более широком диапазоне температур $T = 340-410$ К. Эти зависимости представленные на рис. 4, имеют различный вид и некоторые особенности с ростом температуры. Как видно, наблюдается сходство в поведении кривых для ионов H_2O^+ и CH_3^+ в начале измеряемого диапазона их интенсивность максимальная, затем резкий спад и далее слабый линейный рост.

Что касается температурных зависимостей ионных фрагментов $C_2H_5O_2^+$ и $C_4H_{10}O^+$, то для них наблюдается почти плавный рост в области $T = 355-380$ К, затем динамика меняется и при $T = 390$ К начинается резкий рост интенсивности этих линий. Такое поведение температурных зависимостей можно объяснить тем, что, по-видимому, процессы образования воды и оксониевых катионов являются конкурирующими [17].

Энергетические зависимости. Настроив масс-спектрометр на детектирование ионов определенной массы, измерялись энергетические зависимости относительных сечений полной и диссоциативной ионизации ионов-фрагментов молекулы ксилита в интервале энергий налетающих электронов 5–80 eV с разным шагом по энергии: в припороговой области 5–20 eV, шаг — 0.2 eV, а в области 20–80 eV шаг — 1.0 eV. При отключенных потенциалах на отклоняющих электродах мас-

спектрометра измерялся на коллектор полный (суммарный) ток ионов, образованных в результате ионизации молекулы ксилита электронами. Таким образом, измерена энергетическая зависимость полного относительного сечения образования положительных ионов молекулы ксилита (функция ионизации).

Энергетическая зависимость относительного сечения образования иона $C_2H_5O_2^+$, одного из самых интенсивных в масс-спектре (см. рис. 3,с) показана на рис. 5, а на вкладке приведен пороговый участок кривой, по которому определяется энергия появления E_{AP} ионов. Характерной особенностью данной энергетической зависимости является довольно резкий рост сечения у порога и наличие особенностей в виде небольших изломов. Интересно заметить, что общий ход этой кривой практически совпадает с энергетической зависимостью полного сечения образования положительных ионов молекулы ксилита при ионизации электронным ударом.

Энергетические пороги появления ионов можно определить двумя основными методами: методом фотоионизации (PI) и ионизации электронным ударом (EI). В основе метода EI лежит определение той энергии на энергетической зависимости сечения ионизации, начиная с которой сечение отлично от нуля. Точность определения этой энергии зависит от трех основных факторов: скорости роста сечения с ростом энергии бомбардирующих электронов у порога; моноэнергетичности (ΔE) электронного пучка; точности калибровки шкалы энергий электронов. Следовательно, для точного определения порога ионизации к измеренной энергетической зависимости сечения прямой и диссоциативной ионизации необходимо применить определенную процедуру, минимизирующую влияние этих факторов. Нами для определения энергии появления (ионизации) применялась процедура подгонки измеренной кривой по методу наименьших квадратов с использованием алгоритма Levenberg–Marquardt [18]. По этой методике

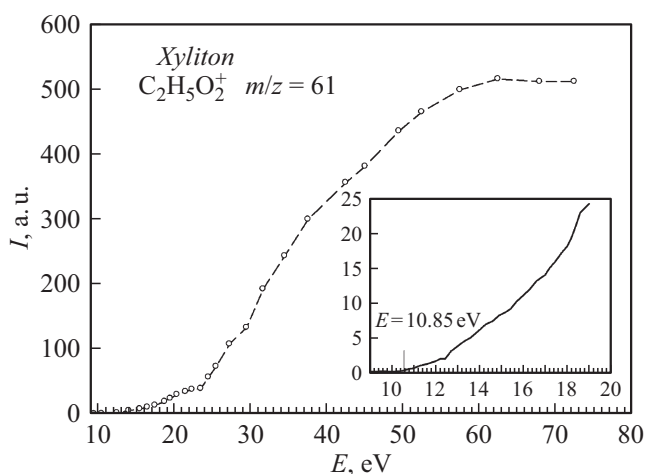


Рис. 5. Энергетическая зависимость сечения образования иона-фрагмента $C_2H_5O_2^+$ молекулы ксилита. Вставка: начальный участок кривой (шаг по энергии 0.2 eV).

Энергии появления (E_{AP}) ионов-фрагментов и энергия ионизации (E_{IE}) молекулы ксилита

Ион	Масса иона, m/z	Энергия появления (E_{AP}), eV
$C_4H_9O_4^+$	121	11.85 ± 0.25
$C_4H_7O_3^+$	103	12.33 ± 0.25
$C_3H_7O^+$	91	10.85 ± 0.25
$C_4H_{10}O^+$	74	11.78 ± 0.25
$C_2H_5O_2^+$	61	10.85 ± 0.25
$C_2H_3O^+$	43	11.76 ± 0.25
CH_3O^+	31	12.57 ± 0.25
CO^+	28	11.65 ± 0.25
H_3O^+	19	13.64 ± 0.25
H_2O^+	18	13.14 ± 0.25
CH_3^+	15	12.97 ± 0.25
$C_5H_{12}O_5^+$	152	$E_{IE} = 10.35 \pm 0.25$

для наиболее интенсивных ионов фрагментов молекулы ксилита нами определены энергии появления (E_{AP}). Заметим, что в базе данных NIST [9], также как и для глицерина [7], эти данные отсутствуют. Как отмечено выше, наиболее интенсивными в масс-спектре являются ионы-фрагменты с $m/z = 31$, 43 и 61 (см. рис. 2). Ион CH_3O^+ ($m/z = 31$) является характерным для спиртов и всегда присутствует в масс-спектрах спиртов [7]. Образование иона-фрагмента $C_2H_3O^+$ ($m/z = 43$) проходит при элиминировании молекулы воды от иона $C_2H_5O_2^+$ ($m/z = 61$). Измеренные нами энергии появления указанных фрагментов, а также потенциал ионизации молекулы ксилита, приведены в таблице. Полученные значения величин E_{AP} можно объяснить изменением геометрии и межатомных расстояний в ионизированной молекуле по сравнению с нейтральной, что приводит к существенному снижению энергии связи C–C. Формирование иона-фрагмента CH_3^+ , по-видимому, происходит в процессе вторичной диссоциации, сопровождающейся миграцией протона.

Заключение

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования полной и диссоциативной ионизации молекулы ксилита электронным ударом. Основываясь на анализе измеренных масс-спектров, предложена схема фрагментации молекулы ксилита, которая иллюстрирует наиболее вероятные каналы образования ионов-фрагментов при электронном ударе, когда энергия налетающих электронов значительно превышает потен-

циал ионизации молекулы. Показано, что гигроскопичность ксилита и наличие трех групп гидроксила OH в молекуле приводят к формированию значительных количеств ионов молекулярной воды и гидроксония, особенно это четко проявляется в диапазоне температур 340–375 К. На 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 ксилита, а заряд локализован на фрагменте с большей молекулярной массой. Измерены энергетические зависимости образования ионов-фрагментов, общей тенденцией которых является резкий рост сечения от порога процесса до 35 eV. Впервые по пороговому участку энергетической зависимости эффективного сечения ионизации молекулы ксилита определен потенциал ионизации, а по пороговым участкам относительных сечений диссоциативной ионизации определены потенциалы появления наиболее интенсивных в масс-спектре ионов-фрагментов.

Таким образом, можно заключить, что масс-спектрометрические исследования полиолов дают исчерпывающую информации об их уникальных свойствах, позволяют оценить степень фрагментации в процессе взаимодействия с электронами, определить параметры межмолекулярных связей.

Список литературы

- [1] Xi Chen, Zi-Hua Jiang, Sanfeng Chen, Wensheng Qin // Int. J. Biol. Sci. 2010. Vol. 6. N 7. P. 834–844. <https://doi.org/10.7150/ijbs.6.834>
- [2] Zoltán Mareczky, Anikó Fehér, Csaba Fehér, Zsolt Barta, Katalin Réczey // Period. Polytech. Chem. Eng. 2016. Vol. 60. N 1. P. 54–59. DOI: 10.3311/PPch.8116
- [3] Wanlapa Lorliam, Ancharida Akaracharanya, Sukhumaporn Krajangsang, Vasana Tolieng, Somboon Tanasupawat // Chiang Mai J. Sci. 2017. Vol. 44. N 1. P. 50–58. <http://epg.science.cmu.ac.th/ejournal/>
- [4] Norkus J., Vaiciuniene T., Vuorinen E., Gaidamauskas J., Reklaitis, Jääskeläinen Anna-Stiina, Crans D.C. // Carbohydrate Research. 2004. Vol. 339. P. 599–605. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2003.12.003>
- [5] Petersson G. // Tetrahedron. 1970. Vol. 26. N 13. P. 3413–3428.
- [6] Petersson G. // Tetrahedron. 1969. Vol. 25. N 18. P. 4437–4443E.
- [7] Завилопуло А.Н., Шпенник О.Б., Маркуш П.П., Контрош Е.Э. // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 13–19. [Zavilopulo A.N., Shpenik O.B., Markush P.P., Kontrosh E.E. // Techn. Phys. 2015. Vol. 60. N 7. P. 957–963.] DOI: 10.1134/S1063784215070282
- [8] Chernyshova I., Markush P., Zavilopulo A., Shpenik O. // Eur. Phys. J. D. 2015. Vol. 69 N 3. P. 80–84. DOI: 10.1140/epjd/e2015-50641-7
- [9] NIST Standard Reference Database. <http://www.webbook.nist.gov>
- [10] Завилопуло А.Н., Маркуш П.П., Шпенник О.Б., Микута М.И. // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 7. С. 8–14. [Zavilopulo A.N., Markush P.P., Shpenik O.B., Mykyta M.I. // Techn. Phys. 2014. Vol. 59. N 7. P. 951–958.] doi.org/10.1134/S1063784214070299
- [11] Завилопуло А.Н., Миронец Е.А., Агафонова А.С. // ПТЭ. 2012. № 1. С. 73–79.
- [12] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
- [13] Шпенник О.Б., Завилопуло А.М., Агафонова А.С. // Доповіді НАН України. 2008. № 5. С. 96–101.
- [14] Завилопуло А.Н., Романова Л.Г., Шпенник О.Б., Агафонова А.С. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 19–24. doi.org/10.1134/S1063784209040045
- [15] Cicman P., Gluch K., Pelc A., Sailer W., Matt-Leubner S., Scheier P., Matejčík S., Lukac P., Robertson W.D., Compton R.N., Mark T.D. // J. Phys. Chem. 2003. Vol. 119. N 22. P. 11704–11711. DOI: 10.1063/1.1622665
- [16] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тулуб А.В. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 16–24. doi.org/10.1134/S1063784206120024
- [17] Nimlos M.R., Blanksby S.J., Xianghong Qian, Himmel M.E., Johnson D.K. // J. Phys. Chem. A. 2006. Vol. 110. N 18. P. 6145–6156. DOI: 10.1021/jp060597q
- [18] Fiegele T., Hanel G., Torres I., Lezius M., Märk T.D. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. Vol. 33. P. 4263–4283. <http://iopscience.iop.org/0953-4075/33/20/306>