

СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СОЛЬВАТОФЛУОРОХРОМИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ С УЧЕТОМ УНИВЕРСАЛЬНЫХ И СПЕЦИФИЧЕСКИХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А. Н. Перов

В приближении аддитивности межмолекулярных потенциалов универсальной и специфической природы описываются эффекты сольваатофлуорохромии многокомпонентных растворов. Полученные выражения позволяют уточнить величину энергии водородной связи в комбинирующих электронных состояниях. Дана оценка величины энергии водородной связи в электронно-возбужденном состоянии комплекса 3-амино-N-метилфталимид+пиридин, составляющей около 5 ккал./моль.

Различные аспекты проблемы спектроскопического проявления совместного действия универсальных и специфических межмолекулярных сил в конденсированных системах рассмотрены в большом числе работ [1-9]. При этом рядом авторов уделялось большое внимание принципиальному вопросу достаточно корректного разделения вкладов универсальных и специфических межмолекулярных взаимодействий (УММВ и СММВ) в наблюдаемые эффекты, в частности в сдвиг электронных спектров поглощения и излучения молекул при переходе «пар—раствор». При постановке этого вопроса сам факт сосуществования ММВ различной силы в ансамбле частиц наводит на мысль о необходимости введения в рассмотрение статистического распределения элементов ансамбля (сольватов) по различным степеням свободы. Подчеркнем, что теория сольваатофлуорохромии, объединяющая спектроскопические и статистические концепции, позволяет более точно определить различные характеристики поглощающих и излучающих центров в комбинирующих состояниях, что весьма существенно, так как до настоящего времени данные по электронным спектрам являются по существу единственным источником подобной информации для возбужденных состояний [3, 4]. В то же время эта информация необходима для решения различных вопросов фотохимической кинетики, биологии и т. д.

Системы, на примере которых обычно изучают совместное влияние УММВ и СММВ на оптические характеристики молекул, представляют собой разбавленные растворы исследуемого вещества (U) в инертном растворителе (n) с различными добавками активного растворителя (p), склонного к комплексообразованию с молекулой и [например, за счет образования водородной связи (BC)]. Количественное описание сольваатофлуорохромии подобных многокомпонентных растворов проводилось в [10-12]. Однако для систем, рассмотренных в [10-12], характерна преобладающая роль УММВ; кроме того, как уже отмечалось [13], применение аппарата [4], оперирующего с обобщенными характеристиками среды — локальной диэлектрической постоянной и показателем преломления — в известной мере затрудняет использование статистических представлений. В этом смысле определенными возможностями для описания указанного круга вопросов располагает модель, предложенная в [14] и раз-

витая в [15, 16] (фактически она является одним из вариантов модели «твердых сфер» [17]). В [14, 15] раствор рассматривается как система сферических молекул, взаимодействия между которыми описываются известными парными вандерваальсовскими потенциалами [18] в предположении их аддитивности. Имея в виду использовать в данной работе аппарат [15, 16] для описания систем, в которых достаточно ярко выражены как УММВ, так и СММВ, мы введем в гамильтониан, характеризующий межмолекулярные взаимодействия в сольвате, помимо вандерваальсовских потенциалов, член, связанный с СММВ типа ВС молекулы u с молекулой активной добавки p .

Таким образом, в приближении аддитивности указанных потенциалов гамильтониан системы (сольвата), включающей комплекс состава 1:1 молекулы u с молекулой p ,¹ а также «свободные» молекулы p и n при некоторой фиксированной конфигурации, имеет для определенного электронного состояния (например, возбужденного e) следующий вид:

$$H_e = W_e + \sum_{c=1}^{S_p} \varepsilon_{be}^{pc} + \sum_{d=1}^{S_n} \varepsilon_{be}^{nd} + E. \quad (1)$$

Здесь W_e отвечает энергии ВС молекул u и p , ε_{be}^{pc} , ε_{be}^{nd} — парной энергии УММВ комплекса с одной из S_p или S_n «свободных» молекул p или n соответственно. Член E характеризует суммарную энергию УММВ молекул растворителя между собой. Учитывая отмеченное рядом авторов [12] обстоятельство, заключающееся в том, что для большинства используемых на практике растворителей энергии парного взаимодействия их молекул для пар $n-n$ и $n-p$ различаются между собой незначительно, примем $E = \text{const}$ для любого соотношения S_p и S_n в сольвате и в дальнейшем опустим этот член, выбрав соответствующее начало отсчета в шкале энергий.

Явный вид потенциалов ε_{be}^{pc} и ε_{be}^{nd} можно выписать, используя [18, 16]. Считаем при этом, что активный растворитель принадлежит к классу полярных, а инертный — к классу неполярных. Тогда ε_{be}^{pc} , например, имеет вид

$$\varepsilon_{be}^{pc} = \varepsilon_{be}^{pc}(\text{or}) + \varepsilon_{be}^{pc}(\text{ind}) + \varepsilon_{be}^{pc}(\text{disp}) \approx - \frac{1.38 \mu_{be} \mu_p \cos \theta}{R_c^3} - \frac{1}{R_c^6} (\mu_{be}^2 \alpha_p + \mu_p^2 \alpha_{be}) - \frac{1}{R_c^6} \frac{3}{2} \frac{I_{be} I_p}{I_{be} + I_p} \alpha_{be} \alpha_p. \quad (2)$$

Здесь μ_{be} , α_{be} , I_{be} и μ_p , α_p , I_p — дипольный момент, поляризуемость и потенциал ионизации комплекса и «свободной» молекулы p соответственно, R_c — расстояние между ними, θ — угол между вектором μ_p и вектором напряженности электрического поля \mathcal{E}_{be} [16], создаваемого диполем μ_{be} в месте нахождения p .²

Рассчитывая известным образом [19] величину средней по ансамблю энергии стабилизации сольвата в равновесном состоянии — $\langle E_e \rangle$, предполагаем, что «свободные» молекулы p и n распределены вокруг сольватированного комплекса по ячейкам концентрических координационных сфер.³ Учтем также вероятность присутствия в растворе сольватированных молекул u , не связанных в комплекс и взаимодействующих с растворителем через посредство только УММВ.

¹ Рассмотрение для комплексов состава 1: m при $m > 1$ аналогично проводимому ниже и затруднено лишь громоздкостью получаемых выражений.

² Необходимый для определения R_c по методу [14] средний радиус «сферического» комплекса приближенно определялся в предположении аддитивности объемов водородно-связанных молекул u и p .

³ При расчетах химический потенциал растворителя принимался равным $kT \ln x_i$, где x_i — средняя мольная концентрация соответствующей компоненты [14].

Тогда

$$= Z_e^{-1} \left\{ \left[W_e + \sum_{j=1}^t \frac{\langle \varepsilon_{be}^{pj} \rangle \gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \varepsilon_{be}^{nj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n}{\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n} N_{bj} \right] \times \right. \\ \times \exp \left\{ -\frac{W_e}{kT} \right\} x_p \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{bj}} + \\ \left. + \left[\sum_{j=1}^t \frac{\langle \varepsilon_{ue}^{pj} \rangle \gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \varepsilon_{ue}^{nj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n}{\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n} N_{uj} \right] \times \right. \\ \left. \times \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{uj}} \right\}. \quad (3)$$

Входящая в (3) Z_e — статистическая сумма ансамбля в равновесном состоянии e — имеет вид

$$Z_e = \exp \left\{ -\frac{W_e}{kT} \right\} x_p \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{bj}} + \\ + \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{uj}}. \quad (4)$$

Напомним, что индекс b сопоставляется комплексу, а u — «свободной» сольватированной молекуле исследуемого вещества. Величины $\langle \varepsilon_{be}^{pj} \rangle$ и $\langle \varepsilon_{ue}^{pj} \rangle$ в отличие от выражений типа (2) представляют собой энергию парных УММВ, статистически усредненную по всем возможным взаимным ориентациям μ_p и ε_{be} (или ε_{ue}). Считая поляризуемости α_{be} , α_{ue} и α_p приблизительно изотропными, имеем для $\langle \varepsilon_{be}^{pj} \rangle$ (для $\langle \varepsilon_{ue}^{pj} \rangle$ аналогично) [16]

$$\langle \varepsilon_{be}^{pj} \rangle \approx -\frac{1.38\mu_{be}\mu_p}{R_j^3} L \left(\frac{1.38\mu_{be}\mu_p}{R_j kT} \right) + \varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp). \quad (5)$$

где $L(x) = \text{cth } x - (1/x)$ — функция Ланжевена.

Входящие в (3) и (4) функции γ связаны с ориентационной составляющей полной термодинамической вероятности состояния сольвата⁴ и имеют вид

$$\gamma_{be}^{pj} = \frac{kTR_j^3}{1.38\mu_{be}\mu_p} \text{sh} \frac{1.38\mu_{be}\mu_p}{R_j kT}. \quad (6)$$

Кроме того, x_p и x_n — мольные концентрации компонент растворителя, N_j — координационное число в j -й координационной сфере, при расчете которого по методу [14] использовалось статистически усредненное значение радиуса молекулы растворителя, входящей в j -ю сферу.

Следуя установившейся логике описания сольватофлуорохромных эффектов, мы должны также выписать выражение для $\langle E_{e-g} \rangle_{FC}$ — средней энергии стабилизации сольвата в неравновесном франк-кондоновском (FC) основном состоянии g , комбинирующем в излучательном электронном переходе с равновесным состоянием e . Проводя усреднение энергии

⁴ При вычислении полной термодинамической вероятности сольвата в состоянии e предполагалось, что молекула p , связанная в комплекс с u , жестко фиксирована относительно нее, т. е. термодинамическая вероятность конфигурации собственно комплекса равна единице.

стабилизации сольвата по неравновесному FC ансамблю с использованием представлений [15, 16, 20], т. е. учитывая, что ориентационно-концентрационное распределение в сольватных оболочках в FC состоянии g повторяет такое в исходном равновесном состоянии e , получаем

$$\begin{aligned} & \langle E_{e-g} \rangle_{FC} = \\ & = Z_e^{-1} \left[\left[W_{e-gFC} + \sum_{j=1}^t \frac{\langle \varepsilon_{beg}^{pj} \rangle_{FC} \gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \varepsilon_{bg}^{nj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n}{\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n} N_{bj} \right] \times \right. \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{W_e}{kT} \right\} x_p \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{bj}} + \\ & \quad + \left[\sum_{j=1}^t \frac{\langle \varepsilon_{ueg}^{pj} \rangle_{FC} \gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \varepsilon_{ug}^{nj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n}{\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n} N_{uj} \right] \times \\ & \quad \times \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{uj}} \right]. \quad (7) \end{aligned}$$

Здесь W_{e-gFC} — энергия BC в основном FC состоянии, а величины типа $\langle \varepsilon_{be-g}^{pj} \rangle_{FC}$ — средней энергии парного взаимодействия комплекса с молекулой p — в FC сольвате имеют вид [15, 16, 20]

$$\langle \varepsilon_{be-g}^{pj} \rangle_{FC} = -\frac{1.38 \mu_{bg} \mu_p \cos \varphi}{R_j^3} L \left(\frac{1.38 \mu_{be} \mu_p}{R_j^3 kT} \right) + \varepsilon_{bg(ind)}^{pj} + \varepsilon_{bg(disp)}^{pj}, \quad (8)$$

где φ — угол между векторами μ_{be} и μ_{bg} .

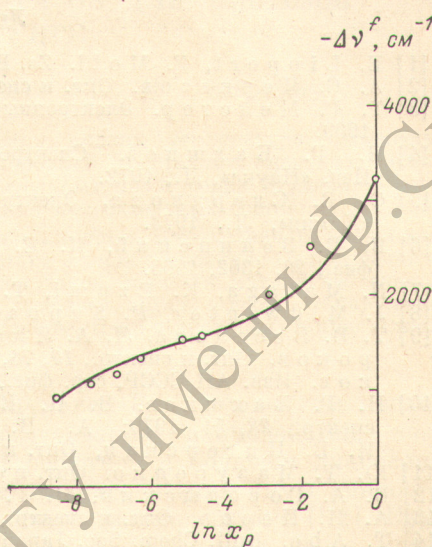
Для того чтобы из (3), (7) получить выражение для наблюдаемой в спектроскопическом эксперименте величины $\Delta \nu^f$ (сдвиг спектра излучения при переходе пар—раствор), примем во внимание тот факт, что вклады в смещение спектра сольватированных комплексов и «свободных» молекул u учитывают величины квантовых выходов этих двух типов оптических центров B_b и B_u соответственно. Поэтому для сдвига центра тяжести полосы излучения имеем (h — постоянная Планка, c — скорость света, ν — частота в обратных сантиметрах).

$$\begin{aligned} hc \Delta \nu^f = \langle E_e \rangle - \langle E_{e-g} \rangle_{FC} &= (Z_e^f)^{-1} \left[\left[W_e - W_{e-gFC} + \right. \right. \\ & + \sum_{j=1}^t \frac{(\langle \varepsilon_{be}^{pj} \rangle - \langle \varepsilon_{be-g}^{pj} \rangle_{FC}) \gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + (\varepsilon_{be}^{nj} - \varepsilon_{bg}^{nj}) \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n}{\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n} N_{bj} \right] \times \\ & \quad \times \exp \left\{ -\frac{W_e}{kT} \right\} x_p \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{bj}} B_b + \\ & + \left[\sum_{j=1}^t \frac{(\langle \varepsilon_{ue}^{pj} \rangle - \langle \varepsilon_{ue-g}^{pj} \rangle_{FC}) \gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + (\varepsilon_{ue}^{nj} - \varepsilon_{ug}^{nj}) \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n}{\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n} N_{uj} \right] \times \\ & \quad \times \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{uj}} B_u \right], \quad (9) \end{aligned}$$

где

$$Z_e^f = \exp \left\{ -\frac{W_e}{kT} \right\} x_p \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{be}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{pj}(ind) + \varepsilon_{be}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{be}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{bj}} B_b + \\ + \prod_{j=1}^t \left(\gamma_{ue}^{pj} \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{pj}(ind) + \varepsilon_{ue}^{pj}(disp)}{kT} \right\} x_p + \exp \left\{ -\frac{\varepsilon_{ue}^{nj}}{kT} \right\} x_n \right)^{N_{uj}} B_u. \quad (10)$$

Переходя к обсуждению полученного выражения (9), отметим, что его основной смысл нам представляется в возможности независимого определения с его помощью характеристик ВС в системах, в которых достаточно явно выражены и УММВ, и СММВ. Используя (9) в сочетании с выражением для сдвига спектров поглощения (получаемым полностью аналогично вышеизложенному и описывающим характеристики равновесного основного и FC возбужденного состояний сольвата), можно вычислить энергию ВС как в равновесном, так и в FC состояниях e и g . Необходимые для этого значения μ и α свободных молекул и комплексов в комбинирующих состояниях можно получить по методу [4], изучая сольватофлуорохромию этих объектов в ряду инертных растворителей [5]. При непосредственном вычислении $W_{e(g)}$ и $\Delta W_{eg(g)} = W_{e(g)} - W_{eg(g)FC}$ из данных по зависимости величины сдвига спектра от концентрации активной добавки x_p можно воспользоваться как методом наименьших квадратов, так и способом, аналогичным развитому в [21] и заключающимся в определении сдвига, обусловленного СММВ, как разности между сдвигом, наблюдаемым на опыте, и сдвигом, обусловленным УММВ (рассчитанным по методу [4]).



Зависимость сдвига спектра излучения раствора ЗАНМФ в смеси гептан+пиридин от логарифма мольной концентрации пиридина.

В качестве примера нами были обработаны данные [9] по зависимости положения спектров флуоресценции раствора 3-амино-N-метилфталимида (ЗАНМФ) от концентрации пиридина в смешанном растворителе гептан + пиридин. Согласно [9], стехиометрическое отношение комплекса ЗАНМФ + пиридин принималось равным 1 : 1.5. Кроме того, считая ВС не слишком сильной, приняли в первом приближении [5]: $\mu_{be(g)} \approx \mu_{ue(g)}$, $\alpha_{be(g)} \approx \alpha_{ue(g)}$ по данным [13, 22, 9], $\mu_{ug} \approx 2.7 D$, $\mu_{ue} \approx 8D$, $\alpha_{ug} \approx 18.2 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $\alpha_{ue} \approx 35 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$, $B_u = 0.38$, $B_b \approx 0.78$. Расчеты с использованием (9) приводят к следующим значениям W_{be} и ΔW_{eg} :

$W_{be} \approx -5 \text{ ккал./моль}$, $\Delta W_{eg} \approx -3.1 \text{ ккал./моль} \approx -1100 \text{ см}^{-1}$. Заметим, кстати, что сдвиг спектра излучения исследуемого раствора, обусловленный УММВ, составляет $\approx 2000 \text{ см}^{-1}$.

Определенная таким образом величина W_e указывает на то, что ВС ЗАНМФ + пиридин в возбужденном состоянии является слабой (по классификации [23]). Соответствие рассчитанных с такими параметрами величин $\Delta\nu^f(x_p)$ экспериментальным данным иллюстрируется рисунком (кривая — расчет, точки — опыт). Перегиб кривой отражает сравнительно

⁵ Вопрос о стехиометрии комплекса не может быть с достаточной обоснованностью решен в рамках развиваемых представлений без привлечения дополнительных данных (ИК спектроскопических, флуорометрических, химических и т. д.).

быструю насыщенность ВС и дальнейшую, более медленную, замену «свободными» полярными молекулами неполярных в сольватной оболочке комплекса.

В заключение, заметим, что эффекты, связанные с существенно преобладающей ролью одной из молекул сольватной оболочки в общей картине сольватофлуорохромных явлений, в ряде случаев находят объяснение в терминах теории влияния УММВ на спектры растворенных молекул [24]. В связи с этим окончательное решение вопроса об относительной силе УММВ и СММВ требует дальнейшего исследования, в частности с привлечением данных по ИК спектроскопии исследуемых растворов.

Автор выражает благодарность Н. Г. Бахшиеву за руководство работой и ценные замечания и Т. В. Веселовой за полезное обсуждение.

Литература

- [1] E. Lippert, F. Moll. *Zs. Elektrochem.*, **58**, 718, 1954.
- [2] А. С. Черкасов. *Опт. и спектр.*, **12**, 73, 1962.
- [3] Т. Г. Мейстер. *Электронные спектры многоатомных молекул*. Изд. ЛГУ, 1969.
- [4] Н. Г. Бахшиев. *Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий*. Изд. «Наука», Л., 1972.
- [5] О. В. Свердлов. *Электронные спектры в органической химии*. Изд. «Химия», Л., 1973.
- [6] В. В. Зелинский, И. Е. Обыкновенная. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **29**, 1362, 1965.
- [7] N. Mataga, K. Ezumi, T. Okada. *Molec. Phys.*, **10**, 201, 1966.
- [8] J. Midwinter, P. Surran. *Spectrochim. Acta*, **A25**, 953, 1969.
- [9] Т. В. Веселова, Л. А. Лимарева, А. С. Черкасов, В. И. Широков. *Опт. и спектр.*, **19**, 78, 1965; Т. В. Веселова, В. И. Широков. *Изв. АН СССР, сер. физ.*, **36**, 1024, 1972.
- [10] Н. Г. Бахшиев, В. П. Волков, А. В. Алтайская. *Опт. и спектр.*, **28**, 51, 1970; А. В. Алтайская, Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, **27**, 1013, 1969.
- [11] Ю. Т. Мазуренко. *Опт. и спектр.*, **33**, 1060, 1972.
- [12] В. А. Городынский, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **31**, 218, 1971.
- [13] А. Н. Перов. *Опт. и спектр.*, **40**, 1976.
- [14] T. Abe. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 3114, 1965.
- [15] А. Н. Перов, Н. Г. Бахшиев. *Опт. и спектр.*, **34**, 902, 1973.
- [16] А. Н. Перов. *Опт. и спектр.*, **40**, 31, 1976.
- [17] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. *Молекулярная теория газов и жидкостей*. ИЛ, М., 1961.
- [18] H. Margenau. *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1, 1939.
- [19] Дж. Майер, М. Гепперт—Майер. *Статистическая механика*. ИЛ, М., 1952.
- [20] А. Н. Перов, Н. Г. Бахшиев. *J. Lumines.*, **6**, 362, 1973.
- [21] Т. Г. Мейстер. *Опт. и спектр.*, **30**, 220, 1971; Т. Г. Мейстер, Г. Я. Зеликина, В. П. Клиндухов. *Опт. и спектр.*, **36**, 668, 1974.
- [22] Н. Г. Бахшиев, М. И. Княжанский, В. И. Минкин, О. А. Осипов, Г. В. Сайдов. *Усп. химии*, **38**, 1644, 1969.
- [23] Н. Д. Соколов. *Сб. «Водородная связь»*, 9. Изд. «Наука», М., 1964.
- [24] Н. Г. Бахшиев, И. В. Питерская. *Опт. и спектр.*, **40**, 269, 1976.

Поступило в Редакцию 14 января 1975 г.