

02

Исследование невалентных взаимодействий севофлюрана с ацетоном в сжиженном ксеноне методом инфракрасной спектроскопии

© С.М. Меликова, К.С. Рутковский

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: k.rutkovsky@spbu.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022 г.
В окончательной редакции 31.08.2022 г.
Принята к публикации 06.09.2022 г.

Исследованы инфракрасные (ИК) спектры смесей севофлюрана с ацетоном в сжиженном ксеноне в интервале температур 165–190 К. На основе изменений, обнаруженных в области отдельных полос обеих компонент, сделан вывод об образовании комплексов с невалентными взаимодействиями, характерными для слабой водородной связи. Квантово-химический расчет, выполненный на уровне MP2/6-311++G(d,p), показал, что спектр в области валентных колебаний групп СН и СН₂ формируется с учетом ангармонических эффектов, в частности, резонансов Ферми.

Ключевые слова: криоспектроскопия, севофлюран, ацетон, комплекс, невалентные взаимодействия, квантово-механические расчеты.

DOI: 10.21883/OS.2022.11.53771.4071-22

Введение

В настоящее время наряду с газообразным ксеноном (Xe) такой галогензамещенный эфир как севофлюран (sevoflurane — (CF₃)₂-CH-O-CH₂F) чаще всего используется в инвазивной хирургии в качестве ингаляционного анестетика широкого применения. Это объясняется достаточно высокой эффективностью данного летучего соединения при сравнительно невысокой его нефро- и гепатотоксичности [1–3]. Основным его метаболитом является гексафторизопропанол (1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP)), который практически в неизменном виде выводится из организма. Широкое применение севофлюрана насчитывает более десятка лет. Однако природа механизмов анестетического эффекта все еще остается не выясненной.

Простейшей рабочей гипотезой, подкрепляемой рядом экспериментальных данных, является предположение, что ингаляционные анестетики действуют путем связывания с отдельными мишенями, например протеинами, тем самым нарушая их нормальное функционирование [4,5]. Такое связывание должно быть обратимым, чтобы анестетический эффект быстро исчезал после прекращения подачи агента. Это можно реализовать, если взаимодействие анестетика с мишенью будет иметь невалентный характер. К такого типа взаимодействиям относится прежде всего Н-связь [6,7]. Севофлюран, как и ряд иных галогензамещенных эфиров, имеет от одной до нескольких групп СН, которые могут выступать в качестве слабых доноров протона при взаимодействиях с акцепторными молекулами-мишенями. Акцепторами являются, в частности, молекулы, содержащие атом кисло-

рода с неподеленной электронной парой. Например, это диметиловый эфир [8]. К такого типа мишени принадлежит и ацетон, который аналогично диметиловому эфиру может образовывать комплексы при взаимодействии с рядом галогензамещенных эфиров [9–13].

В настоящей работе с использованием метода ИК криоспектроскопии и квантово-механических расчетов исследованы особенности взаимодействий между севофлюраном и ацетоном, естественным метаболитом человеческого организма. Проведены тестовые расчеты с помощью пакета GAUSSIAN, подтверждающие возможность образования слабых комплексов в рассматриваемой системе. Получены геометрические и спектроскопические параметры мономеров и комплексов. Предложена интерпретация характерных изменений в ИК спектре, связанных с образованием комплексов. Конформационный анализ для данного летучего анестетика проведен ранее [8,14].

Методика эксперимента и расчетов

Экспериментальная установка, используемая в данной работе для спектроскопических измерений в низкотемпературных жидких растворах, принципиально не отличается от установок, описанных ранее [8–11]. Криостат с кюветой, уплотненной в теле медного радиатора, охлаждался дозированной подачей жидкого азота в стакан из нержавеющей стали. Измерение температуры проводилось по давлению паров над жидким криораствором, дополнительный контроль осуществлялся с помощью термодпары. Оптическая длина кюветы составляла 1 см, величину, достаточную для количественных измерений

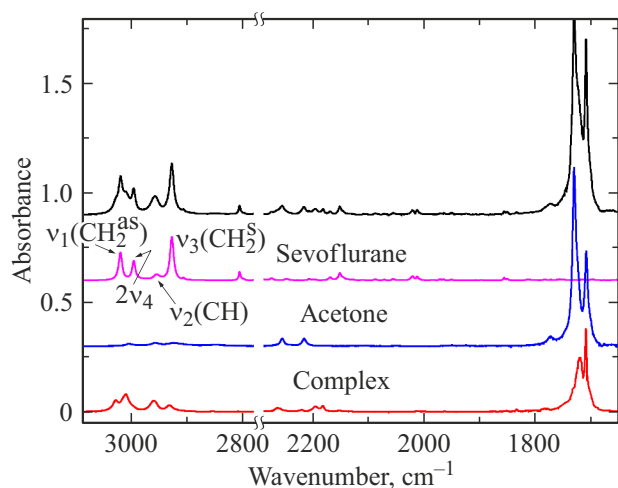


Рис. 1. Инфракрасный спектр смеси севофлюрана с ацетоном в жидком Xe. Результат выделения полос комплекса показан на нижней панели. $T \sim 165$ K.

при концентрациях компонент $\sim 10^{17} - 10^{18}$ molec/cm³. Для предотвращения перекрытия валентных полос СН донора и акцептора использовался полностью дейтерированный образец ацетона (OC(CD₃)₂). В качестве растворителя использовался сжиженный ксенон — Xe. Такой выбор обосновывался как хорошей растворимостью ацетона при отсутствии признаков его самоассоциации, так и тем обстоятельством, что Xe, как наиболее безопасный в инвазийной хирургии, но чрезвычайно дорогой ингаляционный анестетик, все чаще находит применение в смесях с севофлюраном. Следует отметить, что при своей „инертности“ взаимодействия ксенона с рядом молекул не так уж и слабы — они имеют характер ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Оценки, выполненные в рамках квантово-механических расчетов, приводят к заключению, что в некоторых случаях энергия образования комплексов с Xe достигает двух-трех kcal/mol [15]. Температурные измерения проведены в интервале 165–190 K. Спектры регистрировались в диапазоне $\sim 800 - 3500$ cm⁻¹ на фурье-спектрометре Nicolet 6700 с разрешением 0.5 cm⁻¹. В качестве участков образования комплексов, выбраны области валентных колебаний СН севофлюрана, а также валентных колебаний CD и CO ацетона, так как при образовании комплексов в этих областях наблюдаются наиболее заметные изменения.

Расчеты проведены с использованием пакета Gaussian16, Revision A.03 [16]. Поиск минимумов потенциальной энергии комплексов проводился с использованием нескольких начальных конфигураций (в качестве основного контакта принималось взаимодействие между донорными СН-группами севофлюрана и атомом кислорода ацетона). Найденный локальный минимум оптимизировался на уровне теории возмущений второго порядка Møller-Plesset (MP2) с опцией frozen core (FC) [17].

Вычисления проводились с использованием трехэкспоненциального базиса Попла 6-311++G(d,p), удовлетворительно описывающего особенности ИК спектра в области основных полос валентных колебаний СН- и СН₂-групп севофлюрана. Равновесная геометрия, энергия взаимодействия, волновые числа гармонических колебаний и термодинамические параметры комплексов получены с учетом поправки на неполноту базисного набора в рамках градиентной техники коррекции CP [18,19]. Искомым структурам отвечали локальные минимумы с отсутствием мнимых волновых чисел. Протестированы расчеты с опцией „freq=anharm“ с целью анализа возможности их применения для учета ангармонических эффектов, особенно резонанса Ферми, на спектры севофлюрана и комплексов.

Результаты измерений

У севофлюрана ((CF₃)₂-CH-O-CH₂F) имеются три группы СН, которые могут быть кандидатами-донорами для невалентных взаимодействий с молекулами-мишенями, обладающими акцепторными свойствами. Этим группам принадлежат три полосы первого порядка различной интенсивности. Инфракрасный спектр севофлюрана ранее регистрировался в газовой фазе и криорастворах [8,20]. В данной работе основное внимание уделено получению и анализу ИК спектра компонент и комплекса в сжиженном Xe в областях, указанных в предыдущем разделе. На рис. 1 представлен ИК спектр смеси севофлюрана с ацетоном (по $\sim 3 \cdot 10^{17}$ molec/cm³) в Xe, а также результат выделения полос, приписываемых комплексу ($T \sim 170$ K). В области валентных колебаний СН севофлюрана, кроме трех полос основных колебаний, наблюдается дополнительная полоса заметной интенсивности. Как было показано ранее, появление данной, относительно сильной, полосы 2ν₄ второго порядка обязано резонансным взаимодействиям ангармонического характера [8].

Из результата выделения полос комплекса (нижняя часть рис. 1) следует, что положение и интенсивность валентных полос СН донора, а также полос CD и CO акцептора (ацетон) заметно изменяются. Дублет полосы CO имеет ангармоническую природу резонансного характера. Для слабых полос CD отмечается слабый высокочастотный, так называемый голубой сдвиг [9,21–23], а для CO — низкочастотный сдвиг. Следует отметить, что интенсивности данных полос уменьшаются при повышении температуры раствора, что соответствует относительному уменьшению содержания комплексов в растворе.

Результаты расчетов и обсуждение

Ранее был выполнен конформационный анализ для севофлюрана [14,20]. Основным результатом этого анализа

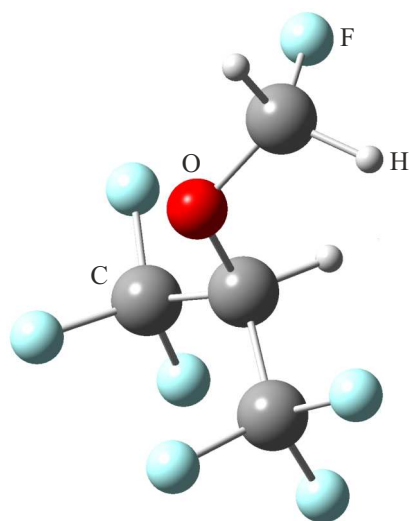


Рис. 2. Полученная в результате расчета MP2/6-311++G(d,p) наиболее устойчивая структура севофлюрана.

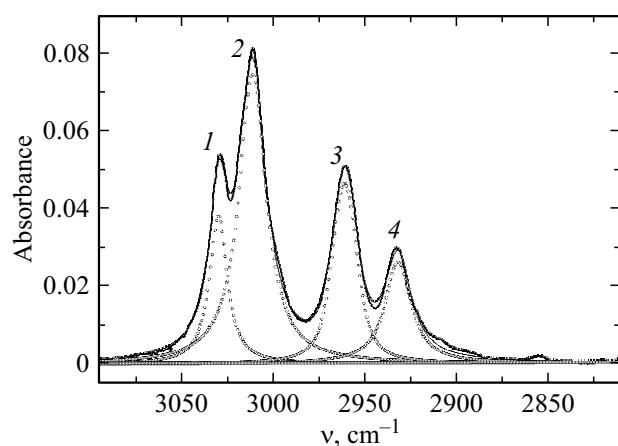


Рис. 3. Подгонка полос в ИК спектре комплекса севофлюрана с ацетоном в жидком Хе с помощью приложения ORIGIN. В качестве модельного контура выбран профиль Фойгта. $T \sim 170$ К.

является вывод, что в условиях, типичных для данного эксперимента ($T < 190$ К), в растворе практически присутствует только наиболее стабильный конформер. Структура данного конформера, полученная на уровне MP2/6-311++G(d,p), представлена на рис. 2. Следующая стабильная структура расположена значительно выше на поверхности потенциальной энергии (~ 14 кДж/моль) и в ИК спектре не проявляется. Найденные геометрические параметры оказались близкими к данным, приведенным в литературе, и поэтому здесь не приводятся.

Из анализа спектроскопических измерений следует, что ИК спектр севофлюрана заметно меняется за счет ангармонических эффектов. Результатом действия колебательных резонансов является сдвиг и изменение интенсивности полос валентных колебаний, а также появление новых, относительно сильных, полос второго

порядка. В табл. 1 приведены экспериментальные данные для некоторых полос севофлюрана и ацетона, как мономеров, так и в комплексе. Если для мишени, т.е. ацетона, интерпретация не вызывает затруднений, то в случае севофлюрана возникает необходимость в дополнительном анализе. Из результатов подгонки спектра комплекса в области валентных колебаний СН севофлюрана, представленных на рис. 3, видно, что он состоит из четырех заметно уширенных полос. В предположении сохранения порядка следования полос комплекса как в мономере номерам на рис. 3 соответствуют полосы $\nu_1(\text{CH}_2^{\text{as}})$, $2\nu_4$, $\nu_2(\text{CH})$, и $\nu_3(\text{CH}_2^{\text{s}})$. Все они обнаруживают незначительный высокочастотный сдвиг, а приписанная обертоны $2\nu_4$ полоса 2 неожиданно характеризуется максимальной интенсивностью.

Из расчетов, выполненных в среде Gaussian, следует, что севофлюран с ацетоном могут образовывать по крайней мере три устойчивых (отсутствие мнимых частот) конформера. На рис. 4 представлен результат, полученный на уровне MP2/6-311++G(d,p). В табл. 2 приведены значения энергии образования комплексов, дипольный момент, расстояния между отдельными атомами сево-

Таблица 1. Измеренные спектроскопические параметры отдельных полос (ν и $\Delta\nu^{c-m}$, cm^{-1}) свободного севофлюрана (m) и севофлюрана в комплексе с ацетоном (c) в растворе в сжиженном Хе при температуре 170 К. $I_{\text{rel}} = I(\nu_i)/I(\nu_1)$ — относительная интенсивность полосы ν_i

Колебание	ν_m	I_{rel}	ν^c	$\Delta\nu^{c-m}$	I_{rel}
$\nu_1(\text{CH}_2^{\text{as}})$	3021.3	1	3030.6	+9.3	1
$\nu_2(\text{CH})$	2956.0	0.3	2961.2	+5.2	1.4
$\nu_3(\text{CH}_2^{\text{s}})$	2928.6	1.6	2932.3	+3.7	1
$2\nu_4$	2997.0	0.7	3011.9	+14.9	2.9

Примечание. Полосы комплекса пронумерованы для удобства так же, как и полосы мономера.

Таблица 2. Полученные в результате расчета MP2/6-311++G(d,p) геометрические параметры трех найденных структур комплекса севофлюран + ацетон

Структура	1	2	3
ΔE_{CP2}^e , kcal/mol	-6.3	-5.6	-4.6
μ , D	4.44	5.25	2.04
$R(\text{O}_{17} \dots \text{H}_6)$, Å	2.229	2.276	—
$R(\text{O}_{17} \dots \text{H}_{14})$, Å	2.680	2.693	3.185
$R(\text{O}_{17} \dots \text{H}_{13})$, Å	—	—	2.519
$R(\text{F}_a \dots \text{D}_{20})$, Å	3.234	3.594	—
$R(\text{F}_b \dots \text{D}_{21})$, Å	3.209	3.283	3.616
$R(\text{F}_c \dots \text{D}_{24})$, Å	3.486	3.643	—
$R(\text{F}_d \dots \text{D}_{21})$, Å	—	—	—
$R(\text{F}_e \dots \text{D}_{23})$, Å	—	—	2.974
$R(\text{F}_{10} \dots \text{D}_{23})$, Å	—	—	3.359

Примечание. $a, b = 8$ для структуры 1; $c = 15$ для 1; $a, b = 4$ для структуры 2; $c = 9$ для 2; $e = 3$ для структуры 3, $b = 5$ для 3.

Таблица 3. Гармонические волновые числа (ω , cm^{-1}) и (в скобках) интенсивности (I , km/mol) отдельных нормальных колебаний севофлурана и структур 1, 2, 3. Результаты расчета MP2/6-311++G(d,p)

Колебания	Мономер	1	2	3
$\omega_1(\text{CH}_2^{\text{as}})$	3225.4 (13.3)	3224.5 (14.5)	223.6 (14.8)	3253.6 (4.1)
$\omega_2(\text{CH})$	3129.9 (4.0)	3113.7 (57)	3133.6 (28)	3127.1 (6.6)
$\omega_3(\text{CH}_2^{\text{s}})$	3123.6 (30.6)	3127.8 (22)	3130.0 (33.8)	3135.2 (18.6)
$\omega_4(\delta\text{CH}_2)$	1552.4 (0.75)	1548.4 (3.1)	1551.1 (0.32)	1553.8 (0.28)
$\omega_5(\delta\text{CH}_2)$	1475.9 (12)	1477.2 (9.8)	1479.3 (13.4)	1472.2 (6.7)

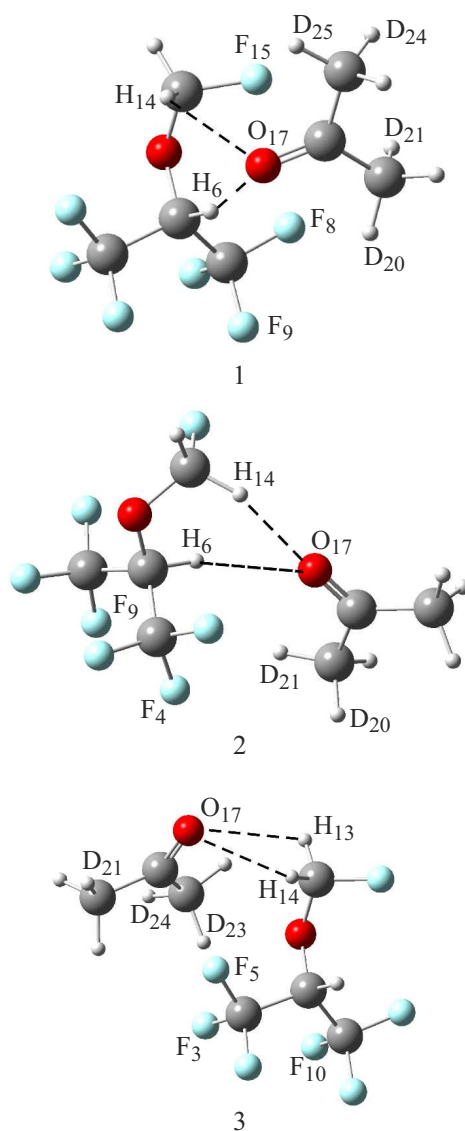
Таблица 4. Параметры резонансов Ферми $\nu_2/\nu_3/2\nu_4/2\nu_5$ и Дарлингга–Деннисона ν_2/ν_3 (в единицах волновых чисел, cm^{-1}) и результат диагонализации векового уравнения для севофлурана и структур 1 и 2 (см. текст). В скобках приведены интенсивности компонент резонансных мультиплетов в km/mol

Параметр	Мономер	1	2
ν_1^0	3086.0	3085.1	3084.5
ν_2^0	3004.2	2988.0	3009.0
ν_3^0	2978.2	2982.4	2985.3
$2\nu_4^0$	3025.5	3017.5	3022.9
$2\nu_5^0$	2883.9	2886.3	2890.3
W_{23}	8.9	(8.9)	(8.9)
W_{244}	16	5	12.5
W_{255}	26	5	23
W_{344}	39	44	42
W_{355}	57	59	55
Решение			
ν_1	3086.0(13)	3085.1(14.5)	3084.5(14)
$2\nu_4$	3062.3(12)	3055.3(8)	3063.7(10)
ν_2	3000.2(2)	2989.8(45)	3005.7(26)
ν_3	2976.713	2973.3(17)	2977.3(20)
$2\nu_5$	2852.7(6)	2855.8(4)	2860.9(5)

флурана и ацетона, участвующими в валентных связях (BC), а также дополнительно стабилизирующих комплекс за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В рамках теории возмущений MP2 для всех трех структур комплекса получены спектроскопические параметры в гармоническом приближении. Часть из них представлена в табл. 3. Оцененная в рамках термодинамического соотношения для энергии Гиббса в гармоническом приближении относительная заселенность структур 1, 2, 3 при температуре 170 К составляет $\sim 0.3 : 0.69 : 0.01$. Таким образом, можно ограничиться рассмотрением двух структур. Причем вклад второй структуры при повышении температуры становится преобладающим.

Из сравнения результатов измерений (табл. 1) и гармонического расчета (табл. 3) следует, что ни для одной из структур нет даже качественного соответствия с экспериментом. Гармонический расчет не вос-

**Рис. 4.** Предсказанные расчетом MP2/6-311++G(d,p) структуры 1, 2, 3 комплекса севофлуран-ацетон.

производит даже нужное (4) количество полос. Как отмечалось ранее, для интерпретации спектра мономера севофлурана необходимо перейти к ангармоническому анализу, а именно к решению блока векового уравнения

для колебательных резонансов $\nu_2/\nu_3/2\nu_4/2\nu_5$, которые наблюдаются в области валентных СН-колебаний. Параметры резонансов для свободного севофлюорана и двух структур комплекса приведены в табл. 4. Невозмущенные частоты ν^0 и матричные элементы взаимодействия резонанса Ферми W_{ikk} и Дарлинг–Деннисона W_{ik} для мономера были получены в рамках пакета Gaussian16, Revision A.03 [16] с опцией „freq=anharm“. В случае комплексов из-за ограниченности компьютерных ресурсов был сделан ряд упрощений.

а) Для оценки невозмущенных ангармонических частот ν_i^{c0} основных колебаний i использованы ангармонические сдвиги частот мономера ($\Delta\nu_i^m = \nu_i^{m0} - \omega_i^m$): $\nu_i^{c0} \sim \omega_i^c + \Delta\nu_i^m$. Например, для колебания ν_1 мономера сдвиг равен $\Delta\nu_1^m = 3086.0 - 3225.4 = -139.4 \text{ cm}^{-1}$. При гармонической частоте $\omega_1^c = 3224.5 \text{ cm}^{-1}$ структуры 1 оценка невозмущенной ангармонической частоты равна $\nu_1^{c0} = 3224.5 - 139.4 = 3085.1 \text{ cm}^{-1}$.

б) Невозмущенные частоты обертонов деформационных колебаний определялись как сумма частоты обертона для мономера и удвоенной разности гармонических частот комплекса и мономера. Например, для структуры 1: $2\nu_4^0 = 3025.5 + 2(1548.4 - 1552.4) = 3017.5 \text{ cm}^{-1}$.

в) Матричный элемент взаимодействия резонанса Дарлинг–Деннисона W_{23} считался одинаковым для мономера и комплекса.

г) Матричные элементы взаимодействия резонансов Ферми получены в серии поточечных расчетов поверхности потенциальной энергии для пар нормальных координат Q_2Q_4 , Q_2Q_5 , Q_3Q_4 , Q_3Q_5 для найденных структур комплекса.

Из сравнения оценок, полученных для мономера и структур 1, 2 (табл. 4), следует, что ближе к экспериментальным наблюдениям (табл. 1) результаты расчетов для структуры 2. А именно, большинство полос этой структуры испытывает слабый высокочастотный сдвиг (за исключением практически несдвинутой полосы антисимметричного СН₂-колебания ν_1). Однако не удается воспроизвести характер изменения интенсивностей полос квартета ν_1 , $2\nu_4$, ν_2 , ν_3 — интенсивность полосы СН ν_2 сильно возрастает и оказывается заметно выше интенсивности остальных полос. Для получения лучшего соответствия с экспериментом необходим более строгий учет ангармонических эффектов. Анализ показывает, что результат ангармонического анализа сильно зависит не только от уровня расчетов, но и от широты используемого базисного набора [8]. Ненулевой характер взаимодействий рассматриваемой системы с Хе в принципе может повлиять на изменение спектральных характеристик. Однако оценки, выполненные в рамках моделей самосогласованного реактивного поля (SCRFP), указывают на незначительность эффектов, и они не приводят к качественным изменениям.

Заключение

На ИК спектрах растворов севофлюорана с ацетоном в сжиженном Хе обнаружены обратимые изменения, демонстрирующие образование комплексов со слабой ВС.

Согласно расчетам, выполненным на уровне MP2/6-311++G(d,p), севофлюоран может взаимодействовать с кислородсодержащей мишенью — ацетоном, образуя несколько (3) структур. Стабилизация наиболее устойчивых структур происходит при участии невалентных взаимодействий между атомом Н группы СН севофлюорана и атомом О ацетона. Дополнительная стабилизация связана с контактами между атомами D и F ацетона и севофлюорана соответственно. Спектроскопическая предсказательная сила расчетов невелика, особенно в гармоническом приближении.

Учет резонансных эффектов ангармонического происхождения значительно исправляют ситуацию. При этом результат, полученный для наиболее заселенной структуры 2, по крайней мере, качественно приближается к данным экспериментальных наблюдений.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 20-03-00536. Измерения и расчеты выполнялись с использованием оборудования ресурсных центров СПбГУ: Геомодель, Криогенный отдел, Исследование экстремальных состояний материалов и конструкций и РЦВЦ (<http://cc.spbu.ru>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C.J. Young. *J. Clin. Anesth.*, **7**, 564 (1995).
- [2] E.D. Kharash. *Anesthesia — Analgesia*, **81**, 27 (1995).
- [3] C.M. Duffy, B.F. Matta. *J. of Neurosurgical Anesthesiology*, **12**, 128 (2000).
- [4] N.P. Franks, W.R. Lieb. *Nature*, **300**, 487 (1982).
- [5] N.P. Franks, W.R. Lieb. *Nature*, **367**, 607 (1994).
- [6] C. Sandorfy. *J. Mol. Struct.*, **708**, 3 (2004).
- [7] C. Sandorfy. *Anesthesiology*, **101**, 1225 (2004).
- [8] K.S. Rutkowski, S.M. Melikova, M. Rospenk. *J. Mol. Struct.*, **1221**, 128852 (2020).
- [9] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, M. Rospenk. *Spectrochim. Acta*, **184A**, 163 (2017).
- [10] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, M. Rospenk. *Spectrochim. Acta*, **223A**, 1 (2019).
- [11] S.M. Melikova, K.S. Rutkowski, M. Rospenk. *Chem. Phys. Lett.*, **742**, 137134 (2020).
- [12] W. Zierkiewicz, B. Czarnik-Matusiewicz, D. Michalska. *J. Phys. Chem.*, **115**, 11362 (2011).
- [13] W. Zierkiewicz, R. Zales'ny, P. Hobza. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 6001 (2013).
- [14] A. Lesarri, A. Vega-Toribio, R.D. Suenram, D.J. Brughe, J.-U. Grabow. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 9624 (2010).

- [15] Q. Cao, N. Andrijchenko, A.-E. Ahola, A. Domanskaya, M. Räsänen, A. Ermilov, A. Nemukhin, L. Khriachtchev. *J. Chem. Phys.*, **137**, 134305 (2012).
- [16] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox. *Gaussian 16*, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [17] C. Møller, M.S. Plesset. *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [18] S.F. Boys, F. Bernardi. *Mol. Phys.*, **19**, 553 (1970).
- [19] S. Simon, M. Duran, J.J. Dannenberg. *J. Chem. Phys.*, **105**, 11024 (1996).
- [20] J.J. Dom, B.J. van der Veken, B. Michielsen, S. Jacobs, Z. Xue, S. Hesse, H.-M. Lorz, M.A. Suhm, W.A. Herrebout. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14142 (2011).
- [21] B. Michielsen, W.A. Herrebout, B.J. van der Veken. *ChemPhysChem*, **8**, 1188 (2007).
- [22] S. M. Melikova, K. S. Rutkowski. *Opt. Spectrosc.*, **120**, 242 (2016).
- [23] A. Karpfen, E.S. Kryachko. *Chem. Phys. Lett.*, **431**, 428 (2006).