

Ш.Ш. Набиев, П.Г. Сенников¹

Молекулярные комплексы воды с атмосферными газами

*Российский научный центр «Курчатовский институт», г. Москва
¹ Институт химии высокочистых веществ РАН, г. Нижний Новгород*

Поступила в редакцию 14.12.2000 г.

Обобщены и проанализированы полученные преимущественно в последние 10–15 лет данные по экспериментальному и теоретическому изучению слабых молекулярных комплексов, образуемых водой с основными (N_2 , O_2 , CO_2) и малыми (CH_4 , CO , NO , N_2O , O_3) компонентами атмосферы, а также некоторыми важными загрязняющими газами (галогены, галогенводороды, галогенсодержащие неорганические и органические молекулы, летучие галогениды и гидриды, углеводороды). Показано, что образование таких комплексов следует учитывать при оценке возможностей методов оптического мониторинга атмосферы.

Введение

Задачи оперативного контроля за газовыми и аэрозольными выбросами промышленных объектов приобретают все большее значение в связи с усложнением экологической обстановки и вполне оправданным ростом озабоченности населения в отношении неблагоприятных воздействий этих объектов на окружающую среду. В первую очередь речь идет о возможных последствиях аварийных ситуаций на производствах ядерного топливного цикла (ЯТЦ), предприятиях химической промышленности, связанных с выбросами как радиоактивных веществ, так и различных химически активных и токсичных соединений [1]. Аналогичные проблемы возникают на ряде предприятий цветной металлургии, электронной промышленности, использующих электролизную или так называемую CVD-технологии (осаждение из паровой фазы химических соединений) [2].

Для оперативного получения достоверных сведений о концентрации и химическом (молекулярном) составе выбросов в реальном масштабе времени наиболее перспективным в настоящее время является использование методов дистанционного лазерного зондирования [3]. Успешная реализация этих методов возможна лишь при наличии детальной информации о спектрах поглощения и излучения молекулярных компонентов выброса. Соответствующие сведения, вообще говоря, можно найти практически во всех имеющихся спектроскопических базах данных, например таких, как HITRAN [4], GEISA [5] и др. Однако при решении задач лазерного контроля компонентов аварийного выброса (особенно на объектах ЯТЦ) такие данные следует использовать с известной осторожностью [6, 7]. Это связано с тем, что химически активные частицы в составе аварийного выброса могут взаимодействовать с основными компонентами атмосферы и прежде всего с водой, содержание которой в атмосфере на малых высотах составляет от 0,02 до 4% масс. Кроме продуктов собственно химических (прежде всего фотохимических) реакций, вероятность протекания которых велика только для частиц с относительно высокой концентрацией, в результате возможно образование молекулярных комплексов с энергией от нескольких десятков калорий до нескольких килокалорий [8].

Оптическая активность подобных донорно-акцепторных или Н-связанных комплексов может быть достаточно велика, что, как следствие, может являться причиной дополнительных радиационных потерь в атмосфере промышленных районов и вариаций потоков солнечной радиации. Газофазные комплексы с участием молекул воды, как правило, характеризуются несколькими видами движений большой амплитуды (ДБА) [7, 8]. Это, в свою очередь, приводит к трансформации колебательных спектров составляющих их компонентов (спектральный сдвиг относительно свободных молекул может достигать нескольких десятков, а то и сотен cm^{-1}) и появлению новых полос, отвечающих межмолекулярным колебаниям [6, 8, 9]. Эффекты, связанные с ДБА в газофазных комплексах, могут привести к серьезным методическим трудностям при обнаружении молекулярных примесей в атмосфере с использованием техники дистанционного лазерного зондирования [6, 7]. Кроме того, факт нахождения значительной части некоторых примесей (например, азотной кислоты [10]) в виде комплексов может существенно влиять на ряд проблем атмосферной химии.

Исследование структуры и свойств слабосвязанных молекулярных комплексов сформировалось в последние годы в интенсивно развивающемся научном направлении на стыке физики и химии, которое использует как самые современные экспериментальные (прежде всего спектроскопические), так и теоретические (квантово-химические) методы. Часто в литературе вместо термина «слабый молекулярный комплекс» употребляются термин «ван-дер-ваальсов комплекс» или «ван-дер-ваальсова молекула». Авторы [11] полагают, что при образовании такого комплекса (суперсистемы АВ) из двух подсистем А и В:

- 1) не образуется и не рвется ковалентная связь;
- 2) геометрия и электронное строение подсистем А и В изменяются очень незначительно;
- 3) энергия стабилизации, сопровождающая процесс образования такого комплекса, обычно составляет менее $10 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$;
- 4) расстояние между находящимися наиболее близко друг к другу атомами подсистем А и В обычно составляет более 2 \AA ;

5) суперсистема АВ образуется спонтанно по схеме $B...A \Leftrightarrow B + A$, и координата реакции имеет «наклонный» характер.

Формально под это определение попадает большая группа молекулярных комплексов, одна из подсистем которых содержит фрагмент X–H, а вторая – фрагмент Y, причем атомы X и Y обладают достаточно высокой электроотрицательностью, а атом Y, кроме того, имеет неподеленную электронную пару. Вместо атома Y молекула B может содержать π -электронную систему. Подобные комплексы называются комплексами с водородной связью, или H-комплексами. Их характерное отличие от типичных ван-дер-ваальсовых комплексов заключается в так называемой «направленности» водородной связи, когда неподеленная электронная пара атома Y ориентирована непосредственно в сторону мостикового протона. Этому способствует гибридизация валентных орбиталей атома Y, что, в частности, имеет место у атома кислорода в молекуле воды. При этом уникальность молекулы воды состоит в том, что она может одновременно образовывать до четырех устойчивых H-связей с окружением. Весьма подробно теоретические и экспериментальные методы изучения молекул воды представлены в монографии [12].

Большой интерес, проявляемый в последнее время исследователями к изучению комплексов воды, связан, с одной стороны, с изучением природы собственно межмолекулярных взаимодействий, а с другой – с целым рядом практических задач из различных областей науки, техники и технологии, в которых подобные комплексы могут играть важную роль. В качестве примера можно указать заметное влияние процесса образования слабосвязанных газофазных комплексов с энергией ≤ 2 ккал·моль⁻¹ между молекулами воды и основного вещества на глубину дистилляционной очистки летучих неорганических гидридов элементов VA–VIA групп от примеси воды [13]. Непосредственно к теме данного сообщения относится также проблема интерпретации механизмов ослабления далекого ИК-излучения в условиях земной атмосферы. Один из традиционных подходов связывает так называемое избыточное поглощение ИК-излучения с димерами воды с энергией $\sim 3,6$ ккал·моль⁻¹ [14], входящими в состав водяного пара [15, 16].

Целью данного сообщения является анализ современного состояния исследований структурных и спектроскопических параметров слабосвязанных структурно нежестких молекулярных комплексов, образуемых молекулами воды с основными (N₂, O₂, CO₂) и малыми (CH₄, CO, NO, N₂O, O₃) компонентами атмосферы, а также некоторыми важными загрязняющими газами, обязанными своим происхождением промышленным выбросам. К таким газам можно отнести галогены, галогенводороды, галогенсодержащие неорганические и органические молекулы, летучие галогениды и гидриды, углеводороды, оксиды и др.

При этом рассматривались процессы комплексообразования в основном электронном состоянии. Очевидно, что в условиях реальной атмосферы под действием УФ-излучения вероятно образование комплексов, существующих только в возбужденных электронных состояниях (эксимеры, эксиплексы). Хотя роль упомянутых соединений в химических реакциях, протекающих в ат-

мосфере, может быть весьма велика, их рассмотрение выходит за рамки настоящего сообщения.

1. Экспериментальные и теоретические методы исследования слабосвязанных молекулярных комплексов в газовой фазе

Традиционные термохимические методы, а также любые косвенные методы, основанные на анализе макроскопических свойств газа (термодинамических или транспортных), за редким исключением, непригодны для определения энергии диссоциации комплексов, поскольку приводят к большим погрешностям. Поэтому на практике предпочтение обычно отдается методам, имеющим дело с индивидуальными характеристиками частиц и, прежде всего, вращательной и колебательно-вращательной спектроскопии высокого разрешения. Данные методы позволяют, кроме того, извлекать информацию о структуре слабых молекулярных комплексов, а также об их потенциальной поверхности в целом.

Для подавляющего большинства молекулярных газов глубина межмолекулярной потенциальной ямы D_e имеет порядок поступательной энергии молекул при критической температуре T_c : $D_e = k T_c$. При $T < T_c$ энергия взаимодействия молекул превышает тепловую, что, собственно, и приводит к образованию устойчивых газофазных комплексов. Для равновесного процесса комплексообразования, который можно представить простой схемой



выражение для константы равновесия имеет вид [17, 18]:

$$(n_{XN\dots Y}/n_{XN} n_Y) = (h^2/2\pi k T \mu)^{3/2} \exp(D_0/RT), \quad (2)$$

где $n_{XN\dots Y}$ и n_{XN} , n_Y – количество комплексных соединений и взаимодействующих частиц в единице объема в равновесном колебательно-вращательном состоянии; D_0 – энергия диссоциации, соответствующая этому состоянию, а

$$\mu = (M_{XN} M_Y)/(M_{XN} + M_Y). \quad (3)$$

Здесь M_i – молярная масса.

Экспериментально константу равновесия можно определять традиционными методами ИК-спектроскопии, измеряя абсолютные интенсивности колебательно-вращательных или чисто вращательных переходов участников реакции (1) в равновесной газовой смеси. Определение константы равновесия дает возможность проведения достаточно строгих оценок значения энергии диссоциации D_0 в нулевом колебательно-вращательном состоянии. При этом величина D_0 связана с полной энергией диссоциации D_e следующим соотношением [18, 19]:

$$D_e = D_0 + \sum_i \frac{h}{2} v_i^{XN\dots Y} + \sum_i \frac{h}{2} v_i^X + \sum_i \frac{h}{2} v_i^{NY} \quad (4)$$

где во втором, третьем и четвертом членах под знаком суммы стоят вклады от всех колебательных состояний, кроме межмолекулярных деформационных колебаний в газофазном комплексе типа XN...Y.

Энергия диссоциации практически всех известных молекулярных комплексов обычно настолько мала, что уже

при комнатной температуре заселены высоковозбужденные состояния молекулы, причем глубина потенциальной ямы может составлять лишь $\approx 100 \text{ см}^{-1}$. Поэтому для исследования природы и механизмов межмолекулярного взаимодействия в слабых молекулярных комплексах целесообразно применять весьма информативные, но, к сожалению, относительно малодоступные по сравнению с традиционными методами ИК-спектроскопии методы длинноволновой ИК- и микроволновой (вращательной) спектроскопии, которые позволяют регистрировать новые и, как правило, очень слабые линии и полосы межмолекулярных колебаний в спектрах комплексов. Спектроскопическое проявление образования комплекса может быть зарегистрировано также и в области внутримолекулярных колебаний его компонентов. Для воды это область валентных ($\approx 3600\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$) и деформационных ($\approx 1600 \text{ см}^{-1}$) колебаний [12]. Характерным признаком образования комплекса с Н-связью служат смещение в низкочастотную область полосы $\nu_{\text{вал}}$ донора протона и значительное увеличение интенсивности этой полосы.

При постановке экспериментов с целью изучения слабых молекулярных комплексов следует иметь в виду, что их относительное содержание в газовой фазе весьма невелико и может резко уменьшаться по мере удаления от линии фазового перехода между газовой и конденсированной фазой. Поэтому были разработаны специальные методики, позволяющие получать относительно высокие содержания комплексов, имеющих низкие поступательно-вращательные температуры $T \leq 10\text{--}50 \text{ К}$.

Первая группа этих методик использует газодинамический способ генерации комплексов, когда исходная смесь компонентов комплекса в аргоне или гелии (концентрация которых составляет $\geq 90\%$), находящаяся при комнатной температуре и давлении 1–5 атм, адиабатически расширяется через узкое сопло в вакуум. В результате возникает струя (в отсутствие коллимации) или молекулярный пучок (если присоединяется часть струи выделяется с помощью коллиматора). При этом эффективная температура падает до 0,1–50 К, а область взаимодействия образующихся комплексов с микроволновым или оптическим излучением в спектрометрах расположена обычно в той части спектрометра, где движение молекул происходит практически без столкновений. Находясь в этих условиях, т.е. в низших энергетических состояниях, комплексы практически не подвергаются диссоциации и могут быть исследованы в течение довольно длительного времени вплоть до их разрушения в результате столкновения со стенками вакуумной камеры. Для этих целей нецелесообразно использовать длинные и узкие волноводы обычных микроволновых спектрометров, поскольку взаимодействие молекул с излучением должно происходить в камерах большого объема.

Были предложены два типа микроволновых спектрометров с газодинамической генерацией комплексов. В микроволновом Фурье-спектрометре пульсирующей струи [20, 21] пульсирующая струя газа, имеющая в направлении сопла скорость порядка $5 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, впрыскивается в резонатор Фабри–Перо большого объема с частотой $\cong 10 \text{ имп./с}$. Молекулы в резонаторе, охлажденные до $T \cong 5 \text{ К}$, возбуждаются коротким микроволновым импульсом. Наведенная молекулярная поляризация с длительностью около 100 мкс на частоте вращательного перехода комплекса выводится из резонатора и регистрируется в отсутствие интенсивного поляризующего импульса, поскольку время его затухания почти в 10^3 раз меньше. После соответ-

ствующей обработки сигнала и его Фурье-преобразования возникает спектр, расщепление каждой линии которого вызвано эффектом Доплера.

В методе электрорезонансной спектроскопии молекулярного пучка [22, 23] используется коллимированный молекулярный пучок, который проходит через неоднородное электрическое поле и попадает в масс-спектрометр, являющийся детектором. Микроволновое излучение направлено перпендикулярно пучку. Попадая в резонанс с данным переходом, оно вызывает изменение заселенности соответствующих состояний и, следовательно, числа молекул, достигающих детектора. Достоинства описанной выше техники, использующей высокоскоростные струи и молекулярные пучки, определяются высокой концентрацией образующихся при расширении без столкновений даже очень слабых комплексов в сочетании с высоким разрешением, которое лимитирует только эффект Доплера. Это позволяет исследовать тонкую структуру переходов, определять вращательные постоянные и дипольные моменты комплексов с высокой точностью. Кроме того, при обработке чисто вращательных спектров комплексов можно получить величину константы центробежного искажения D_J , связанной с силовой постоянной трансляционного колебания межмолекулярной связи k_σ простым соотношением

$$k_\sigma = 16 \pi^2 B^2 \mu / D_J, \quad (5)$$

где B – вращательная постоянная; μ – приведенная масса комплекса.

Формула (5) справедлива только для двухатомных молекул [24]. Однако ее применение к не слишком сложным бимолекулярным комплексам оправдано тем обстоятельством, что межмолекулярное равновесное расстояние r_e , как правило, в 3–4 раза превышает типичные длины обычных химических связей. Зная величины k_σ и r_e , можно оценить глубину межмолекулярной потенциальной ямы комплекса с помощью выражения, следующего из разложения потенциала Леннарда–Джонса в ряд в точке минимума потенциальной кривой [25]:


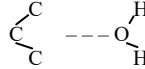
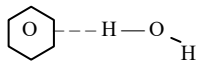
$$\varepsilon = 1/72 k_\sigma r_e^2. \quad (6)$$

В табл. 1 приведены некоторые молекулярные параметры комплексов воды с различными молекулами, которые были определены с помощью описанных выше спектроскопических методов.

Альтернативной методикой генерации слабых комплексов при минимальном возмущающем действии окружения является техника низкотемпературной матричной изоляции. В одном из вариантов метода смеси компонентов комплекса с газом-разбавителем (аргон, криптон, азот, кислород и т.п.) подаются независимо друг от друга на подложку, охлажденную до температуры 4–20 К. Такая температура является достаточной для того, чтобы газ-разбавитель образовал твердую матрицу, содержащую исследуемый комплекс [59]. В другом варианте компоненты комплекса в газе-разбавителе смешиваются предварительно, а образовавшийся комплекс изучается затем в условиях матрицы. Наблюдать одновременно полосы мономеров и комплексов состава 1:1 в подобных условиях удается только при большом разбавлении (отношение концентраций исследуемых веществ и газа-разбавителя превышает 10^3). В противном случае по мере уменьшения данного отношения появляются полосы более сложных ассоциатов.

Молекулярные постоянные комплексов воды с различными молекулами в газовой фазе (по данным микроволновой спектроскопии)

Молекула	Межмолекулярное расстояние, Å*	Силовая постоянная k_{33} , Н·М ⁻¹	Дипольный момент μ , D	Схема строения комплекса	Ссылка
1	2	3	4	5	6
H ₂ O	2,05 (O...H)	11,7	2,64307		[26]
HF	2,662 (F...O)	24,9	4,073		[27–30]
HCl	3,215 (Cl...O)	12,5	–		[31]
HBr	3,411 (Br...O)	10,5	–		[32]
F ₂	2,72 (F...O)	3,63	–		[33]
ClF	2,575 (Cl...O)	14,2	–		[34]
PF ₃	3,250 (P...O)	7,3	2,325		[35]
NH ₃	2,02 (N...H)	14,5	2,972		[36]
HCN	3,139 (C...O)	11,1	–		[37–40]
SO ₂	2,824 (S...O)	5,3	1,984		[41]
N ₂ O	2,97 (N...O)	–	1,48		[42]
O ₃	3,208 (O...O)	3,8	0,830		[43]
N ₂	2,42 (N...H)	–	0,833		[44]
Ar	3,398 (Ar...O)	0,9	0,73		[45–47]
CO	2,407 (C...H)	2,74	–		[48–50]
CO ₂	2,836 (C...O)	6,4	1,8522		[51]
CH ₄	3,702 (C...H)	1,53	0,728		[52]
C ₂ H ₂	2,229 (H...O)	6,5	2,0124		[53]
C ₂ H ₄	2,48 (...H)	–	1,0943		[54, 55]

1	2	3	4	5	6
C ₃ H ₆	2,34 (C...H) C	–	1,209		[56]
C ₃ H ₈	4,35 (C...O)	–	0,73		[57]
C ₆ H ₆	3,347	–	–		[58]

* В скобках указано, для какой пары атомов приведено расстояние.

Кроме того, существенная роль неоднородного уширения в матрицах делает проблематичным изучение формы и интенсивности спектральных полос комплексов и, как следствие, получение количественной информации об их составе и энергии. Техника матричной изоляции обычно используется при исследовании слабых комплексов традиционным методом ИК-спектроскопии с невысоким разрешением. В случае комплексов с водородной связью об относительной устойчивости комплекса качественно можно судить по низкочастотному сдвигу полосы валентных колебаний протонодонора. Обзоры по применению метода ИК-спектроскопии матричной изоляции для изучения молекулярных комплексов можно найти в работах [60–63].

В табл. 2 приведены результаты изучения комплексов воды с различными молекулами с использованием метода низкотемпературной матричной изоляции.

С помощью рассмотренных методов микроволновой и ИК-спектроскопии в сочетании с газодинамической и матричной низкотемпературной методиками генерации слабых комплексов изучено подавляющее большинство рассмотренных ниже комплексов воды с молекулами, представляющими интерес для атмосферной физики и химии. Отдавая должное их высокой информативности при изучении структуры и молекулярных свойств комплексов, следует отметить присутствующий им общий принципиальный недостаток: с точки зрения термодинамического состояния комплексов они относятся к неравновесным методам, что делает невозможным получать прямые данные об энтальпии образования комплекса и его других термодинамических функциях.

Источником этих данных остаются традиционные способы ИК-спектроскопии высокого разрешения (с Фурье-преобразованием или использованием полупроводниковых лазеров) или микроволновой спектроскопии (со штарковской модуляцией) с применением кювет (волноводов) с большой длиной оптического пути, позволяющих проводить эксперименты при температуре не выше 200 К, избегая при этом существенных потерь, связанных с конденсацией как исходных веществ, так и комплексов [93, 94]. Последнее, как правило, создает значительные технические проблемы.

Альтернативный способ повышения концентрации комплексов в этих условиях – увеличение давления, которое сопровождается резким уширением полос, а также повышением вероятности образования целого набора комплексов различного состава. Поэтому, несмотря на достигнутый на сегодняшний день существенный прогресс в области техники спектроскопии высокого разрешения, круг веществ, спектры комплексов которых могут быть в настоящее время получены в равновесных условиях, крайне ограничен. Среди рассматриваемых нами комплексов это только достаточно прочный Н-связанный комплекс воды с фтористым водородом.

Таблица 2

Значения частот (ν , см^{-1}) основных колебаний молекулы воды в свободном и связанном в комплекс состояниях (по данным ИК-спектроскопии в аргонной матрице)

Молекула	ν_1	$\Delta\nu_1^{1)}$	ν_3	$\Delta\nu_3^{1)}$	ν_2	$\Delta\nu_2^{1)}$	Ссылка
Свободная H ₂ O (газ)							
	3657		3756		1595		[12]
H ₂ O в комплексах с различными молекулами							
Ar	3638		3734		1589		[64]
H ₂ O ²⁾	3575	63	3710	24	1621	–22	[64]
H ₂ O ³⁾	3634	4	3723	5	1594	3	[64]
HF	3554	84	–	–	–	–	[65]
HCl	3630	8	3750	–16	1590	–1	[66, 67]
HBr	3629	9	3749	–15	1588	1	[66, 67]
HJ	3631	7	3741	–7	1588	1	[66, 67]
SiF ₄	–	–	3730	–4	1591	2	[68]
BF ₃ ⁴⁾	3590	–	3660	–	–	–	[69]
F ₂	3638	0	3745	–10	1590	–1	[70]
Cl ₂	3637	1	3724	10	1587	2	[71]
Cl ₂ O	3629	9	3715	19	1588	1	[71]
ClO ₂	3636	2	3729	5	1590	–1	[71]
HOCl	3634	4	3722	12	1592	–3	[71]
H ₂ SO ₄	3640	–2	3745	–11	1600	–11	[72]
NH ₃	3435	204	3702	32	1625	–36	[73, 74]
H ₂ S	3536	102	–	–	1614	–25	[75]
SO ₂	3631	7	3723	11	1591	–2	[76]
SO ₃ ⁵⁾	3613	–	3804	–	1595	–	[77, 78]
NO ⁴⁾	3605	–	3722	–	1600	–	[79]
CO	3628	29	3724	10	1596	2	[80–84]
CO ₂ ⁴⁾	3634	–	3727	–	1597	–	[85]
H ₂ O ₂							[86]
H ₂ CO	3585	53	3709	25	1610	–22	[87]
C ₂ H ₂	3640	–2	–	–	1593	–4	[88]
C ₂ H ₄	3613	25	3718	16	1595	–6	[89, 90]
C ₃ H ₆	3648	–10	–	–	1622	–33	[91]
C ₆ H ₆	3620	18	–	–	–	–	[90, 92]

Примечания. ¹⁾ $\Delta\nu_i$ (см^{-1}) – сдвиги колебательных полос воды в комплексе относительно соответствующих значений ν_i для свободных молекул H₂O в аргонной матрице; ²⁾ H₂O выступает донором протона в димере воды; ³⁾ H₂O выступает акцептором протона в димере воды; ⁴⁾ использована азотная матрица; ⁵⁾ использована неоновая матрица.

Важную роль при описании структуры и молекулярных свойств слабосвязанных газофазных комплексов играют методы квантовой химии. Известно очень много оригинальных и обзорных работ, посвященных этому вопросу. Укажем только некоторые из них [95–102]. Как и в других областях квантовой механики вообще и квантовой химии в частности, при исследовании слабых молекулярных взаимодействий важное значение имеют оба метода приближенного решения уравнения Шредингера: вариацион-

ный метод и метод возмущения. В первом из них энергия взаимодействия ΔE , отвечающая образованию суперсистемы (комплекса) АВ в результате ассоциации подсистем А и В, определяется разностью между энергией суперсистемы E_{AB} и суммарной энергией подсистем:

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B). \quad (7)$$

Трудность проведения расчетов по этому методу связана с тем, что энергия взаимодействия ΔE вычисляется как разность двух больших, почти совпадающих численных величин. Кроме того, основной метод квантовой химии – метод самосогласованного поля Хартри–Фока – не полностью учитывает корреляцию движения электронов, что приводит к пренебрежению в рамках этого метода определенной частью полной энергии, которая называется энергией корреляции. Последняя особенно существенна для слабых межмолекулярных взаимодействий. В методе возмущений, напротив, проводят прямое вычисление энергии взаимодействия ΔE , которая выражается в виде суммы нескольких членов, соответствующих первому и второму приближениям метода. Эти члены включают кулоновскую энергию, индукционную энергию, дисперсионную энергию, энергию переноса заряда и энергию обменного отталкивания.

Несмотря на кажущееся большее удобство метода возмущений, подавляющее большинство расчетов энергии взаимодействия для различных типов комплексов в настоящее время проводится с помощью вариационного метода. Это объясняется формальной простотой и удобством проведения вариационных расчетов, а также тем обстоятельством, что в подобных расчетах возможно использование стандартных квантово-химических вычислительных программ. Учет энергии корреляции E_{cor} (приблизительно соответствующей дисперсионной энергии в теории возмущений) проводится в рамках теории возмущений Меллера и Плессетта. Приближение второго порядка этой теории (MP2) учитывает все парные корреляции электронов. Более высокие приближения описывают корреляцию пар, троек электронов и т.д. В настоящее время реально расчеты проводятся вплоть до приближения MP4, причем поправки часто определяются при фиксированной геометрии газофазного комплекса, которая найдена в приближении Хартри – Фока.

При вычислении энергии взаимодействия ΔE по уравнению (7) возникает еще одна проблема. Она заключается в том, что энергию суперсистемы вычисляют с использованием большего базисного набора, чем те базисные наборы, которые применяются для вычисления энергий подсистем (в расчет суперсистемы включают АО обеих подсистем).

При этом вариационный принцип естественным образом приводит к тому, что для суперсистемы получается более низкая энергия, которая, в свою очередь, ведет к завышению энергии взаимодействия. Указанная суперпозиционная ошибка базисного набора (английская аббревиатура BSSE) устраняется с помощью так называемого метода противовееса, предложенного авторами [103]. В этом методе энергию суперсистемы и энергии подсистем вычисляют в одном и том же базисе. Как показывают результаты многочисленных расчетов последних 10–15 лет, вклад BSSE в общую энергию взаимодействия ΔE может быть весьма существенным.

Решающим условием получения корректных результатов структуры и энергии слабосвязанных комплексов квантово-химическими методами является оптимальный выбор базисного набора волновых функций атомных орбиталей. Этому вопросу, например, посвящена серия статей Латайки [104, 105]. Любой используемый базис должен включать при этом диффузные и поляризованные *s*-, *p*-, *d*- и *f*-функции, увеличение которых приближает базисный набор к хартри-фоковскому пределу, а его практическое использование определяется в конечном итоге стоимостью расчета. Следует отметить, что, как было показано, например, в [106], при расчете величины ΔE приближение базисного набора к насыщению сопровождается уменьшением суперпозиционной ошибки BSSE до 0–1 ккал·моль⁻¹.

Квантово-химические расчеты позволяют определить не только электронную энергию взаимодействия ΔE (с учетом энергии корреляции и поправки BSSE), но и рассчитать стандартные термодинамические функции образования комплекса по известному соотношению

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0, \quad (8)$$

которое можно переписать следующим образом:

$$\Delta G_T^0 = \Delta E + \Delta ZPE + \Delta H_T - T \Delta S_T^0. \quad (9)$$

Здесь ΔE – электронная энергия взаимодействия (изменение энергии при ассоциации); ΔZPE – изменение энергии нулевых колебаний при ассоциации; ΔH_T – температурное изменение энтальпии взаимодействия. Величины ΔE и ΔZPE находятся из квантово-химических расчетов, а для нахождения остальных членов выражения (9) можно воспользоваться методами статистической термодинамики.

Табл. 3 содержит некоторые результаты расчета энергии взаимодействия комплексов воды квантово-химическими методами.

Таблица 3

Результаты квантово-химических расчетов комплексов воды с различными молекулами

Комплекс	Базис	$R, \text{Å}^{(1)}$	$r, \text{Å}^{(2)}$	$\Theta, ^\circ^{(3)}$ град	$\Delta E \text{ (MP2), }^{(4)}$ ккал·моль ⁻¹	$\Delta E \text{ (MP2+BSSE), }^{(5)}$ ккал·моль ⁻¹	$\Delta E + ZPE,^{(6)}$ (a) $\Delta H^0, \text{ (b)}$ ккал·моль ⁻¹	Ссылка
1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ O...HF	6-311**	2,639	0,923	4,5	-9,64		-8,9 ⁷⁾ (a)	[107]
	6-31+G(2d,2p)	2,720	0,922	4,6	-9,0		-7,4 ⁷⁾ (b)	[108]
	PS-31G**							
	и псевдопотенциал остова	2,702	0,912	3,8		-8,2 ⁸⁾		[109]
	EXRHF	2,635		1,7			-9,1 (a)	[110]
3/[7s,4p,2d/4s,4p]								
6-31G**	2,72	0,91	3,0		-9,03			[111,112]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
(H ₂ O) ₂ ...HF	6-31++G(2d,2p) 6-31G**	2,0(O...H) 1,749(O...H)	0,919		-20,69 -20,24	-17,58	-14,95	[113] [114-116]
H ₂ O...(HF) ₂	6-31++G(2d,2p) 6-31G**	1,895(O...H) 1,734(O...H) 1,786(F...H)	0,907 0,921 0,912		-19,65 -14,79 -21,26	-17,25	-14,23	[113] [114-116]
(H ₂ O...HF) ₂	6-31G**	1,874(H...O) 1,930(H...F)	0,915 0,928		-32,67			[114-116]
(H ₂ O...HF) ₃	6-31G**	1,976(F...H) 1,674(H...O) 1,851(H...F) 1,678(H...O) 1,980(H...F)	0,922 0,922 0,903		-35,97			[114-116]
H ₂ O...HCl	6-311**+VP*(2d) ^s 6-31+G(2d,2p) PS-31G** и псевдопотенциал остова 6-311** и [4s,3p,2d/2s,1p] для H ₂ O 6-31G(2d,2p) для HCl 6-31G(2d,p) 6-31G**	3,281 3,343 3,268 3,19 3,25	1,289 1,277 1,282 1,290 1,277	3,4 2,2 2,4	-5,42 -5,8 -6,59	-4,74 -4,93 ⁸⁾	-3,96 (b) -4,43 ⁷⁾ (b)	[94] [108] [109] [107] [117] [118, 119]
H ₂ O...(HCl) ₂	6-31G**	2,08(O...H) 2,7(H...Cl)	1,27 1,276		-8,5			[118, 119]
(H ₂ O) ₂ ...HCl	6-311G(2d,p) 6-31G**	2,11(O...H) 2,8(Cl...H)	1,279		-11,1	-7,64 ⁹⁾	-4,65 ⁹⁾ (b)	[117] [118,119]
(H ₂ O) ₃ ...HCl	6-311G(2d,p)					-7,04	-5,67 ⁹⁾ (b)	[117]
H ₂ O...HBr	PS-31G** и псевдопотенциал остова	3,496	1,430	2,5		-4,12 ⁸⁾		[109]
H ₂ O...HI	PS-31G** и псевдопотенциал остова	3,830	1,612	2,6		-3,45 ⁸⁾		[109]
H ₂ O...ClF	6-31++G(3df,2p)	2,564 ¹⁰⁾	1,685 ¹¹⁾		-6,30 -5,49 ¹²⁾		-4,86 ⁷⁾ (a) -4,05 ¹²⁾ (a)	[120]
H ₂ O...HOCl ¹³⁾	6-311++G(3df,2p)	1,709	0,960		-8,20 ¹⁴⁾		-5,9 ^{7,14)} (a)	[121]
H ₂ O...SiF ₄	6-311++G(2d,p) 6-31++G(2d,p) CC-pvtz				-5,4 -4,6 -4,9	-2,7 -2,7 -2,7	-1,4 (b)	[122,123]
H ₂ O...HNO ₃	6-311G++(2d,p)	1,769	0,963			-8,24	-7,2 (a)	[36]
H ₂ O...HCN	6-31G(d,p) D95++(d,p)	3,082 3,127	1,073 1,076	0,0 0,0	-6,90 -6,22	-5,48 -4,95	-4,18 (a) -4,76(b) -3,80 (a) -3,79 (b)	[124]
H ₂ O...NH ₃	6-31G++(2d,2p) 6-31G* 6-31G**+VP*(2d)	3,039 3,096	0,955 0,930	2,3 4,6	-6,6 -8,0 -6,48	-5,74	-4,7 (b) -4,16 (b)	[108] [125] [126]
H ₂ O...PH ₃	6-31G++(2d,2p)	3,918	0,949	3,0	-2,2		-0,8 (b)	[108]
HOH-SH ₂	6-31G++(2d,2p) 6-311G++(3df,3pd)	3,774 3,480	0,949 0,963	3,4 2,8	-2,7	-2,87	-1,3 (b)	[108] [127]
H ₂ O...HSH	6-31G++(2d,2p) 6-311G++(3df,3pd)	3,619 3,527	1,327 1,337	3,0 2,0	-3,0	-3,60	-1,5 (b)	[108] [127]
H ₂ O...N ₂	6-311G++//6-31G* 4-31G 6-31G**	3,236	0,950 0,950 0,961		-1,7 ⁸⁾ -1,63	-1,0 ⁸⁾ -0,93	-0,55 (a)	[128] [129] [130]
H ₂ O...O ₂	¹⁷⁾				-0,86			[131]
H ₂ O...O ₃	4-31G(d,p)	3,18			-2,9 ¹⁶⁾			[132]
H ₂ O...CO	6-31G** 6-31G++(d,p)		0,962 0,962	10		-1,34 -1,46		[130] [133]
H ₂ O...CO ₂	6-31G++(2d,2p) 6-31G* TB S(spdf+b) ¹⁷⁾	4,434			-3,0 -3,26 -2,63 ¹⁴⁾	-2,3 -2,66	-2,91 (b)	[134, 135] [136] [137,138]
H ₂ O...SO ₃	6-31G++(d,p)						-8,4 ¹⁵⁾ (a)	[139]
H ₂ O...SO ₂	6-31G++(d,p)	2,84	1,48		-3,58		-1,72	[140]

1	2	3	4	5	6	7	8	9
H ₂ O...H ₂ O ₂	6-311G++(3d,2p)				-7,15	-6,4		[141]
H ₂ O...CH ₄	6-31G++(2d,2p)	4,122	1,087	0,0	-0,72	-0,42		[142]
H ₂ O...C ₂ H ₂	6-31G(d,p)	3,220	1,062	0,0	-4,09	-2,88	-1,92 (a) -2,33 (b)	[124]
H ₂ O...CH ₃ F	6-311G++**					-1,35		[143]
H ₂ O...CH ₂ F ₂	6-311G++**					-2,11		[143]
H ₂ O...CHF ₃	6-311G++**					-3,16		[143]
H ₂ O...OCH ₂	6-31G(d,p)	3,220	1,062	0,0	-4,09	-2,88	-1,92 (a) -2,33 (b)	[144]

Примечания. ¹⁾ Расстояние между атомами X и Y, связанных водородной связью (X-H...Y); ²⁾ длина связи X-H в комплексе; ³⁾ угол между связью X-H и линейной связью X-Y; ⁴⁾ энергия связи с учетом энергии корреляции, вычисленной методом MP2; ⁵⁾ то же, но с учетом поправки BSSE; ⁶⁾ электронная энергия комплекса из предыдущей колонки с учетом энергии нулевых колебаний (а), энтальпия процесса образования (б); ⁷⁾ не учитывалась поправка BSSE; ⁸⁾ не учитывалась энергия корреляции; ⁹⁾ величина ΔE относится к реакции (H₂O)_n...HCl → (H₂O)_n + HCl; ¹⁰⁾ межмолекулярное расстояние Cl...O; ¹¹⁾ длина связи Cl-F в комплексе; ¹²⁾ энергия корреляции определялась методом QCISD; ¹³⁾ данные для наиболее устойчивого конформера (атомы H молекулы воды и атом Cl молекулы HOCl лежат в одной плоскости); ¹⁴⁾ энергия корреляции определялась методом MP4; ¹⁵⁾ методом MP4SDQ, поправка BSSE не учитывалась; ¹⁶⁾ методом MP4; ¹⁷⁾ описание базиса см. в цитируемой работе.

2. Комплексы воды с атмосферными газами

Перейдем теперь к обсуждению свойств отдельных комплексов. Предложенная ниже последовательность их рассмотрения связана не с упомянутой выше общепринятой классификацией (основные, малые и примесные компоненты атмосферы [145]), а со склонностью тех или иных групп молекул к образованию межмолекулярных водородных и донорно-акцепторных связей с молекулами воды.

2.1. Комплексы с галогеноводородами HX (X = F, Cl, Br, J)

Среди комплексов типа H₂O...HX (X = F, Cl, Br, J) наиболее изученным как экспериментально, так и теоретически является комплекс H₂O...HF. Впервые экспериментально существование этого комплекса в газовой фазе в равновесных условиях при температуре 315 К было установлено Томасом методом традиционной ИК-спектроскопии [146]. На образование комплекса указывают три полосы, одна из которых соответствует валентным колебаниям молекулы HF, другая – деформационным колебаниям воды, а третья – двум деформационным колебаниям собственно водородной связи. Определенная из спектроскопических данных энергия образования комплекса с учетом нулевых колебаний оказалась равной –7 ккал·моль⁻¹.

Первые работы по исследованию вращательного спектра этого комплекса были выполнены Беваном и Леггоном с сотрудниками в 1975 и 1980 гг. [27, 147]. Впоследствии группой Леггона вращательный спектр комплекса H₂O...HF изучался неоднократно как в неравновесных [28, 29, 148], так и в равновесных [30, 149] условиях. Подробное обсуждение строения этого комплекса можно найти в обзорах [93, 150, 151].

Детальный анализ вращательного спектра H₂O...HF показал, что для комплекса характерны две равные по энергии конформации пирамидального строения симметрии C_s, разделенные энергетическим барьером, равным 0,4 ккал·моль⁻¹, соответствующим плоской структуре комплекса с симметрией C_{2v}. В обеих структурах молекула HF (донор протона) расположена вдоль оси, проходящей через неподеленную электронную пару атома кислорода молекулы воды. Проч-

ность образующейся H-связи O...HF характеризуется, как отмечалось выше, силовой постоянной ее валентных колебаний k_s , равной 24,9 Н·м⁻¹ (см. табл. 1). В работе [149] в равновесных условиях в газовой фазе были измерены интенсивности вращательных переходов в основном состоянии молекул H₂O, HF и комплекса H₂O...HF и на основании этого рассчитаны константа равновесия образования комплекса и энергия образования с учетом нулевых колебаний, равная –10,2 ккал·моль⁻¹. В [30] приведены стандартные термодинамические функции образования комплекса H₂O...HF. Полученные данные позволяют оценить концентрацию комплекса в равновесной газовой смеси в типичных условиях спектроскопического эксперимента, когда исходные парциальные давления компонентов равны $P_{\text{HF}} = P_{\text{H}_2\text{O}} = 100$ мторр. При этом содержание комплекса в смеси составляет 1%. Для сравнения в случае комплекса HCN...HF ($k_s = 11,1$ Н·м⁻¹) степень превращения составляет лишь 5·10⁻⁴%.

В табл. 4 приведена сводка данных по наиболее важным спектроскопическим постоянным и частотам переходов комплекса H₂O...HF, полученных из анализа его вращательных и колебательно-вращательных спектров.

Таблица 4

Спектроскопические постоянные и частоты переходов комплекса H ₂ O...HF		
Молекулярный параметр	Значение	Ссылка
A, ГГц	391,1	[152]
B ₀ , МГц	7263,36	[152]
C ₀ , МГц	7139,69	[152]
D _J , кГц	36,0	[152]
D _{JK} , кГц	1,96	[152]
$\nu_{B(0)}$, см ⁻¹ , 0 → 1	64	[153]
$\nu_{B(0)}$, см ⁻¹ , 0 → 2	267	[153]
$\nu_{B(i)}$, см ⁻¹	157	[153]
ν_{σ} , см ⁻¹	176	[153]
$\nu_{B(0)}$, см ⁻¹	666	[25]
$\beta_{B(i)}$, см ⁻¹	696	[25]
ν_s , см ⁻¹	3608	[25]

Методом микроволновой Фурье-спектроскопии с пульсирующей струей было установлено образование комплексов H₂O...HCl и H₂O...HBr [31, 32]. Их строение анало-

гично комплексу $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$, но, как видно из данных табл. 1, прочность комплексов резко падает при переходе от HF к HCl и далее немного уменьшается при переходе к HBr.

Завершая обсуждение микроволновых спектров комплексов воды с галогенводородами, отметим, что вращательный спектр комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ в равновесной газовой фазе при 250 К впервые наблюдался в субмиллиметровом диапазоне 180–350 ГГц на спектрометре типа РАД [154]. Авторами был значительно расширен объем экспериментальных данных (в том числе о возбужденных состояниях комплекса) по сравнению с результатами работ [27–32, 147–153], исправлена идентификация некоторых спектральных линий, уточнены спектроскопические константы. Показана перспективность исследований спектров молекулярных комплексов в равновесной газовой фазе на спектрометре с акустическим детектором, обладающим значительно большей чувствительностью по сравнению с микроволновым спектрометром со штарковской модуляцией.

Комплексы воды с галогенводородами интенсивно изучаются также методом ИК-спектроскопии матричной изоляции, начиная с работы Олта и Пиментела [155], где был рассмотрен комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$ в азотной матрице. Впоследствии комплексы воды с HCl, HBr и HI изучались в аргоновой [66, 156, 157] и азотной [67, 109] матрицах (см. табл. 2). Комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ в аргоновой матрице был подробно изучен в [65]. Было показано, что во всех случаях протонодонорами являются галогенводороды. Комплексы имеют плоскую структуру и вращаются вокруг оси, проходящей через тяжелый атом. Прочность комплексов $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HX}$ убывает в ряду $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Об этом свидетельствует величина спектрального сдвига полосы валентных колебаний (cm^{-1}) молекулы HX, изменяющаяся в этом ряду следующим образом: $-364,5$ ($X = \text{F}$), $-207,5$ ($X = \text{Cl}$), $-163,5$ ($X = \text{Br}$), $-89,0$ ($X = \text{I}$) [158]. В ряде случаев в матрице наблюдались комплексы более сложного состава, чем 1:1. Особенно это характерно для комплексов фтористого водорода в аргоновой матрице [65]. Авторами этой работы были обнаружены комплексы следующего состава: $\text{H}_2\text{O}\dots(\text{HF})_2$ открытого строения, обычный комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$, в котором протонодонором (кислотой) является вода, и так называемый «обратный» комплекс $\text{HF}\dots\text{HOH}$, в котором фтористый водород является акцептором протона (основанием). Первый комплекс, по данным [65], наиболее устойчив. Комплекс $(\text{H}_2\text{O})_2\dots\text{HF}$ найден не был из-за маскирующего действия сильных полос поглощения димера воды.

Наличие большого количества достаточно надежных экспериментальных данных по комплексам воды с галогенводородами, особенно по их строению в газовой фазе, стимулировало их многочисленные квантово-химические расчеты, причем, как и для других комплексов, благодаря высокому уровню современных неэмпирических квантово-химических методов их результаты часто весьма существенно дополняют эксперимент. Как уже упоминалось, в табл. 3 приведены основные результаты исследования структуры и энергии рассматриваемых в данной статье комплексов с участием молекул воды. Эти результаты заимствованы из работ последних 10–15 лет, когда в расчетах стали использоваться широкие базы с включением диффузных и поляризационных функций, а данные по энергии межмолекулярного взаимодействия начали приводиться с учетом корреляции движения электронов и поправки BSSE. Следует также отметить, что в большинстве цитируемых работ приводится исчерпывающая информация по колебатель-

ному спектру комплексов и другим молекулярным свойствам, которая здесь не обсуждается.

Наиболее подробно в литературе рассмотрен комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ (см. табл. 3). В полном соответствии с имеющимися экспериментальными данными (см. табл. 1, 2) было обнаружено, что равновесная структура соответствует пирамидальной структуре комплекса C_s , однако различие в энергии между этой структурой и плоской конфигурацией с симметрией C_{2v} настолько мало, что обе структуры можно считать равновероятными. Найденное в [107, 110–112] значение энергии образования комплекса занимает промежуточное положение между результатами, полученными методами колебательной [146] и вращательной [27] спектроскопии. Следует отметить, что авторами [107, 108] при определении энергии образования комплекса не рассчитывалась поправка BSSE. Ее учет, как было показано в [110], может заметно улучшить согласие расчета с экспериментом. Работа [159] посвящена построению неэмпирических динамических моделей, учитывающих наличие нескольких типов ДБА в слабосвязанных комплексах с участием молекул воды. На примере комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ был изучен низкочастотный сдвиг $\Delta\nu$ колебательной полосы $\nu(\text{HF})_{\text{компл}}$ относительно полосы свободной молекулы $\nu(\text{HF})_{\text{своб}}$ с использованием трех модельных подходов:

1. Одномерная модель независимого гармонического осциллятора HF ($\Delta\nu = 254 \text{ cm}^{-1}$).

2. Одномерная модель независимого ангармонического осциллятора HF ($\Delta\nu = 305 \text{ cm}^{-1}$).

3. Двумерная модель ангармонического осциллятора HF, взаимодействующего с валентной межмолекулярной модой $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ ($\Delta\nu = 306 \text{ cm}^{-1}$).

Сравнение с экспериментальным значением $\Delta\nu = 354 \text{ cm}^{-1}$ [146] указывает на существенный вклад ангармонических поправок в величину низкочастотного сдвига $\Delta\nu$. Проведенный анализ позволил авторам [159] рекомендовать подходы (2) и (3) для изучения спектроскопических характеристик широкого круга молекулярных комплексов с участием воды в условиях реальной атмосферы.

Интересные результаты для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_m\dots(\text{HF})_n$ ($m, n \leq 3$) были получены в работах [113–116]. Целью авторов работы [113] было исследование природы так называемого «обратного» комплекса $\text{HF}\dots\text{HOH}$, найденного, как отмечалось выше, в низкотемпературной матрице [65], а также комплекса $(\text{H}_2\text{O})_2\dots\text{HF}$, который авторам [65] экспериментально зарегистрировать не удалось. Квантово-химические расчеты показали, что для комплекса состава 1:2 имеются две конформации с минимумами энергии, разделенные небольшим барьером. Комплекс состава 2:1 имеет только одну устойчивую конфигурацию. При этом оказалось, что экспериментально наблюдаемая колебательная частота $3915,5 \text{ cm}^{-1}$, относящаяся к колебанию связи H–F в «обратном» комплексе, не может быть отнесена ни к одному из рассчитанных минимумов. Таким образом, вопрос о существовании так называемого обратного комплекса, в котором донором протона является вода, остается на сегодняшний день открытым.

В более поздних работах [114–116] проведено систематическое исследование комплексов $(\text{H}_2\text{O})_m\dots(\text{HF})_n$ с $m \neq n = 1, 2$ и $m, n = 2, 3$. Для комплексов с $n, m = 1, 2$ получены результаты, подтверждающие существование двух типов комплексов состава 1:2 открытого и замкнутого типов, по энергиям взаимодействия, идентичным конфигурациям, полученным в работе [113]. Комплекс состава 2:1 так же, как и в работе

[113], имеет только одну устойчивую конфигурацию замкнутого (циклического) типа. Для комплекса с $n, m = 2$ устойчивой является циклическая структура с энергией взаимодействия $\Delta E = -32,67$ ккал·моль⁻¹. Для комплексов с $n, m = 3$ олигомерная структура является более предпочтительной с $\Delta E = -35,97$ ккал·моль⁻¹. Для комплексов с $n, m = 2, 3$ характерно максимальное отклонение частоты валентных колебаний связи Н–F $\Delta\nu$ по сравнению с мономером HF: $\Delta\nu (n, m = 2) \sim 900$ см⁻¹ и $\Delta\nu (n, m = 3) \sim 1000$ см⁻¹. Кроме того, в работах [114–116] выполнены расчеты энергии вертикальных переходов $S_0 \rightarrow S_1$ в комплексах $(H_2O)_m \dots (HF)_n$ с $m \neq n = 1, 2$ и $m, n = 2, 3$. В этих комплексах энергия возбуждения локализуется на О–Н-связи одной из молекул H₂O. Это приводит к сохранению ридберговского характера перехода $S_0 \rightarrow S_1$ и фотодиссоциационного типа полосы поглощения, соответствующей данному переходу.

Молекулярные характеристики комплекса H₂O... HCl были рассчитаны в работах [107–109, 117–119, 160]. Отмечается хорошее согласие теории и эксперимента (вращательная спектроскопия и ИК-спектроскопия в матрицах) при рассмотрении структурных и спектральных параметров. В [117] был также проведен расчет геометрии и энергии образования кластеров $(H_2O)_m \dots HCl$ ($m = 1-3$). Показано, что кластеры имеют форму колец с водородными связями, причем молекула HCl выступает в роли протон-донора. Существенным является увеличение длины связи Н–Cl по мере увеличения размера кластера, а также большой длинноволновый сдвиг полосы валентных колебаний HCl. Энергия отрыва молекулы HCl от кластера заметно выше в случае тримера и тетрамера в соответствии с эффектом кооперативности водородной связи. В [107] был установлен ряд отличий между комплексами HF и HCl с водой, которые демонстрируют, в частности, данные табл. 3.

Молекула HF имеет большой дипольный момент по сравнению с HCl, поэтому вклад электростатического взаимодействия в энергию водородной связи на основе HF больше. При этом в целом комплекс H₂O...HF почти в два раза прочнее комплекса H₂O...HCl. Вклад электронной корреляции в энергию первого комплекса заметно меньше (около 2% общей энергии) из-за меньшей поляризуемости молекулы HF (меньшей энергии дисперсионного взаимодействия). Для комплекса H₂O...HCl вклад электронной корреляции достигает 25%. В работе [117] сравнение структуры, энергии и колебательных свойств комплексов галогенводородов между собой было распространено на молекулы HBr и HI. Как видно из данных табл. 1, энергия комплексов уменьшается при переходе вниз по группе, однако симметрия C_s, найденная экспериментально и теоретически для комплексов с участием HF и HCl, сохраняется и для их структурных аналогов. Недостатком полученных в [117] данных является то, что при расчете молекулярных свойств комплексов не учитывалась энергия корреляции, роль которой должна резко возрастать при переходе от элементов 3-го к элементам 4-го и 5-го периодов.

Недавно в работах [118, 119] было показано, что молекулярные комплексы $(H_2O)_m \dots (HCl)_n$ состава 1:2 имеют две конформации, соответствующие минимуму энергии: в виде открытой и замкнутой формы с энергиями взаимодействия $\Delta E = -8,5$ ккал·моль⁻¹ и $-7,64$ ккал·моль⁻¹ соответственно. Комплекс с двумя молекулами воды состава 2:1 соответствует замкнутая структура с энергией взаимодействия $\Delta E = 11,1$ ккал·моль⁻¹. Для соответствующих

комплексов с более сильной водородной связью $(H_2O)_m \dots (HF)_n$ энергии взаимодействия имеют значения $-14,79$; $-21,16$ и $-20,24$ ккал·моль⁻¹. Для данных комплексов замкнутые (или циклические) структуры являются более стабильными. На примере комплексов воды с хлористым водородом состава 1:2 продемонстрировано, что не всегда циклические структуры являются более стабильными.

Строение комплексов более сложного состава, таких как H₂O... $(HCl)_n$ ($n = 1-5$), изучалось в работе [161]. Авторами этой работы было показано, что наиболее устойчивой является структура с $n = 1-3$, не сопровождающаяся переносом протона. Расчеты ИК-спектров комплекса H₂O... $(HCl)_n$ указывают на существенный длинноволновый сдвиг полос валентных колебаний группы О–Н (более 600 см⁻¹) и Н–Cl (313 см⁻¹).

2.2. Комплексы с галогенами и некоторыми галогенсодержащими молекулами

Комплексы воды с галогенами и галогенсодержащими молекулами изучались экспериментально методами микроволновой спектроскопии и ИК-спектроскопии матричной изоляции. В работе [33] на основе анализа вращательного спектра смеси фтора и паров воды были определены силовые постоянные и геометрическая структура комплекса H₂O...F₂ донорно-акцепторного типа. Было обнаружено, что этот комплекс может существовать в виде двух структур – плоской (симметрия C_{2v}) и пирамидальной (симметрия C_s), причем последняя конфигурация энергетически более предпочтительна. Судя по величине силовой постоянной k_s (см. табл. 1) этот комплекс существенно менее прочен, чем рассмотренный ранее комплекс H₂O...HF. Авторы [34] методом вращательной спектроскопии исследовали комплекс воды с монофторидом хлора. Этот комплекс также имеет донорно-акцепторную природу, причем молекула ClF ориентирована к атому кислорода молекулы воды атомом хлора. Его геометрия аналогична геометрической структуре комплекса H₂O...F₂, а прочность, судя по величине k_s , несколько выше, хотя и уступает в прочности комплексу H₂O...HF.

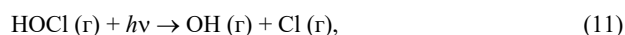
Впервые фотохимическая реакция между H₂O и F₂ изучалась Ноблом и Пиментелом методом матричной изоляции в [162]. В этой работе впервые было доказано образование фторноватистой кислоты HOF, находящейся в комплексе с HF. Подробно комплекс H₂O...F₂ и образующиеся в ходе фотохимических превращений комплексы HF...HOF, HO...HF и FO...HF исследовались в [70]. Комплекс H₂O...F₂ образуется при совместном осаждении компонентов в Ag-матрице. Этому комплексу были отнесены узкие полосы при 3745,6 и 3717,6 см⁻¹, входящие в состав колебательно-вращательной полосы ν_3 изолированной молекулы воды при 3756,4 и 3711,5 см⁻¹, узкая возмущенная полоса молекулы F₂ при 877,5 см⁻¹ и интенсивные полосы симметричных колебаний при 3638,0 и 1590,0 см⁻¹, лежащие вблизи соответствующих полос основных колебаний воды (в табл. 2 приведены наиболее интенсивные полосы). Широкие полосы при 3727 и 3567 см⁻¹ были отнесены к комплексу $(H_2O)_2 \dots F_2$. Обнаруженный комплекс может иметь как Н-связанную структуру HON...F₂, так и донорно-акцепторную структуру H₂O...F₂. Сопоставляя экспериментально наблюдаемые сдвиги полос с результатами квантово-химических расчетов, авторы [70] пришли к выводу, что вторая структура комплекса более вероятна. При этом молекула воды в комплексе вращается вокруг по крайней

мере одной оси. Были подробно охарактеризованы также впервые наблюдавшиеся комплексы между радикалами $\text{FH}\dots\text{OH}$, образующиеся при фотолизе матрицы, содержащей воду и фтор.

В работе [71] методом ИК-спектроскопии в Аг-матрице изучались комплексы Cl_2 , ClOCl , OClO и HOCl , а также их фотохимия. Комплексы молекулярного хлора с водой изучались также в азотной и аргоновой матрицах [163, 164]. Интерес к этой проблеме возник в связи с интенсивным изучением химии соединений хлора на поверхности твердых частиц стратосферных облаков в приполярной области и ее роли в развитии озоновых «дыр» [165]. Во время полярной зимы соединение ClONO_2 , в виде которого хлор в основном содержится в атмосфере, быстро гидролизуется на поверхности упомянутых твердых частиц с образованием HOCl [166]:



С наступлением весны Антарктика получает достаточно солнечного света для фотолиза HOCl [165], вследствие которого образуется атомарный хлор:



катализирующий, в свою очередь, разрушение озона. Гидролиз ClONO_2 в газовой фазе протекает очень медленно, так что гетерофазная реакция (10) дает основной вклад в образование весной в Антарктике озоновой «дыры».

Исследование матричных ИК-спектров показало, что молекулы Cl_2 , ClOCl , OClO образуют с молекулой воды донорно-акцепторные комплексы, в которых вода предоставляет неподеленную электронную пару ближайшему атому хлора [71, 164]. Строение комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Cl}_2$ было изучено также методом вращательной спектроскопии в работе [167]. Три тяжелых атома в этом комплексе лежат на прямой линии, и ось симметрии C_2 молекулы воды образует с этой линией угол, отличный от нуля. Барьер инверсии невелик, поэтому комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Cl}_2$ имеет эффективную симметрию C_{2v} . Это факт позволяет такому комплексу вращаться вокруг оси C_2 в аргоновой матрице [164]. При облучении комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Cl}_2$ светом в ближней УФ-области образуется комплекс с Н-связью $\text{HOCl}\dots\text{HCl}$ [71], причем протонодонором в этом случае является молекула хлористого водорода. Однако в отличие от системы $\text{H}_2\text{O}\dots\text{F}_2$ [70] квантовый выход комплекса $\text{HOCl}\dots\text{HCl}$ во много раз меньше, чем комплекса $\text{HOF}\dots\text{HF}$, а в азотной матрице он вообще не образуется. Фотохимическим продуктом комплекса ClOCl с водой является комплекс $(\text{HCl})_2\dots\text{O}_2$, а комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{ClO}_2$ дает при УФ-облучении комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{ClOO}$. Молекула HOCl образует с водой Н-комплекс, являясь донором протона.

Неэмпирическому расчету комплекса хлорноватистой кислоты с водой посвящены работы [121, 168]. Было найдено, что комплексу соответствуют два конформера, причем в обоих случаях молекула HOCl действует как донор протона. Вычисленные сдвиги колебательных частот мономера при комплексообразовании хорошо согласуются с экспериментальными данными для низкотемпературной матрицы [71].

В работе [169] методом вращательной спектроскопии был изучен комплекс воды с монофторидом хлора ClF . Авторы предположили, что этот комплекс имеет плоское или эффективно плоское строение. При этом атом кислорода молекулы воды связан с атомом хлора молекулы ClF

($\text{H}_2\text{O}\dots\text{ClF}$). Квантово-химические расчеты [120] указывают на образование в газовой фазе пирамидального комплекса с симметрией C_s . Плоский комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{ClF}$ представляет собой переходную структуру. Переход от пирамидального строения к плоской конфигурации совершается практически без энергетического барьера. Энергия комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{ClF}$ составляет около 4 ккал-моль⁻¹. Другой возможный комплекс с Н-связью $\text{HOH}\dots\text{FCl}$ значительно менее стабилен (энергия образования составляет 0,68 ккал-моль⁻¹).

2.3. Комплексы с летучими неорганическими фторидами (SiF_4 , GeF_4 , BF_3 , PF_3)

В связи с широким распространением различных фторидных технологий загрязнение атмосферы летучими неорганическими фторидами получило большое распространение. Например, при получении простого суперфосфата в газовую фазу выделяется значительное количество фтористых соединений, главным образом в виде тетрафторида кремния, – одного из основных потенциальных источников фтора в промышленности [170]. Комплекс $\text{SiF}_4\dots\text{H}_2\text{O}$ состава 1:1 впервые был идентифицирован методом ИК-спектроскопии в Аг-матрице [68].

На основе линейной корреляции между положением интенсивной полосы валентных колебаний связи $\text{Si}-\text{F}$ в области 960–990 см⁻¹ и близости к протону восьми кислород- и азотсодержащих оснований (включая воду) был сделан вывод об отнесении данного комплекса к числу донорно-акцепторных. Аналогичную природу имеет и комплекс $\text{GeF}_4\dots\text{H}_2\text{O}$ [171]. Однако, судя по степени возмущения соответствующих колебательных полос, этот комплекс прочнее комплекса $\text{SiF}_4\dots\text{H}_2\text{O}$. По мнению авторов [171], указанный факт связан с тем, что атом германия имеет более диффузные d -орбитали по сравнению с атомом кремния. Это приводит к уменьшению эффекта $d_\pi-p_\pi$ -взаимодействия между заполненными p -орбиталями атомов фтора и вакантными d -орбиталями атома германия при переходе от Si к Ge и, как следствие, к возрастанию способности d -орбиталей последнего к принятию электронной плотности от атома кислорода воды.

Строение, природа химической связи и энергия комплекса $\text{SiF}_4\dots\text{H}_2\text{O}$ были рассмотрены в [122, 123] квантово-химическими методами. Было показано, что комплекс состава 1:1 устойчив при стандартных условиях ($\Delta H = -1,4$ ккал-моль⁻¹). Комплекс имеет C_s симметрию с межмолекулярной связью $\text{Si}\dots\text{O}$. В то же время при образовании комплекса основную роль играют s - и p -, но не d -орбитали кремния, хотя степень переноса заряда незначительна. Таким образом, комплекс образуется скорее всего за счет электростатического, а не донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами. Были рассчитаны также структура и энергия связывания комплекса $2\text{SiF}_4\dots\text{H}_2\text{O}$, имеющего единственную конформацию, а также комплекса $\text{SiF}_4\dots 2\text{H}_2\text{O}$, устойчивого в двух конформациях. Интересно отметить, что для последнего комплекса имеет место значительный перенос электронной плотности с молекулы воды на молекулу тетрафторида кремния, причем определяющую роль в формировании донорно-акцепторной связи между компонентами играют d -орбитали атома германия.

Комплекс $\text{BF}_3\dots\text{H}_2\text{O}$ был изучен методом ИК-спектроскопии в азотной матрице [69] (см. табл. 2), а также с помощью квантово-химических расчетов, но в ограниченном базисе. Было показано, что комплекс состава 1:1

имеет ту же симметрию C_s , что и комплекс $SiF_4 \dots H_2O$, но типичную донорно-акцепторную природу.

Методом вращательной спектроскопии в молекулярных пучках и теоретически в ограниченном базисе $6-31G^*$ был изучен комплекс $PF_3 \dots H_2O$ [35] (см. табл. 1). Результаты экспериментов позволили сделать вывод, что по аналогии с комплексами воды с рассмотренными выше фторидами этот комплекс также имеет симметрию C_s , а конфигурация с межмолекулярной Н-связью для него неустойчива.

2.4. Комплексы с неорганическими кислотами (H_2SO_4 , HNO_3 , HCN)

Серная и азотная кислоты являются важными микропримесями в атмосфере. Интерес к свойствам газообразной серной кислоты обусловлен главным образом ее ролью в образовании аэрозолей и «кислотных дождей», т.е. осадков, имеющих рН меньше 5,6 (значение рН = 5,6 поддерживается в результате равновесия между водой и атмосферным CO_2). Механизм образования H_2SO_4 в атмосфере включает быструю реакцию SO_3 с H_2O в газовой фазе или на поверхности аэрозолей, возможно через образование комплекса $SO_3 \dots H_2O$ [172]. Однако квантово-химические расчеты дают высокий энергетический барьер ($\cong 19$ ккал-моль $^{-1}$) образования серной кислоты из бимолекулярного аддукта. Поэтому авторами [173] было высказано предположение об образовании H_2SO_4 через промежуточный тримолекулярный циклический комплекс $(H_2O)_2 \dots SO_3$.

В работе [72] были изучены ИК-спектры паров концентрированной серной кислоты в аргоновой матрице. Были зарегистрированы свободные молекулы H_2O , SO_3 и H_2SO_4 , а также комплексы, содержащие H_2O и H_2SO_4 . Комплексы $(H_2O)_n \dots (SO_3)_m$ обнаружены не были. Поведение полосы комплекса $H_2O \dots H_2SO_4$ в зависимости от температуры указывает как на его обратимость, так и на тот факт, что наиболее устойчивой конфигурацией этого комплекса является конфигурация с открытой цепью $H_2O \dots HO-SO_2-OH$. Были обнаружены также комплексы более сложного состава $(H_2O)_2 \dots (H_2SO_4)$, в которых серная кислота выступает в роли донора протона только по отношению к одной молекуле воды: $H_2O \dots H_2O \dots HO-SO_2-OH$.

Не менее важной является роль в атмосфере азотной кислоты, находящейся в равновесии с оксидами NO и NO_2 , от концентрации которых, в свою очередь, зависит степень каталитического связывания стратосферного озона [10, 174]. В работе [175] было теоретически исследовано влияние образования комплексов HNO_3 с водой на атмосферную химию азотной кислоты. Было показано (см. табл. 1), что комплекс $H_2O \dots HNO_3$, имеющий кольцевое строение с сильной Н-связью между ОН-группой азотной кислоты и кислородом молекулы воды, прочнее димера воды ($-9,5$ ккал-моль $^{-1}$ против $-4,7$ для того же базиса, что и в табл. 3). В цитируемой работе была рассчитана также константа равновесия образования комплекса $H_2O \dots HNO_3$. Оказалось, что несмотря на относительно большую прочность доля комплексов у поверхности земли не превышает 1% и быстро убывает с высотой из-за резкого уменьшения концентрации воды. Например, в низких слоях стратосферы $T \approx 200$ К, $K_p = 240$ атм $^{-1}$ и $P_{H_2O} \approx 5 \cdot 10^{-7}$ атм, тогда доля комплексов составляет всего 10^{-4} , что примерно в 10^2 раз больше доли димеров воды в низких слоях атмосферы. Возможным последствием присутствия комплексов азотной кислоты с водой в стратосфере мог бы быть красный сдвиг УФ-спектра HNO_3 , что привело бы к увеличению

скорости фотолитической кислоты. Однако, по мнению авторов [175], это маловероятно.

Цианисто-водородная кислота HCN образует достаточно прочные Н-связи с различными акцепторами протона [38]. Димер $H_2O \dots HCN$, в котором протонодонором является кислота, изучался методом вращательной спектроскопии в работах [37–40]. В этих же работах были изучены тримеры $(H_2O \dots HCN) \dots Ag$. Значения силовой постоянной комплекса (см. табл. 1) и энергии межмолекулярного взаимодействия (см. табл. 3) указывают на его значительную прочность в ряду рассматриваемых комплексов.

2.5. Комплексы с неорганическими гидридами элементов V и VI групп (NH_3 , PH_3 , AsH_3 , H_2S , H_2Se)

Среди этого класса веществ наибольший интерес для обычной атмосферной химии представляют аммиак и сероводород. Остальные гидриды могут присутствовать в следовых количествах в атмосфере специализированных помещений, где, например, проводятся работы по получению полупроводниковых эпитаксиальных структур типа $A^{III}B^V$ и оптических материалов методом химического осаждения из паровой фазы (CVD-технология).

Строение комплекса $H_2O \dots NH_3$ было впервые изучено методом вращательной спектроскопии в работах [37, 176]. Было установлено, что в этом комплексе реализуется линейная водородная связь с расстоянием $O-N$ 2,98 Å (см. табл. 1), причем донором протона является вода. Многочисленные дальнейшие исследования комплексов аммиака с различными молекулами показали, что NH_3 почти исключительно проявляет протоноакцепторные свойства, т.е. является основанием [177]. Спектры в микроволновой и дальней ИК-областях (36–86 и 520–800 ГГц соответственно) комплекса вода – аммиак изучались в работе [178]. Экспериментально наблюдались почти свободное вращение молекулы NH_3 в комплексе с величиной барьера ($10,5 \pm 5,0$) см $^{-1}$, а также эффект туннелирования H_2O , приводящий к взаимобмену двух протонов в молекуле воды с барьером 700 см $^{-1}$. Тонкие спектральные эффекты в области зонтичных колебаний NH_3 при 1021 см $^{-1}$ исследовались с помощью специального ИК-спектрометра в [179]. По мнению авторов этой работы, наблюдаемая совокупность колебательно усредненных вращательных констант комплекса лучше описывается наличием «изогнутой» межмолекулярной водородной связи в комплексе (отклонение от линейности составляет 10°). Среди прочего также было установлено, что энергия связи в этом комплексе должна быть не менее 1021 см $^{-1}$ (0,35 ккал-моль $^{-1}$), т.е. частоты CO_2 -лазера, используемого в спектрометре.

Комплекс $H_2O \dots NH_3$ в низкотемпературных матрицах изучался ИК-спектроскопическим методом в области 4000–300 см $^{-1}$ [74] и 4000–10 см $^{-1}$ [73]. Из полученных в [73, 74] результатов следует, что протонодонором в указанном комплексе также является вода. Как видно из данных табл. 2, длинноволновый сдвиг $\Delta\nu_{OH}$ полос ν_1 и ν_2 воды в комплексе $H_2O \dots NH_3$ по сравнению с соответствующими значениями для свободной воды имеет наибольшее значение из всех комплексов и примерно в два раза превышает таковые для димера воды [180]. Беря за основу почти линейную зависимость между энтальпией образования комплекса ΔH_f и величиной $\Delta\nu_{OH}$ для серии акцепторов протона при постоянном его доноре [181], можно полагать, что ΔH_f для этого комплекса будет при-

близительно в два раза выше, чем для димера воды, т.е. $(-5,2 \pm 1,5)$ ккал·моль⁻¹ [182]. В работе [73] основное внимание уделялось анализу низкочастотных полос межмолекулярных колебаний в комплексе. Например, полоса при $19,5 \text{ см}^{-1}$ была отнесена к крутильному колебанию линейно (N...H-O) водородно-связанной молекулы воды вокруг оси симметрии комплекса, в то время как молекула аммиака остается неподвижной относительно матрицы. Авторы [178] с учетом результатов микроволновых и ИК-спектроскопических исследований этого комплекса в газовой фазе отнесли такую полосу к вращательно-туннельным переходам воды, лежащим между 20 и 22 см^{-1} .

Среди теоретических работ, описывающих строение, колебательно-вращательный спектр и энергетику комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{NH}_3$, следует прежде всего отметить работу [126]. Найденная из расчетов геометрия комплекса хорошо согласуется с экспериментальной [126]. Водородная связь в комплексе почти линейная, а геометрия подсистем не претерпевает практически никаких изменений при переходе от свободного состояния к связанному. Электронная энергия связывания приблизительно равна 6 ккал·моль⁻¹, а энтальпия образования при 298 K равна $-4,2$ ккал·моль⁻¹, что плохо согласуется с прогнозом авторов [182]. Авторы рассчитали также колебательный спектр комплекса, имеющий все характерные черты спектра систем с межмолекулярной водородной связью. Квантово-химическое изучение потенциальной поверхности комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{NH}_3$ и его колебательного спектра предпринималось также в [125, 183–186].

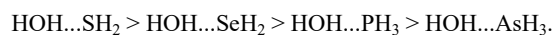
Комплексы гидридов элементов VA группы нижележащих периодов (PH_3 , AsH_3) с водой в газовой фазе практически не изучались. В [100] проведен сравнительный расчет структуры и энергии комплексов $\text{H}_2\text{O} \dots \text{NH}_3$ и $\text{H}_2\text{O} \dots \text{PH}_3$ (см. табл. 3). Как видно, прочность комплекса с участием фосфина в несколько раз меньше, чем у комплекса с участием аммиака.

Прежде чем перейти к обсуждению комплексов воды с гидридами элементов VIA группы, отметим, что формально в эту группу попадают димеры воды $(\text{H}_2\text{O})_2$, роль которых в ослаблении излучения в дальней ИК-области уже отмечалась во введении. Благодаря очень большому значению этих частиц для многих разделов химии, молекулярной физики, биологии и других наук, количество публикаций, посвященных экспериментальному и теоретическому изучению свойств димеров, очень велико (см., например, [17, 75, 187, 188] и приведенные там ссылки). Поэтому мы не ставили перед собой задачи подробного рассмотрения особенностей строения и свойств $(\text{H}_2\text{O})_2$, поскольку это может быть темой отдельного обзора. Укажем только, что согласно достаточно надежным термодинамическим, спектроскопическим и квантово-химическим данным [17, 187] димер воды относится к числу весьма прочных (среди рассматриваемого в работе класса слабых) комплексов: $K_p = 0,011 \text{ атм}^{-1}$, $\Delta G^0 = 3,34 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta H^0 = -3,63 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$, $\Delta S^0 = -18,61 \text{ э.е.}$ Об этом также свидетельствует приведенное в табл. 1 значение силовой постоянной межмолекулярной H-связи в этом димере. Поэтому даже с учетом резкого уменьшения концентрации воды с высотой (ее содержание в стратосфере оценивается в 10^{-3} – $10^{-4}\%$ масс. [145]) димеры воды могут играть определенную роль в суммарном ослаблении ИК-излучения.

Число экспериментальных и теоретических работ, посвященных изучению комплексов неорганических гидридов элементов VIA 3-го и 4-го периодов с водой, весьма ограничено. Комплекс $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ изучался только в низкотем-

пературных матрицах (см. табл. 2) [189, 190]. Оказалось, что в аргоновой матрице присутствуют два вида комплексов: $\text{HOH} \dots \text{SH}_2$ и $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HSH}$, а в более полярной азотной матрице преобладают комплексы второго типа, когда донором протона является сероводород. В спектрах были зарегистрированы также полосы, которые можно отнести к комплексам $2\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$. Вопрос о том, какая из подсистем в комплексе $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ предпочитательно проявляет протондонорные, а какая протонакцепторные свойства, рассматривался в ряде теоретических работ (см., например, [100, 127, 191, 192]). В работах [100 – 192] несколько более устойчивой оказалась структура $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HSH}$, однако переход к максимально широкому базису, учет энергии корреляции методом MP4SDQ и поправки BSSE привели к обратному результату [127]. В недавней работе [193] был проведен расчет равновесных геометрических конфигураций и гармонических частот колебаний сложных комплексов $\text{H}_2\text{S} \dots (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 5, 7$). Полученные данные показывают, что образование смешанных кластеров сопровождается существенными изменениями в структуре и спектрах комплексов.

Что касается комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{Se}$, то нам известна только одна работа, где структурные и энергетические характеристики этого комплекса вместе с комплексом сероводорода изучались теоретически методом псевдопотенциала [192]. Существенных отличий в структуре и энергии обоих комплексов (когда вода является акцептором протона) не было обнаружено. В заключение отметим, что относительно прочность межмолекулярных водородных связей, образуемых водой с молекулами гидридов PH_3 , AsH_3 , H_2S , H_2Se , изучалась по ИК-спектрам ее разбавленных растворов в этих гидридах при комнатной температуре и повышенном давлении (в жидкой фазе) [26]. По этим данным прочность связей $\text{HOH} \dots \text{XH}_3 (\text{XH}_2)$ изменяется в ряду:



2.6. Комплексы с некоторыми малыми молекулами (O_2 , O_3 , N_2 , CO , CO_2 , NO , N_2O , SO_2 , SO_3 , H_2O_2 , Ar , H_2)

Перечисленные в подзаголовке этого раздела молекулы относятся как к основным (O_2 , N_2 , CO_2), так и малым (CO , O_3 , NO , N_2O) газовым составляющим атмосферы, а также примесям, имеющим различное (в том числе антропогенное) происхождение.

В работе [194] экспериментально изучалось уширение линий в ИК-спектре паров воды буферным газом – азотом. Было показано, что в ограниченных спектральных интервалах отчетливо наблюдается избыточное по отношению к мономерам H_2O поглощение, имеющее квазиконтинуальный характер, причем коэффициент поглощения линейно зависит от давления водяного пара. В [15] было предложено связать это поглощение с образованием комплексов $\text{H}_2\text{O} \dots \text{N}_2$. Используя данные о структуре и энергии комплекса, полученные в простом базисе $6-31G^*$ без учета энергии корреляции [195], авторы [15] рассчитали огибающую спектра низкочастотных межмолекулярных колебаний комплекса $\text{H}_2\text{O} \dots \text{N}_2$. Оказалось, что линейная по давлению паров воды часть избыточного поглощения водяного пара в смеси с азотом в дальней ИК-области действительно может быть связана с упомянутыми комплексами, концентрация которых составляет $\approx 10^{-5}$ мольных долей по отношению к азоту. Впоследствии энергия, строение и

колебательный спектр комплекса воды с азотом рассчитывались в широких базисах с учетом всех возможных поправок в [128–130, 196] (см. табл. 3). Экспериментально этот комплекс был изучен методом вращательной спектроскопии в [44] (см. табл. 1). В соответствии с этими данными в комплексе реализуется почти линейная водородная связь с энергией около 1 ккал·моль⁻¹.

Молекулярные комплексы воды со вторым по важности компонентом атмосферы – кислородом (содержание по массе 23,1%) – изучены очень слабо. Экспериментальных данных по этому вопросу нам не было известно. В одной из первых теоретических работ [197] на базе расчетов в базисе 6–31G* был построен аналитический потенциал межмолекулярного взаимодействия в этой системе. Стабильной структуре (с энергией связывания ≤ 1 ккал·моль⁻¹) соответствует водородно-связанный комплекс НОН...О₂, причем глубина потенциальной ямы уменьшается примерно в два раза при переходе от комплекса с азотом к комплексу с кислородом.

Авторы [131] нашли, что из пяти возможных конфигураций комплекса наиболее устойчивой является структура с симметрией C_{2v} и энергией связывания – 0,86 ккал·моль⁻¹, соответствующая донорно-акцепторному взаимодействию (см. табл. 3).

Весьма подробно экспериментально и теоретически изучался комплекс с участием окиси углерода, являющейся изoelekтронным аналогом молекулы азота. Впервые комплекс Н₂О...СО был экспериментально идентифицирован методом ИК-спектроскопии в аргоновой матрице [80] по полосе 2148,8 см⁻¹. В [81] образование комплекса Н₂О...СО изучалось при совместном осаждении СО и Н₂О в смеси с кислородом. При этом из-за низкого соотношения количеств матричного газа и исследуемых веществ в спектре было зарегистрировано образование агрегатов с бифуркационной, а не линейной структурой. Авторы [82, 83] также проводили эксперимент в кислородной матрице, однако получали комплекс фотоокислением исходного вещества – формальдегида. Были зарегистрированы два типа комплекса: НО–Н...СО и НО–Н...ОС. Наконец, в работах [84, 198] комплекс Н₂О...СО был изучен в азотной матрице. В газовой фазе рассматриваемый комплекс изучался методами микроволновой спектроскопии и лазерной спектроскопии с применением перестраиваемых лазеров в дальней ИК-области [48, 49]. В работе [49] спектроскопические константы комплекса были определены с помощью техники электрорезонансной спектроскопии молекулярного пучка. Водородная связь НО–Н...СО на 11,5° отклонялась от линейной, а равновесное Н...С расстояние составило 2,41 Å (см. табл. 1). В [48, 49] изучался эффект туннелирования между свободным и слабосвязанным состояниями атома водорода в молекуле воды, величина барьера которого составила $\approx 0,6$ ккал·моль⁻¹.

Квантово-химические расчеты комплекса в различных по качеству базисах и с помощью различных методов были выполнены в работах [130, 196, 199–205]. Отметим лишь некоторые из этих результатов (в табл. 3 приведены данные двух работ). В работе [130] был выполнен расчет поверхности потенциальной энергии комплекса. Было выявлено семь возможных структур комплекса, из них только две линейные структуры – НО–Н...СО и НО–Н...О–С – не имели мнимых колебательных частот, т.е. оказались устойчивыми. Их энергии оказались равными 1,34 и 0,63 ккал·моль⁻¹. В [200] этот комплекс изучался методом

молекулярной механики для кластеров. Электростатическая модель указывает на несколько большую устойчивость структуры НО–Н...ОС. Подробные расчеты в широких дисперсионно оптимизированных базисах были проведены в работах [196, 201]. Результаты этих расчетов показали, что они не воспроизводят отклонение в 11,5° от линейной Н-связи в конфигурации НО–Н...СО, которое было обнажено экспериментально. Авторы [201] объясняют этот факт анизотропией комплекса.

Расчет структуры, энергии и колебательного спектра комплекса Н₂О...СО методом теории возмущений в рамках подхода супермолекулы с использованием более двух десятков базисов различной сложности выполнен авторами [133, 204]. Были определены вклады в общую энергию межмолекулярного взаимодействия обеих устойчивых структур НО–Н...СО и НО–Н...ОС (из которых первая более стабильна), и проанализирована величина поправки BSSE для различных базисов. В работе [205] метод молекулярной механики был привлечен для анализа величины сдвига полосы колебаний связи С–О при комплексобразовании. Кластеры Н₂О...2(СО) исследовались теоретически в работах [202, 203], а также экспериментально методом микроволновой спектроскопии в [50]. Результаты проведенных расчетов указывают на существование двух устойчивых Н-связанных структур кластера. В то же время из результатов эксперимента следует, что тример имеет циклическое строение.

Комплекс Н₂О...СО₂ исследовался экспериментально методами микроволновой спектроскопии [51] и ИК-спектроскопии матричной изоляции [85]. Полученные обоими спектроскопическими методами результаты свидетельствуют в пользу того, что комплекс не относится к типу Н-связанных комплексов, а его плоское строение вызвано взаимодействием неподеленной электронной пары атома кислорода с вакантными 2p_π-орбиталями молекулы СО₂. Этот вывод подтверждают квантово-химические расчеты [135, 137, 138, 206], а также результаты изучения этого комплекса методами ИК-спектроскопии в сверхзвуковом пучке с оптотермическим детектированием [135]. В [135] было также отмечено, что молекулы в составе этого комплекса испытывают внутреннее вращение с высотой барьера, равным 0,97 ккал·моль⁻¹. Термодинамика процесса образования комплекса Н₂О...СО₂ при стандартных условиях в газовой фазе была рассчитана в [136] методами квантовой химии и статистической физики (так называемая «теория существенных кластеров»): $K_p = 0,007$ атм⁻¹, $\Delta G = 2,89$ ккал·моль⁻¹, $\Delta H = -2,91$ ккал·моль⁻¹, $\Delta S = -19,45$ э.е. Эти результаты несколько отличаются от экспериментальных, полученных при определении второго вириального коэффициента смеси воды со сжатым СО₂ [207] ($K_p = 0,008$ атм⁻¹, $\Delta H^0 = (-4,8 \pm 0,4)$ ккал·моль⁻¹, $\Delta S^0 = (-25,9 \pm 25,9)$ э.е.). Данные табл. 3 свидетельствуют также о том, что комплекс воды с СО₂ несколько прочнее комплекса Н₂О...СО.

Изучение слабых комплексов Н₂О...СО₂ и Н₂О...СО₃ представляет значительный интерес в связи с уже упоминавшейся выше проблемой «кислотных дождей». Поступающая в атмосферу двуокись серы имеет в основном антропогенное происхождение [1]. В ходе дальнейших химических превращений двуокись серы переходит в SO₃, дающую при растворении Н₂SO₄. Спектр ИК-поглощения комплекса Н₂О...SO₂ в матрице был впервые изучен в [76]

(см. табл. 2). Авторы этой работы пришли к выводу, что полосы поглощения, приписываемые молекуле воды в составе комплекса, близки к таковым у воды, играющей роль акцептора протона в димере $(\text{H}_2\text{O})_2$. Это дало основание авторам [76] предположить, что атом кислорода молекулы воды является электронодонором, а молекула SO_2 – электроноакцептором, т.е. комплекс имеет *T*-образную конфигурацию, аналогичную конфигурации комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}_2$. Анализ силового поля комплекса показал, что группы OH и SO эквивалентны и обе подсистемы сохраняют локальную C_{2v} симметрию. Аналогичные выводы о строении комплекса были сделаны также на основании исследования его вращательного спектра [41]. В работе [140] была рассчитана термодинамика комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{SO}_2$ донорно-акцепторного типа (донором электронной плотности является атом кислорода молекулы воды): $\Delta\text{H}^0 = -1,8$ ккал·моль⁻¹, $K_p = 1,29 \cdot 10^{-4}$ атм⁻¹. Низкая энергия связывания указывает, по мнению авторов этой работы, на несущественную роль такого комплекса в атмосферных процессах. Рассчитанные колебательные частоты и вращательные постоянные хорошо согласуются с экспериментальными данными [41].

Комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{SO}_3$ в неоновой матрице изучался методом ИК-спектроскопии в работах [77, 78]. В отличие от цитированной выше работы [173] авторы этих работ зарегистрировали образование ассоциата состава 1:1, который не перегруппировывался в H_2SO_4 при температуре 5 К в неоновой матрице. При большом количестве воды регистрировались кластеры $\text{H}_2\text{SO}_4 \dots n\text{H}_2\text{O}$. Было высказано предположение, что в отличие от одиночной молекулы H_2O две молекулы воды энергично реагируют с SO_3 с образованием гидратированной серной кислоты. Это предположение в какой-то мере подтверждают результаты квантово-химических расчетов газовой фазы реакции $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [139].

Комплексы воды с оксидами азота также представляют интерес в связи с проблемой «кислотных дождей». Однако в отличие от оксидов серы они изучены в значительно меньшей степени. Нам известны только две экспериментальные работы, в которых изучалось строение комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{N}_2\text{O}$ методом вращательной спектроскопии (имеющего *T*-образную конфигурацию без образования Н-связи аналогично комплексам $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}_2$ и $\text{H}_2\text{O}\dots\text{SO}_2$, см. табл. 1) [42] и комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{NO}$, который был исследован ИК-спектроскопически в матрице азота [42]. Однако в последнем случае из-за сложности спектра ИК-поглощения в связи с образованием димеров оксида азота определенных выводов о строении комплекса не было сделано. Квантово-химический расчет комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{N}_2\text{O}$ был выполнен в [134] и подтвердил его строение, описанное в работе [42]. Результаты измерения второго вириального коэффициента смеси H_2O со сжатым N_2O [207], так же, как и в случае смеси H_2O с CO_2 , показали, что в данном случае имеет место обратимая гидратация оксида азота. Термодинамические функции комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{N}_2\text{O}$ при стандартных условиях по этим данным следующие: $K_p = 0,006$ атм⁻¹, $\Delta\text{H}^0 = (-3,5 \pm 0,5)$ ккал·моль⁻¹, $\Delta\text{S}^0 = (-21,6 \pm 1,4)$ э.е.

Озон и в меньшей степени пероксид водорода играют важную роль в сложных химических и фотохимических превращениях в атмосфере.

Комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{O}_3$ изучался методом вращательной спектроскопии [43] (см. табл. 1). Было обнаружено, что этот комплекс характеризуется почти свободным вращением молекулы H_2O , хотя, судя по величине силовой постоянной, его прочность сравнима с прочностью комплексов

воды с CO , CO_2 и SO_2 . Этот вывод подтверждают квантово-химические расчеты [132], согласно результатам которых в комплексе $\text{H}_2\text{O}\dots\text{O}_3$ с симметрией C_s реализуется близкая к линейной Н-связь с энергией около – 3 ккал·моль⁻¹.

Подробный расчет структуры, колебательного спектра и энергии комплекса воды с пероксидом водорода был выполнен в работе [132]. Этот комплекс имеет циклическое строение с двумя водородными связями и довольно значительной энергией связывания – 6,4 ккал·моль⁻¹ (см. табл. 3).

К числу основных компонентов атмосферы можно отнести аргон (1,286% масс.). Несмотря на а priori очень слабое взаимодействие между одноатомной молекулой этого инертного газа и молекулой воды, комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Ar}$ как модель системы с так называемым «гидрофобным взаимодействием» изучался достаточно подробно как экспериментально, так и теоретически. В табл. 1 приведены результаты исследования этого комплекса методами вращательной спектроскопии и диодной лазерной спектроскопии в дальней ИК-области [45–47]. Ряд работ был посвящен расчету потенциальной поверхности комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Ar}$ [46, 208–212]. Общий вывод этих работ следующий. Комплекс имеет плоскую геометрию с немного нелинейной водородной связью. Геометрия с атомом Ar в молекулярной плоскости энергетически выгоднее внеплоскостной структуры. Барьеры вращения в плоскости составляют 26,29 см⁻¹ [$\text{Ar}\dots\text{H}_2\text{O}$] при $R = 3,702$ Å и 17,18 см⁻¹ при $R = 3,518$ Å [$\text{Ar}\dots\text{OH}_2$]. Водородно-связанная ориентация Ar...НОН на 3,4 см⁻¹ менее устойчива и требует увеличения длины ван-дер-ваальсовой связи до $R = 3,70$ Å. Геометрия без водородной связи Ar...ОН₂ находится на 11,1 см⁻¹ выше глобального минимума и характеризуется значительно меньшей длиной связи $R = 3,460$ Å. Глобальный минимум соответствует 142,98 см⁻¹ (0,41 ккал·моль⁻¹) и $R = 3,636$ Å, по данным [46], или 130,2 см⁻¹ (0,37 ккал·моль⁻¹) при $R = 3,603$ Å согласно [210].

Механизмы межмолекулярного взаимодействия в системе $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ изучались экспериментально методами рассеяния молекулярного пучка [213], ИК-спектроскопии в аргоновой матрице [214], спектроскопии колебательной диссоциации [215] комплексов $(\text{H}_2\text{O})^+(\text{H}_2\text{O})_n(\text{H}_2)$, вращательной спектроскопии водорода в жидкой воде [216]. Квантово-химические расчеты комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2$ были выполнены в работах [217, 218]. Согласно результатам этих работ при взаимодействии с молекулой H_2O молекула H_2 может выступать двойко: как в роли донора, так и в роли акцептора протона. В конфигурации с минимумом энергии (– 0,56 ккал·моль⁻¹) H_2 ориентирована к атому кислорода воды коллинеарно с осью C_2 молекулы H_2O . Во второй области притяжения с минимумом – 0,53 ккал·моль⁻¹ молекула H_2 образует *T*-образную структуру с О–Н-связью молекулы воды (ось H_2 перпендикулярна плоскости H_2O). Поверхность потенциальной энергии комплекса обладает высокой анизотропией из-за большого вклада электростатической составляющей в общую энергию взаимодействия.

2.7. Комплексы с некоторыми углеводородами (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 , H_2CO , CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , C_6H_6)

Среди малых компонентов тропосферы углеводородного происхождения наиболее важным является метан,

образующийся на уровне земли при анаэробном разложении органических веществ. Комплекс $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CH}_4$ изучался методом микроволновой спектроскопии [52] и диодной лазерной спектроскопии в дальней ИК-области [219] (см. табл. 1). Согласно этим данным метан является акцептором протона по отношению к воде. Судя по величине силовой постоянной межмолекулярной связи, этот комплекс по прочности занимает промежуточное положение между $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CO}$ и $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Ar}$. Результаты квантово-химического расчета комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{CH}_4$ противоречивы. Так, авторы [220] обнаружили, что в соответствии с экспериментальными данными немного более устойчива (всего на $0,2$ ккал·моль⁻¹) конфигурация с межмолекулярной связью $\text{C}\dots\text{H}-\text{O}$. Напротив, в работах [142, 221], так же как в более ранней [222], было показано, что в единственной стабильной структуре комплекса реализуется водородная связь $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$. Проведенный нами анализ показал, что вопрос об устойчивости обеих конфигураций на сегодняшний день открыт и для определения устойчивой структуры требуются дополнительные исследования этого комплекса.

Одним из продуктов фотохимического окисления метана в атмосфере является формальдегид (H_2CO). Поскольку это вещество считается простейшим карбонилсодержащим соединением, то в ряде публикаций он рассматривается как модель реакции гидратации сложных биохимических систем. Квантово-химическому исследованию комплексов $\text{H}_2\text{O}\dots\text{H}_2\text{CO}$ посвящено достаточно много работ (см., например, [63, 223] и приведенные там ссылки). Согласно результатам [223] наиболее устойчивой является кольцевая структура с симметрией C_1 , в которой один из атомов водорода в молекуле воды направлен в сторону карбонильного кислорода, а атом кислорода H_2O ориентирован в сторону одной из $\text{C}-\text{H}$ -групп. В работе [144] было показано, что энергетически более устойчива конфигурация комплекса с почти линейной H -связью $\text{O}-\text{H}\dots\text{C}=\text{O}$. Для этой структуры был также рассчитан колебательный спектр, хорошо согласующийся с экспериментальными данными, полученными из спектров матричной изоляции [87].

Последовательное введение трех атомов фтора в молекулу метана приводит к упрочению межмолекулярной H -связи $\text{C}-\text{H}\dots\text{O}$ [221]. Так, величина ΔE (ккал·моль⁻¹), определенная в базисе $\text{MP2//6-311+G(2d,2p)}$ с учетом BSSE, изменяется следующим образом: CH_4 ($-0,25$) < CH_3F ($-0,71$) < CH_2F_2 ($-1,48$) < CHF_3 ($-2,45$). В работах [142, 143] (см. табл. 3) абсолютные значения ΔE несколько отличаются, однако ее относительное изменение в указанном ряду примерно такое же.

В литературе известны также работы по экспериментальному определению методом микроволновой спектроскопии геометрического строения комплексов молекул воды с ацетиленом [53], этиленом [54, 55], пропаном [57] и циклопропаном [56] (см. табл. 1). Строение этих комплексов существенно различается. Так, в комплексе $\text{H}_2\text{O}\dots\text{C}_2\text{H}_2$ ацетилен проявляет протондонорные свойства. В комплексе $\text{H}_2\text{O}\dots\text{C}_2\text{H}_4$ реализуется H -связь $\text{OH}\dots\pi$. В комплексах молекул воды с пропаном и циклопропаном водородная связь вообще не образуется. Результаты изучения комплексов рассмотренных углеводородов (кроме пропана) в аргонной матрице приведены в табл. 2.

Комплексы воды с ароматическими углеводородами экспериментально (различными спектроскопическими методами [58, 90, 92, 224–226]) и теоретически [58, 228] изучены только для бензола. В указанном комплексе реа-

лизуется водородная связь $\text{OH}\dots\pi$ с участием ароматической системы молекулы бензола. Энергия связывания (базис MP2//6-31G^* с учетом BSSE [58]) составляет около $-1,8$ ккал·моль⁻¹.

Заключение

Как видно из приведенных в настоящей статье данных, молекулы воды могут образовывать комплексы практически со всеми компонентами атмосферы – основными и малыми. Особое внимание нами было уделено обсуждению структуры этих комплексов и их относительной устойчивости. Все комплексы могут быть отнесены к числу слабых (или слабо-связанных), причем их энергия изменяется от ≈ 10 ккал·моль⁻¹ (для комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$) до $0,4$ ккал·моль⁻¹ (для комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{Ar}$). Здесь следует отметить, что подавляющее большинство систем экспериментально изучено в неравновесных условиях (молекулярные пучки, низкотемпературные матрицы и др.), что делает невозможным, например, рассчитать концентрационный профиль комплексов по высоте над поверхностью Земли. Значительный прогресс, достигнутый в развитии современных квантово-химических методов, позволяет обеспечить получение достаточно надежных данных о структуре комплексов, в некоторых случаях о термодинамике комплексообразования, а также о спектроскопических параметрах (положение линий в спектре и их интенсивность). Вместе с тем очевидно, что требуется дальнейшая интенсивная работа по повышению чувствительности методов и разработке новых экспериментальных и теоретических подходов к исследованию слабосвязанных комплексов в условиях реальной атмосферы.

С учетом сказанного приведенные в настоящей работе данные по относительной прочности комплексов воды с атмосферными газами следует рассматривать как предварительные при оценке возможностей использования методов лазерного (оптического) зондирования атмосферы. Однако по мере совершенствования последних даже очень малая степень связывания малых и загрязняющих компонентов атмосферы в донорно-акцепторный комплекс может приводить к заметным ошибкам в их количественном определении из-за спектральных сдвигов аналитических полос и изменения их интегральных коэффициентов поглощения.

При практическом использовании приведенных в данной статье данных по комплексам воды с различными неорганическими и органическими веществами следует также иметь в виду, что «для правильно мыслящего химика атмосфера представляется непрерывно происходящим крупномасштабным фотохимическим процессом» [145]. Поэтому даже очень малые концентрации нейтральных комплексов, а также образующиеся эксимеры и эксиплексы могут существенно изменять кинетику атмосферных фотохимических процессов.

В заключение авторы выражают благодарность Н.А. Зверевой за полезную дискуссию и помощь при подготовке материала данной статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-05-64919).

1. Marshall V.C. Major Chemical Hazards. Chichester: Ellis Horwood Ltd., 1987. 672 p.
2. Sherman A. Chemical Vapor Deposition for Microelectronics. Park Ridge: Noyes Data Corp., 1989. P. 57.

3. Лазерный контроль атмосферы / Под ред. Э.Д. Хин-кли. М.: Мир, 1979. 416 с.
4. Rothman L.S., Schroeder J., McCann A. et al. The HITRAN Atmospheric Workstation // Proc. of the Workshop «Atmospheric Spectroscopy Applications». Reims, France, 1996.
5. Jacuinet-Husson N., Arie E., Ballard J. et al. The 1997 Spectroscopic GEISA Databank // J. Quant. Spectr. Rad. Transf. 1999. V. 62. P. 205.
6. Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1274.
7. Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N. // Abstr. of the NATO Adv. Research Workshop Spectroscopy From Space. Bratislava, 2000. P. 55.
8. Nabiev Sh.Sh., Sennikov P.G., Ponomarev Yu.N. // Abstr. V-th Colloq. «Atmospheric Spectroscopy Applications». Reims, France, 1999. P. CP2.
9. Набиев Ш.Ш., Суханов Л.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1999. № 8. С. 1415.
10. Wennberg P.O., Cohen R.C., Stimpfle R.M. et al. // Science. 1994. V. 266. P. 398.
11. Hobza P., Zahradnik R. // Int. J. Quant. Chem. 1992. V. 42. P. 581.
12. Бяков А.Д., Саница Л.Н., Стариков В.И. Экспериментальные и теоретические методы в спектроскопии водяного пара. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1999. 376 с.
13. Сенников П.Г. Молекулярное состояние воды в жидких летучих неорганических гидридах: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Нижний Новгород: ИХВВ РАН, 1994. 38 с.
14. Curtiss L.A., Frurip D.J., Blander M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 2703.
15. Вугасин А.А., Членова Г.В. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1984. Т. 20. С. 657.
16. Bohlander R.A. // Atmospheric Water Vapor. N.Y.: Academic Press, 1980. P. 657.
17. Curtiss L.A., Blander M. // Chem. Rev. 1988. V. 88. P. 827.
18. Девятым Г.Г., Сенников П.Г. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 9. С. 872.
19. Legon A.S. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. P. 303.
20. Balle T.J., Flygare W.H. // Rev. Sci. Instrum. 1981. V. 52. P. 33.
21. Legon A.C. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1983. V. 34. P. 275.
22. Dyke T.R. // Top. Curr. Chem. 1984. V. 120. P. 85.
23. Klemperer W. // Farad. Discuss. Chem. Soc. 1977. V. 62. P. 179.
24. Герцберг Г. Спектры и строение двухатомных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1949. 403 с.
25. Вугасин А.А. // Ж. структ. химии. 1987. Т. 28. С. 120.
26. Dyke T.R., Mack K.M., Muentner J.S. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 498.
27. Bevan J.V., Kisiel Z., Legon A.C., Millen D.J., Rogers S.C. // Proc. R. Soc. Lond. Part A. 1980. V. 372. P. 441.
28. Kisiel Z., Legon A.C., Millen J. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 2910.
29. Kisiel Z., Legon A.C., Millen J. // J. Mol. Struct. 1984. V. 112. P. 1.
30. Legon A.C., Millen J., North H.M. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 135. P. 303.
31. Legon A.C., Willoughby L.C. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. P. 449.
32. Legon A.C., Suckley A.P. // Chem. Phys. Lett. 1988. V. 150. P. 153.
33. Cooke S.A., Gina G., Holloway J.H., Legon A.C. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997. V. 36. P. 129.
34. Cooke S.A., Gotti G., Evans C.M., Holloway J.H., Legon A.C. // Chem. Commun. 1996. P. 2327.
35. LaBarge M.S., Andrews A.M., Taleb-Bendiab A., Hillig K.W., Bohn R.K. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 3523.
36. Herbine P., Dyke T.R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. P. 3768.
37. Fillery-Travis A.J., Legon A.C., Willoughby L.C. // Proc. R. Soc. London. Ser. A. 1984. V. 396. P. 405.
38. Adebayo S.L., Legon A.C., Millen D.J. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1991. V. 87. P. 443.
39. Gutowsky H.S., Germann T.C., Augspurger J.D., Dykstra C.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 5808.
40. Gutowsky H.S., Aline C., Hoey S., Tscopp S.L., Keen J.D., Dykstra C.E. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 3032.
41. Matsumura K., Lovas F.J., Suenram R.D. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 5887.
42. Zolanz D., Yaron D., Peterson K.I., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2861.
43. Gillies J.Z., Gillies C.W., Suenram R.D., Lovas F.J., Schmidt D., Cremer D. // J. Molec. Spectrosc. 1991. V. 146. P. 493.
44. Leung H.O., Marshall M.D., Suenram R.D., Lovas F.J. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 700.
45. Cohen R.C., Saykally R.J. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 7991.
46. Cohen R.C., Saykally R.J. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 6007.
47. Fraser G.T., Lovas F.J., Suenram R.D., Matsumura K. // J. Molec. Spectrosc. 1990. V. 144. P. 97.
48. Yaron D., Peterson K.I., Zolanz D., Klemperer W., Lovas F.J., Suenram R.D. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 7095.
49. Bungarner R.E., Suzuki S., Stockman P.A., Green P.G., Blake G.A. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 176. P. 123.
50. Peterson K.J., Suenram R.D., Lovas F.J. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 7807.
51. Peterson K.I., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 2439.
52. Suenram R.D., Fraser G.T., Lovas F.J., Kawashima Y. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7030.
53. Peterson K.I., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 3842.
54. Peterson K.I., Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 725.
55. Andrews A.M., Kuczkowski R.L. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 791.
56. Andrews A.M., Hillig K.W. II., Kuczkowski R.L. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 6765.
57. Steyert D.W., Elrod M.J., Saykally R.J., Lovas F.J., Suenram R.D. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 7424.
58. Suzuki S., Green P.G., Bungarner R.E., Dasgupta S., Goddard W.A., Blake G.A. // Science. 1992. V. 257. P. 942.
59. Криохимия / Под ред. М. Москвица и Г. Озина. М.: Мир, 1979. 594 с.
60. Barnes A.J. // Molecular Interactions / Eds. H. Ratajczak and W.J. Orville-Thomas. London: Wiley, 1980. P. 273.
61. Perutz R.N. // Ann. Repts. Progr. Chem. 1971. V. 82. P. 157.
62. Andrews L. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1971. V. 22. P. 109.
63. Ford T.A. // Can. J. Analyt. Sci. Spectrosc. 1998. V. 43. P. 113.
64. Ayers J.P., Pullin A.D.E. // Spectrochim. Acta. Part A. 1971. V. 32. P. 1629.
65. Andrews L., Johnson G.L. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3670.
66. Engdahl A., Nelander B. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 1981.
67. Schriver A., Silvi B., Maillard B., Perchard J.P. // J. Chem. Phys. 1977. V. 65. P. 2095.
68. Ault B.S. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 5742.
69. Evans D.G., Yeo G.A., Ford T.A. // Farad. Discuss. Chem. Soc. 1988. V. 86. P. 55.
70. McInnis C., Andrews L. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2051.
71. Johnsson K., Engdahl A., Ouis P., Nelander B. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 5778.
72. Givan A., Larsen L.A., Loewenschuss A., Nielsen C.J. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1998. V. 94. P. 827.
73. Nelander B., Nord L. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. P. 4375.
74. Engdahl A., Nelander B. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. P. 6604.
75. Scheiner S. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1994. V. 45. P. 23.
76. Schriver A., Schriver L., Perchard J.P. // J. Molec. Spectrosc. 1988. V. 127. P. 125.
77. Schriver L., Carrere D., Schriver A., Jaeger K. // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 181. P. 505.
78. Bondybey V.E., English J.H. // J. Molec. Spectrosc. 1985. V. 109. P. 221.
79. Fredin L. // Chem. Scripta. 1973. V. 4. P. 97.
80. Dubost H., Abouaf-Marguin L. // Chem. Phys. Lett. 1972. V. 17. P. 269.
81. Hagen W., Tielens A.G.G.M. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. P. 4198.
82. Tso T., Lee E.K.C. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 5465.

83. Tso T., Lee E.K.C. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1618.
84. Nelander B. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. 827.
85. Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. // Chem. Scripta. 1975. V. 7. P. 11.
86. Tso T.L., Lee E.K.C. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1612.
87. Nelander B. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 77.
88. Engdahl A., Nelander B. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 100. P. 129.
89. Engdahl A., Nelander B. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 113. P. 49.
90. Engdahl A., Nelander B. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4982.
91. Barnes A.J., Paulson S.L. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 99. P. 326.
92. Engdahl A., Nelander B. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 2860.
93. Legon A.C. // Chem. Soc. Rev. 1990. V. 19. P. 197.
94. Millen D.J. // J. Mol. Struct. 1984. V. 113. P. 227.
95. Scheiner S. // J. Mol. Struct. 1989. V. 202. P. 177.
96. Scheiner S. // Reviews in Computational Chemistry / Eds. K.B. Lipkowitz, D.B. Boyd. N.Y.: VCH. V. 2. 1991. P. 165.
97. Scheiner S. // Theoretical Models of Chemical Bonding / Ed. Z.P. Maccsic. Berlin: Springer. Part 4. 1991. P. 171.
98. Scheiner S. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1989. V. 45. P. 23.
99. Hasenein A.A., Hincliffe A. // Self Consistent Field: Theory and Application. Amsterdam: Elsevier, 1990. P. 670.
100. Del Bene J.E. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2874.
101. Del Bene J.E. // J. Comput. Chem. 1989. V. 10. P. 603.
102. Frisch M.J., Pople J.A., Del Bene J.E. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3664.
103. Boys S.F., Bernardi F. // Mol. Phys. 1970. P. 19. P. 553.
104. Latajka Z. // J. Mol. Struct. 1990. V. 205. P. 13.
105. Latajka Z. // J. Mol. Struct. 1991. V.251. P.245.
106. Lee E.P.F., Wright T.G. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1998. V. 94. P. 33.
107. Szczesniak M.M., Scheiner S., Bouteiller Y. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 5024.
108. Del Bene J.E. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. P. 2874.
109. Hannachi Y., Schriver L., Schriver A., Perchard J.P. // Chem. Phys. 1989. V. 135. P. 285.
110. Roeggen I. // Mol. Phys. 1990. V. 70. P. 353.
111. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. // Оптика атмосферы и океана. 1999. Т. 12. № 9. С. 843.
112. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. // Тез. докл. VI Междунар. симп. «Оптика атмосферы и океана». Томск, 1999. С. 30.
113. Rovira C., Constans P., Whansbo M.-H., Novoa J.J. // Int. J. Quant. Chem. 1994. P. 52. P. 177.
114. Набиев Ш.Ш., Троценко А.Н., Игнатов С.К., Сенников П.Г., Зверева Н.А., Пономарев Ю.Н. // Тез. докл. Междунар. симп. «Атмосферная радиация». Санкт-Петербург, 1999. С. 127.
115. Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N. // Abstr. of the 16-th Colloq. on High Resolution Molecular Spectroscopy. Dijon, France, 1999. P. 289.
116. Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N. // Proc. of SPIE. Washington, 1999. V. 3983. P. 9.
117. Packer M.J., Ceary D.C. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 14323.
118. Зверева Н.А., Набиев Ш.Ш., Пономарев Ю.Н. // Тез. докл. VI Междунар. симп. «Оптика атмосферы и океана». Томск, 2000. С. 41.
119. Zvereva N.A., Nabiev Sh.Sh., Ponomarev Yu.N. // Abstr. of the Intern. Symp. «Current Problems in Atmospheric Radiation». St.-Petersburg, 2000. P. 140.
120. Chandra A.K., Minh Tho Nguyen // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 268. P. 321.
121. Dibble T.S., Francisco J.S. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1919.
122. Сенников П.Г., Икрин М.А., Игнатов С.К., Багатурьянц А.А., Климов Е.Ю. // Изв. АН. Сер. Хим. 1999. С. 92.
123. Ignatov S.K., Sennikov P.G., Ault B.S., Bagatur'yants A.A., Simdyanov I.V., Razuvaev A.G., Klimov E.Ju., Gropen O. // J. Phys. Chem. Part A. 1999. V. 103. P. 8328.
124. Turi L., Dannenberg J.J. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 7899.
125. Rzepa H.S., Min Yan Yi. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1990. P. 943.
126. Latajka Z., Scheiner S. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 217.
127. Wang Y.B., Fu-Ming Tao, Yuh-Kang Pan. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 230. P. 480.
128. Kitchen D.B., Ruane T.P., Allen L.C. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 141. P. 525.
129. Braesler M.J., Carr V.C.E., Gerazounis M.G., Jugga N.R., Yeo G.A., Ford T.A. // J. Mol. Struct. (THEOCHEM). 1988. V. 180. P. 241.
130. Mokomela T.D., Rencken J., Yeo G.A., Ford T.A. // J. Mol. Struct. 1992. V. 275. P. 33.
131. Byers Brown W., Vincent M.A., Trollope K., Hillier I.H. // Chem. Phys. Lett. 1992. V. 192. P. 213.
132. Захаров И.И., Колбасина О.И., Семенюк Т.Н., Тюпало Н.Ф., Жидомиров Г.Н. // Журн. структ. химии. 1993. Т. 34. С. 26.
133. Lundell J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1492.
134. Tshelha T.M., Ford T.A. // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 1994. V. 42. P. 397.
135. Nancy Renyou Zhang, Shillady D.D. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 5230.
136. Block P.A., Marshall M.D., Pederson L.G., Miller R.E. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 7321.
137. Sadlej J., Mazurek P. // J. Mol. Struct. (TEOCHEM). 1995. V. 390. P. 129.
138. Sadlej J., Makarewicz J., Chalasinski G. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 3919.
139. Morokuma K., Muguruma C. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 1316.
140. Bishenden E., Donaldson D.J. // J. Phys. Chem. 1998. V. 102. P. 4638.
141. Dobado J.A., Molina J.M. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 1819.
142. Novoa J.J., Tarron B., Myung-Hwan Whangbo, Williams J.M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5179.
143. Alkorta J., Maluendes S. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 6457.
144. Tae-Kyu Ha, Makarewicz J., Bauder A. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 1415.
145. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы. М.: Мир, 1978. 375 с.
146. Thomas R.K. // Proc. R. Soc. Lond. Part A. 1975. V. 344. P. 579.
147. Bevan J.V., Legon A.C., Millen D.J., Rogers S.C. // J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1975. P. 341.
148. Legon A.C., Willoughby L.C. // Chem. Phys. Lett. 1982. V. 92. P. 333.
149. Legon A.C., Millen J., Adebayo S.L., Legon A.C., Millen J. // J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1991. V. 87. P. 443.
150. Legon A.C., Millen J. // Acc. Chem. Res. 1987. V. 20. P. 39.
151. Legon A.C., Millen J. // Chem. Soc. Rev. 1992. P. 71.
152. Cazzoli G., Favero P.G., Lister D.G., Legon A.C., Millen D.J., Kisiel Z. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. P. 543.
153. Kisiel Z., Legon A.C., Millen J. // Proc. R. Soc. Lond. Part A. 1982. V. 381. P. 419.
154. Белов С.П., Демкин В.М., Зобов Н.Ф., Карякин Е.Н., Крупнов А.Ф., Козин И.Н., Полянский О.Л., Третьяков М.Ю. // Препринт ИПФ АН СССР, № 192. Горький, 1988. 17 с.
155. Ault B.S., Pimentel G.C. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 53.
156. Ayers G.P., Pullin A.D.E. // Spectrochim. Acta. Part A. 1976. V. 32. P. 1641.
157. Amirand C., Maillard D. // J. Mol. Struct. 1986. V. 176. P. 181.
158. Hannachi Y., Silvi B., Bouteiller Y. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2915.
159. Sukhanov L.P., Zakamskaya N.L., Zheleznyakov V.V., Nabiev Sh.Sh. // Abstr. of the 16-th Intern. Conf. on High Resolution Molecular Spectroscopy. Prague, 2000. P. 130.
160. Latajka Z., Scheiner S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. P. 5928.
161. Re S., Osamura Y., Suzuki Y. // J. Chem. Phys. 1998. V. 109. P. 973.
162. Noble P.N., Pimentel G.C. // Spectrochim. Acta. Part A. 1968. V. 24. P. 797.
163. Fredin L., Nelander B. // J. Mol. Struct. 1973. V. 16. P. 217.
164. Engdahl A., Nelander B. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 1981.
165. Rowland F.S. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1991. V. 42. P. 731.
166. DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J. Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use

- in Stratospheric Modeling. Jet Propulsion Laboratory; Pasadena, CA, 1992. P. 1.
167. Legon A.C., Willoughby L.C. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 95. P. 449.
 168. Dibble T.S., Francisco J.S. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 817.
 169. Cooke S.A., Cotti G., Evans C.M., Holloway J.H., Legon A.C. // Chem. Commun. 1996. P. 2327.
 170. Эннан А.А., Кац Б.М. // Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1186.
 171. Walther A.M., Ault B.S. // Inorg. Chem. 1984. V. 23. P. 3892.
 172. Castleman A.W., Davis R.E., Munkelwitz H.R., Tang I.N., Wood W.P. // Int. J. Chem. Kinet. Symp. 1975. V. 1. P. 629.
 173. Morokuma K., Muguruma S. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 1316.
 174. Johnston H.S. // Ann. Rev. Phys. Rev. 1984. V. 35. P. 481.
 175. Fu-Ming Tao, Higgins K., Klemperer W. // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 23. № 14. P. 1797.
 176. Herbine P., Hu T.A., Johnson G., Dyke T.R. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 5485.
 177. Nelson D.D., Jr., Fraser G.T., Klemperer W. // Science. 1987. V. 238. P. 5512.
 178. Stockman P.A., Bumgarner R.E., Suzuki S., Blake G.A. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 2496.
 179. Fraser G.T., Suenram R.D. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 7287.
 180. Yeo G.A., Ford T. // Struct. Chem. 1992. V. 3. P. 75.
 181. Pimentel G.C., McClellan A.L. // Ann. Rev. Phys. Chem. 1971. V. 22. P. 349.
 182. Gebbie H.A., Burroughs W.J., Chamberlain J., Harries J.E., Jones R.G. // Nature (London). 1969. V. 221. P. 143.
 183. Dykstra C.S., Andrews L. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 6043.
 184. Coitino E.L., Ventura O.N., Sosa R.M. // J. Mol. Struct. 1992. V. 254. P. 315.
 185. Yeo G.A., Ford T.A. // J. Mol. Struct. 1992. V. 266. P. 183.
 186. Vauthier E.C., Barone V., Minichino C., Fliszar S. // Can. J. Chem. 1990. V. 68. P. 1233.
 187. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / Ред. Б. Пюльман. М.: Мир, 1981. 592 с.
 188. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 311 с.
 189. Nelander B. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. P. 3870.
 190. Barnes A.J., Bentwood R.M., Wright M.P. // J. Mol. Struct. 1984. V. 118. P. 97.
 191. Amos R.D. // Chem. Phys. 1986. V. 104. P. 145.
 192. Les A. // Theor. Chim. Acta (Berlin). 1985. V. 66. P. 375.
 193. Шабатина А.В., Немухин А.В. // Вест. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1999. Т. 40. С. 247.
 194. Burch D.E., Gryvnak D.A. // Atmospheric Water Vapor. N.Y.: Academic Press, 1980. P. 47.
 195. Curtiss L.A., Eisgruber C.L. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 2022.
 196. Sandlej J., Rowland B., Delvin J.P., Buch V. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. P. 4804.
 197. Fois E.S., Gamba A., Morosi G., Demontis P., Suffritti G.B. // J. Chem. Phys. 1987. V. 84. P. 751.
 198. Fredin L., Nelander B., Ribbegard G. // Chem. Scripta. 1975. V. 7. P. 11.
 199. Reed A.E., Weinhold F., Curtiss L.A., Pochatko D.J. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 5687.
 200. Parish C.A., Augsburg J.D., Dykstra C.E. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 2069.
 201. Sandlej J., Buch V. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 4272.
 202. Lundell J., Raesaenen M. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 9657.
 203. Lundell J., Raesaenen M., Latajka Z. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 222. P. 33.
 204. Lundell J. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 1492.
 205. Mokomela T.D., Rencken I., Yeo G.A., Ford T.A. // J. Mol. Struct. 1992. V. 275. P. 33.
 206. Langlet J., Caillet J., Allavena M. // J. Mol. Struct. 1998. V. 450. P. 69.
 207. Joensson B., Karlsrom G., Wennerstrom H. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 30. P. 58.
 208. Coan C.R., King A.D., Jr. // J. Am. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 1857.
 209. Cohen R.C., Busarow K.L., Laughlin K.B., Blake K.B., Havenith M., Lee Y.T., Saykally R.J. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. P. 4494.
 210. Cohen R.C., Busarow K.L., Lee Y.T., Saykally R.J. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. P. 167.
 211. Fu-Ming Tao, Klemperer W. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 1129.
 212. Leforestier C. // J. Chem. Phys. 1994. V. 101. P. 7357.
 213. Chalasinski G., Szczesniak M.M., Scheiner S. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2807.
 214. Bickes R.W., Ducuette G., van den Meijdenberg C.J.N., Rulis A.M., Scoles G., Smith K.M. // J. Phys. B. 1975. V. 8. P. 3034.
 215. Moroz A., Sweany R.L., Whittenburg S.L. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 1352.
 216. Okumura M., Yeh L.I., Myers J.D., Lee Y.T. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 3416.
 217. Taylor D.G., Strauss H.L. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. P. 768.
 218. Schwenke D.W., Walch S.P., Taylor P.R. // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 2986.
 219. Zhang Q., Chenyang L., Ma Y., Fish F., Szczesniak M.M., Buch V. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 6039.
 220. Dore L., Cohen R.C., Schmuttenmaer C.A., Busarow K.L., Elrod M.J., Loeser J.G., Saykally R.J. // J. Chem. Phys. 1994. V. 100. P. 863.
 221. Szczesniak M.M., Chalasinski G., Cybulski S.M., Cieplak P. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 3078.
 222. Novoa J., Mota F. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 266. P. 23.
 223. Woon D.E., Zeng P., Beck D.R. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 7808.
 224. Kumpf R.A., Damewood J.R., Jr. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4478.
 225. Gutowsky H.S., Emilsson T., Arunan E. // J. Chem. Phys. 1993. V. 99. P. 4883.
 226. Gotch A.J., Zwier T.S. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. P. 3388.
 227. Pribble R.N., Garrett A.W., Haber K., Zwier T.S. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. P. 531.
 228. Augspurger J.D., Dykstra C.E., Zwier T.S. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 7257.

Sh.Sh. Nabiev, P.G. Sennikov. Molecular complexes of water and atmospheric gases.

The data on experimental and theoretical research of weak molecular complexes, obtained mainly carried out for the last 10–15 years, formed by water with basic (N₂, O₂, CO₂) and trace (CH₄, CO, NO, N₂O, O₃) components of environment, as well as by some important contaminating gases (halogens, halides, halogen-containing inorganic and organic molecules, volatile halogens and hydrides, hydrocarbons) have been generalized and analyzed. It is shown that these complexes should be taken into account while estimating potentialities of the methods used for optical monitoring of environment.