

СПЕКТРОСКОПИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

УДК 539.19

Н.А. Зверева, Ю.Н. Пономарев

Молекулярные комплексы воды и хлористого водорода в атмосфере

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 1.03.2003 г.

Проведено теоретическое *ab initio* исследование структурно нежестких молекулярных комплексов, образующихся между молекулами воды и хлористого водорода – продукта выбросов ряда химических и металлургических производств. На основании *ab initio* расчетов поверхностной потенциальной энергии с использованием МП2 метода и 6-31G(d,p), aug-cc-pVDZ базисов атомных орбиталей определены равновесные конфигурации комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl})_m$ (2:2; 3:3) и положения колебательных полос, которые необходимы для интерпретации спектров ИК-поглощения и оперативного дистанционного контроля таких экологически опасных комплексов в условиях реальной атмосферы.

Введение

Проблема возникновения, устойчивости и оптической активности структурно нежестких молекулярных комплексов воды с химически активными и токсичными молекулами антропогенного происхождения является одной из актуальных проблем современной физики и химии атмосферы. Слабосвязанные молекулярные комплексы могут быть причиной дополнительных радиационных потерь в атмосфере. Комплексы хлористого водорода и воды играют также важную роль в цикле истощения озонового слоя [1]. *Ab initio* исследования структуры и колебательных спектров слабосвязанных комплексов, характеризующихся несколькими типами движений большой амплитуды (ДБА), позволяют оценить вклад таких комплексов в атмосферное поглощение. Наличие нескольких типов движений большой амплитуды приводит к трансформации колебательных спектров мономеров, входящих в состав комплекса, и появлению новых полос, отвечающих межмолекулярным колебаниям. Это дает возможность обнаружения и оценки концентраций таких комплексов в атмосфере с использованием современной техники дистанционного лазерного зондирования.

В последнее время достигнут значительный прогресс в экспериментальном исследовании межмолекулярных систем в газовой фазе [1 – 15], однако полный набор межмолекулярных колебаний определен для очень ограниченного числа комплексов. В основном внимание исследователей было сконцентрировано на системах со значительными по величине энергиями связи, например $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HF}$ [9]. Слабые водородные связи, такие как $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$, исследованы недостаточно, несмотря на их химическую значимость. Геометрия данного комплекса была определена методами вращательной спектроскопии [10], однако данные по

колебательным спектрам ограничены внутримолекулярными модами в твердых матрицах [11 – 14]. Геометрия слабосвязанного тримера $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ была определена З. Киселем и соавторами [15] из вращательных спектров, наблюдаемых при расширении сверхзвуковой струи. В работах [16, 17] исследованы $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_n$, $n = 1\div 5$, кластеры с точки зрения их стабильности и протолитической диссоциации молекулы HCl в кластерах воды. *Ab initio* предсказание колебательно-вращательных спектров с эффектами туннелирования $\text{HCl}(\text{H}_2\text{O})_2$ комплекса было выполнено в работе [18].

В данной статье приведены результаты квантово-механического исследования структуры, стабильности и колебательных спектров $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl})_m$ (2:2, 3:3) комплексов.

Методы расчета

Расчеты поверхностей потенциальной энергии (ППЭ) комплексов $(\text{HF})_n(\text{H}_2\text{O})_m$ проводились с использованием методов Хартри–Фока (ХФ) и Меллера–Плессета (МП2) с помощью пакета программ GAUSSIAN-98 [19], адаптированных для персональных компьютеров на базе процессора Pentium. Использовался валентно-двухэкспонентный базис Попла 6-31G (d, p), включающий внешние поляризационные d- и p-функции на атомах Cl, O и H соответственно, а также базис с диффузными функциями 6-31++G(3df, 3pd) и корреляционно-согласованный базисный набор aug-cc-pVDZ.

В табл. 1, 2 представлены результаты *ab initio* расчетов геометрических и энергетических характеристик молекул мономеров HCl , H_2O , а также их комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$ в конфигурации абсолютного минимума на ППЭ. Гармонические частоты колебаний мономеров и их комплекса приведены в табл. 3, 4.

Таблица 1

Молекулярные свойства H ₂ O, HCl молекул							
Параметр	6-31G(d,p) ХФ	6-31++G (3df,3pd) ХФ	6-31G(d,p) МП2	6-31++G (3df,3pd) МП2	Aug-cc- pVDZ ХФ	Aug-cc- pVDZ МП2	Экспе- римент [21]
H ₂ O							
r(O-H), Å	0,943	0,942	0,961	0,958	0,944	0,966	0,958
α(НОН), град	106,0	106,3	103,7	103,8	106,0	103,9	104,5
μ, Д	2,148	1,948	2,201	2,0	1,96	2,02	1,847
E, а.е.	-76,02361	-76,040899	-76,219785	-76,297593	-76,041843	-76,260910	-
HCl							
r(Cl-H), Å	1,266	1,265	1,269	1,271	1,278	1,288	1,274
μ, Д	1,471	1,178	1,475	1,184	1,244	1,256	1,093
E, а.е.	-460,066214	-460,074749	-460,205446	-460,269626	-460,09262	-460,251823	-

Таблица 2

Структурные и энергетические параметры H ₂ O...HCl комплекса									
Базис	O-H, Å	O...H, Å	H-Cl, Å	НОН, град	O...HCl, град	НО...H, град	Cl...O, Å	-E, а.е.	-ΔE, а.е.
ХФ/6-31G(d,p)	0,944	1,975	1,278	106,8	178,5	120,7	3,25	536,098081	5,2
МП2/6-31G(d,p)	0,963	1,862	1,288	104,8	177,6	111,6	3,15	536,437692	7,8
ХФ/6- 31++G(3df, 3pd)	0,942	2,096	1,274	106,7	178,1	122,5	3,37	536,121840	3,89
МП2/6- 31++G(3df, 3pd)	0,960	1,855	1,287	104,3	177,8	110,7	3,14	536,576767	5,99
ХФ/ aug- cc-pVDZ	0,944	2,067	1,286	106,5	178,6	124,5	3,35	536,141111	4,17
МП2/ aug cc-pVDZ	0,967	1,856	1,307	104,5	178,8	114,3	3,16	536,522601	6,19

Таблица 3

Гармонические колебательные частоты ω_i , ИК-интенсивности A , рассчитанные для H₂O и HCl мономеров

Отнесение	ХФ/6-31G(d,p), ω_i , см ⁻¹ , (A, км/моль)	ХФ/6-31++G (3df, 3pd), ω_i , см ⁻¹ , (A, км/моль)	МП2/6-31G(d,p), ω_i , см ⁻¹ , (A, км/моль)	МП2/6-31++G (3df, 3pd), ω_i , см ⁻¹ , (A, км/моль)	Эксперимент [24, 25], ω_i , см ⁻¹ , (A, км/моль)
ν (Cl-H)	3176 (34)	3148 (54)	3121 (22)	3070 (51)	3042 (39)
ν_{as} (O-H)	4262 (58)	4269 (89)	4050 (34)	4010 (75)	3942 (40)
ν_s (O-H)	4145 (16)	4147 (20)	3912 (4)	3893 (8)	3832 (2)
δ (НОН)	1770 (104)	1728 (114)	1679 (78)	1655 (73)	1648 (67)

Примечания: ν_s – симметричное валентное колебание; ν_{as} – антисимметричное валентное колебание; δ – деформационное колебание.

Таблица 4

Гармонические колебательные частоты ω_i и смещения частот $\Delta\omega_i$ (см ⁻¹) H ₂ O...HCl комплекса									
Базис	$\Delta\omega$ (ОН)	$\Delta\omega$ (ОН)	$\Delta\omega$ (ClH)	$\Delta\omega$ (НОН)	ν (O...H)	δ_i (ОН _b Cl)	δ_0 (ОН _b Cl)	δ_i (НОН _b)	δ_0 (НОН _b)
ХФ/6-31G(d,p)	-6	-5	-161	-5	151	558	446	210	181
ХФ/6-31++G(3df,3pd)	-51	-17	-115	21	126	461	366	147	94
+VP ^s (2d) ^s [14]	-3	-4	-105	1	118	459	351	143	94
Эксперимент	-	-	-216	-	100	460	-	157	64
			[11]		[11]	[11]		[22]	[22]

Примечания: ν – валентные колебания; δ_i – деформационные колебания в плоскости; δ_0 – деформационные колебания с выходом из плоскости H₂O молекулы.

В таблицах для проведения сравнительного анализа полученных результатов, наряду с экспериментальными данными, приводятся соответствующие данные расчетов, учитывающих эффекты электронной корреляции по теории возмущений Меллера–Плессета.

Данные, представленные в табл. 1, указывают на не очень высокую чувствительность геометрических параметров к расширению базисного набора. Откло-

нение от экспериментальных результатов для длины связи O-H составляет ~ 0,015 Å при использовании метода ХФ, учет электронной корреляции приводит к лучшему согласию с экспериментом.

Для валентного угла НОН $\Delta\gamma$ составляет ~ 1,5° (ХФ), учет корреляционных эффектов уменьшает эту величину до ~ 0,6°. Длина связи H-Cl малочувствительна к расширению валентно-расщепленного базиса,

отклонение Δr (H–Cl) от экспериментального значения составляет 0,008 Å, при использовании aug-cc-pVDZ-базиса это значение составляет 0,003 Å. Учет электронной корреляции с использованием МП2/6-31++G(3df, 3pd) приводит к $\Delta r = 0,003$ Å, МП2/aug-cc-pVDZ дает завышенную величину $\Delta r = 0,014$ Å.

В табл. 2 приведены геометрические параметры комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$, полученные с использованием различных базисных наборов (ХФ, МП2). Для внутримолекулярных параметров Δr при использовании методов ХФ и МП2 максимальное отличие составляет $\sim 0,02$ Å, для валентного угла $\Delta\alpha \sim 2^\circ$. Для межмолекулярных параметров $\Delta R \sim 0,2$ Å, а $\Delta\theta \sim 10^\circ$.

Последние экспериментальные данные, полученные З. Киселем и др. [15], позволяют провести сравнение для циклического $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ комплекса. Из табл. 5, где приведены межмолекулярные геометрические параметры, видно, что расчеты с использованием ХФ/6-31G(d,p) и дают правильную циклическую

Таблица 5

Межмолекулярные геометрические параметры $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ комплекса

Параметр	ХФ/6-31G(d,p)	МП2/aug-cc-pVDZ	Эксперимент [15]
Cl ₁ O ₃	3,346	3,022	3,084
O ₃ O ₆	3,099	2,79	2,815
Cl ₁ O ₆	3,677	3,383	3,415
O ₃ H ₂	2,111	1,778	1,831
O ₆ H ₄	2,228	1,875	1,943
Cl ₁ H ₇	2,946	2,610	2,810
O ₃ H ₄ O ₆	150,9	154,1	149,1
Cl ₁ H ₂ O ₃	160,9	165,9	164,0
Cl ₁ H ₇ O ₆	135,3	137,4	122,0

структуру [20], но межмолекулярные длины связей завышены по сравнению с экспериментальным значением. При использовании МП2/aug-cc-pVDZ ΔR составляет 0,02 – 0,07 Å.

Как видно из приведенных выше результатов, для исследования слабосвязанных комплексов важно включение дисперсионных сил посредством учета электронной корреляции при оптимизации геометрии. Оптимизация геометрических параметров комплексов $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCl})_2$ и $(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HCl})_3$ проведена с использованием МП2/aug-cc-pVDZ и МП2/6-31G(d,p) базисных наборов соответственно.

Целью работы является получение геометрических характеристик и значений Δv , соответствующих смещениям колебательных частот v при образовании комплексов.

В табл. 3 представлены соответствующие гармонические частоты ω_i мономеров H_2O и HCl для различных базисных наборов и методов расчета. Добавление диффузных функций не приводит к значительному изменению гармонических частот ω_i , отклонение рассчитанных частот ω_{ip} (ХФ) от экспериментальных $\omega_{i\alpha}$ составляет 4–9%. Учет эффектов электронной корреляции (МП2/6-31++G(3df, 3pd), МП2/6-31G(d,p)) приводит к уменьшению $\Delta\omega_i$ до 1–2%. При сравнении

рассчитанных ω_i и наблюдаемых фундаментальных частот v_i , эффективно включающих ангармоничность колебаний, необходимо учитывать отличия между $v_{i\alpha}$ и $\omega_{i\alpha}$. Для рассмотренных мономеров H_2O и HCl $\omega_{i\alpha}$ отличаются от $v_{i\alpha}$ на 3 – 5%.

В табл. 4 приведены смещения $\Delta\omega_i$ для гетеродимера $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$ относительно частот мономеров и межмолекулярные гармонические частоты, полученные для различных базисных наборов. Для значений относительных смещений частот учет электронной корреляции не столь важен, как для их абсолютных значений.

Одним из способов эффективного учета ангармоничности колебаний для сложных структур может быть использование калибровочных функций с коэффициентами, определенными по методу наименьших квадратов. Мы предлагаем использовать линейную калибровочную функцию

$$v_{\text{corr}} = a + b \cdot \omega_{\text{calc}},$$

где a и b – калибровочные параметры; ω_{calc} – рассчитываемые (ХФ/6-31G(d,p)) гармонические частоты; v_{corr} – скорректированные значения колебательных частот. Для определения параметров функции используются экспериментальные значения частот v (эксп.) мономеров, представленные в табл. 3.

Определенные с помощью калибровочной функции по методу наименьших квадратов параметры a и b равны 87 см^{-1} и $0,87$ соответственно, при этом величина среднего абсолютного отклонения v_{corr} от v_{α} составила 34 см^{-1} . Коэффициент корреляции между экспериментальными и рассчитанными частотами составил 0,998.

Результаты и их обсуждение

Энергетическая стабильность комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl})_n$ и их структурные особенности

Комплекс $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl})_n$ с четным количеством молекул $n = 2$ характеризуется циклической структурой (рис. 1, табл. 6) с $\Delta E = -22,4$ ккал·моль⁻¹ и полной энергией $E = -1073,061328$ а.е. (МП2/aug-cc-pVDZ). Комплекс $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl})_n$ с $n = 3$ образует замкнутую плоскую структуру (рис. 2, табл. 7) с энергией взаимодействия мономеров $-37,35$ ккал·моль⁻¹ и полной энергией $E = -1609,335210$ а.е. (МП2/6-31G(d,p)).

Для комплекса $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCl})_2$ наблюдается значительное удлинение H–Cl-связи и Δr составляет $\sim 0,02$ – $0,06$ Å по сравнению с мономером HCl и менее значительное для O–H-связи $\sim 0,001$ – $0,003$ Å. По сравнению с $(\text{H}_2\text{O})_2\text{HCl}$ -комплексом добавление еще одной молекулы HCl приводит к уменьшению межмолекулярных связей: $\Delta R(\text{O}–\text{O})$ составляет $0,05$ Å и $\Delta R(\text{Cl}–\text{O}) = 0,04$ – $0,08$ Å. По сравнению с гетеродимером $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$ величина $\Delta R(\text{Cl}–\text{O})$ равна $0,215$ Å, а $\Delta R(\text{O}–\text{O}) = 0,18$ Å при сравнении с димером воды $(\text{H}_2\text{O})_2$.

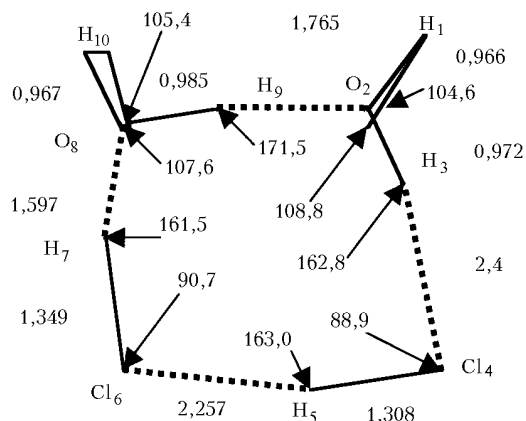


Рис. 1. Геометрическая структура $(\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl})_2$ комплекса

Таблица 6
Рассчитанные ω_i и скорректированные ν_{corr} частоты для H_2O и HCl мономеров

ХФ/6-31G(d,p), ω_i , cm^{-1}	ν_a , cm^{-1}	ν_{corr} , cm^{-1}
3176	2886	2850
4262	3756	3795
4145	3657	3693
1770	1595	1627

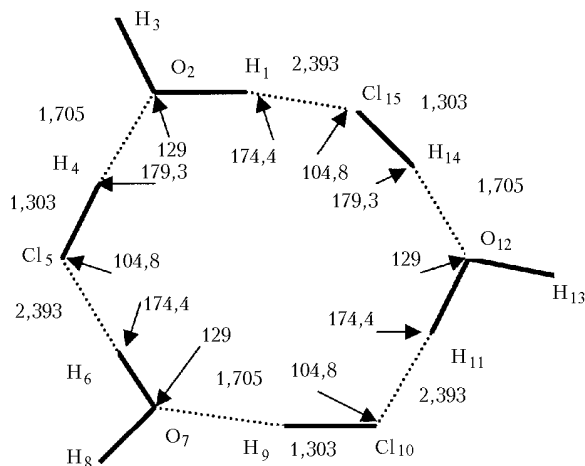


Рис. 2. Геометрическая структура $(\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl})_3$ комплекса

Таблица 7
Декартовы координаты (\AA) для $(\text{H}_2\text{O})_2\dots(\text{HCl})_2$ комплекса (МП2/ aug-cc-pVDZ)

№ атома	Атомный номер	X	Y	Z
1	1	1,273	2,690	0,888
2	8	0,937	2,277	0,082
3	1	1,431	1,443	0,009
4	17	1,970	-0,886	-0,204
5	1	0,702	-1,168	-0,053
6	17	-1,536	-1,336	0,188
7	1	-1,666	0,002	0,067
8	8	-1,718	1,594	-0,049
9	1	-0,790	1,925	-0,019
10	1	-2,077	1,912	-0,889

Комплекс $(\text{H}_2\text{O})_3(\text{HCl})_3$ характеризуется уменьшением межмолекулярной Cl-O-связи с $\Delta R(\text{Cl-O}) =$

$= 0,142 \text{ \AA}$ по сравнению с гетеродимером $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$ и удлинением Cl-O-связи по сравнению с комплексом $(\text{H}_2\text{O})_2(\text{HCl})_2$ на величину $\Delta R(\text{Cl-O}) = 0,06 \text{ \AA}$. Для H-Cl внутримолекулярной связи удлинение по сравнению с мономером HCl составляет $0,015 \text{ \AA}$, удлинение связи $(\text{O-H})_b$, принимающей участие в водородном связывании, составляет $0,003 \text{ \AA}$.

Колебательные спектры комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl})_n$

Как отмечалось в предыдущем разделе, рассчитанные гармонические частоты ω_i могут существенно отличаться от экспериментально наблюдаемых частот ν_i фундаментальных колебательных переходов. Причина расхождений связана, с одной стороны, с погрешностями метода ХФ в расчете ω_i , а с другой – со значительными вкладами ангармонических поправок в величины ν_i при описании колебательных спектров комплексов с H-связями. Смещение $\Delta\omega = \omega_{\text{monomer}} - \omega_{\text{complex}}$ гармонической частоты колебаний молекулы HCl, рассчитанное с использованием метода ХФР/6-31G(d,p), составляет 161 cm^{-1} для комплекса $\text{H}_2\text{O}\dots\text{HCl}$ (см. табл. 4), в то время как экспериментальное [11] значение $\Delta\nu = \nu_{\text{monomer}} - \nu_{\text{complex}} = 216 \text{ cm}^{-1}$. Однако надо учитывать, что использование N_2 -матрицы ведет к большему сдвигу по сравнению с газовой фазой (для аналогичных систем [11] смещение $\Delta\nu$ в газовой фазе меньше, чем $\Delta\nu$ с использованием N_2 -матрицы, в 1,8 раза). Ангармонический «красный» сдвиг, полученный в работе [23], составляет 157 cm^{-1} . Таким образом, величину частотного сдвига, определенную описанным выше способом, можно считать достаточно корректной. Рассчитанные ω_i и скорректированные ν_i частоты комплексов $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{HCl})_n$ представлены в табл. 8 – 11. Расчет предсказывает значительный «красный» сдвиг частоты ν_{HCl} и увеличение интенсивности соответствующей спектральной линии.

Таблица 8
Декартовы координаты (\AA) для $(\text{H}_2\text{O})_3\dots(\text{HCl})_3$ комплекса (МП2/6-31G(d,p))

№ атома	Атомный номер	X	Y	Z
1	1	2,540	0,0	0,614
2	8	2,495	0,0	1,579
3	1	3,405	0,0	1,888
4	1	1,120	0,0	2,589
5	17	0,078	0,0	3,372
6	1	-1,802	0,0	1,891
7	8	-2,616	0,0	1,370
8	1	-3,338	0,0	2,005
9	1	-2,803	0,0	-0,325
10	17	-2,960	0,0	-1,619
11	1	-0,737	0,0	-2,504
12	8	0,121	0,0	-2,948
13	1	-0,066	0,0	-3,890
14	1	1,683	0,0	-2,263
15	17	2,882	0,0	-1,754

Таблица 9

**Внутримолекулярные колебательные частоты
(H₂O)₂...(HCl)₂ комплекса (ХФ/6-31G(d,p))**

$\omega_i, \text{см}^{-1},$ (A, км/моль)	$\nu_{i,\text{corr}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_i, \text{см}^{-1}$
1776 (114)	1632	+5
1794 (73)	1648	+21
2825* (212)	2545	-305
3119* (254)	2801	-49
4014 (89)	3579	-114
4129 (62)	3679	-14
4226 (124)	3764	-31
4241 (139)	3777	-18

* ν – валентное колебание Н–Сl-связи.

Таблица 10

**Внутримолекулярные колебательные частоты
(H₂O)₃...(HCl)₃ (ХФ/6-31G(d,p))**

$\omega_i, \text{см}^{-1},$ (A, км/моль)	$\nu_{i,\text{corr}}, \text{см}^{-1}$	$\Delta\nu_i, \text{см}^{-1}$
1777 (107)	1633	+6
1777 (106)	1633	+6
1782 (0)	1637	+10
2859* (0)	2574	-276
2874* (1228)	2587	-263
2874* (1226)	2587	-15
4127 (0)	3678	-13
4130 (201)	3680	-13
4249 (0)	3680	-11
4249 (259)	3784	-11
4249 (260)	3784	-11

* ν – валентное колебание Н–Сl-связи.

Таблица 11

**Межмолекулярные колебательные частоты
(H₂O)_n...(HCl)_n комплексов (ХФ/6-31G(d,p))**

$\omega_i, \text{см}^{-1},$ (A, км/моль) (H ₂ O) ₂ ...(HCl) ₂	$\omega_i, \text{см}^{-1},$ (A, км/моль) (H ₂ O) ₃ ...(HCl) ₃
23 (1)	8 (1)
44 (1)	13 (10)
83 (5)	13 (0)
85 (4)	31 (2)
140 (52)	31 (2)
174 (10)	57 (0)
212 (71)	73 (0)
221 (77)	87 (12)
244 (86)	87 (12)
268 (70)	109 (0)
290 (122)	109 (0)
389 (60)	192 (10)
431 (163)	192 (10)
558 (59)	197 (0)
680 (234)	278 (0)
799 (143)	279 (0)
	289 (0)
	312 (65)
	312 (65)
	315 (580)
	504 (0)
	504 (0)
	513 (295)
	669 (145)
	669 (145)
	702 (0)

Заключение

Проведенные в данной работе ab initio расчеты комплексов воды и хлористого водорода (H₂O)_n... (HCl)_n {2:2; 3:3} позволяют уточнить характеристики и улучшить интерпретацию ИК-спектров смеси паров воды с хлористым водородом в условиях реальной атмосферы.

Во всех комплексах (H₂O)_n...(HCl)_n {2:2; 3:3} значение ν (HCl) смещается в область низких частот. Указанное смещение для комплексов попадает в следующий интервал частот $\Delta\omega$ (см⁻¹): $-40 \div -300$. Вторая группа низкочастотных колебаний соответствует межмолекулярным колебаниям комплексов (H₂O)_n...(HCl)_n и попадает в интервал частот $\sim 10 - 800$ см⁻¹.

Для геометрии рассмотренных в работе комплексов характерно проявление кооперативной природы межмолекулярных взаимодействий, наиболее важным проявлением которой является уменьшение длины водородной связи между тяжелыми атомами по сравнению с гетеродимером H₂O...HCl и димером H₂O...H₂O.

1. *Molin M.J., Tso T.L., Molina L.T., Wang F.C.Y.* Antarctic Stratospheric Chemistry of Chlorine Nitrate, Hydrogen Chloride, and Ice: Release of Active Chlorine // *Science*. 1987. V. 238. P. 1253–1257.
2. *Surin L.A., Dumesh B.S., Winnewisser G., Pak I.* The weakly bound complex CO-orto D₂: Detection of millimeter-wave transitions // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 113. № 20. P. 9351–9352.
3. *Pak I., Surin L.A., Dumesh B.S., Roth D.A., Lewen F., Winnewisser G.* Discovery of the rotational spectrum of the weakly bound complex CO–H₂ // *Chem. Phys. Lett.* 1999. V. 304. P. 145–149.
4. *Kisiel Z., Pietrewicz A., Fowler P.W., Legon A.C., Steiner E.* Rotational Spectra of the Less Common Isotopomers, Electric Dipole Moment and the Double Minimum Inversion Potential of H₂O...HCl // *J. Phys. Chem. A*. 2000. V. 104. № 30. P. 6970–6978.
5. *Isoniemi E., Petterson M., Khriachtchev L., Lundell J., Rasanen M.* Infrared Spectroscopy H₂S and SH in rare-gas matrixes // *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103. № 6. P. 679–685.
6. *Xu Y., Jäger W., Surin L.A., Pak I., Panfilov L.A., Winnewisser G.* Microwave and millimeter wave study of Orto-N₂ states of CO–N₂ // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. № 23. P. 10476–10483.
7. *Novick S.* Bibliography of Rotational Spectra of Weakly Bound Complexes. 2001. <http://www.wesleyan.edu/chem/faculty/novick/vdw.html>
8. *Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering* / Edited by B.T.M. Willes. London: Oxford University, 1973. 300 p.
9. *Thomas R.K.* Hydrogen bonding in the vapour phase between water and hydrogen fluoride: the infrared spectrum of the 1:1 complex // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1975. V. 344. P. 579–593.
10. *Legon A.C., Willoughby L.C.* // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 95. P. 449–457.
11. *Ault B.S., Pimentel G.C.* Infrared Spectrum of the Water-Hydroacid Complex in Solid Nitrogen // *J. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 1. P. 57–61.
12. *Ayers G.P., Pullin A.D.E.* The i.r. spectra of matrix isolated water species=II. The characterization of non-rotating

- monomer water species in an argon matrix by xenon doping: the matrix isolated spectra of H₂O.HCl and (CH₃)₂O.H₂O as a model compounds for water dimer spectra // *Spectrochim. Acta. Part A*. 1976. V. 32. P. 1641–1650.
13. *Schröver A., Silvi B., Maillard D., Perchard J.P.* // *J. Phys. Chem.* 1977. V. 81. P. 2095–2102.
 14. *Latajka Z., Scheiner S.* Structure, energetics, and vibrational spectrum of H₂O–HCl // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 87. № 13. P. 5928–5936.
 15. *Kisiel Z., Białkowska-Jaworska E., Pyszczółkowski L., Milet A., Struniewicz C., Moszynski R., Sadlej J.* Structure and properties of the weakly bound trimer (H₂O)₂HCl observed by rotational spectroscopy // *J. Chem. Phys.* 2000. V. 112. № 13. P. 5767–5776.
 16. *Re S., Osamura Y., Suzuki Y., Schaefer H.F.* III. Structures and Stability of hydrated clusters of hydrogen chloride, HCl(H₂O)_n, n = 1–5 // *J. Chem. Phys.* 1998. № 109. P. 973–977.
 17. *Milet A., Struniewicz C., Moszynski R., Wormer P.E.S.* Theoretical study of the protolytic dissociation of HCl in water clusters // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 1. P. 349–356.
 18. *Wormer P.E.S., Groenenboom G.C., Van der Avoird A.* Ab initio prediction of the vibration-rotation tunneling spectrum // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 115. № 8. P. 3604–3613.
 19. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Zakrzewski V.G., Montgomery J.A., Stratmann R.E., Burant J.C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A.D., Kudin K.N., Strain M.C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G.A., Ayala P.Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D.K., Rabuck A.D., Raghavachari K., Foresman J.B., Cioslowski J., Ortiz J.V., Stefanov B.B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C.Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P.M.W., Johnson B.G., Chen W., Wong M.W., Andres J.L., Head-Gordon M., Replogle E.S., and Pople J.A.* Gaussian 98. Revision A.3. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA. 1998.
 20. *Зверева Н.А.* Ab initio исследование комплексов H₂O–HCl (1:1, 1:2, 2:1) // *Ж. структур. химии*. 2001. Т. 42. № 5. С. 875–881.
 21. *Huber K.P., Herzberg G.* Molecular Spectra and Molecular Structure. New York: Van Nostrand Reinhold, 1979. V. 4.
 22. *Kisiel Z., Legon A.C., Millen D.J.* // *Proc. R. Soc. Lond. A*. 1982. № 38. P. 419–425.
 23. *Hannachi Y., Silvi B., Bouteiller Y.* Structural and vibrational properties of water hydrogen halide complexes // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 4. P. 2915–2921.
 24. *Bentwood R.M., Barnes A.J., Orville-Thomas W.J.* Studies of Intermolecular Interactions by Matrix Isolation Vibrational Spectroscopy. Self-association of Water // *J. Mol. Spectrosc.* 1980. V. 84. P. 391–404.
 25. *Stull D.R., Prophet J.* JANAF Thermochemical Tables, Natl. Stand. Ref. Data. Ser. Natl. Bur. Stand. Washington: National Bureau of Standards, 1971. V. 17. 250 c.

N.A. Zvereva, Yu.N. Ponomarev. Molecular complexes of water and hydrogen chloride in the atmosphere.

Structurally nonrigid molecular complexes formed by water and hydrogen chloride molecules, being the products of emissions of some chemical and metallurgic plants, are *ab initio* studied theoretically. Equilibrium configurations of complexes (H₂O)_n(HCl)_m (2:2; 3:3) and positions of vibration bands were determined, based on *ab initio* calculations of the potential energy surfaces with application of Møller-Plesset perturbation theory of the second order (MP2), split-valence basis set 6-31G (d,p), and correlation consistent basis set aug-cc-pVDZ. The obtained information is necessary for interpretation of absorption IR spectra and on-line remote monitoring of the complexes ecologically hazardous under conditions of the real atmosphere.