

А.А. Вигасин

СЛАБОСВЯЗАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В АТМОСФЕРЕ

В обзоре рассмотрена роль Ван-дер-Ваальсовых молекул в процессах физико-химических превращений атмосферных частиц и их взаимодействия с излучением. Приведены данные о содержании бинарных комплексов в атмосферах планет. Показано, что наличие в атмосфере Ван-дер-Ваальсовых молекул должно учитываться при моделировании атмосферных процессов.

Введение

Исследования газового состава земной атмосферы предпринимаются главным образом в интересах прогнозирования и контроля возможных его изменений. Само собой разумеется, что все сколько-нибудь значительные молекулярные или атомарные составляющие тропосферы и стратосферы хорошо известны и определены количественно. Значительно менее изучены условия атмосфер ближайших планет, хотя имеющиеся данные космических зондов и астрономических наблюдений свидетельствуют о большом разнообразии состава и условий планетных атмосфер. Хорошо известно, например, что атмосферы ближайших планет земной группы состоят почти целиком из углекислого газа, а атмосферы планет-гигантов — из легких водорода и гелия. В атмосферах всех планет присутствует множество малых газовых составляющих (МГС), которые могут оказывать значительное воздействие на температурный режим и климат различных атмосферных слоев. Так, при рассмотрении переноса лучистой энергии в земной атмосфере необходимо учитывать ряд климатически важных МГС, объемное содержание которых составляет порядка 10^{-4} – 10^{-9} [1]. Среди них такие химически стабильные газовые составляющие как, например, H_2O , CO_2 и другие. Однако ни один даже самый подробный перечень МГС не содержит указаний о количестве Ван-дер-Ваальсовых и водородосвязанных комплексов, образуемых молекулярными и атомарными компонентами атмосфер. Между тем необходимость изучения димеризованных молекул специально подчеркнута в рекомендациях представительного совещания по атмосферной спектроскопии [2].

Физика слабосвязанных молекулярных систем претерпевает в последние годы бурное развитие, вызванное главным образом значительным прогрессом квантовой химии и экспериментальных методов оптической и микроволновой спектроскопии. Литература, посвященная свойствам слабосвязанных комплексов, чрезвычайно обширна; основные результаты отражены в имеющихся обзорах [3–7]. Впервые открывается возможность трактовать слабосвязанные молекулы как особые молекулярные примеси, содержание которых может варьировать в широких пределах в зависимости от термодинамических условий. Можно назвать их МГС второго рода, поскольку они есть производные обычных газовых составляющих атмосферы и существуют только в газофазном окружении родительских молекул. Примечательно, что подобные слабосвязанные комплексы образуют все известные атомные и молекулярные частицы, причем энергии межмолекулярных связей комплексов варьируют в широких пределах — от сотых долей ккал/моль для димеров инертных газов до десятков ккал/моль для водородосвязанных ионных комплексов или ассоциированных радикалов. Нетрудно показать, что из N атомных или молекулярных частиц могут быть образованы $N(N+1)/2$ различных бимолекулярных комплексов. Таким образом, количество возможных Ван-дер-Ваальсовых комплексов, образуемых обычными газовыми составляющими атмосферы, более чем на порядок превышает количество последних. Разумеется, в большинстве случаев содержание и роль комплексов в атмосферных процессах пренебрежимо малы. Однако неправомерно *a priori* сбрасывать их со счетов, пользуясь исключительно малой изученностью этих экзотических молекулярных объектов.

Межмолекулярные силы связывают частицы на больших расстояниях, которые в несколько раз превосходят типичные длины химических связей. Поэтому в первом приближении, казалось бы, взаимным влиянием частиц в слабосвязанной паре можно пренебречь. Однако появление ряда новых физических эффектов делает такое приближение неприемлемым. Во-первых, укрупнение комплекса не сводится к простому арифметическому сложению энергий образующихся связей — неаддитивность энергии присоединения последующих частиц должна учитываться при описании начальных стадий гомогенной конденсации из газовой фазы. Во-вторых, образование направленных межмолекулярных связей приводит к появлению метастабильных бинарных комплексов при столкновениях частиц, которые играют важную роль на промежуточных стадиях химических и фотохимических реакций в атмосфере. В-третьих, изменение моментов инерции и правил отбора и появление новых колебательных степеней свободы частиц в комплексе приводит к появлению новых спектральных особенностей. В частности, все нейтральные димеры многоатомных газов поглощают длинноволновое инфракрасное

излучение за счет межмолекулярных колебательных переходов. Наконец, в-четвертых, нельзя не упомянуть о роли комплексов в процессах релаксации внутримолекулярных возбуждений. Последние могут быть связаны, например, с поглощением излучения или со столкновениями с легкими или тяжелыми частицами. Доказано, что наличие ассоциированных молекул в газе существенно меняет скорости релаксации вращательной, колебательной или электронной энергии, времена установления термодинамического равновесия, характеристики процессов, определяемых диссипацией.

В настоящем обзоре предпринимается попытка обобщить данные о возможных проявлениях слабосвязанных нейтральных комплексов в атмосферах планет и тем самым привлечь внимание к необходимости детального изучения связанных и квазисвязанных состояний молекул для задач атмосферной физики и химии.

1. Образование комплексов и их роль в превращениях атмосферных частиц

1.1. Что такое слабосвязанный комплекс?

Ответ на этот вопрос далеко не однозначен. Термин слабосвязанный комплекс (как правило, бимолекулярный) чаще всего используют для обозначения пары (группы) атомов или молекул, связанных Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Энергии Ван-дер-Ваальсовых связей, как правило, не превышают 1 ккал/моль и межмолекулярные связи оказываются на два или более порядков слабее, чем внутримолекулярные химические связи. В отдельную категорию выделяют иногда водородные связи, характеризующиеся энергиями от единиц до нескольких десятков ккал/моль и выраженной направленностью связи, образуемой атомом водорода. Молекулы, способные к образованию водородных связей, составляют малые примеси в атмосферах всех планет, однако их роль в физико-химических и радиационных процессах может оказаться значительной. В качестве примера можно отметить молекулы воды в земной атмосфере или аммиак и фосфин в атмосферах Юпитера и Сатурна.

Характерной особенностью слабосвязанных комплексов является потеря ими жесткой структурной формы при возбуждении в результате столкновений с другими частицами или поглощении светового кванта. Поэтому представления о наиболее стабильной структуре комплексов, полученные, например, при экстремально низких температурах в лабораторных условиях, зачастую могут быть лишь с известной осторожностью перенесены к условиям реальных атмосфер. Кроме того, анизотропное в большинстве случаев межмолекулярное взаимодействие существенно зависит от внутреннего состояния частиц, составляющих комплекс. Так, незначительная, на первый взгляд, разница вращательных энергий орто- и парамодификаций тяжелой воды, как показано в [8], приводит к заметным отличиям в эффективности комплексообразования и адсорбции молекул.

В области связанных состояний пары частиц энергетический спектр может не иметь ничего общего ни со спектром гармонического осциллятора, ни со спектром свободно вращающихся в комплексе молекул, и тогда наиболее употребительные и разработанные модели обычных молекул оказываются непригодными. На рис. 1 показан спектр связанных состояний комплекса $N_2...Ag$, рассчитанный в работе [9]. Видно, что обычное приближение жесткий ротатор-гармонический осциллятор может быть использовано для моделирования спектра комплекса лишь при очень низких температурах. Приближение свободного внутреннего вращения частиц в комплексе справедливо лишь вблизи диссоциационного предела. Промежуточная область связанных состояний имеет сложный спектр, как правило, не поддающийся простой интерпретации.

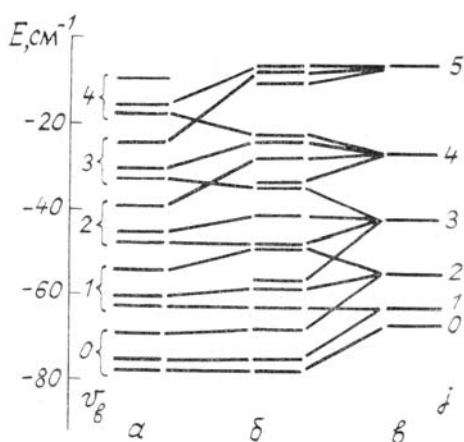


Рис. 1. Корреляция связанных состояний комплекса $N_2...Ag$ (б) с уровнями молекулы жесткого ротатора — гармонического осциллятора (а) и молекулы со свободным внутренним вращением (в). Трансляционное квантовое число $v_s = 0$; v_b — квантовое число деформационного колебания; j — вращательное квантовое число молекулы N_2 в комплексе

В области непрерывного спектра Ван-дер-Ваальсовых комплексов, лежащей выше порога диссоциации, также имеются дискретные состояния, роль которых в спектроскопии, термодинамике и химии слабосвязанных комплексов не является пренебрежимо малой. Природа этих метастабильных состояний может быть связана в простейших случаях с вращательными резонансами, а для многоатомных молекул — с более сложным перераспределением энергии между вращательными и колебательными степенями свободы частиц в комплексе. Детальное обсуждение проблемы метастабильных состояний Ван-дер-Ваальсовых комплексов выходит далеко за рамки настоящей работы; с некоторыми аспектами этой проблемы можно познакомиться в специальных публикациях [10]. Отметим лишь, что относительная роль метастабильных и связанных состояний в равновесном газе существенно меняется с температурой.

1.2. Содержание комплексов в атмосфере

Прошло более ста лет с тех пор, как Жансен [11] сообщил о наблюдении диффузных полос в спектре земной атмосферы, отнесенных впоследствии к молекулярным комплексам — короткоживущим димерам кислорода. Однако несмотря на столь длительную очевидность присутствия в атмосфере парных молекулярных образований, точных данных об их содержании в атмосфере не существует. Проблема определения равновесного состава ассоциирующей газовой смеси связана не только с многообразием процессов и неоднородностью условий реальных атмосфер. Даже в хорошо контролируемых лабораторных условиях определение содержания слабосвязанных комплексов в газовой фазе все еще остается трудноразрешимой задачей. При малых плотностях доля комплексов настолько мала, что их вклад в термодинамические, транспортные и спектральные свойства газа трудно выделить в чистом виде, сопоставив его при этом с вкладом комплексов определенного размера и структуры. При высоких плотностях свойства комплексов, как отмечалось выше, могут изменяться, образуется большое количество изомеров и полимеров и задача определения их содержания в газе сильно усложняется.

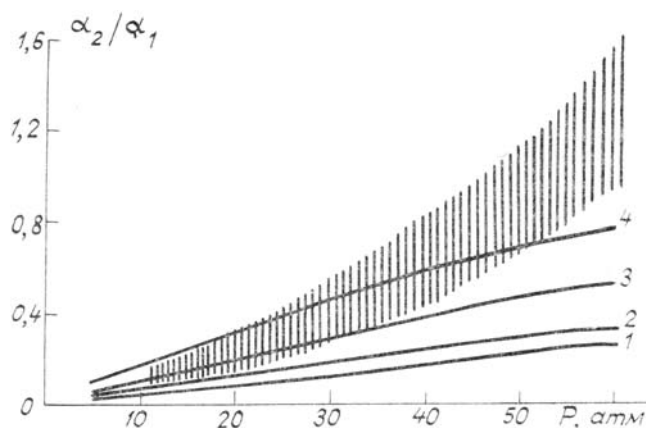


Рис. 2. Зависимость от давления отношения массовых долей димеров α_2 и мономеров α_1 в углекислом газе. Заштрихованная область — из обработки ИК-полос поглощения [12]; 1—расчет [13]; 2—[14]; 3—[15]; 4—[16]

В качестве примера на рис. 2 показана зависимость от давления доли димеров $(\text{CO}_2)_2$ в чистом углекислом газе, полученная в работе [12] путем обработки измеренных в лаборатории полос поглощения CO_2 в инфракрасной области. Видно, что, во-первых, доля димеров извлечена из эксперимента со значительной погрешностью и, во-вторых, имеющиеся теоретические оценки варьируют в широких пределах. Оценка содержания димеров в равновесном газе возможна лишь по порядку величины. Для условий атмосферы Венеры, например, высотные профили содержания димеров $(\text{CO}_2)_2$ приведены на рис. 3. У поверхности планеты ассоциировано несколько процентов молекул CO_2 . Таким образом, формально димеры $(\text{CO}_2)_2$, наряду с азотом, являются второй по содержанию составляющей атмосферы Венеры. Для проблемы радиационного баланса атмосферы Венеры, возможно, большую роль играют прочные комплексы $\text{CO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$, присутствующие в атмосфере в значительно меньших количествах (см. рис. 3). Заметим, что данные о высотном распределении Ван-дер-Ваальсовых комплексов в атмосферах планет, приведенные в последней работе [17], вызывают серьезные сомнения. По меньшей мере можно сказать, что рассчитанные в [17] профили димеров $(\text{CO}_2)_2$ в атмосферах Венеры и Марса, а также профиль содержания комплексов $\text{N}_2 \dots \text{Ar}$ в наземной атмосфере находятся в резком противоречии с имеющимися оценками, основанными на независимых расчетах констант равновесия [14, 15, 18]. Поэтому данные работы [17] о содержании димеров $(\text{H}_2)_2$ в атмосферах Юпитера и Сатурна, и комплексов $\text{H}_2 \dots \text{N}_2$ и $\text{N}_2 \dots \text{Ar}$ в атмосфере Титана требуют тщательной проверки.

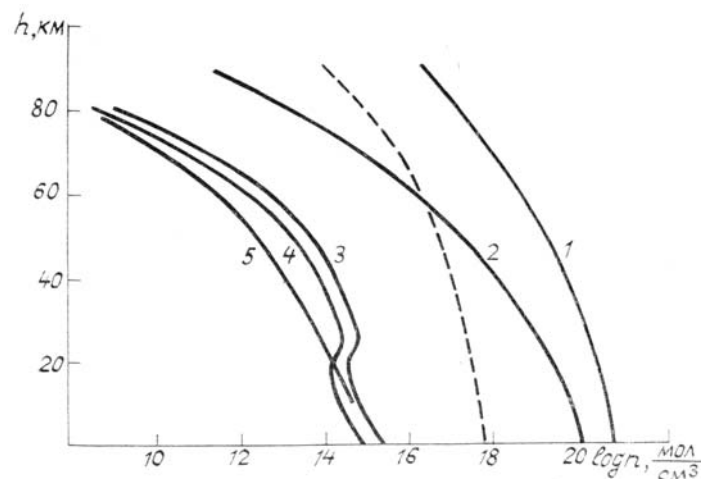


Рис. 3. Высотные профили концентрации димеров $(\text{CO}_2)_2$, $\text{CO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$ и $\text{CO}_2 \dots \text{Ag}$ в атмосфере Венеры. 1 — профиль плотности; 2 — $(\text{CO}_2)_2$; 3, 4 — $\text{CO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$; 5 — $\text{CO}_2 \dots \text{Ag}$; 3, 5 — по константам равновесия [15]; 2, 4 — расчет автора (совместно с Г.В. Членовой); штриховая линия — $(\text{CO}_2)_2$ [17]

Пары воды, обладающие мощным поглощением в ИК-области, определяют в значительной степени тепловой баланс земной атмосферы. Здесь, по-видимому, именно димеры воды ответственны за континуальное поглощение в окне прозрачности 8–13 мкм (см. раздел 2.2). При этом мольная доля димеров $(\text{H}_2\text{O})_2$ вблизи поверхности составляет всего лишь около 10^{-3} – 10^{-4} . На рис. 4 показан высотный профиль димеров воды в атмосфере по данным расчета З. Сланины [19].

Оценки показывают, что в атмосферах больших планет — Юпитера и Сатурна — вплоть до уровня тропопаузы мольная доля димеров аммиака составляет порядка 10^{-4} . Не исключено, что способность аммиака, фосфина или метана к образованию водородных связей может играть в атмосферах планет-гигантов столь же важную роль, как аналогичная способность молекул воды в условиях земной атмосферы.

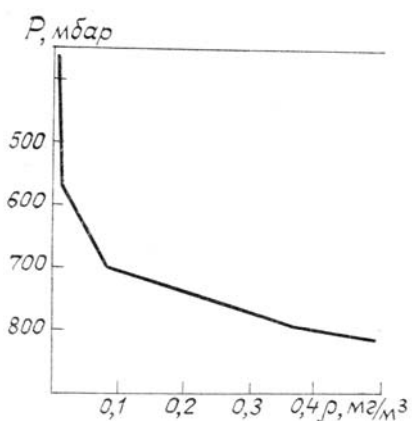


Рис. 4. Плотность димеров воды в атмосфере Земли [19]

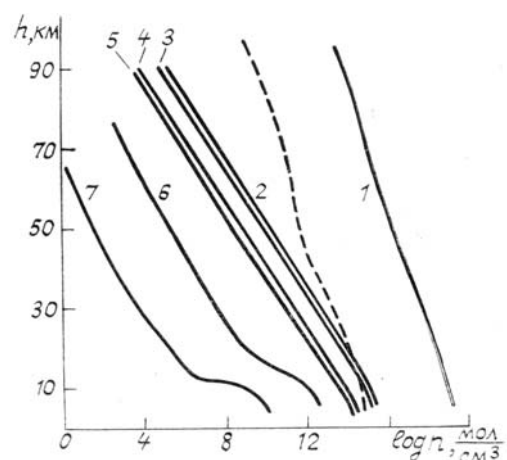


Рис. 5. Высотные профили содержания некоторых комплексов в земной атмосфере [18]: 1 — общая плотность; 2 — $(\text{N}_2)_2$; 3 — $\text{N}_2 \dots \text{O}_2$; 4 — $(\text{O}_2)_2$; 5 — $\text{N}_2 \dots \text{Ar}$; 6 — $\text{N}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$; 7 — $(\text{H}_2\text{O})_2$; штриховая линия — профиль $\text{N}_2 \dots \text{Ar}$ по данным [17]

Сколько-нибудь исчерпывающего анализа содержания комплексов в атмосферах планет пока не проводилось из-за отсутствия надежных данных о константах равновесия. Наиболее просто воспользоваться для оценок полуэмпирическими соотношениями типа Стогина и Гиршфельдера (О методах определения равновесного состава ассоциирующего газа см., например, [7, 20, 21]). Для условий атмосферы Земли такие оценки для более чем десятка комплексов выполнены в [18]. Высотные профили содержания некоторых слабосвязанных комплексов, полученные в работе [18], приведены на рис. 5. Заметим, что все исходные составляющие указанных комплексов хорошо перемешаны в атмосфере, поэтому профили имеют монотонный характер. Распределение целого ряда других комплексов, образуемых такими компонентами, как озон, SO_2 , $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, HNO_3 и другими, по высоте будет существенно более сложным в зависимости от распределения температуры и парциальных давлений

родительских молекул. Изучение таких комплексов представляет интерес, во-первых, для исследования кинетики стратосферного озона, и, во-вторых, для описания процессов гомогенной конденсации, в частности, образования стратосферного аэрозольного слоя, связанного с выбросами в стратосферу больших масс газа при вулканических извержениях.

1.3. Слабовязанные комплексы и аэрозоль

Изучение только простейших — димерных комплексов, конечно, не может дать исчерпывающей картины механизма нуклеации из газовой фазы, поскольку ядра конденсации состоят из сотен или тысяч молекул. Однако в последнее время, с одной стороны, достигнуты значительные успехи при экспериментальном и теоретическом изучении неаддитивности межмолекулярных связей, а с другой — налицо стремление использовать в моделях нуклеации реальные свойства ассоциированных частиц. Последняя тенденция, например, явно выражена в работах по исследованию гомогенной конденсации CO_2 , N_2O и H_2O в свободно расширяющихся газовых струях [22, 23].

Наибольшее внимание привлекает изучение начальных стадий нуклеации водяного пара. Использование модельных потенциалов, наряду с неэмпирическими и полуэмпирическими квантовыми расчетами взаимодействия «вода—вода», позволили рассмотреть свойства таких структур, как клатраты или фрагменты гексагонального льда [24–26], потенциально важные для нуклеации холодного пересыщенного пара.

В работах [27, 28] анализировалась зависимость энергии связи ассоциированных молекул воды от размеров ассоциатов. На рис. 6 показаны зависимость, найденная полуэмпирическим методом 1-MNDO в работе [27], и зависимость, полученная Клементи с сотрудниками [28] при использовании потенциала AFHF, подогнанного к данным расчета *ab initio* (см. также обзор [29]). Видно, что расчет Клементи, игнорирующий эффект неаддитивности, приводит к сильно заниженным величинам. В действительности, энергия водородной связи (в расчете на связь) достигает насыщения уже при $n \approx 10$. Это означает, что частицы твердого аэрозоля, покрытые тончайшей гидратной оболочкой, можно рассматривать при моделировании процессов конденсации как водяные капли.

Имеются данные о том, что превращение «газ—частица» при образовании сульфатного аэрозоля происходит при участии молекулярных комплексов. Более того, формирование аэрозолей как в средней атмосфере, так и в относительно мало загрязненной тропосфере проходит через стадию взаимодействия кластерных частиц [30, с. 33].

В загрязненном воздухе фотоокисление SO_2 до SO_3 происходит на несколько порядков быстрее, чем в чистой атмосфере [31], поэтому весьма вероятно, что в этот процесс вовлекаются газофазные комплексы SO_2 . В работе [32] было показано, что в низкотемпературной матрице кислорода происходит прямое фотоокисление димеров $(\text{SO}_2)_2$ до SO_3 , тогда как мономеры SO_2 при тех же условиях фотохимически инертны. Это подтверждает важную роль, которую, по-видимому, играют димеры $(\text{SO}_2)_2$ в процессах образования «кислотных дождей».

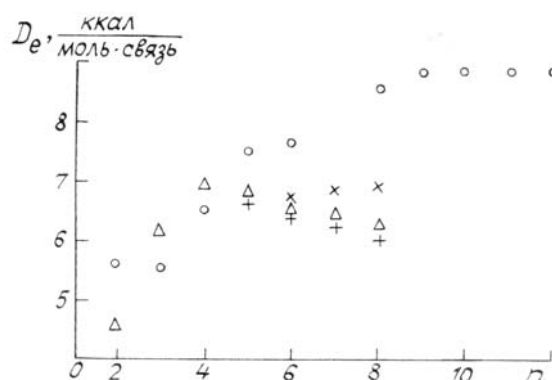


Рис. 6. Зависимость энергии связи (на H -связь) от размера ассоциатов воды. \circ — [27]; Δ , $+$, \times — [28] (сферические, циклические и нерегулярные структуры)

Димеры $(\text{SO}_2)_2$, а также ряд других бимолекулярных комплексов оксидов серы были изучены экспериментально и теоретически. Так, исследование чисто вращательных спектров комплексов, образующихся в свободно расширяющихся в вакуум газовых струях, позволило определить геометрические параметры и дипольные моменты комплексов (см. табл. 1). Точная симметрия основного состояния $(\text{O}_2)_2$ все еще не установлена; в [35] показано, что ориентация мономерных составляющих отличается от взаимной ориентации ближайших соседей в кристалле диоксида серы. Экспериментальные данные о параметрах потенциальных поверхностей и спектроскопических постоянных комплексов позволяют верифицировать результаты квантово-химических расчетов. Последние уже используются в рамках неэмпирических *ab initio* и полуэмпирических схем для расчета возможных путей газофазных реакций и кинетики образования сернокислых молекул [37–41]. Весьма полезными оказываются

также спектроскопические исследования фотопревращений в инертных охлажденных матрицах. В частности, как показано в [42], превращение SO_3 в H_2SO_4 происходит в присутствии двух или более молекул воды. Спектры комплексов H_2O и SO_2 изучались в работах [43, 44], роль водородосвязанных димеров $(\text{H}_2\text{S})_2$ при фотоокислении H_2S под действием ультрафиолетового облучения H_2S в матрице O_2 при $T = 13^\circ\text{K}$ рассмотрена в [45].

Таблица 1

Комплекс	μ, D		Лит. источник
	$M = \text{SO}_2$	$M = \text{SO}_3$	
$\text{Ag} \dots M$	1,5	0,2676	[33, 34]
$\text{N}_2 \dots M$	—	0,46	[34]
$\text{SO}_2 \dots M$	1,4052	—	[35]
$\text{H}_2\text{O} \dots M^*$	6,94	7,28	[36, 37]

* CNDO/2.

1.4. Роль комплексов в атмосферной химии

Большинство химических реакций в атмосфере имеет тримолекулярный характер. Одна или несколько частиц, входящих в состав Ван-дер-Ваальсова комплекса могут играть роль внутреннего третьего тела в химической реакции, поэтому реакции с участием комплексов протекают с большой эффективностью. В реакциях рекомбинации третье тело может просто уносить избыток энергии. В более сложных случаях деформация потенциальных поверхностей основного и возбужденного состояний при образовании комплекса может приводить к перераспределению продуктов реакции и (или) распределения энергии по степеням свободы. Так, например, в реакции CO_2 с атомами бария, приводящей к образованию BaO , димеры $(\text{CO}_2)_2$ в четыре раза более эффективны, чем мономеры, а вращательная температура оксида бария в реакции с димерами на порядок ниже, чем в реакции с мономерами CO_2 [46, 47]. В качестве другого примера можно отметить реакции атомов кислорода в основном состоянии $\text{O}(^3\text{P})$ с комплексами $(\text{NO})_2$ и $\text{NO} \dots \text{Ag}$, изучавшиеся в работе [48] методом скрещенных атомно-молекулярных пучков. Угловое распределение продуктов NO_2 оказалось изотропным в случае реакции с $(\text{NO})_2$ и анизотропным для $\text{NO} \dots \text{Ag}$. Время жизни комплексов, определяющее угловое распределение, оказывается существенно различным из-за разницы в энергиях связи и плотности состояний комплексов.

Ясно, что детальный анализ протекания реакций с участием комплексов станет возможным только в результате изучения потенциальных поверхностей и динамики перераспределения внутренней энергии, то есть после построения надежных моделей элементарных процессов и накопления базисных данных о свойствах комплексов. В рамках настоящей работы ограничимся несколькими примерами, представляющими особый интерес для атмосферной химии.

В работе [49] показано, что реакция окисления гидропероксильного радикала



протекает при низких давлениях через образование комплекса $(\text{HO}_2)_2$. Важнейшая роль, которая принадлежит радикалу HO_2 в кинетике водородно-кислородных смесей, заставляет более внимательно рассмотреть свойства димеров $(\text{HO}_2)_2$, а также других родственных комплексов. К числу последних относятся, например, комплексы $\text{HO} \dots \text{HO}_2$, $\text{NO}_2 \dots \text{HO}_2$, $\text{NH}_3 \dots \text{HO}_2$. Наблюдаемая скорость реакции (1) возрастает в 2,5 раза (при 298°K) при наличии нескольких Торр H_2O или NH_3 за счет образования комплексов 1:1, которые более реакционноспособны, чем мономерные частицы HO_2 . Структура комплексов $\text{HO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$, $\text{HO}_2 \dots \text{NH}_3$, $\text{HO}_2 \dots \text{NO}_2$ и $\text{HO} \dots \text{HO}_2$ по данным квантово-химических расчетов [50–52] показана на рис. 7. Согласно [51] при $T = 298,16^\circ\text{K}$ и 100%-ной относительной влажности ($P_{\text{H}_2\text{O}} = 23,76$ мм рт. ст.) приблизительно 3,5% молекул HO_2 образуют комплекс $\text{HO}_2 \dots \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, содержание указанных комплексов не может считаться пренебрежимо малым и они должны учитываться в моделях нижней атмосферы.

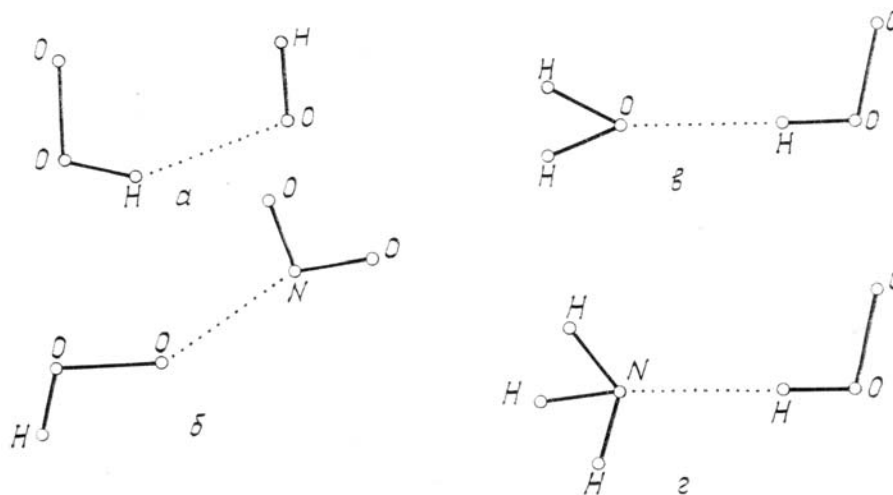


Рис. 7. Строение комплексов гидропероксильного радикала: $a-R_{O...H} = 2,003 \text{ \AA}$; $D_e = 4,6 \text{ ккал/моль}$ [50]; $b-R_{O...N} = 1,418 \text{ \AA}$; $D_0 \cong 23 \text{ ккал/моль}$ [51]; $c-R_{OO} = 2,776 \text{ \AA}$; $D = 9,1 \text{ ккал/моль}$ [51]; $z-R_{NO} = 2,75 \text{ \AA}$; $D = 12,0 \text{ ккал/моль}$ [52]

Основным серосодержащим газом в атмосфере Земли является диоксид серы SO_2 . Вулканические газы содержат от 1 до 10% SO_2 и, например, только при извержении вулкана Сент-Хеленс поступление SO_2 в атмосферу составляло около 900 т/сут [53]. За период 1971–1978 гг. более половины сульфатного аэрозоля в нижней стратосфере имело вулканическое происхождение [54, р. 261]. Механизм превращения диоксида серы в серную кислоту, предложенный Калвертом и Стоквеллом [55] включает в себя цепочку реакций



с последующим восстановлением гидроксила в реакции HO_2 с NO . Расчеты, сделанные с помощью полуэмпирического метода квантовой химии CNDO/2 [37], свидетельствовали о том, что активационный барьер между комплексом $\text{H}_2\text{O} \dots \text{SO}_3$ и молекулой H_2SO_4 составляет около 3,3 ккал/моль. Согласно данным работ [37, 56] изомеризация $\text{H}_2\text{O} \dots \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ происходит за несколько сот микросекунд. Однако как видно из рис. 8, более совершенный расчет *ab initio* предсказывает значительно более высокий изомеризационный барьер — от 23 до 31 ккал/моль в зависимости от используемого базиса. Поэтому вероятность спонтанного преобразования $\text{H}_2\text{O} \dots \text{SO}_3$ в H_2SO_4 оказывается малой и в большинстве случаев происходит распад комплекса на исходные продукты.

Потребуется, очевидно, дальнейшие исследования, чтобы окончательно прояснить степень участия комплексов в процессах образования в атмосфере сернокислотных частиц. Имеются данные о том, что промежуточные комплексы образуются в целом ряде других атмосферных химических процессов [30, 54, 57], например,



Особый интерес представляют в последнее время процессы, связанные с феноменом «озонной дыры». В частности, каталитический цикл, предложенный в [58], включает реакцию фотодиссоциации



с участием димера, образуемого радикалом ClO . Структура и свойства этого димера точно не установлены, однако температурная зависимость константы равновесия реакции димеризации



позволила определить [59] энтальпию реакции $\Delta H_1^0 = -72,5 \pm 3,0 \text{ КДж/моль}$. В условиях антарктического циркумполярного вихря (середина сентября, высота 18–20 км, $[\text{ClO}] = 1,8 \cdot 10^9 \text{ мол/см}^3$)

реакция (8) является наиболее медленной, и именно она определяет скорость каталитического разрушения озона с участием радикала ClO.

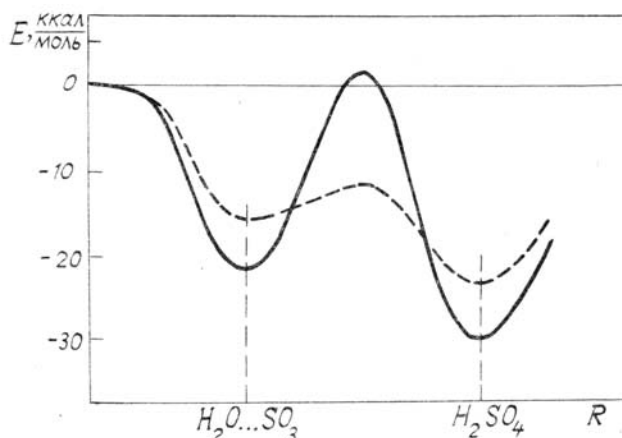


Рис. 8. Потенциал взаимодействия H_2O и SO_3 вдоль координаты реакции R : сплошная линия — *ab initio* [38]; штриховая — CNDO/2 [39]

Последний в данном разделе пример связан с фотохимией озона. До сих пор в исследовании фотохимических превращений озона не учитывались частицы $(O_2)_2$ — димеры кислорода. Как показано в [60], молекулы озона могут появляться в результате прямой фотодиссоциации димеров кислорода $(O_2)_2$ при поглощении излучения с длиной волны $\lambda = 2480 \text{ \AA}$.

Известно также (см., например, [54, р. 7]), что один из каталитических циклов озона приводит к существованию корреляции O_3 и CO , зависящей от локальной концентрации окислов азота.



Реакция (9), однако, может быть одностадийной. В этом случае она может протекать, как отмечено в [61], с участием возбужденных димеров кислорода



Процессы окисления следовых газов, таких как CO , димерами кислорода возможны, если димеры находятся не в основном, а в электронно-возбужденных состояниях, например



При этом энергия возбуждения (~2 и 3,6 эВ) позволяет преодолевать высокий активационный барьер реакции окисления. К сожалению, процессы радиационного распада кислорода и столкновительного тушения возбужденных состояний димеров кислорода исследованы недостаточно. Это не позволяет сегодня установить определенно степень важности процессов типа (10) для фотохимии озона. Интересно, что концентрация синглетных молекул кислорода, порождающих димеры в стратосфере, не столь уж мала; на высотах от 30 до 50 км $[O_2({}^1\Delta_g)]$ меняется от 10^8 до 10^{10} мол/см³, то есть имеет концентрацию выше, чем ClO и порядка NO, NO₂, HNO₃ [62, р. 80]. Поэтому даже димеров кислорода в метастабильных состояниях (11) в стратосфере может быть, по-видимому, не меньше, чем, например, радикала OH, атомов O или H₂O₂.

Кроме того, свободные атомы хлора и радикал ClO, как известно [63], эффективно генерируют синглетный кислород в реакциях с перекисью водорода, что позволяет, в частности, осуществлять химическую накачку йодного лазера [64]. Представляется весьма вероятным, что в стратосферном озонном цикле синглетный кислород и образуемые им димеры занимают важное место и должны учитываться при построении моделей.

1.5. Роль комплексов в процессах релаксации внутренней энергии молекул

Выше отмечалось, что скорости столкновительного тушения электронно-возбужденных комплексов неизвестны. К сожалению, явно недостаточно данных и о релаксации других видов энергии в слабосвязанных комплексах. Процессы релаксации можно разделить на внутри- и межмолекулярные. Первые связаны с перераспределением энергии внутри комплекса, например, с передачей электронного или колебательного возбуждения составляющих комплекс частиц на низкочастотные моды, ассоциированные со слабой связью. В тех случаях, когда энергия возбуждения превышает энергию диссоциации слабой связи, можно говорить о процессе преддиссоциации комплексов и время жизни комплекса определяется скоростью обмена энергией быстрой и медленной подсистем. Эффект колебательной преддиссоциации Ван-дер-Ваальсовых комплексов составляет основу одного из методов спектроскопии комплексов и широко изучается теоретически и экспериментально [65].

Не вызывает сомнений, что ассоциация молекул способствует более быстрой межмолекулярной релаксации энергии, в частности, в VT и VV' -процессах [66, 67]. Известно, что процесс VT -релаксации определяется величиной наименьшего колебательного кванта ω_{\min} молекулы [68], причем $\ln\tau_{VT} \sim \omega_{\min}$. Кроме того, при заданной величине колебательной энергии E плотность колебательных состояний $\rho(E)$ при образовании комплекса значительно возрастает, поскольку

$$\rho(E) \simeq \frac{E^{s-1}}{(s-1) \prod_{i=1}^s \hbar\omega_i},$$

где s — число активных колебательных степеней свободы, ω_i — частоты колебаний.

Экспериментально доказано [69], что колебательная релаксация состояний $v = 1$ молекул DF и HF при столкновении с димерами $(DF)_2$ происходит путем образования промежуточного комплекса, который распадается после перераспределения в нем колебательной энергии. При этом время релаксации фактически определяется скоростью образования комплексов.

Исследования колебательной релаксации молекул в парах воды [70–72] показали, что дисперсия и затухание ультразвука определяются во влажном воздухе ассоциацией молекул. По данным ультразвуковых измерений удалось определить энтальпию и энтропию димеризации молекул воды и оценить содержание более крупных ассоциатов.

Проблемы кинетики релаксации с участием Ван-дер-Ваальсовых молекул тесно связаны с метастабильными состояниями, образующимися при парных столкновениях молекул частиц. Детальная информация о метастабильных и стабильных состояниях комплексов может быть получена современными спектроскопическими методами.

2. Парные межмолекулярные взаимодействия и поглощение излучения в атмосфере

2.1. Общие представления о спектрах бимолекулярных комплексов

Спектральные проявления Ван-дер-Ваальсовых комплексов подвержены большим вариациям в зависимости от температуры и плотности газа, поскольку концентрация комплексов нелинейно связана с плотностью, а диссоциационный предел достигается при сравнительно низких температурах. Потенциальные барьеры для перестановок частиц внутри комплекса малы: нежесткость комплекса приводит к сложной структуре колебательно-вращательных состояний. Вид спектра зависит не только от теплового возбуждения, но и от селективного, причем спектральные линии уширяются по-разному при селективной накачке различных мод.

Сдвиги колебательных полос при образовании Ван-дер-Ваальсовых комплексов, как правило, малы. Величины сдвигов определяются как типом колебаний, так и геометрией комплекса и силой связи. При образовании водородной связи, например, возмущение частоты валентного колебания протондонорной молекулы не может считаться малым. Квадрат частоты $\nu_{\text{он}}$ -колебания линейно зависит от силовой постоянной H -связи [73]. В димере воды $(H_2O)_2$, например, сдвиг частоты $\Delta\nu = \nu_{\text{он}}(\text{своб.}) - \nu_{\text{он}}(\text{связ.})$ составляет более ста см^{-1} . Как видно из табл. 2, сдвиги внутримолекулярных частот при образовании более слабо связанных ассоциатов CO_2 не превышают нескольких см^{-1} . В работах [77–79] теоретически и экспериментально показано, что если в комплекс вовлекаются молекулы, имеющие вырожденные колебания, то снятие вырождения за счет межмолекулярного взаимодействия может привести к появлению новых колебательных переходов. Из рис. 9 видно, что даже в слабо связанном димере $(CO_2)_2$ новые внутримолекулярные колебания отстоят в этом случае на несколько десятков см^{-1} от порождающих их мономерных колебаний. Этот пример демонстрирует, что в некоторых случаях Ван-дер-Ваальсовы комплексы способны эффективно поглощать энергию на частотах, совершенно не связанных со сдвигами частот при комплексообразовании и далеко отстоящих от разрешенных для мономерных молекул переходов.

Мода мономера	$\nu_{\text{компл}} - \nu_{\text{мон}}, \text{ см}^{-1}$		Лит. источник
	$(\text{CO}_2)_2$	$(\text{CO}_2)_3$	
$\nu_1 + \nu_3$	-0,850	—	[74]
$2\nu_2 + \nu_3$	-1,294	0,978	
ν_3	1,63	—	[75]
ν_1	-4,1	—	[76]

Образование комплекса меняет правила отбора и индуцирует ранее запрещенные переходы. В ряде случаев диффузные спектры Ван-дер-Ваальсовых комплексов можно отождествить со спектрами, индуцированными столкновениями [80]. Последние связаны, согласно принимаемому обычно определению, с кратковременным дипольным моментом, наведенным в одной из молекул в процессе столкновительного взаимодействия (в течение длительности столкновения $\tau_{\text{ст}}$) с другой молекулой. Действительно, вращение мономеров эффективно усредняет межмолекулярный потенциал, хотя, как показывают модельные траекторные расчеты [81], анизотропия потенциала решающим образом сказывается на появлении квазисвязанных и связанных состояний. Поэтому если в простейших системах (например, атом-двухатомная молекула) доля связанных и квазисвязанных состояний может быть мала, то для анизотропно взаимодействующих многоатомных молекул при не слишком высоких температурах можно полагать, что доля состояний с временами жизни $\tau > \tau_{\text{ст}}$ будет превалировать над «свободными» состояниями с $\tau \lesssim \tau_{\text{ст}}$. В то же время во многих случаях время жизни когерентного цуга колебаний комплекса τ меньше времени между столкновениями $\tau_{\text{св.пр}}$, поэтому спектральные линии комплексов сильно уширены. Учитывая высокую плотность состояний и маленькие величины вращательных постоянных комплексов, можно ожидать формирования диффузных, неразрешенных полос даже при низких температурах. Такие диффузные полосы должны напоминать контуры полос, индуцированных столкновениями.

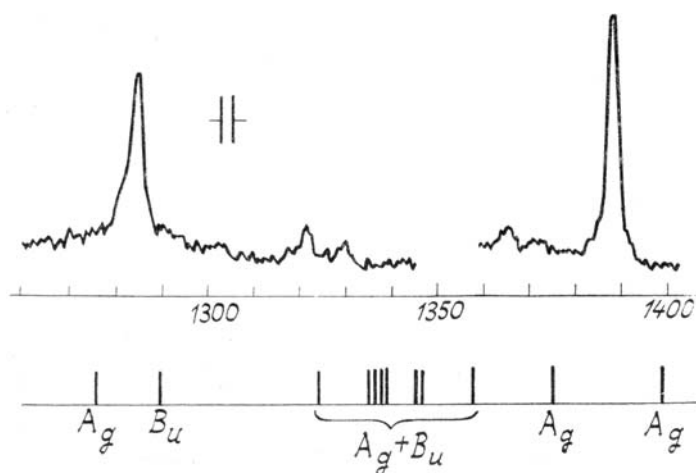


Рис. 9. Область дублета Ферми в спектре спонтанного комбинационного рассеяния в струе углекислого газа, расширяющейся в вакуум [79]. В нижней части рисунка — теоретический спектр P -димера CO_2 [78]

2.2. Димерная интерпретация полос поглощения, наблюдаемых в атмосфере

Интерпретация диффузных полос как полос, индуцированных столкновениями, дает в большинстве случаев качественно верную картину спектра. На рис. 10 показан спектр полосы поглощения азота при $P = 739$ Торр и $T = 77^\circ\text{K}$, полученный в [82] в кювете Уайта с длиной пути $L = 154$ м. Площадь под теоретической кривой, отвечающей «индуцированному» поглощению, была произвольно выбрана равной 90% площади под экспериментальной кривой. Разность экспериментального и теоретического спектров на рис. 10 отнесена Макелларом [82] к спектру связанных состояний димеров $(\text{N}_2)_2$, однако интерпретация спектра димеров азота, как показано в [82], вызывает пока непреодолимые трудности.

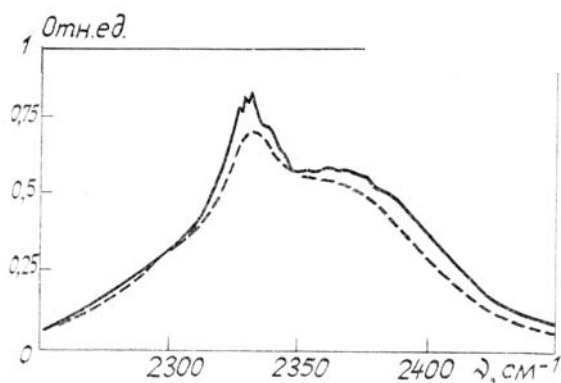


Рис. 10. ИК-спектр азота при $T = 77$ К и $P = 739$ Торр [82]. Пунктиром показан теоретический спектр индуцированного поглощения

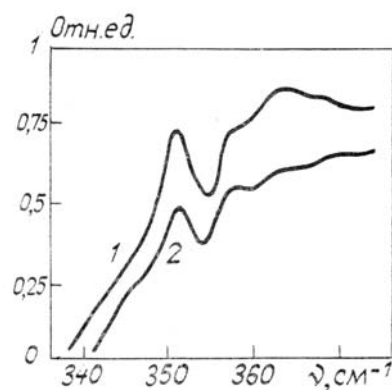


Рис. 11. Сравнение лабораторного (1) спектра водорода [83] со спектром, полученным КА «Вояджер-1» в атмосфере Юпитера (2)

Аналогичным образом Макеллар исследовал в лабораторных условиях спектр водорода в далекой ИК-области [83], где на фоне индуцированного спектра поглощения отчетливо видны пики, отвечающие переходам $l = 1 \leftarrow 2$, где l — вращательное квантовое число димера $(\text{H}_2)_2$ Ван-дер-Ваальсова связь в димере водорода так слаба, что действительно связанными являются состояния лишь при $l = 0$ и 1, а при $l = 2$ и 3 образуются вращательно-метастабильные состояния. Свободные состояния при $l > 3$ отвечают за индуцированный спектр.

Как показано на рис. 11 переход при $\omega = 351$ см^{-1} в лабораторном спектре димеров $(\text{H}_2)_2$ отчетливо проявляется в ИК-спектре атмосферы Юпитера, полученном с космического аппарата «Вояджер». Аналогичный спектр получен «Вояджером» при пролете Сатурна. Таким образом, предположение, впервые высказанное в работах [84, 85], было доказано и, тем самым, впервые в атмосферах планет было доказано существование устойчивых димеризованных молекул. Водород составляет в атмосферах Юпитера и Сатурна соответственно 89 и 94% [86]. Малые составляющие, такие как метан и аммиак, имеют объемное содержание $\sim 10^{-4}$, однако они несравненно более способны к образованию связанных молекул чем водород. Отношения энергий связи соответствующих димеров к энергии связи $(\text{H}_2)_2$ составляют по меньшей мере порядок для метана и 50 раз для аммиака [87, 88].

Бинарные комплексы кислорода и азота, пожалуй, единственные представители Ван-дер-Ваальсовых молекул, поглощение которых в видимой и ближней ИК-области спектра зафиксировано спектроскопическим методом в земной атмосфере. Отсутствие вращательной структуры наблюдаемых полос позволяет отнести их к спектрам метастабильных, короткоживущих частиц, занимающим промежуточное положение между спектрами стабильных димеров и спектрами, «индуцированными» столкновениями. Полное описание спектра таких молекул может быть получено на основе рассмотрения всех возможных связанных и квазисвязанных состояний сталкивающейся пары, поэтому более перспективной представляется интерпретация наблюдаемых диффузных полос как аномально уширенных полос метастабильных димеров. Как уже отмечалось, полосы, принадлежащие молекулам $(\text{O}_2)_2$ ($\lambda = 6299; 5769; 4773$ Å), впервые наблюдал Жансен [12] в спектре поглощения атмосферы при низком солнце. Фундаментальное исследование спектров кислорода в различных агрегатных состояниях было выполнено В.И. Диановым-Клоковым [89–91]. В частности, им были исследованы диффузные полосы в ближнем ИК-диапазоне ($\lambda = 1,26$ мкм и $\lambda = 1,06$ мкм), принадлежащие димерам или, точнее, столкновительной паре $(\text{O}_2)_2$ в атмосфере. Эти полосы являются аналогом «атмосферной» и «ИК-атмосферной» полос кислорода: ${}^3\Sigma_g^- + {}^1\Delta_g(0) \leftarrow 2{}^3\Sigma_g^-$ и ${}^3\Sigma_g^- + {}^1\Delta_g(1) \leftarrow 2{}^3\Sigma_g^-$, где 1 в скобках указывает на колебательное возбуждение. Заметим, что в молекуле $(\text{O}_2)_2$ электронное и колебательное возбуждения в состоянии ${}^3\Sigma_g^- + {}^1\Delta_g(1)$, например, можно считать локализованными как в одной и той же молекуле O_2 , так и в различных.

Согласно данным [92] интенсивность полосы 1,26 мкм в спектре димеров $(\text{O}_2)_2$ превышает полосы 1,06 мкм приблизительно в три раза, тогда как в спектре молекул O_2 аналогичное отношение составляет около 200. Точная причина такого возрастания интенсивности не установлена. Возможно, деформация верхнего электронного состояния при образовании комплекса приводит к возрастанию фактора Франка-Кондона для перехода $1 \leftarrow 0,06$ мкм. Имеются и другие умозрительные объяснения этого факта [92]. Возрастание интенсивности полосы 1,06 мкм приводит к тому, что в атмосферных условиях она практически полностью определяется димерами кислорода (ее интенсивность квадратично зависит от давления), тогда как полоса $0-0$ перехода 1,26 мкм маскируется тонкой структурой «атмосферной» полосы O_2 .

Основное состояние молекулы $\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)$ имеет спин $s = 1$, что делает ее редким исключением в ряду обычно синглетных ($s = 0$) двухатомных молекул. При образовании димера основное состояние в

соответствии с правилами сложения моментов количества движения может иметь спин $s = 0,1$ или 2 . Таким образом, вблизи триплетного состояния возникает синглетное и квинтетное. Изучение спектров изотопозамещенных молекул $(O_2)_2$ в низкотемпературной матрице атомов Ne [93] показало, что величина синглет-триплетного расщепления основного состояния составляет около 55 см^{-1} . Модельные расчеты спектров межмолекулярных димеров $(O_2)_2$ (см., например, [94]) показывают, что четыре низкочастотных колебания димера имеют частоты примерно $10-50 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, вблизи основного состояния структура электронно-колебательных термов молекулы $(O_2)_2$ чрезвычайно сложна. Теоретическое моделирование спектра энергетических состояний димеров кислорода в [95] показало, что при учете заторможенного внутреннего вращения сложная спин-вращательная тонкая структура спектра оказывается очень чувствительной к геометрии димера, природе внутренних движений и константам магнитного взаимодействия. Исследование и установление этих характеристик — актуальная задача для спектроскопии высокого разрешения, которая может быть, по-видимому, решена с использованием газодинамического метода генерации комплексов кислорода.

2.3. Проявление димеризации молекул в непрерывных спектрах поглощения

В спектроскопической части настоящего обзора было бы невозможно не упомянуть о димерах воды в атмосфере и о проблеме непрерывного поглощения. Вопрос о роли димеров воды в непрерывном поглощении ИК-излучения водяным паром, в особенности в области $8-13 \text{ мкм}$, все еще остается предметом оживленных дискуссий (см., например, [96–102]). Не вызывает сомнений, что физическая природа непрерывного поглощения связана с межмолекулярным взаимодействием. Однако вопрос о том, следует ли учитывать связанные и квазисвязанные состояния для объяснения этого эффекта или же достаточно учесть поправки к форме спектральных линий за счет «свободных», прелетных взаимодействий молекул H_2O , остается открытым. Нам представляется, что в значительной степени суть этой дискуссии — в выборе более адекватного аппарата для описания одного физического явления сложной природы.

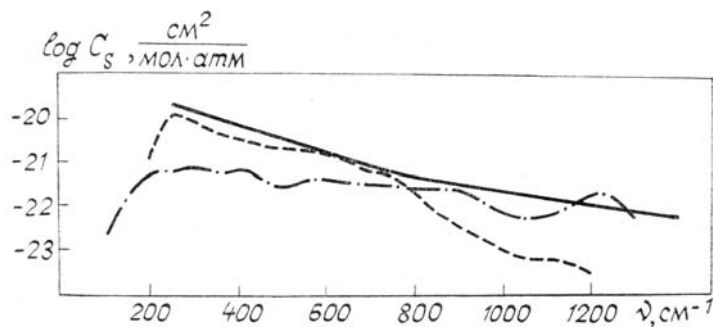


Рис. 12. Спектральная зависимость поглощения димеров $(H_2O)_2$ при $\lambda \approx 8 \text{ мкм}$, $T = 300^\circ\text{K}$, $P_{H_2O} = 10 \text{ мбар}$, мольная доля димеров $x_2 = 3 \cdot 10^{-4}$; штриховая — [108]; штрихпунктирная — по данным [109]; сплошная линия — экспериментальное непрерывное поглощение [106]

Хорошо известно, что в термодинамических [103], транспортных [104], и спектральных [73, 105] свойствах водяного пара проявляется ассоциация молекул посредством образования водородных связей. Трудно предположить, что образование связанных и квазисвязанных состояний можно полностью игнорировать в условиях атмосферы. Одним из наиболее распространенных аргументов против «димерной» гипотезы поглощения в континууме водяного пара является анализ частот и интенсивностей межмолекулярных переходов (см., например, [97, 106]). Действительно, крылья либрационных, наиболее высокочастотных полос межмолекулярных колебаний резко спадают в коротковолновую сторону при $\omega \approx 600-700 \text{ см}^{-1}$, тогда как непрерывное поглощение меняется с частотой относительно медленно. Можно показать, однако, что вся область окна прозрачности атмосферы $8-13 \text{ мкм}$ плотно заполнена обертонами и комбинационными полосами межмолекулярных колебаний [107, 108]. При этом их интенсивности даже в гармоническом приближении сравнимы с интенсивностями переходов первого порядка [108]. Первый опыт более полного решения ангармонической задачи вариационным методом в работе [109] показал, что при учете механической и электрооптической ангармоничности полосы высоких порядков имеют интенсивность, достаточную для интерпретации непрерывного поглощения с точки зрения димеров механизма. Качественный ход сечения поглощения, как показано на рис. 12, согласуется с наблюдаемым. Тем не менее вопрос не может считаться решенным: во-первых, потребуются, вероятно, большие усилия для уточнения характеристик потенциальной поверхности димеров воды, которые позволили бы проводить расчеты с требуемой точностью и, во-вторых, необходимо построить теоретическую модель для описания уширения спектральных линий, приводящего в итоге к формированию непрерывного спектра поглощения и описывающего его аномальный температурный ход [110]. Некоторый шаг в этом направлении сделан в [111], где показано, что количество ме-

тастабильных димеров (речь идет только о термически колебательно-возбужденных молекулах) может быть велико при температурах, существенно меньших энергии диссоциации комплексов. Метастабильные молекулы могут спонтанно распадаться за время, меньшее времени между столкновениями. Благодаря этому их спектральные линии уширяются значительно сильнее, чем при ударно-столкновительном механизме уширения и, таким образом, может сформироваться континуальное поглощение.

Один из наиболее убедительных аргументов против димерного механизма поглощения в континууме водяного пара выдвинут недавно в работе [100], где были специально исследованы линейчатое и континуальное поглощения на частотах генерации CO₂-лазера. Измерения с помощью чувствительной оптико-акустической ячейки показали, что температурные зависимости континуального поглощения водяного пара на частотах генерации CO₂-лазера 10P(20), 10P(24) и 10P(30) согласуются с предложением о димерном поглощении в широкой области температур $T = 253 - 345^\circ\text{K}$. Для линии 10P(30), наименее зависящей от влияния близких линий водяного пара, оцененная энергия связи димеров получилась равной $D_e = -6,31$ ккал/моль, а сечение поглощения $\sigma_d = 2,6 \cdot 10^{-20}$ см²/мол. Измерения линейного и континуального поглощения проводились также в [100] в диффузной камере, в которой поддерживался постоянный градиент температуры по высоте. Это позволяло достичь состояния пересыщения водяного пара, которое имело максимум по высоте части камеры. При сравнительно небольших достигавшихся пересыщениях $1 < s \lesssim 1,5$ концентрация димеров пропорциональна квадрату степени пересыщения s , а не квадрату локального парциального давления P . Действительно, зависимость континуального поглощения на линии 10P(20) от высоты выявила явный максимум, тогда как линейчатое поглощение на линии 10R(20) меняется по высоте монотонно. Оценки показали, что, если отождествить поглощение в максимуме с димерным, то сечение поглощения σ_d на указанной линии генерации лазера не превышает 10^{-21} см²/мол. Эта величина существенно (более чем на порядок) меньше измеренной ранее в статических условиях. На основании полученных при экспериментах в пересыщенном паре результатов авторы [100] пришли к заключению, что сечения поглощения димеров слишком малы, чтобы можно было объяснить наблюдаемое континуальное поглощение. Рассуждениям авторов, впрочем, можно противопоставить ряд возражений. Теоретические оценки концентраций димеров (необходимые для оценки сечений поглощения по экспериментальным данным) могут быть проведены даже для равновесных условий с точностью до порядка величины. Далее, стабильность процессов в диффузионной камере и возможность их однозначной интерпретации вызывает сомнения. Сами авторы [100] указывают на неадекватное теоретическое описание линейчатого поглощения по высоте, связывая его с расслоением в камере водяного пара и буферного газа — азота. На наш взгляд, более убедительными могли бы быть аналогичные эксперименты с использованием газодинамического способа создания пересыщенного пара. При этом в стационарных и хорошо контролируемых условиях может быть создана практически любая степень пересыщения.

Изложенные выше результаты некоторых теоретических и экспериментальных исследований поглощения в «окне прозрачности» 8–13 мкм водяного пара показывают, что пока не удается достичь количественного согласия априорных теоретических моделей с данными экспериментов. Причиной этому, безусловно, служит весьма поверхностный уровень знаний о формировании спектра поглощения нежесткой пары взаимодействующих молекул воды. Достаточно полное теоретическое описание спектра удается в настоящее время провести лишь для простейших систем, например, для N₂...Ar. Даже для четырехатомных комплексов, например, (N₂)₂ теоретические модели не согласуются с экспериментом [82, 112].

Заметим, что димеры (N₂)₂ привлекались в [113] для интерпретации континуального поглощения в столкновительно-индуцированной 4-мкм полосе азота в атмосфере. В [113] высказано также предположение, что континуум за кантом 4,3-мкм полосы CO₂ связан с комплексами CO₂...N₂, а поглощение около 4,2 мкм обусловлено комплексами N₂...H₂O. Прямые оценки огибающей низкочастотного колебательно-вращательного спектра водородосвязанных комплексов N₂...H₂O проводились в [114], однако эти расчеты нуждаются в существенной модернизации на базе уточненных молекулярных характеристик комплекса и более совершенных спектроскопических моделей.

1. Кароль И. Л., Розанов В. В., Тимофеев Ю. М. Газовые примеси в атмосфере. Л.: Гидрометеоиздат, 1983.
2. Atmospheric spectroscopy applications workshop /Ed. J. Ballard, RAL, 1987. P. 15.
3. Blaney B. L., Ewing G. E. //Ann. Rev. Phys. Chem. 1976. V. 27. P. 553.
4. Hobza P., Zahradnik R. Intermolecular complexes. The role of van der Waals systems in physical chemistry and in the biodiscipline. Academia. Praha, 1988.
5. Смирнов Б. М. //УФН. 1984. Т. 142. В. 1. С. 31.
6. Каплан И. Г., Родимова О. Б., Фомин В. В. //Спектральные проявления межмолекулярных взаимодействий в газах. Новосибирск: Наука, 1982.
7. Вигасин А. А. //Ж. структурной химии. 1987. Т. 28. № 5. С. 120.
8. Конюхов В. К., Прохоров А. М., Тихонов В. И., Файзулаев В. Н. // Труды ИО-ФАН. Т. 12. М.: Наука, 1988. С. 100.
9. Brocks G. //J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 2. P. 578.
10. Simons J. //In: ACS symposium series : Resonances in electronmolecule scattering/ Ed. by D.G. Truhlar, Washington, 1984. P. 4.

11. Janssen J. // *Comp. Rend. Acad. Sci.* 1988. V. 106. P. 1118.
12. Adiks T.G., Tchlenova G.V., Vigasin A.A. // *Infrared Physics*, 1989, in press.
13. Ozaki Y., Murano K., Izumi K., Fukuyama T. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. № 23. P. 5124.
14. Dorfeld W.G., Hudson J.B. // *J. Chem. Phys.* 1973. V. 59. № 3. P. 1253.
15. Calo J.M., Brown J.H. // *Ibid.* 1974. V. 61. № 10. P. 3931.
16. Slanina Z. // *Surf. Science.* 1985. V. 157. P. 371.
17. Fox K., Kim S. // *JQSRT.* 1988. V. 40. № 3. P. 177.
18. Calo J.M., Narcisi R.S. // *Geophys. Res. Lett.* 1980. V. 7. № 5. P. 289.
19. Slanina Z. // *J. Atmospheric Chem.* 1988. V. 6. P. 185.
20. Stogryn D.E., Hirschfelder J.O. // *J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. P. 1531.
21. Байбуз В.Ф., Зицерман В.Ю. *Обзоры по теплофизическим свойствам веществ.* № 1. М.: ИВ-ТАН, 1977.
22. Востриков А.А., Дубов Д.Ю. Реальные свойства кластеров и модель конденсации. Новосибирск, 1984. 53 с. (Препринт/Институт теплофизики СО АН СССР. № 112).
23. Иткин А.Л. Исследование неравновесной конденсации в высокоскоростных потоках. Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МАИ, 1984.
24. Plummer P.L.M., Chen T.S. // *J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 4190.
25. Plummer P.L.M., Chen T.S. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. № 12. P. 7149.
26. Brink G., Glasser L. // *J. Phys. Chem.* 1984. V. 88. P. 3412.
27. Salk S.H.S., Lutrus C.K., Hagen D.E. // *Atmosph. Environment.* 1986. V. 20. № 10. P. 2027.
28. Kistenmacher H., Lie G.C., Popkie H., Clementi E. // *J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. № 2. P. 546.
29. Вигасин А.А. // *Ж. структурной химии.* 1983. Т. 24. № 1. С. 116.
30. Гетерогенная химия атмосферы/Под ред. Д.Р. Шрайера. Л.: Гидрометеониздат, 1986.
31. Heicklen J. *Atmospheric chemistry.* N. Y.: Academic, 1976.
32. Sodeau J.R., Lee E.K.C. // *J. Phys. Chem.* 1980. V. 84. № 25. P. 3358.
33. Deleon R.L., Yokozeki A., Muentner J.S. // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 5. P. 2044.
34. Bowen K.H., Leopold K.R., Chance K.V., Klemperer W. // *Ibid.*, 1980. V. 73. № 1. P. 137.
35. Nelson D.D., Jr, Fraser G.T., Kiemperer W. // *Ibid.* 1985. V. 83. № 3. P. 945.
36. Holland P.M., Castleman A.W., Jr. // *J. Photochem.* 1981. V. 16. P. 347.
37. Holland P.M., Castleman A.W., Jr. // *Chem. Phys. Lett.* 1978. V. 56 № 3. P. 511.
38. Chen T.S., Plummer P.L.M. // *J. Phys. Chem.* 1985. V. 89. № 17. P. 3689.
39. Hofmann-Sievert R., Castleman A.W., Jr. // *Ibid.* 1984. V. 88. № 15. P. 3329.
40. Castleman A.W., Jr., e. a. // *Int. J. Chem. Kin. Symp.* 1975. V. 1. P. 629.
41. Richards J., Fox D.L., Reist P.C. // *J. Atmos. Environment.* 1976. V. 10. P. 211.
42. Bondybey V.E., English J.H. // *D. Mol. Spectrosc.* 1985. V. 109 № 2. P. 221.
43. Nord L. // *J. Mol. Struct.* 1982. V. 96. P. 27.
44. Schriver A., Schriver L., Perchard J.P. // *J. Mol. Spectrosc.* 1988. V. 127. № 1. P. 125.
45. Woodbridge E.L., Lee E.K.C. // *J. Phys. Chem.* 1986. V. 90. № 22. P. 6059.
46. Visticot J.P., Mestdagh J.M., Alcaraz C., Cuvellier J., Berlande J. // *J. Chem. Phys.* 1988. V. 88. № 5. P. 3081.
47. Nieman J., Naaman R. // *Chem. Phys.* 1984. V. 90. № 3. P. 407.
48. Nieman J., Naaman R. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. № 7. P. 3825.
49. Thrush B.A. // *Accounts Chem. Res.* 1981. V. 14. P. 116.
50. Jackels C.F., Phillips D.H. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. № 9. P. 5013.
51. Hamilton E.J., Naleway C.A. // *U. Phys. Chem.* 1976. V. 80. P. 2037.
52. Saxon R.P., Liu B. // *Ibid.* 1985. V. 89. № 7. P. 1227.
53. Вулканы, стратосферный аэрозоль и климат Земли /Под ред. С.С. Хмелевцова. Л.: Гидрометеониздат, 1986.
54. *Chemical events in the atmosphere and their impact on the environment* /Ed. G.B. Marini-Bettolo. Amsterdam: Elsevier, 1986.
55. Calvert J.G., Stockwell W.R. // *SO₂, NO and NO₂ oxidation mechanisms: Atmospheric considerations*/Ed. J. G. Calvert. Boston: Butterworth, 1984. P. 1.
56. Keese R.G., Sievert R., Castleman A.W., Jr. // *Chemistry of multiphase atmospheric systems*/Ed. W. Jaeschke. NATO ASI Series. Berlin: Springer, 1986. P. 501.
57. Arnold C., Gettys N.S., Thompson D.L., Raff L.M. // *J. Chem. Phys.* 1986. V. 84. № 7. P. 3803.
58. Molina L.T., Molina M.J. // *J. Phys. Chem.* 1987. V. 91. P. 433.
59. Cox R.A., Hayman G.D. // *Nature.* 1988. V. 332. № 6167. P. 796.
60. Slanger T.G., Jusinski L.E., Black G., Gadd G.E. // *Science.* 1988. V. 241. P. 945.
61. Perner D., Piatt V. // *Geophys. Res. Lett.* 1980. V. 7. № 12. P. 1053.
62. *The photochemistry of atmospheres* /Ed. J.S. Levine. Orlando: Academic Press, 1985. P. 80.
63. *Singlet O₂. V. I. Physico-Chemical aspects* /Ed. A.A. Frimer. Boca-Raton, 1985.
64. Гордиец Б.Ф., Осипов А.И., Шелепин Л.А. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры.* М.: Наука, 1980. С. 511.
65. Celii F.G., Janda K.C. // *Chem. Rev.* 1986. V. 86. № 3. P. 507.
66. Ewing G.E. // *Chem. Phys.* 1978. V. 29. P. 253.
67. Vostrikov A.A., Mironov S.G. // *Chem. Phys. Lett.* 1983. V. 101. № 6. P. 583.
68. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. *Кинетика и механизм газофазных реакций.* М.: Наука, 1975.
69. Rensberger K.J., Robinson J.M., Grim F.F. // *J. Chem. Phys.* 1987. V. 86. № 3. P. 1340.
70. Zuckerwar A.J. // *J. Acoust. Soc. Am.* 1984. V. 76. № 1. P. 178.

71. Михайлов Е. Ф. Химическая физика. 1984. Т. 3. № 10. С. 1359.
72. Михайлов Е. Ф., Терехин Н. Ю. // Химическая физика. 1985. Т. 4. № 9. С. 1287.
73. Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.
74. Pine A. S., Fraser G. T. // J. Chem. Phys. 1988. V. 89. № 1. P. 100.
75. Walsh M. A., England T. H., Dyke T. R., Howard B. J. // Chem. Phys. Lett. 1987. V. 142. № 3. P. 265.
76. Rubanz G. A., Maroncelli M., Nibler J. W. // Ibid. 1985. V. 120. № 3. P. 313.
77. Вигасин А. А., Тараканова Е. Г. // Спектроскопия высокого разрешения малых молекул. М., 1987. С. 196.
78. Vигasin A. A., Tarakanova E. G. // Proc. X Intern. conf. high resolution IR-spectroscopy. Prague, 1988. P. 68.
79. Вигасин А. А., Денисов А. Н. // Известия АН СССР. Сер. Физика. 1989. (В печати).
80. Тонков М. В. // Спектроскопия взаимодействующих молекул / Под ред. М. О. Буланина. Л.: Изд-во ЛГУ. 1970. С. 6.
81. Certain P. R., Moiseyev N. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 14. P. 2974.
82. McKellar A. R. W. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 7. P. 4190.
83. McKellar A. R. W. // Astrophys. J. 1988. V. 326. P. L75.
84. McKellar A. R. W. // Canad. J. Phys. 1984. V. 62. P. 760.
85. Frommhold L., Samuelson R., Birnbaum G. // Astrophys. J. 1984. V. 283. P. L79.
86. Бримблкомб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988.
87. Bohm H. J., Ahlrichs R., Scharf P., Schiffer H. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. № 3. P. 1389.
88. Hirao K., Fujikawa T., Konishi H., Yamabe S. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 104. № 2–3. P. 184.
89. Дианов-Клоков В. И. Экспериментальное исследование спектра поглощения конденсированного кислорода в области 12600–3000 А. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. М.: ИФА АН СССР, 1964.
90. Дианов-Клоков В. И. // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17. Вып. 1. С. 146–149.
91. Дианов-Клоков В. И., Матвеева О. А. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1968. Т. 4. № 4. С. 414–425.
92. Blickensderfer R. P., Ewing G. E. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 873.
93. Goodman J., Brus L. E. // Ibid. 1977. V. 67. № 10. P. 4398.
94. Slanina Z., Hobza P., Zahradnik R. // Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 1974. V. 39. P. 228.
95. Van der Avoird A., Brocks G. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 9. P. 5346.
96. Penner S. S. // JQSRT. 1973. V. 13. № 4. P. 383.
97. Фомин В. В. Молекулярное поглощение в инфракрасных окнах прозрачности. Новосибирск: Наука, 1986.
98. Roberts R. E., Selby J. E. A., Biberman L. M. // Appl. Opt. 1976. V. 15. № 9. P. 2085.
99. Dianov-Klokov V. I., Ivanov V. M., Aref'ev V. N., Sizov N. I. // JQSRT. 1981. V. 25. P. 83.
100. Hinderling J., Sigrist M. W., Kneubuhl F. K. // Infrared Physics. 1987. V. 27. № 2. P. 63.
101. Suck S. H., Kassner J. L., Yamaguchi Y. // Appl. Opt. 1979. V. 18. № 15. P. 2609.
102. Suck S. H., Wetmore A. E., Chen T. S., Kassner J. L., Jr. // Appl. Opt. 1982. V. 21. № 9. P. 1610.
103. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоздат, 1975.
104. Varua A. K., Das Gupta A. // Trans. Farad. Soc. 1963. V. 59. P. 2243.
105. Стырикович М. А., Ветров А. А., Юхневич Г. В. // ДАН СССР. 1976. Т. 226. № 1. С. 136.
106. Bohlander R. A., Emery R. J. e. a. // Atmospheric water vapor. Academic Press, 1980. P. 241.
107. Вигасин А. А. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1983. Т. 19. № 5. С. 542.
108. Вигасин А. А., Членова Г. В. // Там же. 1984. Т. 20. № 7. С. 657.
109. Yuhnevich G. V., Tarakanova E. G. // J. Mol. Structure. 1988. V. 177. P. 495.
110. Montgomery G. P., Jr. // Appl. Opt. 1978. V. 17. № 15. P. 2299.
111. Vигasin A. A. // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 117. № 1. P. 85.
112. Brocks G., van der Avoird A. // Mol. Phys. 1985. V. 55. № 1. P. 11.
113. Bernstein L. S., Robertson D. C., Conant J. A., Sanford B. P. // Appl. Opt. 1979. V. 18. № 14. P. 2454.
114. Вигасин А. А., Членова Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. ФАО. 1986. Т. 22. № 1. С. 30.

Институт физики атмосферы АН СССР,
Москва

Поступила в редакцию
26 июня 1989 г.

A. A. Vигasin. **Weakly Coupled Molecular Complexes in the Atmosphere.**

The overview presents an analysis of the role of van der Waals molecules in the physico-chemical transformations of the atmospheric particles as well as in the interactions of the particles with radiation. Some data are presented on the content of binary complexes in the Planets' atmospheres. It is shown in the paper that the presence of van der Waals molecules must be taken into account when modelling the atmospheric processes.