

# Спектроскопическое определение и изучение молекулярного состояния примеси воды в высокочистых летучих неорганических веществах

Г.Г.Девярых, П.Г.Сенников

*Институт химии высокочистых веществ Российской академии наук  
603600 Нижний Новгород, ул.Тропинина, 49, факс (831–2)66–8666*

Рассмотрено современное состояние методов анализа и исследования молекулярного состояния примесной воды в высокочистых летучих неорганических веществах, применяемых в технологиях получения материалов для новой техники. Основное внимание уделено наиболее информативным спектроскопическим методам в ИК- и микро-волновом диапазонах длин волн.

Библиография 182 ссылки.

## Оглавление

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| I. Введение                      | 872 |
| II. Определение воды             | 873 |
| III. Молекулярное состояние воды | 878 |
| IV. Заключение                   | 885 |

## I. Введение

К летучим относятся вещества со сравнительно невысокими температурами плавления и кипения, т.е. вещества с типично ван-дер-ваальсовым характером межмолекулярного взаимодействия, иногда с небольшим вкладом других видов взаимодействия, например межмолекулярной водородной связи. В качестве критерия, определяющего условную границу летучести, можно принять величину давления пара 1333 Па при 500 К.<sup>1</sup> Обычно к летучим неорганическим веществам относят постоянные газы, хлориды и гидриды ряда элементов и некоторые другие. Интерес к летучим неорганическим веществам в высокочистом состоянии обусловлен их широким применением при получении многих материалов для новой техники. Например, высокочистые летучие хлориды и гидриды используют в качестве исходных веществ в процессах изготовления волоконных световодов, полупроводниковых и оптических элементов методом химического осаждения из паровой фазы (CVD-технология). При этом в качестве газа-носителя обычно используют какой-либо высокочистый постоянный газ.

Среди наиболее часто встречающихся и трудно удаляемых примесей в высокочистых летучих неорганических веществах следует прежде всего отметить воду.<sup>2–4</sup> Это связано с

относительно высокой концентрацией влаги в исходных веществах, технологической атмосфере, а также со склонностью молекул воды адсорбироваться на стенках аппаратуры и даже диффундировать через них с заметной скоростью из окружающей среды (см., например, работу<sup>5</sup>). Глубокую очистку летучих веществ от воды осложняет в ряде случаев способность ее молекул образовывать достаточно прочные комплексы как между собой, так и с молекулами основного вещества в жидкой и иногда в газовой фазах. Подобные комплексы могут инициировать лавинообразные процессы нуклеации и последующего образования взвешенных частиц льда или газового гидрата.

К чистоте исходных веществ и рабочих газов, применяющихся в CVD-технологии получения волоконных световодов и полупроводниковых эпитаксиальных слоев, предъявляются высокие требования. Так, для достижения предельно малых оптических потерь в кварцевых световодах концентрация воды в исходных реагентах не должна превышать  $5 \cdot 10^{-5}$  мол.%.<sup>6,7</sup> Получение кристаллически совершенных эпитаксиальных слоев GaAs на кремнии по реакции арсина с триметилгаллием в атмосфере водорода возможно при концентрации примеси воды в реакторе также не выше  $5 \cdot 10^{-5}$  мол.%.<sup>8</sup> В то же время в образцах, представленных на Выставке-коллекции веществ особой чистоты Российской академии наук, постоянно действующей в ИХВВ РАН с 1974 г., среднее содержание воды следующее (мол.%): в постоянных газах —  $1 \cdot 10^{-4}$ , в хлоридах —  $1 \cdot 10^{-2}$ , в гидридах —  $5 \cdot 10^{-3}$  (см.<sup>9</sup>). Поэтому получение высокочистых веществ с содержанием примеси воды менее  $5 \cdot 10^{-5}$  мол.% представляет собой актуальную задачу. Уже в настоящее время необходимы вещества с суммарным содержанием примесей  $10^{-6}$ – $10^{-8}$  мол.%.<sup>6,10</sup> Глубокая осушка, хранение и транспортировка веществ со столь низким содержанием влаги сопряжены с рядом значительных трудностей.

Развитие методов получения летучих веществ с малым содержанием воды должно сопровождаться одновременным развитием и совершенствованием соответствующих анали-

Г.Г.Девярых. Академик РАН, директор Института химии высокочистых веществ РАН.

Область научных интересов: теоретические и прикладные аспекты химии высокочистых веществ, анализ высокочистых веществ.

П.Г.Сенников. Доктор химических наук, заместитель директора того же института. Телефон (831–2)66–9162.

Область научных интересов: применение методов молекулярной спектроскопии в химии высокочистых веществ, спектроскопическое изучение слабых межмолекулярных взаимодействий.

Дата поступления 27 марта 1995 г.

тических методов. При этом, говоря о методах обнаружения воды в высокочистых летучих веществах, следует, на наш взгляд, иметь в виду две взаимосвязанные задачи: собственно высокочувствительное определение содержания примеси воды и исследование состояния примесной воды, т.е. изучение природы химической связи в комплексах с ее участием и их термодинамических характеристик.

В обзоре обе эти задачи рассмотрены на примере систем на основе летучих неорганических гидридов, хлоридов и постоянных газов. Основное внимание уделено спектроскопическим методам в ИК- и микроволновом диапазонах. Это связано с их высокой чувствительностью и избирательностью, а также с возможностью их одновременного применения как для анализа, так и для исследования молекулярного состояния примесной воды.

## II. Определение воды

Вопросам определения воды в различных средах, в том числе в высокочистых летучих неорганических веществах, посвящено очень большое число работ, в том числе несколько монографий и обзоров.<sup>11–14</sup> Известно много химических, физических и физико-химических методов, однако в большинстве случаев их предел обнаружения не ниже  $10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  мол.%. К наиболее распространенным и достаточно простым относятся кулонометрический метод и метод точки росы.

### 1. Кулонометрический метод и метод точки росы

В кулонометрическом методе измеряется количество электричества, необходимое для электрохимического разложения воды в анализируемом объеме газа.<sup>15,16</sup> Чувствительный элемент соответствующего прибора содержит сорбент, в качестве которого используют обычно оксид фосфора(V). Поэтому кулонометрические гигрометры применяют только для анализа веществ, не взаимодействующих с  $P_2O_5$ , или когда вклад соответствующей реакции в суммарную погрешность измерения незначителен (см., например, работу<sup>17</sup>, в которой сообщается о кулонометрическом анализе газообразного HCl). Предел обнаружения, достигаемый данным методом, составляет  $(1 \div 5) \cdot 10^{-5}$  мол.%. Кулонометрический метод требует обычно большого расхода  $(1 \div 3 \text{ дм}^3 \cdot \text{с}^{-1})$  анализируемого газа, что не всегда приемлемо.

В последние годы появились другие электрохимические методы определения влаги в летучих веществах: термоосциллометрия,<sup>18</sup> прямая потенциометрия,<sup>19</sup> циклическая вольт-амперометрия,<sup>20</sup> амперометрия.<sup>21</sup> Однако и для них в той или иной степени характерны отмеченные выше недостатки.

Измерение концентрации воды методом точки росы основано на визуальном или оптическом контроле за появлением помутнения на охлажденном зеркале, на которое направляется струя анализируемого газа.<sup>15,16</sup> Измеряется температура, при которой появляется помутнение (роса) зеркала, и находится давление насыщенного пара воды, соответствующее данной температуре. Предел обнаружения может достигать  $10^{-6}$  мол.%. Этот метод неприменим для анализа легко конденсирующихся газов — аммиака, некоторых других гидридов, углеводородов. Различные модификации метода описаны в работах<sup>22,23</sup>.

Оригинальный метод определения микропримеси влаги по температуре начала сублимации заранее набранного в некоторый объем конденсата предложен в статье<sup>24</sup>. Авторы этой работы определили растворимость воды в жидком азоте, она составила  $4 \cdot 10^{-7}$  мол.%. По их мнению, предел обнаружения воды этим методом фактически не ограничен. При этом, однако, не сообщается о проведении сопоставительных анализов, а также о способах подготовки аппаратуры для проведения анализов при столь малом содержании влаги.

Среди других достаточно чувствительных методов определения содержания воды можно отметить газовую хроматографию и масс-спектрометрию.

## 2. Газовая хроматография

Различные вопросы применения газовой хроматографии для определения влаги в летучих веществах обсуждены в работах<sup>11,25–28</sup>. Используют как прямое определение примеси воды без изменения ее химической формы, так и реакционную хроматографию. При определении влаги в газах с помощью реакционной хроматографии использовали реакцию превращения воды в другое соединение (чаще в ацетилен), которое более удобно для газохроматографической регистрации.<sup>28,29</sup> В работе<sup>28</sup> оценили содержание влаги в аммиаке на уровне  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  мол.%, для чего пропускали аммиак через реактор с карбидом кальция. Отмечена плохая воспроизводимость результатов при использовании одностадийной методики, т.е. когда реактор с карбидом кальция был непосредственно подсоединен к хроматографу. По-видимому, ошибки связаны с тем, что из-за недостаточной скорости реакции не вся влага успевала прореагировать. Поэтому в более поздних работах пробу несколько раз пропускали через реактор, а затем уже анализировали.

Метод определения влаги в газах, основанный на использовании ее реакции с карбидом кальция, применим к широкому кругу веществ, инертных по отношению к карбиду, оксиду и гидроксиду кальция.

В работе<sup>30</sup> описывается методика определения воды в летучих гидридах и постоянных газах (предел обнаружения —  $1 \cdot 10^{-5}$  мол.%). Методика основана на окислении метана водой и продуктами ее диссоциации в искровом разряде реакционной камеры. Изменение количества метана за счет его окисления регистрировали пламенно-ионизационным детектором. Относительное стандартное отклонение составляло 0.01–0.2 в диапазоне содержаний влаги  $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-5}$  мол.%.

По мере совершенствования материалов для заполнения хроматографических колонок появилась возможность прямого определения примеси воды в газах без изменения ее химической формы и снижения предела ее обнаружения. Так, авторы статьи<sup>31</sup> для определения содержания воды в сероводороде, селеноводороде, арсине и германе использовали избирательную адсорбцию гидридов на угле марки «Саран» (предел обнаружения —  $5 \cdot 10^{-5}$  мол.%).

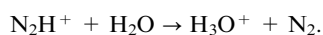
Для газохроматографического определения примеси воды применяют также предварительное концентрирование. В работе<sup>32</sup> сообщается о газохроматографическом определении воды в высокочистом азоте (предел обнаружения —  $2 \cdot 10^{-6}$  мол.%). Вода концентрировалась в результате адсорбции в колонках, заполненных Поропаком Т, охлажденным до  $3^\circ\text{C}$ , а затем выдувалась из колонки и детектировалась катарометром. Методике определения влаги в аммиаке (предел обнаружения —  $1 \cdot 10^{-4}$  мол.%) посвящена работа<sup>33</sup>. Наименьший предел обнаружения ( $2 \cdot 10^{-6}$  мол.%) примеси воды в азоте был получен при концентрировании влаги на сорбенте, в остальных газохроматографических методиках предел обнаружения примеси воды составил  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  мол.%.

## 3. Масс-спектрометрия

Аналогичные или более низкие пределы обнаружения примеси воды могут быть достигнуты при использовании масс-спектрометрии. Так, в работе<sup>34</sup> описана методика масс-спектрометрического определения воды и иных примесей в  $\text{SiH}_4$ , HCl и других соединениях (предел обнаружения составил  $1 \cdot 10^{-4}$  мол.%). Авторы акцентируют внимание на правильности проведения анализа, рассматривают процесс адсорбции-десорбции в коммуникациях используемого квад-

рупольного масс-спектрометра, эффект «памяти» ионного источника и различные фоновые ионно-молекулярные реакции. Все эти вопросы имеют первостепенное значение при определении микросодержаний влаги в газах. Вода может в значительной степени адсорбироваться на стенках системы напуска и ионного источника масс-спектрометра, это негативно сказывается на величине предела обнаружения. В работах<sup>35,36</sup> содержатся результаты масс-спектрального определения содержания влаги в остаточной атмосфере вакуумированных замкнутых сосудов. Отмечается, что результаты, полученные в различных лабораториях, не воспроизводятся. Это связано, по-видимому, с тем, что разрежение паров воды в объеме сосудов варьировало в пределах 0.01–0.1 атм, а на стенках сосуда находилось от 3 до 10 монослоев воды. Газ впрыскивался в ионный источник, превышающий исследуемый сосуд по объему и площади поверхности в десятки раз. При этом процессы сорбции и десорбции влаги в ионном источнике существенно влияли на точность измерения.

В последнее время появились работы по масс-спектрометрическому определению влаги в газах.<sup>37,38</sup> В пробу добавляли водород и азот, а затем ионизировали при атмосферном давлении. В ионном источнике вода взаимодействовала с ионом  $N_2H^+$ , что приводило к уменьшению доли этих ионов



Концентрацию влаги определяли по изменению интенсивности полосы иона  $N_2H^+$  с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Удалось построить зависимость содержания воды от изменения интенсивности полосы иона  $N_2H^+$  в области низких концентраций — до  $5 \cdot 10^{-7}$  мол.%. Однако данных, подтверждающих правильность методики анализа, не приводится.

Несмотря на отдельные примеры успешного применения газовой хроматографии и масс-спектрометрии для определения воды в летучих высокочистых веществах, такие методы не получили широкого распространения. Это связано с трудностями подготовки проб, значительной вероятностью неконтролируемых потерь, а также с необратимыми превращениями анализируемого вещества в хроматографических колонках<sup>39–41</sup> и/или в ионизационной камере<sup>34</sup>.

Спектральные методы лишены многих из указанных выше недостатков. Эти методы отличаются высокой чувствительностью, селективностью, точностью и возможностью однозначной идентификации компонентов образца. Молекула воды характеризуется интенсивным поглощением во многих областях электромагнитного спектра. Для высокочувствительного анализа наиболее подходят «сильные» линии в среднем ИК- и субмиллиметровом диапазонах.

Основу метода количественного абсорбционного спектрального анализа составляет зависимость между концентрацией поглощающих атомов или молекул газа и изменением интенсивности прошедшего через анализируемую среду излучения, описываемая законом Бугера – Ламберта – Бера:

$$I(v) = I_0(v) \exp[-k(v)x]. \quad (1)$$

Здесь  $I(v)$  и  $I_0(v)$  — интенсивности прошедшего через образец и падающего излучения соответственно; параметр  $x$  связан с концентрацией поглощающих молекул  $n$  и длиной оптического слоя  $l$  зависимостью

$$x = nl; \quad (2)$$

$k(v)$  — коэффициент поглощения

$$k(v) = A f(v - v_0), \quad (3)$$

где функция  $f(v - v_0)$  характеризует форму контура спектральной линии (лоренцевый, доплеровский или фойгтовский профиль или их комбинация);  $v_0$  — частота, соответствующая центру линии поглощения; параметр  $A$  обычно

называют интенсивностью линии, силой линии или интегральным коэффициентом поглощения.

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} k(v) dv. \quad (4)$$

Анализ уравнений (1) и (4) показывает, что размерность величины  $A$  имеет вид  $v[x^{-1}]$ , где  $v$  обычно выражается в волновых числах ( $cm^{-1}$ ), а многообразие единиц измерения концентрации и длины оптического пути определяет различные единицы измерения  $A$ . Соотношения между этими единицами приведены, например, в работе<sup>42</sup>. Некоторые исследователи полагают  $x = 1$  в уравнении (1) (единичные значения концентрации и длины), и в ряде случаев пользуются величиной коэффициента поглощения  $\gamma$ , имеющего размерность обратных сантиметров. При этом минимально определяемая величина  $\gamma$  обычно характеризует чувствительность спектрального метода.

Зная величины  $A$  или  $\gamma$  спектральной линии (полосы) и измерив ее интегральную (пиковую) интенсивность, можно найти искомую концентрацию анализируемого вещества. Если же  $A$  или  $\gamma$  неизвестны, то, как обычно, пользуются градуировочным графиком.

Рассмотрим основные результаты определения микропримеси воды в летучих высокочистых веществах методами ИК- и микроволновой спектроскопии в абсорбционном варианте.

#### 4. Инфракрасная спектроскопия

В табл. 1 приведены средние и относительные значения интегрального коэффициента поглощения полос основных колебаний молекул воды в газовой фазе. Видно, что максимальная интенсивность обладает полоса деформационных колебаний  $\nu_2$ , наименее подверженная влиянию межмолекулярных взаимодействий. В работах<sup>43,44</sup> приведены расчетные и экспериментальные значения интегрального коэффициента поглощения отдельных линий из области валентных и деформационных колебаний. И хотя в ИК-диапазоне сосредоточены наиболее интенсивные колебательно-вращательные переходы молекулы воды, применение серийных дифракционных приборов даже с использованием многоходовых кювет, по-видимому, не позволяет достичь предела обнаружения воды ниже  $10^{-4}$  мол.%.<sup>11,45</sup>

В последние годы широкое распространение получил ИК-спектроскопический метод с фурье-преобразованием спектра. Он обладает значительно большей чувствительностью и селективностью, его применение для определения воды в газах весьма перспективно. В работе<sup>47</sup> описана методика ИК-фурье-спектроскопического определения следов влаги в газообразных азоте и хлористом водороде (предел обнаружения —  $10^{-5}$  мол.%). Авторы статьи<sup>46</sup> предложили методику определения воды в кислороде с пределом обнаружения  $6 \cdot 10^{-6}$  мол.%. По этой методике поток анализируемого газа идет через многоходовую кювету с длиной оптического слоя 20.75 м. Концентрация влаги составила  $7 \cdot 10^{-5}$  мол.%, что определялось предельными возможностями установки для осушки кислорода методом криофильтрации.<sup>7</sup>

Выше отмечалось, что при использовании для определения содержания воды в газах дифракционных ИК-спектрометров невозможно получить предел обнаружения ниже  $10^{-4}$  мол.%. Это прежде всего связано с низкой разрешающей способностью приборов. Разрешающая способность классических методов молекулярной спектроскопии в газовой фазе, как правило, ограничивается инструментальным разрешением спектрометра. Для интерференционных спектрометров эта величина достигает 0.003  $cm^{-1}$  (см.<sup>48</sup>). Разрешение дисперсионных спектрометров составляет обычно 0.1  $cm^{-1}$ . Для сравнения, порядок доплеровской ширины колебательно-вращательных линий поглощения молекуляр-

**Таблица 1.** Интегральный коэффициент поглощения ( $A$ ,  $\text{см}^2 \cdot \text{атм}^{-1}$ ) колебательно-вращательных полос в ИК-спектре воды в газовой фазе<sup>42</sup>

| Полоса, область спектра            | $A_{\text{ср}}$ (при 300 К) <sup>a</sup> | $A_{\text{отн}}^b$ |
|------------------------------------|------------------------------------------|--------------------|
| 1595 $\text{см}^{-1}$ ( $\nu_2$ )  | 277.8                                    | 100                |
| 3152 $\text{см}^{-1}$ ( $2\nu_2$ ) | 1.73                                     | 0.6                |
| 3657 $\text{см}^{-1}$ ( $\nu_1$ )  | 10.2                                     | 3.7                |
| 3756 $\text{см}^{-1}$ ( $\nu_3$ )  | 202.3                                    | 72.8               |
| 2.7 мкм                            | 182.8 <sup>c</sup>                       | 65.8               |
| 1.9 мкм                            | 20.3 <sup>c</sup>                        | 7.3                |
| 1.4 мкм                            | 16.7 <sup>c</sup>                        | 6.0                |
| 1.1 мкм                            | 1.78                                     | 0.6                |

<sup>a</sup>Приведено среднее значение  $A$  по данным различных авторов.<sup>b</sup>Дано относительное значение  $A$  (за 100 принято значение  $A$  наиболее интенсивной полосы  $\nu_2$ ). <sup>c</sup>Приведено суммарное значение  $A$  для всех линий, лежащих в указанной области.

ных газов составляет  $10^{-3} \text{ см}^{-1}$  (для среднего ИК-диапазона).

Можно показать,<sup>42</sup> что для интенсивностей излучения, поглощенного веществом ( $\Delta I$ ), и падающего излучения ( $I_0$ ) справедливо следующее соотношение

$$\frac{\Delta I}{I_0} = k(v) \frac{\delta v}{\Delta v}, \quad (5)$$

где  $\delta v$  — ширина линии поглощения,  $\Delta v$  — спектральное разрешение.

Отсюда следует, что использование приборов с лучшим спектральным разрешением (малое значение  $\Delta v$ ) позволяет понизить инструментальный предел обнаружения молекулярных примесей.

Создание более чувствительных аналитических ИК-спектрометров стало возможным благодаря использованию в качестве источников излучения лазеров, перестраиваемых по длине волны. Лазеры обладают большей спектральной мощностью и имеют линию генерации уже, чем величина разрешения дисперсионных и интерференционных приборов. Так, Кройцер с соавт.<sup>49</sup> экспериментально показал возможность определения водяного пара в азоте и воздухе при его содержании на уровне  $1.4 \cdot 10^{-6}$  мол. % с использованием СО-лазера и оптико-акустического детектора. Измерения проводились на длине волны 5.94 мкм ( $\nu = 1683.02 \text{ см}^{-1}$ ).

Использование Nd-лазера позволяет регистрировать ~116 линий поглощения водяного пара. При этом самая интенсивная линия имеет коэффициент поглощения  $10^{-9} \text{ см}^2 \cdot \text{атм}^{-1}$  ( $1.7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-1}$ ),<sup>50</sup> что позволило авторам работы<sup>51</sup> достичь предела обнаружения концентрации воды в воздухе на уровне  $10^{-4}$  мол. %.

В работе<sup>52</sup> предложено определять содержание воды оптико-термическим методом. Источником зондирующего излучения был СО-лазер. По оценкам, с использованием отношения сигнал/шум инструментальный предел обнаружения данного метода равен  $7.5 \cdot 10^{-6}$  мол. %.

Рекордно низкие пределы обнаружения влаги в различных газах были достигнуты с помощью спектрометров на основе перестраиваемых диодных лазеров. Применение таких приборов для молекулярного анализа описано в работах<sup>53–56</sup>.

Авторам статьи<sup>57</sup> удалось зарегистрировать минимальную ширину линии генерации полупроводниковых лазеров на основе  $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ , которая составила  $7 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$  на длине волны 5.3 мкм. У диодных лазеров ширина линии излучения обычно составляет  $\sim 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ , однако это значительно меньше ширины доплеровского контура линии поглощения, которая, например, в области  $\lambda = 10 \text{ мкм}$ , составляет  $\sim 10^{-3} \text{ см}^{-1}$ . При этом спектральная плотность мощности диодных лазеров в  $\sim 10^9$  раз выше, чем у тепловых источников излучения, что дает возможность регистрировать концентрацию молекулярных примесей на уровне ниже  $10^{-5}$  мол. %.

Как отмечалось выше, теоретическая предельная чувствительность спектрометров высокого разрешения может характеризоваться минимально определяемой величиной коэффициента поглощения  $\gamma_{\text{min}}$ . Для диодного лазерного спектрометра с использованием данных работ<sup>58–60</sup> найдено следующее выражение для этой величины:

$$\gamma_{\text{min}} = \left( \frac{4}{l\sqrt{2}} \right) \left( \frac{N}{P_0} \right)^{1/2}, \quad (6)$$

где  $N = 2h\nu\Delta f$  — мощность квантового шума; (здесь  $\Delta f = 0.5\pi\tau$  — полоса пропускания системы регистрации, Гц;  $\tau$  — постоянная времени накопления, с;  $\nu$  — волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ;  $h$  — постоянная Планка);  $P_0$  — мощность падающего излучения;  $l$  — длина оптического пути, м.

Полагая  $P_0 = 0.71 \text{ мВт}$ ,  $l = 1 \text{ м}$ ,  $\tau = 1 \text{ с}$  и считая, что для минимального обнаружения необходимо соблюдение отношения сигнал/шум, равного  $3 \cdot \sqrt{2}$  (см.<sup>58</sup>), получим  $\gamma_{\text{min}} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-1}$ . Известно соотношение, устанавливающее взаимосвязь коэффициента поглощения с концентрацией поглощающих излучение молекул  $x$  (ppm), полушириной аналитической линии  $\Delta v$  и давлением в кювете  $p$  (см.<sup>61</sup>)

$$\gamma = \frac{kxp}{\Delta v}. \quad (7)$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  определяют, исходя из параметров аналитической линии чистого примесного вещества при том же давлении  $p$ . Для концентрации примеси  $x$  имеем

$$x = \frac{\gamma_{\text{min}} \Delta v}{\gamma_0 \Delta v_0}, \quad (8)$$

где  $\gamma_0$  и  $\Delta v_0$  — указанные выше параметры для чистой примеси.

С учетом данных работ<sup>44, 46, 62</sup> величину  $\gamma_0 \Delta v_0 / \Delta v$  для линий в области  $1600 \text{ см}^{-1}$  (эта область обычно выбирается в качестве аналитической для воды) можно считать равной  $20 \text{ см}^{-1}$ . Тогда теоретически определяемая данным методом минимальная концентрация воды будет равна  $9 \cdot 10^{-9}$  мол. %.

Известно сравнительно небольшое число работ, посвященных применению диодной лазерной спектроскопии для определения воды в постоянных газах. В исследовании<sup>63</sup> анализ проводили в многоходовой кювете с эффективной длиной 500 м, в качестве аналитической использовалась линия  $1135 \text{ см}^{-1}$ . Предел обнаружения составил  $5 \cdot 10^{-6}$  мол. %. В статье<sup>64</sup> предложен дифференциальный метод определения влаги в гелии, азоте, кислороде, аргоне по линии  $1653 \text{ см}^{-1}$ . Два лазерных луча пропускались через опорную кювету ( $l = 7 \text{ см}$ ) с парами воды при давлении 6.7 Па и рабочую кювету ( $l = 28 \text{ см}$ ) с потоком анализируемого газа при давлении 1.3 кПа. Прибор был градуирован методом стандартных добавок в диапазоне концентраций  $2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-4}$  мол. % при длине поглощающего слоя 2 м. Авторы статьи<sup>65</sup> использовали упрощенный вариант прибора, описанного в работе<sup>64</sup>, для определения влаги на уровне  $5 \cdot 10^{-4}$  мол. % в малых объемах (порядка объема интегральной микросхемы,  $0.01 - 0.1 \text{ см}^3$ ). Нежелательный эффект газовой выделения вследствие адсорбции-десорбции устранялся благодаря малым временам измерения ( $\leq 10 \text{ мкс}$ ). В исследовании<sup>66</sup> определяли примесь воды в

**Таблица 2.** Значения предела обнаружения  $c_{\min}$  (мол. %) и относительного стандартного отклонения  $s_r$  примеси воды в высокочистых постоянных газах и гидридах по данным абсорбционной диодной лазерной ИК-спектроскопии, а также значения полуширины аналитической линии  $\Delta\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ ) и ее коэффициента уширения  $\xi$  ( $\text{см}^{-1} \cdot \text{Торр}^{-1}$ )<sup>68, 69</sup>

| Вещество          | $c_{\min} \cdot 10^5$ | $s_r (c_{\text{H}_2\text{O}})^a$ | $\Delta\nu \cdot 10^2$ | $\xi \cdot 10^3$ |
|-------------------|-----------------------|----------------------------------|------------------------|------------------|
| O <sub>2</sub>    | 0.08                  | 0.4 ( $< 8 \cdot 10^{-7}$ )      | 0.86                   | 0.24             |
| Ar                | 0.04                  | 0.17 ( $1.6 \cdot 10^{-6}$ )     | 0.66                   | 0.158            |
| He                | 0.04                  | 0.11 ( $1.3 \cdot 10^{-4}$ )     | 0.66                   | 0.158            |
| GeH <sub>4</sub>  | 4                     | 0.15 ( $2.0 \cdot 10^{-6}$ )     | 0.66                   | 0.158            |
| H <sub>2</sub> Se | 1                     | 0.08 ( $2.0 \cdot 10^{-3}$ )     | 3.2                    | 1.06             |
| NH <sub>3</sub>   | 6                     | 0.06 ( $3.0 \cdot 10^{-2}$ )     | 7.2                    | 2.40             |

<sup>a</sup> Величины  $s_r$  приведены для указанных в скобках значений концентрации воды.

гелии, служащем теплоносителем для некоторых типов ядерных реакторов. Для аналитической линии  $1435 \text{ см}^{-1}$  при толщине поглощающего слоя 100 м предел обнаружения составил  $(1 \div 6) \cdot 10^{-5}$  мол. %.

Авторы цитированной выше работы<sup>46</sup> сообщают об определении примеси воды в высокочистом кислороде, осушенном методом криофильтрации,<sup>67</sup> с помощью диодного лазерного спектрометра, описанного в работе<sup>68</sup>. В качестве аналитической была использована линия  $1675.17 \text{ см}^{-1}$ , давление газа в проточной кювете ( $l = 1.5 \text{ м}$ ) 40 Торр. Минимально определяемый коэффициент поглощения составил  $2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^{-1}$ , а предел обнаружения воды —  $8 \cdot 10^{-7}$  мол. % (стандартное отклонение  $s_r = 0.4$  для  $c_{\text{H}_2\text{O}} < 8 \cdot 10^{-7}$  мол. %). Указанные величины отличаются от приведенных выше теоретических предельных значений  $\gamma_{\min}$  и  $x_{\min}$ . Однако следует иметь в виду, что применявшийся авторами статьи<sup>46</sup> диодный лазер работал в импульсном режиме с временем усреднения  $\tau \approx 10^{-3} \text{ с}$ . При таких условиях соответствующие предельные значения параметров  $\gamma$  и  $x$  согласно уравнениям (6) и (8) увеличиваются в  $\sim 30$  раз. Отличие предсказываемых значений  $\gamma$  и  $x$  от полученных экспериментально<sup>46</sup> невелико, если принять во внимание, что оценка  $\gamma_{\min}$  проводилась в предположении идеальной приемной системы.

В работе<sup>69</sup> сообщается о методике определения микропримеси влаги в аргоне, неоне, германе, селеноводороде и аммиаке. Предварительно аналитическая часть установки осушалась продуванием сухого кислорода, содержание влаги в котором было ниже предела обнаружения метода ( $4 \cdot 10^{-7}$  мол. %). Анализ упомянутых газов проводился не в потоке газа, а способом напуск-откачка. В табл. 2 приведены найденные пределы обнаружения воды и некоторые спектральные параметры аналитической линии.

Как видно, диодная лазерная спектроскопия позволяет получать рекордно низкие значения предела обнаружения воды в непостоянных высокочистых газах, в том числе тех, молекулы которых имеют значительные собственные поглощения в областях аналитической линии воды (герман, аммиак).

Весьма актуальна задача определения воды в конденсированной фазе низкокипящих веществ (постоянные газы, галогениды, гидриды и т.д.), а также в жидких при обычных условиях летучих веществах. Метод ИК-спектроскопии представляется наиболее удобным для этих целей, однако из-за резкого уширения линий поглощения вследствие межмолекулярного взаимодействия нельзя использовать спектраль-

**Таблица 3.** Положение максимумов аналитических полос, пределы обнаружения и стандартные отклонения определения примеси воды и гидроксилсодержащих продуктов гидролиза в жидких летучих неорганических хлоридах методом ИК-спектроскопии<sup>74–76</sup>

| Хлорид            | Определяемое вещество                     | $\nu, \text{см}^{-1}$ | $c_{\min} \cdot 10^4$ , мол. % | $s_r$ |
|-------------------|-------------------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-------|
| SeCl <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O                          | 1600                  | 10                             | 4.32  |
|                   | Ge(OH)Cl <sub>3</sub>                     | 3603                  | 80                             | 3.60  |
| SnCl <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> O                          | 1586                  | 5                              | 3.23  |
|                   | H <sub>2</sub> O                          | 3553                  | 6                              | 2.69  |
|                   | H <sub>2</sub> O                          | 3636                  | 7                              | 3.05  |
| AsCl <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O                          | 1600                  | 5                              | 3.74  |
|                   | H <sub>2</sub> O                          | 3659                  | 8                              | 4.22  |
|                   | As(OH)Cl <sub>2</sub>                     | 3525                  | 3                              | 2.61  |
| SiCl <sub>4</sub> | Si(OH)Cl <sub>3</sub> (см. <sup>a</sup> ) | 3670                  | 1 ÷ 9                          | —     |
| POCl <sub>3</sub> | PO(OH)Cl <sub>2</sub> (см. <sup>a</sup> ) | 3200                  | 5                              | —     |

<sup>a</sup> Предполагаемые продукты гидролиза.

ные методы высокого и сверхвысокого разрешения. Увеличение толщины поглощающего слоя в традиционном ИК-спектрометрическом методе также часто невозможно из-за наложения полос поглощения (часто даже второго и третьего порядка) основного вещества. Указанные ограничения должны быть малосущественными при анализе сжиженных одно- и двухатомных постоянных газов, прозрачных в ИК-диапазоне. Низкая температура способствует исчезновению тонкой вращательной структуры аналитических полос примесных молекул и их сужению по сравнению с полосами газов и растворов при обычных условиях. Кроме того, в результате сжижения происходит концентрирование ряда примесей, поэтому можно использовать сравнительно небольшие оптические слои. Действительно, метод ИК-криоспектроскопии успешно используется при анализе жидкого кислорода и некоторых постоянных газов.<sup>70, 71</sup> Однако использование данного метода для определения воды в указанных объектах по измерению интенсивности полос поглощения в области валентных или деформационных колебаний затруднено очень малой растворимостью воды при низких температурах. Это следует, в частности, из экспериментальных данных.<sup>70, 71</sup> Например, в жидком кислороде наблюдается только широкая полоса различной интенсивности (в зависимости от степени осушки) в области  $3000–3600 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к твердой фазе льда.

Авторы работы<sup>72</sup> сообщили о регистрации в ИК-спектре жидкого азота, находящегося в контакте с воздухом, интенсивных узких линий при  $3604$  и  $3707 \text{ см}^{-1}$ , которые были отнесены к валентным колебаниям воды, что свидетельствовало о необычно большой ( $\sim 10^{-3}$  мол. %) растворимости последней. В статье<sup>73</sup> отмечалась ошибочность подобной интерпретации наблюдаемых полос; более вероятно их отнесение к ферми-резонансному дублету молекул CO<sub>2</sub>. Выше указывалось, что растворимость воды в жидком азоте равна  $4 \cdot 10^{-7}$  мол. %.<sup>24</sup>

В работах<sup>74–76</sup> описана ИК-спектроскопическая методика определения концентрации примеси воды и/или продуктов гидролиза в жидких высокочистых хлоридах германия, олова, мышьяка, кремния и фосфора. Найденные значения предела обнаружения приведены в табл. 3.

В рамках ИК-спектроскопического изучения молекулярного состояния примеси воды в сжиженных высококичистых летучих неорганических гидридах элементов V и VI групп (см. ниже) были получены следующие оценки предела обнаружения воды при 290 К (мол.%):<sup>77</sup>  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  (PH<sub>3</sub>),  $\sim 7 \cdot 10^{-5}$  (AsH<sub>3</sub>),  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  (H<sub>2</sub>S),  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  (H<sub>2</sub>Se).

## 5. Микроволновая спектроскопия

Методом микроволновой спектроскопии регистрируются спектры чисто вращательных колебаний молекул с высоким разрешением (относительная ширина линий в спектре может достигать  $10^{-6}$ ). Практическое применение микроволновой спектроскопии для анализа смесей ограничено главным образом техническими причинами: достаточно хорошо освоено лишь миллиметровый диапазон (40–7 мм, 8–40 ГГц), в котором интенсивность линий большинства легких молекул низкая. Для воды наиболее интенсивные линии вращательных переходов (сила которых, тем не менее, на один-два порядка меньше, чем в ИК-диапазоне) лежат в субмиллиметровом диапазоне ( $10^{-1}$ – $10^{-2}$  см, 100–1200 ГГц).<sup>78,79</sup>

«Освоение» субмиллиметрового диапазона началось около 30 лет тому назад после создания достаточно мощных когерентных перестраиваемых источников излучения — ламп обратной волны (ЛОВ). Однако построение на базе этих источников спектрометров по «классическому» принципу, когда полезный сигнал получается в виде изменения параметров излучения, прошедшего через образец, не привело к желаемому результату. Действительно, с помощью выражения (6) можно оценить минимально определяемую величину коэффициента поглощения для любого «классического» спектрометра (КС). При типичном значении мощности ЛОВ, равном 1 мВт (что на порядок выше, чем у диодного лазера),  $\tau = 1$  с и  $l = 1$  м получим  $\gamma_{\min} \approx 10^{-10}$  см<sup>-1</sup> (при отношении сигнал/шум, равном  $3\sqrt{2}$ ). Заметим, что на практике из-за значительных интерференционных помех в СВЧ-тракте чувствительность по коэффициенту поглощения не превышает  $10^{-6}$  см<sup>-1</sup> в отдельных точках диапазона.<sup>80</sup> Потенциальные возможности спектроскопии субмиллиметрового диапазона были реализованы в радиоспектрометре с акустическим детектированием (РАД), принцип действия которого аналогичен описанному выше принципу действия оптико-термического спектрометра на основе СО-лазера.<sup>81</sup> Выражение для минимально определяемого в этом случае коэффициента поглощения имеет вид<sup>81</sup>

$$\gamma_{\min} = \frac{3 \cdot 10^{-9}}{P_0}. \quad (9)$$

При мощности ЛОВ 1 мВт, отношении сигнал/шум  $3\sqrt{2}$  получим  $\gamma_{\min} = 10^{-8}$  см<sup>-1</sup>. Реально найденное значение чувствительности совпадает с предсказанным ( $\gamma_{\min} = 3 \cdot 10^{-8}$  см<sup>-1</sup> (см.<sup>81</sup>)), а с использованием ячейки-резонатора  $\gamma_{\min}$  может достигать значения  $10^{-10}$  см<sup>-1</sup> (см.<sup>82</sup>). По формуле (8) можно также оценить теоретический предел обнаружения примеси воды на РАД. Для аналитической линии 556.436 ГГц  $\gamma_0 = 0.9$  см<sup>-1</sup> (см.<sup>79</sup>),  $\Delta\nu/\Delta\nu_0 = 10^{-1}$  (вода в аргоне<sup>83</sup>), а  $x_{\min} \approx 1 \cdot 10^{-7}$  мол.%.

Данный метод был применен для анализа воды в некоторых летучих неорганических гидридах.<sup>84</sup> При пропускании потока анализируемого газа через ячейку достигнутый предел обнаружения составил  $1 \cdot 10^{-5}$  мол.%. Значительное расхождение между теоретическим и практическим пределами обнаружения связано главным образом с конструктивными особенностями аналитической ячейки спектрометра (наличием в ней полимерной мембраны, затруднившей прогрев ячейки) и несовершенством приемной аппаратуры — микрофона-усилителя. Получены следующие результаты:<sup>84</sup>

| Гидрид                        | NH <sub>3</sub> | GeH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> S | H <sub>2</sub> Se | H <sub>2</sub> Te |
|-------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| $x_{H_2O} \cdot 10^3$ , мол.% | 0.3             | 0.8              | 0.6              | 1                 | 70                |

Определению воды методом субмиллиметровой радио-спектроскопии в летучих неорганических неполярных хлоридах кремния и германия посвящена работа<sup>85</sup>. Для увеличения чувствительности была применена аналитическая ячейка в виде цилиндрического многомодового неперестраиваемого резонатора диаметром 20 мм и длиной 300 мм с двумя фиксированными отражателями. Предел обнаружения по этой методике составил  $9 \cdot 10^{-7}$  мол.% при давлении пробы 2.5–13 кПа. Сообщается также, что при оптимальном давлении в ячейке 270–800 Па возможна регистрация примеси воды при ее содержании  $3 \cdot 10^{-7}$  мол.%. Однако для этого необходимо уменьшить вклад фона воды за счет более тщательного обезгаживания или создания потока анализируемого вещества через измерительную ячейку. В образцах высококичистых хлоридов GeCl<sub>4</sub> и SiCl<sub>4</sub> содержание воды (в молекулярной форме) составило соответственно  $(5 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$  и  $(2 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$  мол.%. По данным авторов работы<sup>85</sup> реакция гидролиза хлоридов в ячейке за время анализа не приводит к систематической погрешности в результатах определения.

Применение в РАД аналитических ячеек в виде резонатора способствует увеличению мощности излучения, поглощенной образцом. Это также один из реальных путей увеличения чувствительности метода субмиллиметровой спектроскопии. Выигрыш в интенсивности сигнала в 3–4 раза можно получить, работая на линии воды 1097 ГГц, для которой  $\gamma = 2.8$  см<sup>-1</sup> (см.<sup>79</sup>). Отметим, что по сравнению с диодной лазерной спектроскопией мощность источников излучения в субмиллиметровом диапазоне на 1–2 порядка выше, а прибор работает со значительно большим (на 2–3 порядка) временем усреднения.

Итак, несмотря на некоторый проигрыш в чувствительности по коэффициенту поглощения в сравнении с диодной лазерной ИК-спектроскопией, субмиллиметровая радио-спектроскопия с акустическим детектированием может с успехом применяться для высокочувствительного анализа воды в летучих веществах — неорганических гидридах, хлоридах элементов IVA подгруппы, прозрачных в микроволновом диапазоне длин волн. Несомненно, перспективным было бы сочетание техники микроволновой спектроскопии с «чистой» аналитической ячейкой без посторонних внутренних элементов, подобной тем, которые используются в «классических» ИК-спектрометрах (желательно, при сохранении чувствительности последних). Первым шагом в этом направлении является создание микроволнового спектрометра на основе когерентного спонтанного излучения (КСИ), работающего пока в области 70 ГГц. Формула для минимально определяемого на этом спектрометре коэффициента поглощения близка к формуле (6) (см.<sup>60</sup>)

$$\gamma_{\min} = \left(\frac{4}{l}\right) \left(\frac{P_t}{P_0}\right)^{1/2}, \quad (10)$$

где  $P_t = 4kT\Delta f$  — мощность теплового шума ( $\Delta f$  — полоса пропускания системы регистрации);  $l$  — длина измерительной ячейки, конструкция которой аналогична конструкции ячейки, используемой в диодном лазерном ИК-спектрометре.

При мощности ЛОВ, равной 1 мВт,  $T = 300$  К,  $\tau = 1$  с и отношении сигнал/шум, равном  $3\sqrt{2}$ , получим  $\gamma_{\min} = 8 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-1</sup>, что несколько лучше, чем для диодного лазерного ИК-спектрометра. Авторами работы<sup>86</sup> в диапазоне 37–178 ГГц экспериментально достигнута чувствительность  $1 \cdot 10^{-10}$  см<sup>-1</sup>. В этой же работе изучены аналитические возможности спектрометра на основе КСИ на примере определения примеси метанола в этаноле: найденный предел обнаружения составил  $8 \cdot 10^{-5}$  мол.%.

Таким образом, сочетание абсорбционных методов ИК-спектроскопии с использованием тепловых и диодно-лазер-

ных источников излучения, а также микроволновой спектроскопии в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах позволяет решать задачи высокочувствительного определения примеси воды в газообразных и жидких летучих неорганических веществах. При этом особое внимание должно уделяться процессам пробоподготовки.

### III. Молекулярное состояние воды

Для определения структурных и энергетических (термодинамических) характеристик комплексов, образуемых молекулами воды с молекулами окружения, необходимо исследовать свойства таких комплексов как в газовой, так и в жидкой фазе. В реальных условиях разбавленных растворов концентрация комплексов, как правило, мала, однако их влияние на физико-химические свойства высокочистых веществ может быть существенным,<sup>87</sup> поэтому важное значение имеет предварительное изучение комплексов на основе воды при соизмеримой концентрации компонентов или небольшом избытке одного из них. Для этого используются теоретические методы квантовой химии и экспериментальные методы, прежде всего спектроскопические.

#### 1. Комплексы воды в газовой фазе

Для большинства газов глубина межмолекулярной потенциальной ямы  $D_e$  имеет порядок поступательной энергии молекул при критической температуре  $D_e = kT_c$ , где  $T_c$  — критическая температура. При  $T < T_c$  энергия взаимодействия молекул превышает тепловую, и образуются устойчивые комплексы, но в зависимости от температуры и давления количество комплексов резко изменяется. Для равновесного процесса комплексообразования



выражение для константы равновесия имеет вид<sup>88</sup>

$$\frac{n_{B \dots HA}}{n_B n_{HA}} = \left( \frac{h^2}{2\pi k T \mu} \right)^{3/2} \exp \frac{D_0}{RT}, \quad (12)$$

где  $n_{B \dots HA}$ ,  $n_B$  и  $n_{HA}$  — количества соответствующих частиц в единице объема в равновесном колебательно-вращательном состоянии;  $D_0$  — энергия диссоциации, соответствующая этому состоянию;

$$\mu = \frac{M_B M_{HA}}{M_B + M_{HA}},$$

где  $M_i$  — молярная масса.

Экспериментально константу равновесия  $K$  определяют методами микроволновой спектроскопии — измеряют абсолютные интенсивности вращательных переходов двух и трех участников реакции (11) в равновесной газовой смеси. Таким образом можно определить значение энергии диссоциации комплекса  $D_0$  в нулевом колебательно-вращательном состоянии, которая связана с энергией диссоциации  $D_e$  соотношением<sup>88,89</sup>

$$D_e = D_0 + N_A \sum_i \frac{1}{2h\nu_i(B \dots HA)} - N_A \sum_i \frac{1}{2h\nu_i(B)} - N_A \sum_i \frac{1}{2h\nu_i(HA)}, \quad (13)$$

где во втором, третьем и четвертом членах под знаком суммы стоят вклады нулевых колебаний от всех колебательных мод, кроме межмолекулярных деформационных колебаний в комплексе;  $N_A$  — число Авогадро.

Отметим, что константа равновесия реакции (11) может быть определена и чисто термодинамически — по значению второго вириального коэффициента. Методом микроволновой спектроскопии, в частности, подробно изучен процесс димеризации воды.<sup>88</sup>

**Таблица 4.** Результаты квантовохимических расчетов энергии комплексов воды с молекулами некоторых постоянных газов

| Комплекс             | $-\Delta E$ ,<br>ккал · моль <sup>-1</sup> | Метод                                                                                                             | Ссылки |
|----------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| НОН...N <sub>2</sub> | 0.9                                        | ССП, базис 4-31G и MINI-4                                                                                         | 92, 93 |
| НОН...Ne             | 0.1                                        | ССП, базис 6-31G** с учетом энергии электронной корреляции в теории возмущений Меллера – Плессета второго порядка | 93     |
| НОН...Ar             | 0.4                                        | То же                                                                                                             | 93, 94 |
| НОН...CO             | 1.3                                        | ССП, базис 4-31G и MINI-4                                                                                         | 95, 98 |
| НОН...O <sub>2</sub> | 0.9                                        | ССП, базис 6-31G**                                                                                                | 96, 97 |
| НОН...H <sub>2</sub> | 0.6                                        | Теория возмущений Меллера – Плессета                                                                              | 99     |

Для теоретического расчета константы равновесия реакции (11) необходимо знать молекулярные константы комплекса и его энергию диссоциации  $D_e$ . Значение последней совпадает с величиной электронной энергии межмолекулярного взаимодействия  $\Delta E$ , которую находят с помощью неэмпирических квантовохимических расчетов.

Расчетам комплексов воды с легкими молекулами посвящено много работ. Следует отметить, что получаемые значения энергии межмолекулярных взаимодействий  $\Delta E$  зависят от выбранного базиса и ряда дополнительно вводимых поправок, связанных как с физическими эффектами (учет энергии корреляции  $\Delta E_{\text{cor}}$  в теории возмущений Меллера – Плессета второго и четвертого порядков), так и с погрешностями расчетных методов (суперпозиционная погрешность из-за неполноты базиса,  $\Delta E_{\text{BSSE}}$ ). Более подробно эти вопросы обсуждаются, например, в работах<sup>90,91</sup>.

В табл. 4 приведены результаты ряда работ, посвященных расчетам энергии межмолекулярного взаимодействия воды с некоторыми одно- и двухатомными молекулами.

По данным авторов работ<sup>93,95</sup>, молекула воды образует с молекулами инертных газов, азота и оксида углерода комплексы линейного строения, которые можно отнести к комплексам с водородной связью. Детальные расчеты потенциальной поверхности комплекса НОН...Аг показали,<sup>94</sup> что в действительности возможны и другие способы ориентации атома аргона относительно молекулы воды вплоть до взаимно перпендикулярного расположения оси симметрии молекулы воды и оси Аг — О. В комплексе с кислородом более предпочтительна ориентация О — О...ОН<sub>2</sub>. В целом, как предсказывают расчеты, комплексы воды с молекулами постоянных газов относятся к числу очень слабых.

В работе<sup>100</sup> приведены результаты расчетов комплексов воды с гидридами. Расчеты проводились в максимально широком базисе с учетом энергии корреляции. Эти результаты вместе со значениями энтальпии комплексообразования и структурными параметрами изолированных комплексов представлены в табл. 5. Для всех комплексов установлено образование линейной Н-связи Х — Н...Y. Наиболее устойчив комплекс НОН...NH<sub>3</sub> (симметрия C<sub>s</sub>); димер воды (симметрия C<sub>s</sub>) заметно менее прочен. Следует отметить, что для последнего значение рассчитанной энтальпии хорошо согласуется с экспериментально определенной в работе<sup>88</sup> величиной — 3.7 ± 0.5 ккал · моль<sup>-1</sup>. Строение комплекса НОН...PH<sub>3</sub> (по данным исследования<sup>100</sup>) аналогично

Таблица 5. Результаты квантовохимических расчетов энергии и структуры комплексов воды с молекулами гидридов<sup>100</sup>

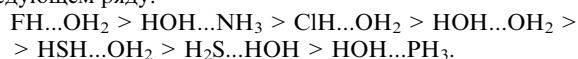
| Комплекс                           | <i>R</i> , Å | <i>r</i> , Å | $\theta$ , град | $-\Delta E$ , ккал·моль <sup>-1</sup> |     | $-\Delta H^{298}$ , ккал·моль <sup>-1</sup> |
|------------------------------------|--------------|--------------|-----------------|---------------------------------------|-----|---------------------------------------------|
|                                    |              |              |                 | ХФ                                    | МР4 |                                             |
| НОН...NH <sub>3</sub>              | 3.039        | 0.955        | 2.3             | 4.9                                   | 6.6 | 4.7                                         |
| НОН...PH <sub>3</sub>              | 3.928        | 0.949        | 3.0             | 1.6                                   | 2.2 | 0.8                                         |
| НОН...OH <sub>2</sub>              | 2.971        | 0.952        | 5.3             | 4.1                                   | 5.3 | 3.6                                         |
| НОН...SH <sub>2</sub> <sup>a</sup> | 3.774        | 0.949        | 3.4             | 1.8                                   | 2.7 | 1.3                                         |
| НСН...OH <sub>2</sub>              | 3.619        | 1.327        | 3.0             | 1.9                                   | 2.9 | 1.5                                         |
| FN...OH <sub>2</sub>               | 2.720        | 0.922        | 4.6             | 7.6                                   | 9.1 | 7.4                                         |
| СН...OH <sub>2</sub>               | 3.243        | 1.277        | 2.2             | 4.1                                   | 576 | 4.4                                         |

**Примечание.** Приняты следующие обозначения: *R* — расстояние между атомами X и Y, связанными Н-связью; *r* — длина связи X—H, участвующей в образовании Н-связи;  $\theta$  — угол между связью X—H и линией X—Y; структурные параметры рассчитаны методом ССП в базисе 6-31G(*d*); ХФ — электронная энергия, рассчитанная методом ССП в базисе 6-31 + G(2*d*,2*p*) с оптимизацией геометрии в базисе 6-31G(*d*); МР4 — энергия с учетом электронной корреляции, рассчитанной методом теории возмущений Меллера — Плессета четвертого порядка;  $\Delta H$  — энтальпия комплекса, рассчитанная по методу, описанному в работе<sup>101</sup>, с использованием электронной энергии в базисе МР4/6-31 + G(2*d*,2*p*) и колебательных частот в базисе 6-31G(*d*).

<sup>a</sup> По данным работы<sup>102</sup> значения  $\Delta E$  комплексов H<sub>2</sub>S...H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>Se...H<sub>2</sub>O равны соответственно –3.3 и –2.5 ккал·моль<sup>-1</sup> (метод псевдопотенциала).

строению комплекса аммиака, однако малое значение энтальпии образования делает проблематичным существование комплекса фосфин–вода при комнатной температуре. Такой же вывод справедлив и в отношении комплексов сероводород–вода, в которых вода выступает и как протонодонор, и как протоноакцептор.

Анализ комплексов гидридов с водой с учетом значений  $\Delta E$  и  $\Delta H_{298}$  показывает, что их устойчивость меняется в следующем ряду:



В работе<sup>103</sup> был проведен сравнительный расчет строения и энергии комплексов CH<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub> с водой в базисе 6-31G\* с учетом энергии корреляции. Показано, что структуры комплексов CH<sub>4</sub> и SiH<sub>4</sub> с водой заметно отличаются друг от друга, что объясняется различной полярностью связей C<sup>δ-</sup>—H<sup>δ+</sup> и Si<sup>δ+</sup>—H<sup>δ-</sup>. Комплекс воды с силаном ( $\Delta E = -2.4$  ккал·моль<sup>-1</sup>) прочнее комплекса с метаном ( $\Delta E = -1.3$  ккал·моль<sup>-1</sup>).

Несмотря на заметный прогресс в вычислительных методах квантовой химии в последние годы, основным источником информации о строении и энергии слабых комплексов, подобных рассмотренным выше, остается эксперимент. Для газовой фазы это прежде всего методы ИК- и микроволновой спектроскопии высокого разрешения.

Данные о структуре комплексов и об их потенциальной поверхности можно получить, анализируя следующие спектральные особенности: появление новых линий, относящихся собственно к комплексу; исчезновение или смещение линий исходных мономерных компонентов; перераспределение интенсивности линий мономеров и комплекса в зависимости от температуры и давления.

Указанные спектральные проявления удобно изучать в спектрах высокого разрешения, т.е. в спектрах газов при низких давлениях и температурах. Это, в свою очередь, предъявляет высокие требования к чувствительности аппаратуры. Все известные методы изучения слабых комплексов в газовой фазе разделяют обычно на равновесные и неравновесные в зависимости от термодинамического состояния комплексов в условиях эксперимента.

В равновесных методах стремятся получить возможно большую концентрацию комплексов, проводя измерения

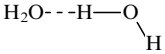
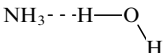
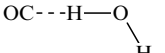
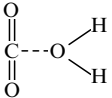
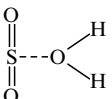
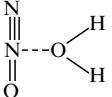
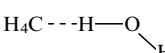
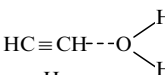
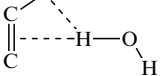
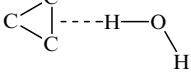
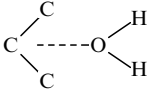
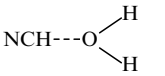
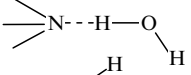
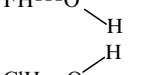
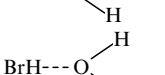
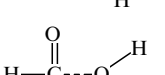
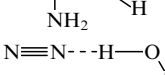
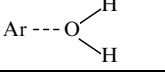
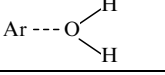
вблизи линии фазового равновесия жидкость–пар. Такой подход позволяет измерить константу равновесия и изменение энтальпии образования комплекса. Однако в силу низкой чувствительности применяемой до сих пор аппаратуры он используется только для определения достаточно прочных комплексов.

Методом ИК-спектроскопии Томас<sup>104</sup> изучил спектральные характеристики газофазного комплекса H<sub>2</sub>O...HF. Были найдены три полосы, характеризующие межмолекулярную водородную связь — одна из них в области валентных колебаний HF, другая — в области деформационных колебаний воды, а третья — в области 780 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебанию собственно комплекса. Оценка величины изменения энтальпии комплексообразования дала значение –6.2 ккал·моль<sup>-1</sup>, что соответствует  $D_0 = -5.5$  и  $D_e = -7.1$  ккал·моль<sup>-1</sup>.

Это единственный известный нам пример детального изучения комплекса воды в равновесной газовой фазе методом ИК-спектроскопии, причем в традиционном варианте с использованием дифракционного спектрометра.

В цитированной выше работе<sup>47</sup> отмечается, что при разрешении 0.5 см<sup>-1</sup> в газовой смеси, содержащей 2.6·10<sup>-3</sup> мол.% H<sub>2</sub>O, удастся зарегистрировать уширение линий воды при 3803.8 и 3151.9 см<sup>-1</sup> в области ее валентных колебаний. Это свидетельствует об образовании Н-комплекса между рассматриваемыми молекулами в газовой фазе уже при такой малой концентрации воды. При уменьшении разрешения до 2 см<sup>-1</sup> уширение линий не выходит за пределы инструментальной ошибки. Косвенным подтверждением образования Н-комплексов между молекулами воды и аммиаком и селеноводородом в газовой фазе при концентрации влаги 10<sup>-2</sup> мол.% могут служить данные об уширении аналитической линии воды в области ее деформационных колебаний, приведенные в табл. 2. Действительно, в выбранных условиях эксперимента<sup>47</sup> определяющее влияние на ширину линии поглощения оказывают доплеровский и столкновительный механизмы уширения. С учетом постоянства доплеровского вклада и давления газа в кювете отличающиеся на порядок значения коэффициента уширения могут свидетельствовать об изменении характера взаимодействия при переходе от смесей воды в неполярных газах (ван-дер-ваальсово взаимодействие) к смесям воды в поляр-

Таблица 6. Молекулярные постоянные комплексов воды в газовой фазе по данным микроволновой спектроскопии

| Молекула                          | Межмолекулярное расстояние, <sup>a</sup> Å                                                     | Силовая постоянная $k_s$ , н · м <sup>-1</sup> | Дипольный момент $\mu$ , D | Строение комплекса                                                                    | Ссылки   |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| H <sub>2</sub> O                  | 2.05 (O...H)                                                                                   | 11.7                                           | 2.64307                    |    | 112      |
| NH <sub>3</sub>                   | 2.02 (N...H)                                                                                   | 14.5                                           | 2.972                      |    | 113      |
| CO                                | 2.407 (C...H)                                                                                  | 2.74                                           | —                          |    | 114, 115 |
| CO <sub>2</sub>                   | 2.836 (C...O)                                                                                  | 6.4                                            | 1.8522                     |    | 116      |
| SO <sub>2</sub>                   | 2.824 (S...O)                                                                                  | 5.3                                            | 1.984                      |    | 117      |
| N <sub>2</sub> O                  | 2.97 (N...O)                                                                                   | —                                              | 1.480                      |    | 118      |
| CH <sub>4</sub>                   | 3.702 (C...H)                                                                                  | 1.53                                           | 0.728                      |   | 119      |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>     | 2.229 (H...O)                                                                                  | 6.5                                            | 2.0124                     |  | 120      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>     | 2.481 (  H) | —                                              | 1.0943                     |  | 121, 122 |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>     | 2.34 (  H ) | —                                              | 1.209                      |  | 123      |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>     | 4.35 (C...O)                                                                                   | —                                              | 0.73                       |  | 124      |
| HCN                               | 3.139 (C...O)                                                                                  | 11.1                                           | —                          |  | 125, 126 |
| (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N | 1.82 (N...H)                                                                                   | —                                              | 2.37                       |  | 127      |
| HF                                | 2.662 (F...O)                                                                                  | 24.9                                           | 4.073                      |  | 128–131  |
| HCl                               | 3.215 (Cl...O)                                                                                 | 12.5                                           | —                          |  | 132      |
| HBr                               | 3.411 (Br...O)                                                                                 | 10.5                                           | —                          |  | 133      |
| H <sub>2</sub> NCHO               | —                                                                                              | —                                              | 1.05                       |  | 134      |
| N <sub>2</sub>                    | 2.42 (N...H)                                                                                   | —                                              | 0.833                      |  | 135      |
| Ar                                | 3.398 (Ar...O)                                                                                 | 0.90                                           | 0.73                       |  | 136–138  |

<sup>a</sup> В скобках указано, для какой пары атомов приведены расстояния.

ных газах (специфическое взаимодействие с водородной связью). При этом, как и предсказывают результаты расчетов (см. табл. 5), взаимодействие воды с аммиаком должно быть существенно более сильным, чем с селеноводородом.

Таким образом, новые ИК-спектроскопические методы высокого разрешения, такие как диодная лазерная спектроскопия и спектроскопия с фурье-преобразованием, перспективны для изучения слабых комплексов воды в газовой фазе.

В работах <sup>105, 106</sup> методом микроволновой спектроскопии со штарковской модуляцией в миллиметровом диапазоне до 75 ГГц изучен упомянутый выше комплекс  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$  в равновесной газовой фазе. В исследовании <sup>105</sup> при давлении 188 мТорр и температуре 238 К определен состав равновесной смеси:  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.85 \cdot 10^{19}$ ,  $n_{\text{HF}} = 6.66 \cdot 10^{20}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}} = 10.03 \cdot 10^{15} \text{ м}^{-3}$ ; по уравнению (12) вычислена энергия диссоциации комплекса  $D_0$ , равная  $-8.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Значение полной энергии диссоциации  $D_e = -10.2 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$  хорошо согласуется со значениями, приведенными в табл. 5, полученными в результате квантовохимических расчетов, но заметно выше ИК-спектроскопического значения  $-7.1 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ (см.}^{104})$ .

Вращательный спектр комплекса  $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{HF}$  в равновесной газовой фазе при низких температурах впервые наблюдался в субмиллиметровом диапазоне 180–350 ГГц на спектрометре типа РАД.<sup>107</sup> В работе <sup>107</sup> значительно расширен объем экспериментальных данных (в том числе о возбужденных состояниях комплекса) по сравнению с данными исследований <sup>105, 106</sup>, исправлена идентификация уже наблюдавшихся спектральных серий, уточнены спектроскопические константы. Показана перспективность исследований субмиллиметровых спектров молекулярных комплексов в равновесной газовой фазе.

В настоящее время методы микроволновой спектроскопии достаточно широко применяются для изучения слабосвязанных комплексов в неравновесных условиях. К таким методам прежде всего относятся электрорезонансная спектроскопия молекулярного пучка и микроволновая фурье-спектроскопия пульсирующей струи.<sup>108, 109</sup> Для первого метода комплексы формируются в среде газа, истекающего в вакуум из форкамеры, в которой смесь инертного газа-носителя и исследуемых газов находится под давлением 1–3 атм и  $T = 300 \text{ К}$ ; для второго метода генератором комплексов служит пульсирующая струя газа, впрыскиваемая в резонатор Фабри–Перо с частотой  $\sim 10$  импульсов в секунду.

В табл. 6 приведены некоторые молекулярные параметры комплексов воды с различными протонодонорами и протонакцепторами, найденные с помощью указанных методов. Видно, что вода проявляет протонодонорные свойства по отношению к молекулам  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$ . В остальных случаях, напротив, молекула воды выступает в роли протонакцептора. Одной из важных экспериментально определяемых молекулярных констант является постоянная центробежного искажения  $D_J$ . Последняя связана с силовой постоянной колебания межмолекулярной водородной связи соотношением <sup>110, 111</sup>

$$k_s = \frac{16\pi^2 B^3 \mu}{D_J} \eta, \quad (14)$$

где  $B$  — вращательная постоянная,  $\mu$  — приведенная молекулярная масса комплекса,  $\eta$  — поправка, вводимая для данного типа комплекса.

Величина  $k_s$  связана, в свою очередь, с глубиной  $D_e$  потенциальной ямы комплекса соотношением <sup>109</sup>

$$D_e = \frac{1}{72} k_s r_e^2,$$

где  $r_e$  — равновесное межмолекулярное расстояние.

По данным табл. 6 видно, что комплекс воды с  $\text{HF}$  наиболее прочный. Как отмечалось выше, для этого комплекса удалось определить термодинамические характе-

**Таблица 7.** Значения частот основных колебаний молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{см}^{-1}$ ) в свободном и связанном в комплекс с некоторыми неорганическими молекулами состояниях по данным ИК-спектроскопии матричной изоляции

| Неорганическая молекула                             | $\nu_1$           | $\Delta\nu_1$ | $\nu_3$           | $\Delta\nu_3$ | $\nu_2$           | $\Delta\nu_2$ | Ссылки  |
|-----------------------------------------------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|---------|
| Свободное состояние воды $\text{H}_2\text{O}$ (газ) |                   |               |                   |               |                   |               |         |
|                                                     | 3657              |               | 3756              |               | 1595              |               |         |
| Комплексы с неорганическими молекулами              |                   |               |                   |               |                   |               |         |
| Ar                                                  | 3638              | 19            | 3734              | 22            | 1589              | 6             | 141     |
| $\text{N}_2$                                        | 3634              | 23            | 3728              | 28            | 1597              | –2            | 143     |
| Kr                                                  | 3628              | 29            | 3724              | 32            | 1586              | 9             | 142     |
| $\text{H}_2\text{O}^a$                              | 3575 <sup>c</sup> | 63            | 3710 <sup>c</sup> | 24            | 1611 <sup>c</sup> | –22           | 141     |
| $\text{H}_2\text{O}^b$                              | 3634 <sup>c</sup> | 4             | 3723 <sup>c</sup> | 5             | 1594 <sup>c</sup> | 3             | 141     |
| $\text{SO}_2^c$                                     | 3631              | 7             | 3723              | 11            | 1591              | –2            | 144     |
| $\text{NH}_3^c$                                     | 3434              | 204           | 3702              | 32            | 1625              | –36           | 145–147 |
| $\text{H}_2\text{S}^c$                              | 3536              | 102           | —                 | —             | 1614              | –25           | 148     |
| $\text{Cl}_2^c$                                     | 3637              | 0.5           | 3724              | 10            | 1587              | 2             | 149     |

<sup>a</sup> Молекула воды выступает в качестве донора протона. <sup>b</sup> Молекула воды как акцептор протона. <sup>c</sup> Приведены значения  $\nu$  для комплексов в аргонной матрице.

ристики методом микроволновой спектроскопии.<sup>128</sup> При  $T = 298 \text{ К}$  и парциальных давлениях исходных компонентов, равных 1 Торр, примерно 10% молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$  связаны в комплекс. Для сравнения, в случае  $\text{HCN}$  и  $\text{HF}$  ( $k_s = 11.1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$ ) только  $5 \cdot 10^{-4} \%$  молекул участвует в комплексообразовании (см.<sup>125</sup>). Зарегистрировать такие комплексы в обычных условиях невозможно.

Другим экспериментальным методом исследования изолированных слабых молекулярных комплексов на основе воды в неравновесном состоянии является ИК-спектроскопия с применением техники низкотемпературной матричной изоляции, когда смесь исследуемого газа или пара и газаразбавителя быстро конденсируется на подложке при температуре 4–20 К.<sup>139, 140</sup> Наблюдать одновременно полосы мономеров и комплексов 1:1 в подобных неравновесных условиях удастся только при большом разбавлении (отношение концентраций исследуемого газа и газаразбавителя превышает  $10^3$ ). В противном случае по мере уменьшения данного отношения появляются полосы более сложных ассоциатов. Кроме того, существенная роль неоднородного уширения в матрицах делает проблематичным измерение формы и интенсивности спектральных полос комплексов и, следовательно, получение количественной информации об их составе и энергии. Качественно об относительной устойчивости комплекса можно судить по низкочастотному сдвигу полос валентных колебаний воды. В табл. 7 приведены результаты изучения некоторых комплексов воды с различными неорганическими протонакцепторами, в том числе с двумя гидридами — аммиаком и сероводородом. Видно, что наиболее чувствительна к электронной структуре молекул-акцепторов полоса асимметричных колебаний воды  $\nu_1$ . Среди изученных соединений ее сдвиг максимален для комплекса с  $\text{NH}_3$  в соответствии с максимальным значением силовой постоянной комплекса  $\text{NH}_3 \cdots \text{H}_2\text{O}$  в газовой фазе (см. табл. 6). Комплекс с  $\text{H}_2\text{S}$  менее прочный, чем комплекс с аммиаком, но в условиях матрицы он прочнее димера воды.

**Таблица 8.** Частоты основных колебаний  $\nu$  ( $\text{см}^{-1}$ )  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в свободном состоянии и в комплексах в азотной матрице<sup>148, 150</sup>

| Тип колебания | $\text{H}_2\text{O} \dots \text{HSN}$ |                      | $\text{H}_2\text{O}$ |        |        | $\text{H}_2\text{S}$ |        |        |
|---------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|--------|--------|----------------------|--------|--------|
|               | $\text{H}_2\text{O}$                  | $\text{H}_2\text{S}$ | мономер              | димер  |        | мономер              | димер  |        |
|               |                                       |                      |                      | Д      | А      |                      | Д      | А      |
| $\nu_1$       | 3628.1                                | 2574.2<br>2570.2     | 3634.5               | 3627.2 | 3550.0 | 2619.3               | 2617.7 | 2579.0 |
| $\nu_3$       | 3719.0                                | 2625.0<br>2623.6     | 3726.9               | 3715.0 | 3698.8 | 2632.4               | 2630.4 | 2624.7 |
| $\nu_2$       | 1597.9                                |                      | 1597.6               | 1601.0 | 1618.6 | 1179.6               | 1178.0 | 1181.5 |

**Примечание.** Д — донор протона, А — акцептор протона.

Следует отметить, что по данным работ<sup>148,150</sup>, в которых исследовался комплекс  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{S}$ , сероводород проявляет по отношению к воде преимущественно протоноакцепторные свойства (табл. 8).

Образующиеся комплексы  $\text{HOH} \dots \text{SH}_2$  и  $\text{HSN} \dots \text{OH}_2$  имеют линейное строение. Ряд полос был отнесен к комплексу  $\text{H}_2\text{S}(\text{H}_2\text{O})_2$ .

В комплексах с галогеноводородами<sup>141, 151–156</sup> вода также проявляет протоноакцепторные свойства. Комплексы воды с галогенами<sup>149, 157–159</sup> и  $\text{SO}_2$  в низкотемпературных матрицах,<sup>144</sup> вероятно, имеют донорно-акцепторную природу. Анализ данных ИК-спектров  $\text{H}_2\text{O}$  в матрицах Ar, Kr и  $\text{N}_2$  показывает, что наиболее прочными являются комплексы воды с криптоном.

Таким образом, число Н-комплексов воды с легкими молекулами, изученных методом ИК-спектроскопии в низкотемпературных матрицах и непосредственно в газовой фазе, невелико, а для гидридов оно ограничивается только комплексами с  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Отметим, что в случае сероводорода — это единственное экспериментальное подтверждение образования слабого Н-комплекса.

## 2. Молекулярные комплексы воды в жидкой фазе

Взаимодействие воды с основным веществом в жидкой фазе сложнее, так как может происходить на фоне ассоциации молекул основного вещества. Для теоретического рассмотрения этого вопроса необходим расчет потенциальной поверхности не только простого комплекса  $\text{H}_2\text{O}$  — основное вещество состава 1 : 1, но и более сложного  $\text{H}_2\text{O} \dots n\text{B}$ , где  $n \leq 4$  (в соответствии с координационным числом молекулы воды). Экспериментальное исследование процессов ассоциации в конденсированной фазе — очень трудная задача из-за невозможности использовать спектроскопию высокого разрешения. Тем не менее накоплен большой опыт спектроскопического изучения межмолекулярного взаимодействия в растворах по смещению и изменению интенсивности полос в спектрах комплексов различного состава (см., например, работы<sup>160–162</sup>). В частности, для комплексов с водородной связью в ИК-спектре имеет место смещение полосы валентных колебаний протонодонора  $\Delta\nu$  в низкочастотную область с одновременным возрастанием интегрального коэффициента поглощения  $A$  по сравнению со спектральными параметрами изолированного протонодонора. Предложено большое число различных эмпирических и полуэмпирических соотношений, связывающих величины  $\Delta\nu$  и  $\Delta A$  с прочностью комплексов, характеризующейся изменением энтальпии образования Н-связи. В качестве примера можно привести следующее соотношение:<sup>163</sup>

$$\Delta H = (80 \pm 20) \frac{\nu'_{\text{АН}} - \nu''_{\text{АН}}}{\nu_{\text{АН}}}, \quad (15)$$

где  $\nu'_{\text{АН}}$  и  $\nu''_{\text{АН}}$  — частоты валентных колебаний молекулы АН в свободном состоянии и в комплексе.

По-видимому, более обосновано пользоваться приращением величины интегрального коэффициента поглощения, например, в виде уравнения, предложенного Иогансенем,<sup>164</sup>

$$\Delta H = 2.9 \Delta A^{1/2}, \quad (16)$$

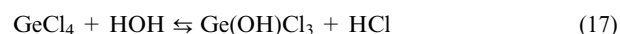
где  $\Delta A^{1/2} = (A_{\text{связ}}/m)^{1/2} - (A_{\text{своб}})^{1/2}$  — разность интегральных коэффициентов поглощения (в  $10^4 \text{ см} \cdot \text{ммоль}^{-1}$ ) молекул, связанных в Н-комплекс (жидкая фаза) и свободных (газ или инертный растворитель);  $m$  — число Н-связей.

Оценку прочности комплексов с помощью соотношений типа (15) и (16) имеет смысл проводить для рядов однотипных соединений в близких условиях.

Немаловажное значение при экспериментальном изучении молекулярного состояния воды в жидких летучих веществах методом ИК-спектроскопии имеет растворимость воды. В сжиженных постоянных газах и некоторых неполярных веществах она ниже чувствительности метода. Поэтому зарегистрировать изменение интенсивности или положения полос валентных колебаний воды при взаимодействии ее с молекулами окружения не представляется возможным. Однако несмотря на это методом ИК-спектроскопии достаточно подробно изучено молекулярное состояние воды в жидких летучих неорганических хлоридах элементов IVA и VA подгрупп.<sup>165–167</sup>

В ИК-спектре раствора воды в тетрахлориде германия ( $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}} < 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) в области  $4000–1100 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются полосы при 3691, 3603, 2845 и  $1600 \text{ см}^{-1}$  (см.<sup>165</sup>). Соотношение интенсивностей первых двух полос оказалось обратным известному из литературы для полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  воды в инертном и структурно родственном тетрахлориду германия растворителе  $\text{CCl}_4$ . Был сделан вывод, что колебаниям свободных молекул воды соответствуют полосы 3691 ( $\nu_3$ ) и  $1600$  ( $\nu_2$ )  $\text{см}^{-1}$ .

Небольшое низкочастотное смещение полосы  $\nu_3$  относительно газовой фазы связано с ван-дер-ваальсовым взаимодействием  $\text{HOH} \dots \text{GeCl}_4$ , энергия которого, оцененная по соотношению между  $\Delta H$  и  $\Delta\nu$ , предложенному в работе<sup>168</sup>, равна  $-1.4 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Полоса  $3603 \text{ см}^{-1}$  отнесена к колебаниям  $\nu(\text{OH})$  гидроксильных групп продуктов гидролиза, а полоса  $2845 \text{ см}^{-1}$  — к валентным колебаниям молекулы  $\text{HCl}$ . Гидролиз  $\text{GeCl}_4$  в соответствии с простейшей схемой



протекает, вероятно, лишь при малых ( $< 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) концентрациях воды в  $\text{GeCl}_4$ . Повышение ее концентрации приводит к увеличению интенсивности полос 3691, 3603 и  $1600 \text{ см}^{-1}$  и уменьшению интенсивности полосы  $2845 \text{ см}^{-1}$ . Одновременно появляется ряд новых полос. Все это привело авторов исследования<sup>165</sup> к выводу об образовании в растворе

**Таблица 9.** Спектральные параметры полос валентных и деформационных колебаний воды в газовой фазе, растворах в  $\text{CCl}_4$  и жидких гидридах при 298 К <sup>170–173, 180</sup>

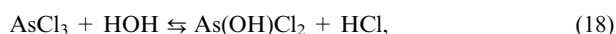
| Растворитель          | $\nu$ , $\text{см}^{-1}$ |                                       |         |                   |                                |                 |         |                                |      | $A \cdot 10^8$ , $\text{см}^2 \cdot \text{молекула}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ |                                                    |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------------|---------|-------------------|--------------------------------|-----------------|---------|--------------------------------|------|-------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|                       | $\nu_1$                  | $\Delta\nu_{1/2}$ (см. <sup>а</sup> ) | $\nu_3$ | $\Delta\nu_{1/2}$ | $\Delta\nu_{1/2}^{\text{str}}$ | $\nu_1 - \nu_3$ | $\nu_2$ | $\Delta\nu_{1/2}^{\text{str}}$ |      | $A(\nu^{\text{str}})$ (см. <sup>б</sup> )                                     | $A(\nu^{\text{b}}) \cdot 10^8$ (см. <sup>б</sup> ) |
| Газ                   | 3657                     | —                                     | 3756    | —                 | —                              | 99              | 1596    | —                              | 22.8 |                                                                               | 25.2                                               |
| $\text{CCl}_4$        | 3616                     | 35                                    | 3707    | 45                | —                              | 92              | —       | —                              | 30   |                                                                               | —                                                  |
| $\text{PH}_3$         | 3606                     | 60                                    | 3696    | 160               | 160                            | 90              | 1598    | ~ 55                           | 84   |                                                                               | 28                                                 |
| $\text{AsH}_3$        | 3610                     | ~ 75                                  | 3698    | 120               | 170                            | 88              | 1600    | ~ 50                           | 71   |                                                                               | 35.5                                               |
| $\text{H}_2\text{S}$  | 3560                     | ~ 80                                  | 3645    | 110               | ~ 150                          | 85              | 1606    | 42                             | 203  |                                                                               | 32                                                 |
| $\text{H}_2\text{Se}$ | 3555                     | ~ 80                                  | 3643    | 105               | ~ 150                          | 88              | 1600    | 45                             | 168  |                                                                               | 33                                                 |

<sup>а</sup> Полуширина суммарной полосы  $\nu^{\text{str}}$  на половине высоты. <sup>б</sup> Интегральный коэффициент поглощения.

гидроксохлоридов сложного состава  $\text{Ge}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}$ , а также оксохлоридов германия  $\text{Ge}_n\text{O}_{n-1}\text{Cl}_{2n+2}$ .

Равновесие реакции (17) изучалось непосредственно в среде жидкого  $\text{GeCl}_4$  и в растворе  $\text{CCl}_4$ . Определены константа гидролиза  $K_c = 1.74 \cdot 10^{-3}$  при 20°C и концентрации воды в диапазоне  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> и ее температурная зависимость в интервале 10–60°C. В работе <sup>169</sup> показано, что примесь воды в  $\text{GeCl}_4$  оказывает решающее влияние на химические формы микропримесей серы, селена, бора, кремния, алюминия, титана, фосфора и углерода.

В ИК-спектре растворов воды в  $\text{AsCl}_3$  наблюдаются полосы при 3659, 3574 и 1600  $\text{см}^{-1}$ , отнесенные соответственно к колебаниям  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_2$  молекулы воды. Колебаниям  $\nu(\text{OH})$  гидроксильных групп соответствует полоса 3525  $\text{см}^{-1}$ , а валентным колебаниям молекулы  $\text{HCl}$  — полоса 2800  $\text{см}^{-1}$  (см.<sup>167</sup>). Энергия взаимодействия  $\text{HOH} \dots \text{AsCl}_3$  несколько выше, чем для  $\text{GeCl}_4$  и равна –2 ккал  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>. При концентрации воды ниже  $4 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> гидролиз протекает по реакции

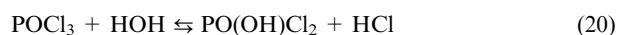


а при больших концентрациях образуются гидроксохлориды  $\text{As}(\text{OH})_n\text{Cl}_{3-n}$  и оксохлорид мышьяка  $\text{AsOCl}$ . Константа гидролиза постоянна до концентрации воды  $\sim 10^{-2}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> и при 20°C равна  $4.2 \cdot 10^{-3}$ .

В ИК-спектре раствора воды в  $\text{SnCl}_4$  зарегистрированы полосы при 3636, 3563, 1586  $\text{см}^{-1}$ , отнесенные к колебаниям  $\nu_3$ ,  $\nu_1$  и  $\nu_2$  молекулы воды.<sup>166</sup> В отличие от ИК-спектров растворов воды в  $\text{GeCl}_4$  и  $\text{AsCl}_3$ , а также спектра кристаллогидрата  $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , в данном случае полоса деформационных колебаний  $\nu_2$  смещена в низкочастотную область относительно ее положения в газе. Учитывая значительно большую интенсивность полосы  $\nu_2$  по сравнению с  $\nu_3$  и  $\nu_1$  (подобно газовой фазе), авторы работы <sup>166</sup> сделали вывод о донорно-акцепторной природе межмолекулярной связи в комплексе  $\text{H}_2\text{O} \dots \text{SnCl}_4$  с участием неподеленной электронной пары атома кислорода молекулы воды и вакантных орбиталей атома олова, в отличие от Н-связей между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{GeCl}_4$  или  $\text{AsCl}_3$ . Энергия такого взаимодействия оценена в –2.4 ккал  $\cdot$  моль<sup>-1</sup>. В отличие от хлоридов германия, мышьяка и олова в жидком тетрахлориде кремния концентрация свободной воды меньше  $10^{-4}$  мол.%, что согласуется с приведенными выше данными радиоспектроскопического определения влаги в  $\text{SiCl}_4$  в газовой фазе.<sup>85</sup> Следовательно, равновесие в реакции гидролиза  $\text{SiCl}_4$  практически полностью смещено вправо.



Аналогично поведение воды в оксихлориде фосфора, где равновесие реакции



также смещено вправо,<sup>76</sup> и свободная вода не обнаруживается.

Информация о молекулярном состоянии воды в жидких летучих неорганических гидридах элементов IV–VI групп при ее содержании на уровне  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мол.% была получена авторами работ <sup>73, 77, 170–172</sup>. Значительные экспериментальные трудности, возникающие при изучении ИК-спектров разбавленных растворов воды в гидридах, связаны со сравнительно «узкой областью существования» жидкой фазы гидридов и их низкими (< 273 К) температурами кипения. Однако при повышенном давлении возможно измерение ИК-спектров жидкой фазы при более высоких температурах (~300 К, для всех гидридов, кроме силана, для которого  $T_{\text{кип}} = 269.4$  К), но при этом кюветы должны выдерживать давление в несколько десятков атмосфер. Соответствующая техника эксперимента описана в работе <sup>174</sup>. Как отмечалось выше, очень низкая растворимость воды в сжиженных постоянных газах при температурах их кипения не позволяет регистрировать полосы растворенной воды даже при больших (до 100 мм) длинах поглощающего слоя. В работе <sup>73</sup> показано, что те же проблемы с регистрацией полос растворенной воды возникают и при изучении систем на основе неполярных силана и германа. Кроме того, в область валентных и деформационных колебаний воды попадают достаточно интенсивные обертоновые и комбинированные полосы этих гидридов.<sup>77</sup>

Иная ситуация в случае разбавленных растворов воды в жидких гидридах элементов V и VI групп:<sup>175, 176</sup> в области 3400–3700  $\text{см}^{-1}$  регистрируются полосы антисимметричных ( $\nu_3$ ) и симметричных ( $\nu_1$ ) колебаний молекулы воды (подобно растворам воды в органических растворителях <sup>177</sup> и жидких летучих хлоридах), а также полоса деформационных колебаний ( $\nu_2$ ), причем интегральный коэффициент поглощения этих полос возрастает примерно на порядок по сравнению с коэффициентом поглощения полос в газовой фазе (табл. 9). Это указывает на образование Н-связей между молекулами растворенной воды и гидридов. Оценки энергий межмолекулярных взаимодействий приведены в табл. 10. Для  $\Delta H$  приведены интервалы значений,<sup>170–172</sup> полученных по соотношению (16), так как точное число Н-связей  $m$ , образуемых молекулой воды с гидридами в жидкой фазе, неизвестно; поэтому были взяты предельные значения — одна и две Н-связи, приходящиеся на молекулу воды, дающие соответственно оценки прочности Н-связи «сверху» и «снизу».

**Таблица 10.** Энергетические характеристики комплексов гидрид–вода

| Комплекс               | $\Delta\nu_3, \text{см}^{-1}$ | $-\Delta H_{298},$<br>ккал·моль <sup>-1</sup> ,<br>по данным |           | $-\Delta H^{\text{теор}},$<br>ккал·моль <sup>-1</sup> | $\Delta\nu_s, \text{см}^{-1}$ |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------|-------------------------------|
|                        |                               | 77                                                           | 170–172   |                                                       |                               |
| НОН...NH <sub>3</sub>  | —                             | —                                                            | —         | 4.7                                                   | 913                           |
| НОН...PH <sub>3</sub>  | 60                            | 1.3                                                          | 0.4 ÷ 1.6 | 0.8                                                   | 327                           |
| НОН...AsH <sub>3</sub> | 58                            | 1.2                                                          | 0.2 ÷ 1.2 | —                                                     | 260                           |
| НОН...SH <sub>2</sub>  | 111                           | 1.9                                                          | 1.2 ÷ 2.5 | 1.3                                                   | 302                           |
| НОН...SeH <sub>2</sub> | 113                           | 2.2                                                          | 1.0 ÷ 2.4 | —                                                     | 299                           |

**Примечания:**  $\Delta\nu_3$  — разность частот валентных колебаний  $\nu_3$  воды в газовой фазе и в комплексе в жидкой фазе;  $\Delta H_{298}$  — изменение энтальпии Н-связи, вычисленное из спектральных данных для растворителя H<sub>2</sub>O в жидком гидриде по сдвигу полосы  $\nu_3$  по уравнению (15) (см.<sup>77</sup>) или определенное по уравнению Иогансена (16) для  $m = 1$  и  $m = 2$  (см.<sup>170–172</sup>);  $\Delta H^{\text{теор}}$  — рассчитанные значения энтальпии Н-связи (см. табл. 5);  $\Delta\nu_s$  — разность частот валентных колебаний молекулы HF в свободном состоянии и в комплексе с гидридом в аргоновой матрице.<sup>178</sup>

Из этих данных следует, что, во-первых, прочность комплексов гидридов элементов VI группы с протонодонором — водой — выше, чем комплексов гидридов элементов V группы. Во-вторых, прочность комплексов гидридов элементов четвертого периода меньше, чем комплексов гидридов элементов третьего периода. Еще раз подчеркнем, что эти выводы относятся к двухкомпонентному жидкому раствору в условиях большого избытка протоноакцептора. Тем не менее отмеченные тенденции прослеживаются и в рассчитанных значениях энтальпии Н-связи (см. табл. 5). При этом значения  $\Delta H_{298}$  комплексов PH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>S попадают в интервал экспериментальных значений. Отмеченные ряды изменения прочности Н-связи в целом следуют из анализа величины  $\Delta\nu_s$  — низкочастотного сдвига полосы валентных колебаний протонодонора — молекулы HF в комплексах с гидридами в аргоновой матрице,<sup>178</sup> хотя по этим данным комплекс фосфина прочнее комплекса сероводорода. Полученные данные не противоречат также результатам изучения микроволновых спектров комплексов некоторых гидридов в газовой фазе<sup>179</sup> и квантовохимическим расчетам таких комплексов.<sup>180</sup>

В работах<sup>77, 170–172</sup> методом ИК-спектроскопии была определена растворимость воды в гидридах элементов V и VI групп, коррелирующая с энергией межмолекулярного взаимодействия. Аналогичная взаимосвязь установлена и для коэффициента разделения жидкость–пар ( $\alpha$ ) в системе вода–гидриды элементов V и VI групп:<sup>77</sup> несмотря на значения идеального коэффициента разделения, много меньшие единицы, экспериментально определенная из данных по растворимости величина  $\alpha$  лишь немного меньше единицы для системы H<sub>2</sub>S–H<sub>2</sub>O и заметно больше единицы для системы AsH<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O. Как следует из табл. 10, энергии межмолекулярного взаимодействия в этих системах заметно отличаются друг от друга.

Согласно экспериментальным результатам,<sup>77</sup> в насыщенных водных растворах гидридов элементов V и VI групп (концентрация воды 10<sup>-1</sup>–10<sup>-2</sup> мол.%) образуются газообразные гидраты, устойчивые до температуры ~305 К. Термодинамический анализ структуры и условий образования гидратов в процессах глубокой очистки гидридов проведен в исследовании<sup>181</sup>.

**Таблица 11.** Положение полос основных колебаний воды (см<sup>-1</sup>), растворенной в органических и неорганических основаниях с различными значениями донорного числа (DN) по Гутману<sup>77, 165–167, 182</sup>

| Растворитель              | $\nu_1$ | $\nu_3$ | $\nu_2$ | $\Delta\nu$ | DN   |
|---------------------------|---------|---------|---------|-------------|------|
| Газ                       | 3657    | 3756    | 1595    | 99          | —    |
| Трихлор-трифторэтан       | 3628    | 3721    | —       | 93          | —    |
| Четырех-хлористый углерод | 3613    | 3705    | —       | 92          | —    |
| Тетрахлор-этилен          | 3613    | 3705    | —       | 92          | 0    |
| Сероуглерод               | 3610    | 3701    | —       | 91          | 2    |
| Фосфин                    | 3606    | 3696    | 1598    | 90          | —    |
| Арсин                     | 3610    | 3698    | 1600    | 88          | —    |
| Хлороформ                 | 3607    | 3690    | —       | 83          | 4    |
| Тетрахлорид германия      | —       | 3691    | —       | —           | —    |
| Толуол                    | 3595    | 3681    | —       | 86          | 4    |
| n-Ксилол                  | 3592    | 3680    | —       | 88          | 5    |
| Мезитилен                 | 3590    | 3677    | —       | 87          | 10   |
| Нитрометан                | 3579    | 3663    | 1623    | 84          | 6    |
| Анизол                    | 3548    | 3662    | —       | 114         | 9    |
| Трихлорид мышьяка         | —       | 3659    | —       | —           | —    |
| Эпихлоргидрин             | 3542    | 3653    | 1621    | 111         | 13.9 |
| Бензонитрил               | 3545    | 3650    | —       | 105         | 11   |
| Селеноводород             | 3555    | 3693    | 1600    | 88          | —    |
| Сероводород               | 3560    | 3645    | 1606    | 85          | —    |
| Бензальдегид              | 3544    | 3639    | —       | 95          | 16   |
| Тетрахлорид олова         | —       | 3636    | —       | —           | —    |
| Ацетонитрил               | 3543    | 3636    | 1632    | 93          | 14   |
| Циклогексанон             | 3530    | 3610    | —       | 80          | 18   |
| Ацетофенон                | 3535    | 3612    | —       | 77          | 15   |
| Диэтиловый эфир           | 3518    | 3590    | 1628    | 72          | 19.2 |
| Диоксан                   | 3517    | 3584    | 1639    | 67          | 14.8 |
| Диметил-сульфоксид        | 3444    | 3494    | 1663    | 50          | 29   |
| Пиридин                   | 3405    | 3450    | —       | 45          | 33   |

В обзоре<sup>177</sup> суммированы основные спектральные параметры воды, растворенной в различных органических растворителях. Часть этих данных приведена в табл. 11. Как видно, с повышением протонноакцепторной способности молекул растворителя (основности), характеризующейся донорным числом DN, увеличивается низкочастотный сдвиг полос  $\nu_1$  и  $\nu_3$  и уменьшается разность между ними (полосы симметричных и антисимметричных колебаний сближаются). Жидкие хлориды и гидриды также могут быть отнесены к неводным неорганическим растворителям. Например, тетрагидрид германия, фосфин и арсин в табл. 11 располагаются между сероуглеродом и толуолом, тетрагидрид мышьяка — между анизолом и эпихлоргидрином ( $DN = 9 \div 14$ ), сероводород, селеноводород и тетрагидрид олова занимают место между бензонитрилом и ацетонитрилом ( $DN = 13 \div 18$ ).

#### IV. Заключение

Современные спектроскопические методы позволяют решать достаточно сложные задачи определения и исследования молекулярного состояния примеси воды в высокочистых летучих неорганических веществах. Теоретический инструментальный предел обнаружения воды, который можно получить, используя методы диодной лазерной и субмиллиметровой микроволновой спектроскопии ( $10^{-8}$  мол.%), вполне достаточен для аналитического обеспечения работ по глубокой очистке указанных веществ. Реализуемые на практике пределы обнаружения, как правило, на один-два порядка выше вследствие методических трудностей, связанных с невозможностью полного учета путей поступления фоновой влаги в анализируемое вещество. Использование уникальной аппаратуры, длительное время подготовки спектрометра к анализу, применение дорогостоящих хладагентов (жидкий гелий) делает стоимость одного анализа достаточно высокой.

Для оптимизации методов очистки летучих веществ от воды и процессов газозофазного синтеза материалов с участием этих веществ, исследования процессов, связанных с хранением высокочистых веществ, особенно склонных к химическим превращениям, необходимы сведения не только о концентрации, но и о форме нахождения примеси воды в газовой и жидкой фазах. Выше было показано, что такого рода информация была получена для растворов воды в некоторых жидких высокочистых хлоридах и гидридах. Вместе с тем данные о прочности образующихся комплексов, их концентрации, среднем числе межмолекулярных связей явно не достаточны. Для изучения механизма и термодинамики процесса комплексообразования с участием воды в газовой фазе в равновесных условиях перспективны методы диодной лазерной и микроволновой спектроскопии высокого разрешения. Однако систематические исследования в этой области пока отсутствуют.

Весьма важным с практической точки зрения представляется более подробное изучение влияния образования молекулярных комплексов основное вещество — примесь в равновесных фазах на количественные характеристики процессов межфазного разделения примесей. По-видимому, слабые молекулярные комплексы, образуемые молекулами примесей с молекулами основного вещества за счет специфических и неспецифических взаимодействий, могут быть отнесены к новому классу примесей в высокочистых веществах.

Следует отметить, что исследование природы межмолекулярного взаимодействия в подобных системах, изучение зависимости характеристик молекулярных комплексов от строения образующих их достаточно простых молекул выходят за рамки химии высокочистых веществ и представляют определенный интерес для других разделов химии и физики, занимающихся вопросами теории межмолекулярных взаимодействий, а также биохимии.

#### Литература

1. Г.Г.Девятых. В кн. *Получение и анализ веществ особой чистоты*. Изд-во ГГУ, Горький, 1974. С.5
2. Г.Г.Девятых, С.Г.Краснова, С.В.Янчков. В кн. *Методы анализа высокочистых веществ*. (Под ред. Ю.А.Карпова). Наука, Москва, 1987. С.5
3. В.А.Крылов, В.М.Немец. В кн. *Методы анализа высокочистых веществ*. (Под ред. Ю.А.Карпова). Наука, Москва, 1987. С.206
4. J.W.Mitchell. *Solid State Technol.*, **28**, 131 (1985)
5. A.Lebovits. *Mod. Plast.*, **13**, 139 (1966)
6. Г.Г.Девятых, В.М.Воротынцева. *Высокочистые вещества*, (2), 12 (1987)
7. А.Н.Гурьянов, Д.Д.Гусовский, С.Н.Мирошников, В.Ф.Хопин. *Высокочистые вещества*, (2), 189 (1988)
8. A.Freundlich, A.Leycuras, J.S.Grenet. *Appl. Phys. Lett.*, **17**, 1352 (1987)
9. И.Д.Ковалев, В.А.Крылов, К.К.Малышев, Л.И.Осипова, С.В.Янчков. *Высокочистые вещества*, (4), 5 (1994)
10. Г.Г.Девятых, М.Ф.Чурбанов. *Высокочистые вещества*, (2), 5 (1987)
11. J.Mitchell, Jr., D.M.Smith. *Aquametry. Pt I—III*. Wiley, New York, 1977—1984
12. Г.Ф.Ничуговский. *Определение влажности химических веществ*. Химия, Москва, 1977
13. K.Carr-Brion. *Moisture Sensors in Process Control*. Elsevier, New York, 1986
14. Г.Г.Девятых, П.Г.Сенников. *Высокочистые вещества*, (3), 7, (1990)
15. W.S.Pappas. *Anal. Chem.*, **36**, 1885 (1964)
16. Е.А.Кочеткова. *Зав. лаб.*, **31**, 880 (1967)
17. Е.В.Атаманюк, Б.И.Шаталов, А.С.Хохлов, Г.М.Глух, В.Г.Пискунов, Л.Б.Скуряткин, А.Д.Шепелев, Ю.Х.Чикulina. *Высокочистые вещества*, (5), 192 (1990)
18. T.Gast, R.Talebi. *Thermochim. Acta*, **119**, 37 (1987)
19. M.R.O.Karim. *Analyst*, **112**, 1369 (1987)
20. R.T.Atanatoski, H.H.Law, R.C.McIntosh, C.W.Tohias. *Electrochim. Acta*, **32**, 877 (1987)
21. H.Huang, R.K.Dasgupta. *Anal. Chem.*, **62**, 1935 (1990)
22. E.Flatherty, C.Herald, D.Murray, S.R.Thompson. *Anal. Chem.*, **58**, 1903 (1986)
23. K.J.Clevett. In *Process Analyzer Technology*. Wiley, New York, 1986. P.1325
24. Ю.И.Кусаев, Н.В.Смирнов. *Высокочистые вещества*, (2), 119 (1994)
25. Ю.С.Другов. *Журн. анал. химии*, **35**, 559 (1980)
26. Ю.С.Другов. *Журн. анал. химии*, **40**, 585 (1985)
27. В.А.Крылов. Дис. д-ра хим.наук. Ин-т химии высокочистых веществ, Н.Новгород, 1986
28. G.O.Guerddut. *Anal. Chem.*, **39**, 143 (1967)
29. A.Goldup, M.T.Westaway. *Anal. Chem.*, **38**, 1657 (1966)
30. В.Г.Резчиков, Г.С.Кузнецова, Е.Б.Бадасек, А.В.Легков. *Журн. анал. химии*, **42**, 402 (1987)
31. Г.Е.Снопатин, А.Е.Ежелева, Л.С.Малыгина, З.А.Клемина. *Журн. анал. химии*, **39**, 433 (1984)
32. K.Kato, K.Sato, H.Tomita, T.Maeda. *Bunseki Kagaku*, **36**, 267 (1987)
33. Г.С.Бескова, Н.Г.Мамакина, Л.И.Бутусова, С.С.Резникова. В кн. *Тез. докл. II Всесоюз. конф. по анализу неорганических газов*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1990. С.185
34. J.A.Koprio, G.Rettinghaus. In *Abstracts of the 10th International Conference on Advanced Mass Spectrometry. Pt.13*. University of Chichester, Chichester, 1986. P.891
35. R.W.Thomas, D.E.Meyer. *Solid State Technol.*, **17**, 58 (1974)
36. K.L.Perkins. In *Semiconductor Measurement Technology. ARPA/NBS Workshop V: Moisture Measurement Technology for Hermetic Semiconductor DEVICES*. (Eds H.A.Schafft, S.Ruthberg, E.C.Cohen). NBS Spec. Publ., №400-69. National Bureau of Standards, Washington, DC, 1981. P.58
37. M.Yasukiro, J.Takashi, O.Hidekazu, S.Atsushi. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32A**, 2886 (1993)
38. O.Tadahi, N.Masakazu, O.Atushi, H.Keiji. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2654 (1992)

39. C.P.M.G.A'Campo, S.M.Lemkowitz, P.Verbrugge, J.van den Berg. *J. Chromatogr.*, **203**, 271 (1981)
40. F.Andrawes. *J. Chromatogr.*, **290**, 65 (1984)
41. F.Andrawes. *Anal. Chem.*, **55**, 1869 (1983)
42. L.A.Pugh, K.N.Rao. In *Molecular Spectroscopy: Modern Research. V.2.* (Ed. K.N.Rao). Academic Press, New York, 1976. P.165
43. J.M.Flaud, C.Camy-Peyret. *J. Mol. Spectrosc.*, **55**, 278 (1975)
44. C.Camy-Peyret, J.M.Flaud. *Mol. Phys.*, **32**, 323 (1976)
45. А.Смит. *Прикладная ИК-спектроскопия*. Мир, Москва, 1982
46. Б.А.Андреев, Г.Г.Девятых, И.И.Засавицкий, О.П.Лазукина, Г.А.Максимов, А.И.Надеждинский, А.М.Прохоров, В.А.Хоршев, С.М.Шапин. *Высококачественные вещества*, (4), 161 (1989)
47. D.E.Pivonka. *Appl. Spectrosc.*, **45**, 597 (1993)
48. A.Bulashov, V.Bakrev, I.Nesteruk, E.Perminov, V.Vagin, G.Zhizhin. *Appl. Opt.*, **17**, 1716 (1978)
49. L.B.Kreuzer, N.D.Kenyon, C.K.N.Patel. *Science*, **177**, 347 (1972)
50. *Спектроскопия атмосферных газов*. (Под ред. В.Е.Зуева). Наука, Новосибирск, 1982
51. А.Б.Антипов, Л.Д.Быков, В.Е.Зуев. *Спектр поглощения водяного пара в районе 0.59 мкм*. Препринт ИОА СО АН СССР, №28, Томск, 1979
52. A.Gerasimchuk, S.Kornilov, I.Ostrejkovskij, E.Protsenko, S.Tymper. *Appl. Opt.*, **B55**, 503 (1992)
53. E.D.Hinkley, K.W.Nill, F.A.Blum. *Laser Focus*, **12**, 47 (1976)
54. K.W.Nill. *Laser Focus*, **13**, 32 (1977)
55. R.S.Eng, J.F.Butler, K.J.Linden. *Opt. Eng.*, **19**, 945 (1980)
56. R.S.Eng, R.T.Ku. *Spectrosc. Lett.*, **15**, 803 (1982)
57. C.Freed, J.W.Bielinski, W.Lo. *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 629 (1983)
58. Ю.А.Курицын. В кн. *Лазерная аналитическая спектроскопия*. (Под ред. В.С.Летохова). Наука, Москва, 1986. С.120
59. В.И.Буткевич, В.Е.Привалов. *Журн. прикл. спектроскопии*, **48**, 7 (1984)
60. В.Л.Вакс, Л.И.Герштейн, М.Л.Герштейн. *Изв. вузов. Радиофизика*, **27**, 1344 (1984)
61. И.Таунс, А.Шавлов. *Радиоспектроскопия*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1959
62. J.-Y.Manden, J.-M.Fland, C.Camy-Peyret. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **23**, 351 (1980)
63. J.Reid. *Appl. Opt.*, **17**, 300 (1978)
64. J.A.Mucha. *Appl. Spectrosc.*, **36**, 393 (1982)
65. J.A.Mucha. *Proc. SPIE*, **438**, 55 (1983)
66. G.T.Forrest, D.L.Wall, A.W.Mantz. *Photonics Spectra*, **16**, 68 (1982)
67. Г.Г.Девятых, В.А.Крылов, О.П.Лазукина. *Высококачественные вещества*, (2), 108 (1990)
68. G.G.Devyatykh, G.A.Maksimov, A.I.Nadezhdinskii, V.A.Khorshev, S.M.Shapin. *Proc. SPIE*, **1724**, 335 (1992)
69. G.A.Maksimov, V.A.Khorshev, S.M.Shapin. In *Proc. XI Symposium-School "High-Resolution Molecular Spectroscopy"*. Institute of General Physics, Moscow; N.Novgorod, 1993. P.153
70. *Молекулярная криоспектроскопия*. (Под ред. М.Ю.Буланина). Изд-во С.-Петербург. ун-та, Санкт-Петербург, 1993
71. S.M.Freund, W.B.Maier II, R.F.Holland, W.H.Beattie. *Anal. Chem.*, **50**, 1260 (1978)
72. R.Rebiai, R.C.Scurlock, A.J.Rest. *Adv. Cryogen. Eng.*, **29**, 1005 (1984)
73. Г.Г.Девятых, П.Г.Сенников, К.Г.Тохадзе, В.Е.Шкрунин. *Высококачественные вещества*, (6), 21 (1988)
74. В.А.Ефремов, Т.А.Ефремова, А.А.Ефремов, Ю.Я.Харитонов. *Высококачественные вещества*, (5), 215 (1991)
75. T.Y.Kometani, D.L.Wood, J.P.Luongo. *Anal. Chem.*, **59**, 1089 (1987)
76. K.French, P.Cukor, C.Persiani, J.Auborn. *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1045 (1974)
77. П.Г.Сенников. Дис. д-ра хим. наук. Институт химии высококачественных веществ РАН, Н.Новгород. 1994
78. M.F.Kolbe, V.Leskovar. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, **30**, 463 (1983)
79. А.В.Буренин, С.М.Шапин. *Оптика и спектроскопия*, **59**, 673 (1985)
80. Л.И.Герштейн, В.И.Вакс. В кн. *Спектроскопия высокого разрешения малых молекул*. Научный совет по спектроскопии, Москва, 1988. С.246
81. A.F.Krupnov, A.V.Burenin. In *Molecular Spectroscopy: Modern Research. V.2.* (Ed. K.N.Rao). Academic Press, New York, 1976. P.93
82. В.П.Казаков. *Изв. вузов. Радиофизика*, **23**, 877 (1980)
83. K.Krishnagi. *J. Sci. Ind. Res.*, **32**, 168 (1973)
84. Г.Г.Девятых, Б.А.Андреев, Е.А.Гушина, А.К.Забурдаев, А.Ф.Крупнов, А.И.Пихтелев, С.М.Шапин. *Докл. АН СССР*, **239**, 1132 (1978)
85. Г.Г.Девятых, Б.А.Андреев, В.П.Казаков, А.Ф.Крупнов, В.А.Крылов. *Журн. анал. химии*, **41**, 1812 (1986)
86. В.Л.Вакс, А.Е.Ермошкин, С.И.Приползин, П.Г.Сенников, Н.В.Шушун. *Высококачественные вещества*, (4), 168 (1992)
87. Г.Г.Девятых, П.Г.Сенников, С.В.Яньков. *Успехи химии*, **55**, 1233 (1986)
88. L.A.Curtiss, M.Blander. *Chem. Rev.*, **88**, 827 (1988)
89. A.C.Legon. *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 303 (1987)
90. А.А.Вигасин. *Журн. структ. химии*, **28**, 120 (1987)
91. V.Hobza, R.Zahradnik. *Chem. Rev.*, **88**, 871 (1988)
92. B.Kitchen, T.P.Ruane, L.C.Allen. *Chem. Phys. Lett.*, **141**, 525 (1987)
93. M.J.Brasler, V.C.E.Carr, M.G.Gerazonnis, N.R.Jugga, G.A.Yeo, T.A.Ford. *J. Mol. Struct., (THEOCHEM)*, **180**, 241 (1988)
94. G.Chalasinski, M.M.Szczesniak, S.Scheiner. *J. Chem. Phys.*, **94**, 2807 (1991)
95. T.D.Mokomela, J.Rencken, G.A.Yeo, T.D.Ford. *J. Mol. Structure*, **275**, 33 (1992)
96. W.Byers Brown, M.A.Vincent, K.Trollope, J.H.Hillier. *Chem. Phys. Lett.*, **192**, 213 (1992)
97. E.S.Fois, A.Gamba, G.Morosi, P.Demontis, G.B.Suffritti. *J. Chem. Phys.*, **84**, 751 (1987)
98. J.Sadle, V.Buch. *J. Chem. Phys.*, **100**, 4272 (1994)
99. Q.Zhang, L.Chenyang, Y.Ma, F.Fish, M.M.Szczesniak, V.Buch. *J. Chem. Phys.*, **96**, 6039 (1992)
100. J.E.Del Bene. *J. Phys. Chem.*, **92**, 2874 (1988)
101. J.E.Del Bene. In *Molecular Structure and Energetics. V.1.* (Eds J.F.Liebman, A.Greenberg). Verlag Chemie, Deerfield Beach, 1986. P.319
102. A.Les. *Theor. Chim. Acta* (Berlin), **66**, 375 (1986)
103. P.G.Sennikov, R.I.Sharibdjanov, K.Khouldinazarov. *J. Mol. Struct.*, **270**, 87 (1992)
104. R.K.Thomas. *Proc. R. Soc. Lond. A, Math. Phys. Sci.*, **344**, 579 (1975)
105. A.C.Legon. *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 303 (1987)
106. G.Gazzoli, P.G.Favers, D.G.Lister, A.C.Legon, D.J.Millen, Z.Kisiel. *Chem. Phys. Lett.*, **117**, 543 (1985)
107. С.П.Белов, В.М.Демкин, Н.Ф.Зобов, Е.Н.Карякин, А.Ф.Крупнов, И.Н.Козин, О.Л.Полянский, М.Ю.Третьяков. Препринт Ин-та прикладной физики АН СССР, №192, Нижний Новгород, 1988
108. T.R.Dyke, G.R.Tomashevich, W.Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2277 (1992)
109. A.C.Legon. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **34**, 275 (1983)
110. T.R.Dyke. In *Topics in Current Chemistry. V.120*. Springer, Berlin, 1984. P.85
111. W.Klemperer. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **62**, 179 (1977)
112. T.R.Dyke, K.M.Mack, J.S.Muenter. *J. Chem. Phys.*, **66**, 498 (1977)
113. P.Herbine, T.R.Dyke. *J. Chem. Phys.*, **83**, 3768 (1985)
114. H.J.Peterson, G.T.Fraser, D.D.Nelson, W.Klemperer. In *Comparison of ab initio Quantum Chemistry with Experiment for Small Molecules. State of the Art.* (Ed. R.J.Berlett). Reidel, Dordrecht, 1985. P.217
115. D.Yaron, K.J.Peterson, D.Zolandt, W.Klemperer, F.J.Lovas, K.D.Suenram. *J. Chem. Phys.*, **92**, 7095 (1990)
116. K.J.Peterson, W.Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **80**, 2439 (1984)
117. K.Matsumura, F.J.Lovas, R.D.Suenram. *J. Chem. Phys.*, **91**, 5887 (1989)
118. D.Zolandt, D.Yaron, K.J.Peterson, W.Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **97**, 2861 (1992)
119. R.D.Suenram, G.T.Farser, F.J.Lovas, Y.Kawashima. *J. Chem. Phys.*, **101**, 7030 (1994)
120. K.J.Peterson, W.Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3842 (1984)
121. K.J.Peterson, W.Klemperer. *J. Chem. Phys.*, **85**, 725 (1986)
122. A.M.Andrews, R.L.Kuczkowski. *J. Chem. Phys.*, **98**, 791 (1993)

123. A.M.Andrews, K.W.Hillig II, R.Kuczkowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6765 (1992)
124. D.W.Steyert, M.J.Elrod, R.J.Saykally, F.J.Lovas, R.D.Suenram. *J. Chem. Phys.*, **99**, 7424 (1993)
125. S.L.A.Adebayo, A.C.Legon, D.J.Millen. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 443 (1991)
126. A.J.Fillery-Travis, A.C.Legon, L.C.Willoughby. *Chem. Phys. Lett.*, **98**, 369 (1983)
127. M.J.Tubergen, R.L.Kuczkowski. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9263 (1993)
128. A.C.Legon, D.J.Millen, H.M.North. *Chem. Phys. Lett.*, **135**, 303 (1987)
129. Z.Kisiel, A.C.Legon, D.J.Millen. *J. Chem. Phys.*, **78**, 7810 (1983)
130. Z.Kisiel, A.C.Legon, D.J.Millen. *J. Mol. Struct.*, **112**, 1 (1984)
131. J.W.Beran, Z.Kisiel, A.C.Legon, D.J.Millen, S.C.Rogers. *Proc. R. Soc. London, A Math. Phys. Sci.*, **372**, 441 (1980)
132. A.C.Legon, L.C.Willoughby. *Chem. Phys. Lett.*, **95**, 449 (1983)
133. A.C.Legon, A.P.Suckley. *Chem. Phys. Lett.*, **170**, 173 (1988)
134. G.T.Fraser, R.D.Suenram, F.J.Lovas. *J. Mol. Struct.*, **189**, 165 (1988)
135. H.O.Leung, M.D.Marshall, R.D.Suenram, F.J.Lovas. *J. Chem. Phys.*, **90**, 700 (1989)
136. R.C.Cohen, R.J.Saykally. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7991 (1990)
137. G.T.Fraser, F.J.Lovas, R.D.Suenram, K.Matsumura. *J. Mol. Spectrosc.*, **144**, 97 (1990)
138. R.C.Cohen, R.J.Saykally. *J. Chem. Phys.*, **98**, 6007 (1993)
139. *Криохимия*. (Под ред. М.Московица, Г.Одина). Мир, Москва, 1978
140. С.Крейдок, А.Хинчклиф. *Матричная изоляция*. Мир, Москва, 1978
141. J.P.Ayers, A.D.E.Pullin. *Spectrochim. Acta., Part A*, **32**, 1629; 1641; 1689; 1695 (1971)
142. A.Engdahl, B.Nelander. *J. Mol. Struct.*, **193**, 101 (1989)
143. W.-J.Orville-Thomas, H.Ratajczak. *Croat. Chem. Acta*, **55**, 191 (1982)
144. A.Schrivier, L.Schrivier, J.P.Perchard. *J. Mol. Spectrosc.*, **127**, 125 (1988)
145. L.Aboauf-Margin, M.E.Jacox, O.E.Milligan. *J. Mol. Spectrosc.*, **76**, 34 (1977)
146. A.Engdahl, B.Nelander. *J. Chem. Phys.*, **91**, 6604 (1989)
147. B.Nelander, L.Nord. *J. Phys. Chem.*, **86**, 4375 (1982)
148. B.Nelander. *J. Chem. Phys.*, **69**, 3870 (1978)
149. K.Johnsson, A.Engdahl, P.Ouis, B.Nelander. *J. Phys. Chem.*, **96**, 5778 (1992)
150. A.J.Barnes, R.M.Bentwood, M.P.Wright. *J. Mol. Struct.*, **118**, 97 (1984)
151. B.S.Ault, G.C.Pimentel. *J. Phys. Chem.*, **77**, 57 (1973)
152. A.J.Barnes. *J. Mol. Struct.*, **60**, 343 (1980)
153. A.Schrivier, B.Silvil, D.Maillard, J.P.Perchard. *J. Phys. Chem.*, **81**, 2095 (1977)
154. C.Amirand, D.Maillard. *J. Mol. Struct.*, **176**, 181 (1988)
155. L.Andrews, G.L.Johnson. *J. Chem. Phys.*, **79**, 3670 (1983)
156. W.B.Person, J.Del Bene, W.Szaida, W.Szczepaniak. *J. Phys. Chem.*, **95**, 2770 (1991)
157. L.Fredin. *Chem. Scripta*, **4**, 97 (1973)
158. L.Fredin, B.Nelander. *J. Mol. Struct.*, **16**, 205; 217 (1973)
159. C.McInnis, L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **96**, 2051 (1992)
160. G.C.Pimentel, A.J.McClellan. *The Hydrogen Bond*. Freeman, San Francisco, 1960
161. *The Hydrogen Bond. Recent Advances in Theory and Experiment. V.1–3*. (Eds P.Schuster, G.Zundel, C.Sandorfy). North Holland, Amsterdam, 1976
162. M.D.Joesten, L.J.Schaad. *Hydrogen Bonding*. Marcel Dekker, New York, 1974
163. Г.В.Юхневич. *Инфракрасная спектроскопия воды*. Наука, Москва, 1973
164. А.В.Иогансен. В кн. *Водородная связь*. (Под ред. Н.Д.Соколова). Наука, Москва, 1981
165. В.А.Ефремов, А.А.Ефремов. *Высококистые вещества*, (3), 143 (1991)
166. В.А.Ефремов, А.А.Ефремов. *Высококистые вещества*, (3), 150 (1991)
167. В.А.Ефремов, А.А.Ефремов. *Высококистые вещества*, (3), 183 (1991)
168. Г.В.Юхневич, А.В.Карякин. *Докл. АН СССР*, **156**, 681 (1964)
169. А.А.Ефремов, В.А.Ефремов, В.А.Федоров, Е.А.Юшина. *Высококистые вещества*, (3), 86 (1993)
170. Г.Г.Девятых, П.Г.Сенников, К.Г.Тохадзе, В.Е.Шкрюнин. *Высококистые вещества*, (2), 146 (1990)
171. Д.А.Ралдугин, П.Г.Сенников, К.Г.Тохадзе, В.Е.Шкрюнин, С.В.Яньков. *Высококистые вещества*, (5–6), 125 (1992)
172. П.Г.Сенников, Д.А.Ралдугин, К.Г.Тохадзе, В.Е.Шкрюнин. *Высококистые вещества*, (2), 27 (1994)
173. В.Е.Шкрюнин, Л.А.Ефимычев, П.Г.Сенников, К.Г.Тохадзе. *Высококистые вещества*, (6), 221 (1988)
174. П.Г.Сенников, В.Е.Шкрюнин, С.М.Меликова, Ю.А.Лебедева. *Высококистые вещества*, (2), 127 (1992)
175. П.Г.Сенников, Д.А.Ралдугин, В.Е.Шкрюнин, К.Г.Тохадзе. *Высококистые вещества*, (5–6), 107 (1992)
176. П.Г.Сенников, Д.А.Ралдугин, В.Е.Шкрюнин, К.Г.Тохадзе. *Высококистые вещества*, (5–6), 118 (1992)
177. J.R.Scherer. *Adv. Infrared Raman Spectrosc.*, **5**, 149 (1978)
178. R.T.Arlinghaus, L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **81**, 4341 (1984)
179. A.C.Legon, D.J.Millen. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 356 (1987)
180. P.G.Sennikov. *J. Phys. Chem.*, **98**, 4973 (1994)
181. В.М.Воротынцев, В.М.Малышев. *Высококистые вещества*, (6), 50 (1993)
182. Y.Markus. *J. Solution Chem.*, **13**, 599 (1984)

## SPECTROSCOPIC DETERMINATION AND STUDY OF THE MOLECULAR STATE OF WATER IN HIGH-PURITY VOLATILE INORGANIC SUBSTANCES

G.G.Devyatykh, P.G.Sennikov

*Institute of Chemistry of High-Purity Substances, Russian Academy of Sciences*

49, Ul. Tropinina, 603600 Nizhnii Novgorod, Russian Federation, Fax +7(831–2)66–8666

The state of art of the methods of determination and study of molecular state of water impurity in high-purity volatile substances (permanent gases, chlorides, hydrides) used in high technology processes is discussed. Primary attention is given to spectroscopic methods in infrared and microwave regions.

Bibliography — 182 references.

Received 27th March 1995