

# Молекулярные спектры и строение оксидов бора и алюминия

А.В.Немухин, Л.В.Серебренников

Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, Химический факультет  
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095) 939–0126

Обобщены результаты теоретических и экспериментальных исследований строения молекул оксидов бора и алюминия  $X_2O_3$ ,  $X_2O_2$ ,  $X_2O$ ,  $XO_2$  ( $X = B, Al$ ), выполненных прежде всего спектральными методами с использованием техники матричной изоляции, а также с помощью квантовомеханических расчетов.

Библиография – 70 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	566
II. Общая характеристика	566
III. Методы исследования	567
IV. Строение и спектры молекул $X_mO_n$	568
V. Заключение	577

## I. Введение

В настоящем обзоре представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований строения молекул оксидов бора и алюминия  $X_mO_n$  ( $X = B$  или  $Al$ ,  $m+n < 6$ ). Соединения  $X_mO_n$  представляют интерес как в фундаментальном, так и в прикладном аспектах. Достаточно сослаться, например, на своего рода «табелю о рангах» для химических элементов (всефакторный учет важности химических элементов в природе, промышленности и химической науке),<sup>1</sup> где элементы  $O$ ,  $B$  и  $Al$  занимают почетные позиции.

Литература по строению молекул оксидов бора и алюминия достаточно обширна и охватывает более чем 30-летний период. И хотя преждевременно утверждать, что все проблемы решены, наши представления о строении молекул  $X_mO_n$  в существенной степени сформировались. Они основаны прежде всего на результатах экспериментальных спектральных исследований и квантовомеханических расчетов. Одна из задач настоящего обзора – показать, насколько можно верить заключениям и экспериментальным, и теоретическим работ, которые во многом, хотя и не полностью, согласуются между собой.

Анализируя строение данных химических соединений, нельзя также обойти вопрос о сходстве и различии в строении оксидов бора и алюминия и о возможных объяснениях этого. Мы понимаем, что любое «объяснение закономерностей химического строения» довольно условно и прежде всего зависит от того, какой уровень теории считается базовым: достаточно ли свести анализ, например, к различиям в электроотрицательностях, размерах, поляризуемостях атомов или в каких-либо других параметрах, или же надо учитывать совсем другие характеристики систем.

В основе теоретического анализа настоящего обзора лежит преимущественно орбитальная модель теории электронного строения молекул, при этом обращается внимание на интерпретацию локализованных молекулярных орбиталей и на такие характеристики, как эффективные заряды на атомах. Существенное значение будет придаваться анализу влияния эффектов электронной корреляции на строение молекул.

## II. Общая характеристика

По каноническим правилам химии основным оксидом элемента  $X$  третьей группы является  $X_2O_3$ . Однако первые же исследования состава пара над твердыми  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$  показали, что существуют молекулы оксидов и другой стехиометрии:  $XO$ ,  $X_2O$ ,  $XO_2$ ,  $X_2O_2$ .<sup>2</sup> Позже, при выполнении квантовомеханических расчетов было установлено, что все эти системы отвечают стабильным минимумам на поверхностях потенциальной энергии. Кроме того, для многих из них характерно наличие нескольких равновесных конфигураций ядер. Соответственно и экспериментальные спектры относят к разным изомерам молекул. Известны теоретические прогнозы о существовании более высоких оксидов состава  $B_3O_3$ ,  $Al_3O_3$ ,  $Al_2O_4$  (см.<sup>3,4</sup>) и даже экзотических образований типа  $Al_3O$  и  $Al_4O$  (см.<sup>5</sup>). Большое разнообразие состава – одна из особенностей молекул типа  $X_mO_n$ .

На рис. 1 сопоставлены геометрические конфигурации для наиболее стабильных изомеров молекул  $X_2O$ ,  $XO_2$ ,  $X_2O_2$  и  $X_2O_3$ . Более подробное обсуждение особенностей геометрического строения каждой из молекул будет дано позже. Пока лишь можно отметить, что для молекул  $X_mO_n$  наряду с разнообразием состава характерно и разнообразие геометрических форм. Не всегда можно легко сделать окончательное заключение о геометрии молекулы, достаточно вспомнить оживленную дискуссию о форме  $B_2O_3$  (см.<sup>6–9</sup>). До сих пор нельзя с уверенностью сказать, какой из изомеров  $AlO_2$  – линейный или циклический – отвечает наиболее стабильной конфигурации.<sup>10</sup> Данный класс соединений служит хорошим примером для иллюстрации одной из традиционных проблем структурной химии трех-пятиатомных молекул: какой конфигурации отдать предпочтение, – линейной или изогнутой (или

А.В.Немухин. Доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Химического факультета МГУ.

Л.В.Серебренников. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же кафедры, тел. 939-2286.

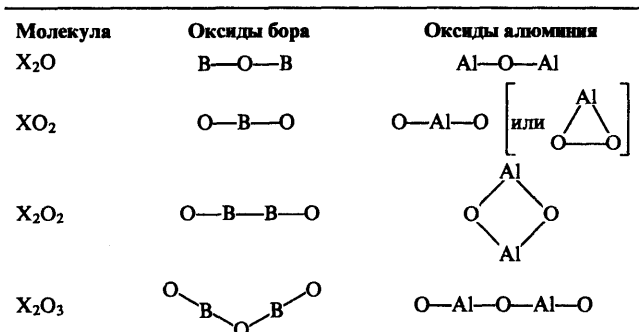


Рис. 1. Геометрические конфигурации основных изомеров многоатомных молекул  $X_mO_n$

циклической). В общем случае для оксидов  $X_mO_n$  можно ожидать сочетания ионного и ковалентного характера связи, с явным преобладанием ионного для оксидов алюминия. Поэтому линейные структуры, в которых отталкивательные взаимодействия  $O^- - O^-$  и  $X^+ - X^+$  наименьшие, вообще говоря, не являются неожиданными. Однако в пользу изогнутых конфигураций могут свидетельствовать эффекты  $sp^2$ -гибридизации атомов бора и кислорода.

Из результатов квантовохимических расчетов известно, что трудность выбора между линейными и изогнутыми конфигурациями молекул  $X_mO_n$  связана с пологим характером поверхностей потенциальной энергии вдоль деформационных координат.

Исходя из приведенных на рис. 1 структурных формул можно ожидать, что в колебательных спектрах молекул будут проявляться характерные полосы, которые можно отнести к группам  $X-O$  (в разных позициях),  $X-O-X$  и  $O-X-O$ . Определенные регулярности, проявляющиеся в колебательных спектрах, прежде всего в высокочастотной части спектра валентных колебаний, – еще одна особенность данного класса молекул.

### III. Методы исследования

Как уже упоминалось во Введении, прежде всего будем полагаться на результаты экспериментальных исследований спектральными методами и на результаты квантовохимических расчетов. В этом разделе будут кратко обсуждены возможности таких подходов, в основном для того, чтобы понимать, насколько они надежны для предсказания строения молекул  $B_mO_n$  и  $Al_mO_n$ .

#### 1. Экспериментальные методики

Трудности изучения многоатомных оксидов бора и алюминия связаны с тем обстоятельством, что в равновесном паре над соответствующими конденсированными фазами в количествах, достаточных для изучения нерезонансными спектральными методами, содержатся только молекулы  $B_2O_3$ ,  $B_2O_2$  и  $Al_2O$ . В то же время резонансные методы, например лазерно-индуцированная флуоресценция (ЛИФ), хотя и позволяют исследовать продукты при низких концентрациях, однако, за редкими исключениями, не дают достаточно исходной информации для достоверных выводов о геометрии и колебательных постоянных многоатомных молекул. Поэтому данные, необходимые для интерпретации спектров и строения таких объектов, получены в основном с использованием методов спектроскопии термодинамически неравновесных систем – инертных матриц, в которых идут химические реакции, и газофазных потоков, получаемых неравновесным (чаще всего импульсным лазерным) испарением соответствующих мишеней. Здесь мы в основном будем

обсуждать данные матричных исследований, поскольку именно с их помощью получены почти все принципиальные экспериментальные результаты по оксидам бора и алюминия.

Общепринятая на сегодняшний день схема эксперимента выглядит следующим образом:

1. Создается неравновесная ситуация в системе, содержащей бор (или алюминий) и кислород. Это может быть матрица из инертного газа или азота, в которую добавляют атомы и кластеры металла, испаряемого из ячейки Кнудсена или с поверхности твердой мишени лазером, и молекулы окислителя (кислород, геммоксид азота, пероксид водорода, озон и т.п.). В другом варианте, в матрицу осаждаются продукты неравновесного испарения окисной мишени.

2. Методами низкотемпературной колебательной спектроскопии регистрируют ИК- или КР-спектры полученного образца.

3. Матрицу подвергают внешним воздействиям – фотолизу, контролируемому нагреву («отжигу») или просто выдерживают длительное время при постоянной температуре, – после чего регистрируют изменения в спектрах.

4. При наличии у изучаемых элементов стабильных изотопов проводят весь цикл исследований с обогащенными изотопами образцами.

5. После этого пытаются найти внутренне непротиворечивое отнесение всех или хотя бы самых интенсивных полос во всех спектрах, связывая их с молекулами определенного состава.

6. Для тех молекул, существование которых декларировано на предыдущем этапе, по их экспериментальным частотам и измеренным изотопным сдвигам в рамках колебательной задачи в гармоническом приближении определяется симметрия равновесной конфигурации и делаются разного рода оценки для недостающих частот колебаний.

Таким образом, достоверность результатов экспериментальных работ в основном зависит от качества интерпретации наблюдаемых спектров. Сложность этой задачи определяется двумя обстоятельствами. Во-первых, состав продуктов химических матричных реакций существенно зависит от температуры, материала матрицы и концентраций исходных компонентов, что приводит к плохой воспроизводимости результатов. Нередка ситуация, когда в работах разных авторов для одинаковых систем были получены весьма различающиеся спектры. Во-вторых, оптические свойства матриц, особенно металлосодержащих, весьма далеки от идеальных, что приводит к разного рода искажениям спектра – сдвигам и расщеплению полос, а главное, к существенно нелинейной зависимости интенсивности полос от концентрации соответствующих продуктов.

Мы не будем обсуждать эти проблемы (некоторые подробности можно найти в работе<sup>11</sup>), а только сформулируем общее положение, которого и будем придерживаться в дальнейшем: отдельный конкретный результат экспериментальной работы может при проведении более широкого или более технически совершенного исследования оказаться неверным, однако общая картина для достаточно большого круга молекул, состоящих из одних и тех же атомов, полученная при систематическом изучении с широким варьированием условий и методов, по-видимому, может считаться достоверной. В соответствии с этим при рассмотрении конкретных молекул мы будем стараться выделить не разногласия разных авторов, которые, естественно, служат основным предметом обсуждения в экспериментальных и расчетных работах, а те знания, которые к настоящему времени можно считать устоявшимися.

## 2. Квантовохимические расчеты

По современным канонам, структурные результаты для молекул, построенных из небольшого числа атомов начала Периодической таблицы, должны быть получены в рамках неэмпирических подходов с учетом эффектов электронной корреляции. Практически для всех рассматриваемых здесь систем подобные расчеты были выполнены.<sup>3,4,10</sup> Конечно, целесообразно обсудить и результаты других подходов.

Для проведения квантовохимических расчетов необходимо правильно выбрать базис атомных орбиталей (АО) и способ учета электронной корреляции. Затем для данного варианта расчета необходимо найти геометрические конфигурации, отвечающие стабильным минимумам на поверхности потенциальной энергии (ППЭ) молекулы, оценить разности энергий различных минимумов (если их несколько), рассчитать частоты и интенсивности для нормальных колебаний, например, в гармоническом приближении. Известны упрощения подобной вычислительной схемы: пренебрежение корреляционными эффектами, т.е. ограничение приближением самосогласованного поля (ССП), введение псевдопотенциалов и исключение электронов остовов из явного рассмотрения, использование полуэмпирических схем.

При обсуждении теоретических результатов и при сопоставлении их с экспериментальными данными не всегда легко оценить последствия того или иного упрощения. Например, при вычислениях частот колебаний в рамках метода СПП с масштабированием, т.е. фактически с полуэмпирическими поправками, в ряде случаев можно получить лучшее согласие с положениями линий в экспериментальном спектре, чем при использовании некоторых корреляционных подходов.

В работах<sup>3,4</sup> структурные характеристики молекул  $Al_mO_n$  и  $B_mO_n$  были вычислены с использованием базисов типа 6-31ГФ\* (т.е. валентно-расщепленных наборов с добавлением поляризационных АО) в рамках методов СПП и теории возмущений Меллера–Плессета второго порядка (МП2). Подобная методика (МП2/6-31ГФ\*) считается в настоящее время общепринятой и позволяет надеяться на погрешности не более 2% для равновесных геометрических параметров и 5% для частот колебаний. Для относительных энергий изомеров, как и для любых других рассчитываемых разностей энергий, ситуация, вообще говоря, не столь благоприятна, и верхний потолок погрешностей в худших случаях может быть существенно выше.

Значительным подспорьем при интерпретации результатов расчетов молекулярных свойств в приближении МО ЛКАО является анализ электронной структуры в терминах так называемых натуральных орбиталей связей.<sup>12</sup> Фактически речь идет о моделировании хорошо известных льюисовских структур, отражающих строение молекул с помощью связей и неподеленных пар, средствами квантовой химии. Мы будем активно использовать подобное представление при обсуждении свойств молекул оксидов бора и кислорода.

## IV. Строение и спектры молекул $X_mO_n$

При обсуждении конкретных молекулярных систем  $X_mO_n$  будем придерживаться следующего порядка. Сначала рассматривается геометрическая конфигурация основного изомера и его колебательный спектр, а затем другие возможные геометрические конфигурации (по отдельности для борных и алюминиевых соединений). В каждом заключительном разделе будут сформулированы общие и отличительные детали строения оксидов  $B_mO_n$  и  $Al_mO_n$  преимущественно на основе анализа электронной структуры.

## 1. Молекулы $X_2O_3$

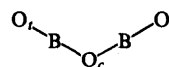
Начнем с основного оксида элементов третьей группы –  $X_2O_3$ . Как видно из рис. 1, основные изомеры молекул  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$  характеризуются разными геометрическими конфигурациями – угловой для  $B_2O_3$  и линейной для  $Al_2O_3$ . Простым объяснением этого результата служит более ионный характер соединений алюминия, что способствует образованию линейных структур. Однако путь к такому заключению был довольно сложным, рассматривались и другие конфигурации, прежде всего тригональные бипирамиды, но всей совокупности экспериментальных и теоретических данных отвечают именно структуры, приведенные на рис. 1.

Первые литературные данные, относящиеся к исследованию ИК-спектров паров  $B_2O_3$ , появились в середине 50-х годов, когда возник интерес к продуктам сгорания борных соединений. Однако основной прогресс в изучении строения молекулы  $B_2O_3$  был достигнут с использованием спектральных матричных и электронографических методов.<sup>8,9,13–16</sup> Первые работы были выполнены в начале 60-х годов,<sup>13–15</sup> тогда же для установления строения  $B_2O_3$  были привлечены квантовохимические расчеты.<sup>6,7,17–19</sup> Пожалуй, это был один из первых примеров столь комплексного подхода к решению вопросов строения молекул.

С точки зрения ИК-спектроскопии матричной изоляции оксид бора является довольно удобным объектом. Единственная проблема в отнесении полос спектра к этой молекуле была связана с присутствием в паре над  $B_2O_3$  борных кислот. Эта трудность была преодолена путем последовательного применения методики фракционного испарения.<sup>8</sup> В настоящее время мы имеем полный ИК-спектр как природного оксида бора, так и всех изотопных модификаций молекулы с  $^{10}B$  и  $^{18}O$  (см.<sup>8,13</sup>). Для молекул, получаемых с помощью матричных реакций, о такой степени достоверности отнесения частот ИК-спектра, которая в итоге была достигнута, можно только мечтать. Поэтому молекула  $B_2O_3$  представляется идеальным «калибровочным» объектом для решения вопроса о том, какой степени согласованности результатов квантовохимических расчетов с экспериментальными данными ИК-спектроскопии и электронографии можно добиться на сегодняшний день.

Уже первые квантовохимические расчеты молекулы  $B_2O_3$  неэмпирическим методом СПП с малым базисом АО<sup>17</sup> и полуэмпирическим методом ЧПДП<sup>18</sup> привели к геометрическим конфигурациям симметрии  $C_{2v}$ . В 1980–1981 гг. были опубликованы результаты нескольких независимых неэмпирических расчетов<sup>6,7,19</sup> в приближении СПП с разными базисами АО, достаточно хорошо согласующиеся между собой. Насколько нам известно, последние неэмпирические исследования молекулы  $B_2O_3$  были выполнены в 1992 г. (использовались методы СПП и теории возмущений МП2 с базисами 6-31ГФ\*),<sup>4</sup> и они не привели к новым качественным изменениям в прежних заключениях о равновесной геометрии молекулы, хотя в количественном отношении сдвиги в параметрах оказались достаточно заметными.

В табл. 1 сопоставлены результаты расчетов равновесных геометрических параметров молекулы конфигурации  $C_{2v}$



с полученными с помощью электронографических исследований.<sup>9</sup> Сравнение двух последних строк табл. 1 свидетельствует об очень хорошем количественном согласии экспериментальных и теоретических выводов. На этом примере мы можем оценить погрешности неэмпирических расчетов равновесных межатомных расстояний для рас-

**Таблица 1.** Рассчитанные и экспериментальные (по данным газовой электронографии) равновесные геометрические параметры молекулы  $\text{V}_2\text{O}_3$  (расстояния  $R$  в Å, углы  $\Phi$  в град.)

Метод	$R_{\text{O}_c-\text{V}}$	$R_{\text{B}-\text{O}_c}$	$\Phi(\text{B}-\text{O}_c-\text{V})$	$\Phi(\text{O}_t-\text{B}-\text{O}_c)$	Ссылки
ССП/ОСТ-3ГФ	1.363	1.237	137.5	176	6
ССП/4-21ГФ*	1.324	1.188	136.0	178.3	7
ССП/[4s2p1d]	1.330	1.191	137.1	178.8	7
ССП/6-31ГФ*	1.313	1.189	145.5	180	4
МП2/6-31ГФ*	1.334	1.221	136.1	177.6	4
Газовая электронография	1.323	1.219	137.5	173.4	9

**Примечание.** Экспериментальные погрешности составляют:  $\Delta R_{\text{O}_c-\text{V}} = \pm 0.008$ ,  $\Delta R_{\text{B}-\text{O}_c} = \pm 0.007$  Å,  $\Delta \Phi(\text{B}-\text{O}_c-\text{V}) = \pm 6.3^\circ$ ,  $\Delta \Phi(\text{O}_t-\text{B}-\text{O}_c) = \pm 4.4^\circ$ .

смаатриваемых здесь молекул в приближении МП2/6-31ГФ\* в 0.01 Å (т.е. порядка 1%).

Следует, тем не менее, помнить, что путь к этим столь хорошо согласующимся результатам был очень непростым и потребовал больших усилий. Так, электронографические данные неоднократно уточнялись по мере выполнения новых измерений.<sup>9, 15, 20, 21</sup> При проведении расчетов также встречались определенные трудности, в частности, подчеркивалось, что для получения нелинейной равновесной структуры необходимо включение в базис поляризационных АО.<sup>7</sup>

Частоты колебаний молекулы  $\text{V}_2\text{O}_3$  для основного изотомера ( $^{11}\text{B}^{16}\text{O}_3$ ) приведены в табл. 2. Сопоставлены величины, рассчитанные в рамках гармонического приближения (ССП или МП2 с разными базисами), результаты спектральных исследований в низкотемпературных матрицах<sup>8, 16</sup> и результаты совместной обработки данных газовой электронографии и молекулярной спектроскопии по оригинальной методике, дающей оценку частот.<sup>19</sup>

Вычисленные ИК-интенсивности колебаний и качественное описание мод молекулы  $\text{V}_2\text{O}_3$  приведены в табл. 3. Положение наиболее интенсивной в ИК-спектре полосы  $\nu_2$  хорошо известно по результатам спектральных исследований  $\text{V}_2\text{O}_3$  в инертных матрицах ( $2061\text{ см}^{-1}$  (данные<sup>8</sup>) или  $2062.3\text{ см}^{-1}$  (данные<sup>16</sup>)). При изотопном замещении  $^{11}\text{B} \rightarrow ^{10}\text{B}$  наблюдается сдвиг ( $2061 \rightarrow 2128$  или  $2062.3 \rightarrow 2130.5\text{ см}^{-1}$ ,  $R(10/11) = 1.033$ ), однако несколько загадочным остается отсутствие в спектре полосы, отвечающей смешанному составу  $^{10}\text{B}^{11}\text{BO}_3$ . По результатам расчетов<sup>4</sup> методом МП2/6-31ГФ\* изотопный сдвиг  $^{11}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{10}\text{B}_2\text{O}_3$  ( $2125 \rightarrow 2197$ ,  $R(10/11) = 1.034$ ) хорошо согласуется с экспериментальными данными. Оценки интенсивностей с рассчитанной в работе<sup>4</sup> матрицей силовых постоянных

**Таблица 3.** Интенсивности (в км/моль) полос в ИК-спектрах и отнесение колебаний молекулы  $\text{V}_2\text{O}_3$  (обозначения мод соответствуют табл. 2)

Мода	Интенсивности		Отнесение
	ССП/4-21ГФ*	МП2/6-31ГФ*	
$\nu_1$	68.5	38.0	$\text{B}-\text{O}_t$ (симм. валентное)
$\nu_2$	1263.6	963.7	$\text{B}-\text{O}_t$ (антисимм. валентное)
$\nu_3$	102.5	108.8	$\text{B}-\text{O}_c$ (антисимм. валентное)
$\nu_4$	24.0	13.8	$\text{B}-\text{O}_c$ (симм. валентное)
$\nu_5$	131.6	75.1	Смешанное деформационное
$\nu_6$	0	0	Антифазное неплоское
$\nu_7$	16.7	100.6	Синфазное неплоское
$\nu_8$	21.2	11.6	$\text{O}_c-\text{B}-\text{O}_t$ (деформационное)
$\nu_9$	14.0	8.5	$\text{B}-\text{O}_c-\text{B}$ (деформационное)

показывают, что полоса смешанного изотомера  $^{10}\text{B}^{11}\text{BO}_3$  должна быть достаточно близка к полосе  $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ , что может затруднить идентификацию. Однако это никак не объясняет отсутствие полосы смешанного изотомера в спектре, несмотря на ожидаемую из теоретических расчетов высокую интенсивность. Изотопное замещение по кислороду  $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$  для полосы  $\nu_2$  дает согласующуюся картину для эксперимента ( $2062.3 \rightarrow 2024.1$ ,  $R(16/18) = 1.019$ ) и теории (МП2/6-31ГФ\*,  $2125 \rightarrow 2089$ ,  $R(16/18) = 1.017$ ).

Для полосы  $\nu_7$  измеренный изотопный сдвиг  $^{10}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{11}\text{B}_2\text{O}_3$  составляет<sup>8</sup>  $489 \rightarrow 505\text{ см}^{-1}$ ,  $R(10/11) = 1.033$ ; теоретический (МП2/6-31ГФ\*) сдвиг равен  $488 \rightarrow 504$ ,  $R(10/11) = 1.033$ . Экспериментальный сдвиг по кислороду  $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$  ( $489 \rightarrow 480$ ,  $R(16/18) = 1.019$ ) также совпадает с расчетным ( $488 \rightarrow 479$ ,  $R(16/18) = 1.019$ ).

Наконец, для полосы  $\nu_5$  экспериментальные<sup>8</sup> сдвиги составляют: для  $^{11}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{10}\text{B}_2\text{O}_3$   $518 \rightarrow 538\text{ см}^{-1}$ ,  $R(10/11) = 1.039$ ; для  $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$   $518 \rightarrow 510\text{ см}^{-1}$ ,  $R(16/18) = 1.016$ . Соответствующие теоретические оценки<sup>4</sup> равны: для  $^{11}\text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow ^{10}\text{B}_2\text{O}_3$   $529 \rightarrow 548$ ,  $R(10/11) = 1.036$ , для  $\text{B}_2^{16}\text{O}_3 \rightarrow \text{B}_2^{18}\text{O}_3$   $529 \rightarrow 521$ ,  $R(16/18) = 1.015$ .

Для оставшихся двух измеренных частот ( $\nu_8$  и  $\nu_9$ ) изотопные сдвиги не были получены.

Поскольку отнесение известных полос является достаточно надежным, то можно обсудить точность теоретических расчетов частот молекулы  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Целесообразно сравнивать величины, рассчитанные методами 4-21ГФ\*, 6-31ГФ\*, со спектральными экспериментальными данными (см. табл. 2). Расчеты с базисом ОСТ-3ГФ представляют больше исторический интерес, а частоты, оцененные по электронографическому эксперименту, не все достаточно разумны, видимо, из-за неудачного выбора опорных спектральных данных.

**Таблица 2.** Теоретические и экспериментальные частоты колебаний молекулы  $\text{V}_2\text{O}_3$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Колебание	Симметрия	Расчетные данные			Эксперимент	
		ОСТ-3ГФ (данные <sup>6</sup> )	4-21ГФ* (данные <sup>4</sup> )	6-31ГФ* (данные <sup>4</sup> )	Спектроскопия <sup>8</sup>	Электронография <sup>9</sup>
				ССП ССП(0.9)* МП2		
$\nu_1$	$A_1$	2201	2314	2272 2045 2100		2057
$\nu_2$	$B_1$	2164	2293	2283 2055 2125	2061	2060
$\nu_3$	$B_1$	1258	1308	1356 1220 1227		1099
$\nu_4$	$A_1$	713	817	779 701 756		1050
$\nu_5$	$A_1$	462	597	583 525 529	518	566
$\nu_6$	$A_2$	429	462	508 457 466		288
$\nu_7$	$B_2$	415	518	552 497 488	489	273
$\nu_8$	$B_1$	378	491	501 451 456	462	512
$\nu_9$	$A_1$	99	108	79 71 87	73	102

\* Здесь и далее в графе «ССП(0.9)» приведены частоты метода ССП/6-31ГФ\*, полученные масштабированием с коэффициентом 0.9.

В рамках приближения ССП базисные эффекты (переход от 4-21ГФ\* к 6-31ГФ\*) достаточно типичны – частоты различаются в пределах 10%. Переход к корреляционной методике МП2 уменьшает частоты, и, как видно из сравнения данных, полученных с использованием МП2 и ССП(0.9), применение популярного масштабирующего множителя 0.9 для частот, вычисленных в приближении ССП, ответственного и за корреляционные, и за ангармонические поправки,<sup>22,23</sup> приводит здесь к числам, очень близким к результатам метода МП2 (см. табл. 2). По крайней мере, особых преимуществ у приближения ССП с масштабированием перед МП2 в данном случае не видно, хотя частоты, вычисленные в приближении ССП с масштабированием, несколько ближе к экспериментальным для  $\nu_2$ ,  $\nu_5$  и  $\nu_9$ .

Непосредственное сравнение вычисленных и измеренных частот, естественно, затруднено тем, что теоретические величины получены в рамках гармонической модели и относятся к свободной молекуле, а экспериментальные данные – к реальным колебаниям молекулы в матричном окружении. Обычно считается, что и ангармонические, и матричные эффекты невелики, поэтому сопоставление частот, полученных с использованием приближения МП2, со спектральными экспериментальными данными (табл. 2) вполне обосновано. Видно, что положения интенсивных линий  $\nu_2$ ,  $\nu_7$ ,  $\nu_5$  хорошо воспроизводятся при расчете по методу МП2/6-31ГФ\* – отличия от экспериментальных частот не превышают 3% (следует отметить, что приведенное в работах<sup>6,9</sup> отнесение экспериментальных<sup>8</sup> частот 518 см<sup>-1</sup> к  $B_1$ , а 462 см<sup>-1</sup> к  $A_1$  неверно). В этих же пределах расходятся и значения частот  $\nu_8$ . Для самой низкой частоты  $\nu_9$  деформационного колебания В–О<sub>c</sub>–В наблюдаются несколько большие различия в экспериментальных и теоретических результатах, что и следовало ожидать.

С пологом характером ППЭ вдоль данной деформационной координаты (что дает основания рассматривать эту молекулу как квазилинейную) связаны и отмечавшиеся ранее трудности квантовохимических расчетов,<sup>4,6,7</sup> и трудности интерпретации электронографических данных.<sup>9,15,20,21</sup> По результатам расчетов<sup>6,7</sup> барьер инверсии, т.е. разность между линейной и равновесной ( $C_{2v}$ ) конфигурациями, не превышает 2.5 ккал/моль. В этих условиях определить значения равновесного валентного угла и частоты деформационного колебания достаточно трудно. Для колебания  $\nu_9$  можно ожидать и существенных поправок на ангармоничность.

Даже сильно расширяя возможный диапазон погрешностей для рассчитанных в приближении МП2/6-31ГФ\* частот, например, до 10%, по расчетным данным не удастся получить полосы в спектре КР в области 1062 см<sup>-1</sup>, отнесенной в работе<sup>8</sup> к молекуле В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Также невыясненными остаются вопросы, касающиеся отсутствия в экспериментальном ИК-спектре полосы  $\nu_3$  (теоретическая частота 1227 см<sup>-1</sup>), которая должна быть достаточно интенсивной, и интенсивной полосы  $\nu_2$  смешанного изотомера <sup>10</sup>В<sup>11</sup>В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

В работе<sup>4</sup> был предпринят интенсивный поиск других стационарных точек на ППЭ основного состояния В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, однако кроме конфигурации симметрии  $C_{2v}$  других структур найдено не было.

По данным расчетов методами ССП и ССП-Х<sub>α</sub> РВ,<sup>6</sup> возбужденные состояния В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> лежат достаточно высоко – вертикальные энергии возбуждения оцениваются в 6–7 эВ.

Таким образом, и расчет, и эксперимент дают в целом сходную картину строения и ИК-спектра молекулы В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. По положению и интенсивности ряда спектральных полос можно говорить даже о количественном согласии. Однако имеются и отмеченные выше расхождения.

В отличие от В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, экспериментальные данные для молекулы Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> крайне немногочисленны. В паре над твер-

Таблица 4. Равновесные межъядерные расстояния (Å) в линейной молекуле О<sub>1</sub>–Al–О<sub>c</sub>–Al–О<sub>1</sub>

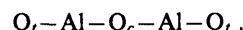
Метод расчета	$R_{O_c-Al}$	$R_{Al-O_1}$	Ссылки
ССП/(10s6p1d,7s3p)/[6s4p1d,4s2p]	1.641	1.561	31
ССП/(12s8p1d,9s5p1d)/[6s4p1d,4s2p1d]	1.657	1.565	31
ССП/6-31ГФ*	1.666	1.571	3
МП2/6-31ГФ*	1.691	1.626	3

дым оксидом алюминия свободные молекулы Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, по-видимому, отсутствуют.<sup>2</sup> При взаимодействии атомарного алюминия с кислородом в аргоновых и азотных матрицах образуется значительное количество продуктов.<sup>24-30</sup> Известны попытки отнесения некоторых полос в ИК- и КР-спектрах последних к Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub>. Как показано в работах,<sup>26,27</sup> характерной чертой ИК-спектров системы Al + О<sub>2</sub> в разбавленных азотных матрицах является дублет 1101, 1095 см<sup>-1</sup>, в концентрированных матрицах – триплет 1101, 1095, 1092 см<sup>-1</sup>. В этих же условиях зарегистрирован менее интенсивный дублет 502, 492 см<sup>-1</sup>. Обе эти полосы предположительно отнесены к колебаниям линейной молекулы Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> симметрии  $D_{\infty h}$ . К этой же линейной молекуле отнесена дублетная полоса 1031, 1024 см<sup>-1</sup> в спектре КР.

В недавней работе<sup>30</sup> молекуле О–Al–О–Al–О приписана полоса при 1211.2 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре продуктов реакции испаряемого лазером с твердого Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> алюминия с кислородом в аргоновой матрице. Полоса 1101 см<sup>-1</sup> отнесена к молекуле состава AlO<sub>3</sub>, в которой два атома кислорода связаны между собой, а третий – концевой. Ранее тем же автором эта полоса относилась к несимметричной молекуле диоксида алюминия.

На основании полуэмпирических квантовохимических расчетов методом МНДП высказано предположение<sup>26</sup> о существовании ряда молекулярных изомеров состава Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, и одному из них, полностью несимметричному, приписана полоса 964 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре.

По данным неэмпирических расчетов,<sup>3,31</sup> основному минимуму на ППЭ Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> отвечает линейная симметричная структура  $D_{\infty h}$



В табл. 4 представлены результаты квантовохимических расчетов равновесных межъядерных расстояний Al–О методами ССП и МП2. По опыту расчетов молекулы В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> и других сходных молекулярных систем можно ожидать, что вычисленные равновесные расстояния в приближении МП2/6-31ГФ\* будут иметь погрешности порядка 0.01 Å.

Частоты и интенсивности колебаний линейной молекулы Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> приведены в табл. 5. Видно, что результаты двух независимых расчетов методом ССП с сопоставимыми по качеству базисами<sup>3,31</sup> практически совпадают. Процедура масштабирования частот, как и в случае В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, дает величины, близкие к результатам, полученным в приближении МП2 с тем же базисом. Однако соотношение рассчитанных частот с экспериментальными спектрами в данном случае не столь успешно, как в случае В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>.

В табл. 6 приведены частоты и соответствующие изотопные отношения  $R(16/18)$  изотопов молекулы Al<sub>2</sub>О<sub>3</sub> для тех полос в спектрах, к которым предположительно относятся экспериментальные данные. По-видимому, зарегистрированная в работе<sup>30</sup> полоса 1211.2 см<sup>-1</sup> действительно относится к колебанию  $\nu_1(\Sigma_u)$  О–Al–О–Al–О. Совпадение изотопных отношений практически количественное, и экспериментально определенная частота  $\nu_1$  совпадает с частотой, вычисленной методом ССП с масштабированием, и с частотой, полученной по методу МП2/6-31ГФ\*, в пределах 3%. Полосы 1101, 502 (ИК) и 1031 (КР), зафиксированные в работах,<sup>26,27</sup> возможно, принадлежат другим соединениям или молекуле другого строения.

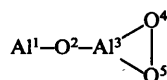
Таблица 5. Рассчитанные частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и ИК-интенсивности (в фигурных скобках, в  $\text{км/моль}$ ) колебаний линейной молекулы  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ 

Колебание	Симметрия	ССП (данные <sup>31</sup> )	ССП/6-31ГФ* (данные <sup>3</sup> )	ССП(0.9)	МП2/6-31ГФ* (данные <sup>3</sup> )
$\nu_1$	$\Sigma_u$		1345	1211	1242 {387}
$\nu_2$	$\Sigma_g$	1269	1263	1137	1130
$\nu_3$	$\Sigma_u$		1016	914	924 {105}
$\nu_4$	$\Sigma_g$	461	459	413	428
$\nu_5$	$\Pi_u$	326	324	292	250 {116}
$\nu_6$	$\Pi_g$	197	209	188	175
$\nu_7$	$\Pi_u$	72	55	50	36 {20}

Отнесение полос достаточно очевидно: пары  $\nu_1$ ,  $\nu_2$  и  $\nu_3$ ,  $\nu_4$  относятся к колебаниям терминальных  $\text{Al}-\text{O}_t$  и центральных  $\text{Al}-\text{O}_c$  групп соответственно. Все деформационные колебания достаточно низкочастотные, особенно колебание  $\nu_7$  ( $40-50 \text{ см}^{-1}$ ), описывающее деформационное колебание около центрального кислорода. Сечение ППЭ вдоль этой координаты еще более пологое, чем в случае  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Вопрос об изомерах молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  рассматривался в работах.<sup>3, 26, 31</sup> По данным квантовохимических расчетов привлекательная, на первый взгляд, модель тригональной бипирамиды должна быть отвергнута, так как энергия подобной конфигурации слишком высока по сравнению с линейной формой (более  $200 \text{ ккал/моль}$  в методе МП2/6-31ГФ\*) и кроме того, структура  $D_{3h}$  вообще не отвечает минимуму на ППЭ. Конфигурации, найденные полуэмпирическим методом МНДП,<sup>26</sup> не были подтверждены последующими неэмпирическими расчетами.<sup>3</sup>

Заслуживает внимания одна из равновесных конфигураций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , найденная методами ССП/6-31ГФ\* и МП2/6-31ГФ\*,<sup>3</sup> а именно, плоская структура симметрии  $C_{2v}$ ,



энергия которой выше энергии линейной формы лишь на  $11 \text{ ккал/моль}$  в методе ССП или на  $32 \text{ ккал/моль}$  в методе МП2. По опыту расчетов можно ожидать, что приближение МП2 дает завышенное значение для разности энергий, и тогда рассматриваемой структуре  $C_{2v}$  отвечает энергия  $\sim 20 \text{ ккал/моль}$ , что не исключает ее присутствия в матричных реакциях  $\text{Al} + \text{O}_2$ . Следует упомянуть, что наличие похожей структуры предполагалось и при интерпретации электронографических данных для  $\text{B}_2\text{O}_3$ , но она была отвергнута.<sup>9</sup> Равновесные геометрические параметры молекулы  $C_{2v}-\text{Al}_2\text{O}_3$  по результатам МП2/6-31ГФ\* составляют:  $R_{\text{Al}^1-\text{O}^2}$  1.745,  $R_{\text{O}^2-\text{Al}^3}$  1.683,  $R_{\text{Al}^3-\text{O}^4}$  и  $R_{\text{Al}^3-\text{O}^5}$  1.723 Å,  $\angle(\text{O}^4-\text{Al}^3-\text{O}^5)$   $59^\circ$ .

Следует отметить, что одно из колебаний  $C_{2v}$ -изомера –  $1146 \text{ см}^{-1}$  (МП2/6-31ГФ\*) или  $1109$  (ССП/6-31ГФ\* с

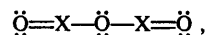
масштабированием 0.9) – должно быть весьма интенсивным в ИК-спектре.<sup>3</sup> Соответствующая частота вполне могла наблюдаться в экспериментальных спектрах.<sup>26, 27, 30</sup> Электронная структура данного соединения хорошо описывается формулой  $\text{Al}^+(\text{AlO}_3)^-$ .

Таким образом, в отношении строения молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается достаточно много открытых вопросов, прежде всего в отношении экспериментальных исследований.

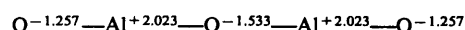
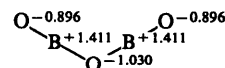
Формально льюисовские структуры молекул  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  совпадают<sup>3, 4</sup>



(можно, конечно, использовать и альтернативное описание



поскольку граница между орбиталью неподеленной пары терминального кислорода и одной из  $\pi$ -орбиталей связи  $\text{X}-\text{O}$ , достаточно условна). Однако картина эффективных зарядов на атомах, полученных в рамках анализа заселенностей натуральных орбиталей,<sup>3, 4</sup> существенно отличается.



Отметим, что малликовские заселенности<sup>7, 31</sup> дают сильно заниженные эффективные заряды для подобных систем.<sup>12</sup> Как и следовало ожидать, оксид алюминия характеризуется большим вкладом ионных составляющих во взаимодействие. Этим можно объяснить и различия в равновесных геометрических конфигурациях, и меньшую частоту деформационного колебания с участием центрального атома кислорода для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Более сильные вклады ковалентных составляющих в характеристики связей  $\text{B}-\text{O}$  в случае  $\text{B}_2\text{O}_3$  отражаются и в

Таблица 6. Теоретические и экспериментальные частоты изотопомеров линейной молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и соответствующие изотопные отношения  $R(16/18)$  (приведены в круглых скобках)

Положение полос и изотопные отношения $R(16/18)$						Отнесение	Ссылки
$^{16}\text{O}_2$		$^{16}\text{O}_2 + ^{18}\text{O}_2$		$^{18}\text{O}_2$			
1211.2	1206.1	1200.0	1187.4	1183.1	1172.9	$\nu_1 (\Sigma_u)$ (эксп.)	30
(1.000)	(1.004)	(1.009)	(1.020)	(1.025)	(1.033)		
1242		1230	1217		1202	$\nu_1 (\Sigma_u)$ (теор.)	3
(1.000)		(1.009)	(1.020)		(1.033)		
1101					1068	$\nu_1 (\Sigma_u)$ (эксп.)	26
(1.000)					(1.031)		
1031					996	$\nu_2 (\Sigma_g)$ (эксп.)	27
(1.000)					(1.035)		
1130					1100	$\nu_2 (\Sigma_g)$ (теор.)	3
(1.000)					(1.027)		

более высоких величинах силовых постоянных (МП2/6-31ГФ\*):

$$\begin{aligned} f_{B-O_i} &= 13.7 \text{ мдн/Å} & f_{Al-O_i} &= 6.68 \text{ мдн/Å} \\ f_{B-O_c} &= 7.94 \text{ мдн/Å} & f_{Al-O_c} &= 4.95 \text{ мдн/Å} \end{aligned}$$

В обеих молекулах  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$  доминирующие корреляционные эффекты должны быть связаны с возбуждениями типа  $\pi(X-O_i) \rightarrow \pi^*(X-O_i)$ ,<sup>3,4,32</sup> что в итоге приводит к увеличению равновесных межъядерных расстояний  $X-O_i$ , полученных в корреляционных подходах, по сравнению с результатами метода ССП (см. табл. 1 и 4). Этот эффект больше у  $Al_2O_3$  ( $\Delta R_{\text{corr}}(Al-O_i) = 0.06 \text{ Å}$ ,  $\Delta R_{\text{corr}}(B-O_i) = 0.03 \text{ Å}$ ), что можно связать с меньшей разностью энергий орбиталей  $\pi(X-O_i)$  и  $\pi^*(X-O_i)$  для связей  $Al-O_i$  по сравнению с  $B-O_i$ .

## 2. Молекулы $X_2O_2$

Как видно из рис. 1, конфигурации основных изомеров бора и алюминия состава  $X_2O_2$  принципиально разные: линейная структура со связью  $B-B$  для  $B_2O_2$  и циклическая для  $Al_2O_2$ . И теоретические, и экспериментальные данные свидетельствуют о существовании других низколежащих по энергии изомеров  $X_2O_2$ . Не исключено, что будущие исследования более высокого уровня точности изменят наше нынешнее представление о том, какие конфигурации соответствуют основным изомерам. Тем не менее ясно, что для оксидов данной стехиометрии различия в строении борных и алюминиевых молекул весьма значительны.

Изучение молекулы  $B_2O_2$  велось параллельно с  $B_2O_3$ , поскольку, как известно из масс-спектрометрических исследований,<sup>33</sup> при добавлении элементарного бора к твердому оксиду бора  $B_2O_3$  в паре над смесью преобладают молекулы  $B_2O_2$ . Вплоть до недавнего времени экспериментально был охарактеризован только один изомер. Для него получены две частоты колебаний ( $1898$  и  $213 \text{ см}^{-1}$ ) и измерены все возможные изотопные сдвиги. Был сделан вывод о симметричном линейном строении этого изомера, рассчитано силовое поле и оценены запрещенные в спектре поглощения частоты.<sup>34,35</sup> Позже эти данные нашли подтверждение в работе,<sup>36</sup> где изучались фотоэлектронные спектры паров  $B_2O_2$ . Найденные в недавних работах,<sup>16,37</sup> посвященных изучению реакций атомов и кластеров бора с кислородом и водой в инертных матрицах, две полосы ( $2048$  и  $1408 \text{ см}^{-1}$ ) были отнесены к несимметричному линейному изомеру  $B-O-B-O$ . При исследовании масс-спектров<sup>38</sup> паров над  $B_2O_3$  был сделан вывод, что соединению  $B_2O_2$  отвечает несимметричный изомер  $B-O-B-O$ .

Полуэмпирические и неэмпирические расчеты методом ССП с минимальным базисом ОСТ-3ГФ предсказывали<sup>39,40</sup> линейную симметричную структуру  $O-B-B-O$  в качестве основного изомера.

Таблица 7. Геометрические параметры (Å) и относительные энергии  $\Delta E$  (ккал/моль) линейных молекул  $O-B-B-O$  и  $B-O-B-O$

Метод расчета	$O-B-B-O$		$B-O-B-O$				$\Delta E$	Ссылки
	$R_{B-O}$	$R_{B-B}$	$R_{B'-O^2}$	$R_{O^2-B'}$	$R_{B'-O^4}$			
ССП/4-31ГФ	1.196	1.631	1.337	1.314	1.202	16.8	36	
ССП/6-31ГФ*	1.182	1.667	1.306	1.311	1.190	19.9	4, 36	
МП3/6-31ГФ*	1.201	1.647	—	—	—	29.5	36	
МП2/6-31ГФ*	1.218	1.636	1.317	1.332	1.220	40.0	4	

Параметры рассчитанных в достаточно хорошем приближении (ССП и МП с общепринятыми базисными наборами)<sup>4,36</sup> равновесных конфигураций линейных систем  $O-B-B-O$  и  $B-O-B-O$  приведены в табл. 7. Как и для  $B_2O_3$ , мы ожидаем, что метод МП2/6-31ГФ\* позволяет предсказать межъядерные расстояния с погрешностью порядка  $0.01 \text{ Å}$ . Сравнение с данными табл. 1 показывает, что расстояние от бора до терминального кислорода для всех молекул ( $B_2O_3$ ,  $O-B-B-O$  и  $B-O-B-O$ ) в пределах этой погрешности совпадает и составляет  $1.22 \text{ Å}$ .

Частоты колебаний и ИК-интенсивности для обоих изомеров сопоставлены в табл. 8. Здесь, как и в предшествующих примерах, следует отметить близость частот, рассчитанных методами ССП(0.9) и МП2, и совпадение рассчитанных гармонических частот приближения МП2/6-31ГФ\* с измеренными полосами в ИК-спектре ( $\nu_2$  и  $\nu_5$ ) для основного изомера  $O-B-B-O$ . Приведенные в работах<sup>16,34,35,37</sup> изотопные сдвиги  $^{16}O \rightarrow ^{18}O$ ,  $^{11}B \rightarrow ^{10}B$  в разных сочетаниях для полосы  $\nu_2$  практически количественно воспроизводятся расчетами. Большие отличия для полос  $\nu_3$  и  $\nu_4$  вполне объяснимы, поскольку в работе<sup>35</sup> запрещенные в ИК-спектре частоты предсказаны с оцененными по известным полосам части силовых постоянных молекулы. При сравнении результатов расчетов<sup>4</sup> и расчетов<sup>36</sup> обращает на себя внимание очень большое отличие частот колебаний  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , полученных методами МП2 и МП3 с одинаковым базисом 6-31ГФ\* (в рамках метода ССП соответствующие значения идентичны).

Регистрация несимметричного изомера  $B-O-B-O$  в работах<sup>16,37,38</sup> также находит подтверждение в неэмпирических расчетах. По изотопным сдвигам экспериментальные полосы  $2048$  и  $1408 \text{ см}^{-1}$ , полученные в работе,<sup>37</sup> вполне согласуются с рассчитанными  $2123$  и  $1488 \text{ см}^{-1}$  для  $\nu_1$  и  $\nu_2$  соответственно:

для  $\nu_1$   $R(16/18) = 1.016$  и  $R(10/11) = 1.034$  в эксперименте и  $R(16/18) = 1.017$  и  $R(10/11) = 1.035$  в расчете;

для  $\nu_2$   $R(16/18) = 1.034$  и  $R(10/11) = 1.019$  в эксперименте и  $R(16/18) = 1.035$  и  $R(10/11) = 1.019$  в расчете (МП2/6-31ГФ\*).

Расхождения в теоретических и экспериментальных частотах составляют 4% для  $\nu_1$  и 6% для  $\nu_2$ , что несколько больше отмечавшихся в предшествующих примерах. Остается невыясненным вопрос, связанный с величиной энергии изомера  $B-O-B-O$  по отношению к

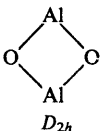
Таблица 8. Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и интенсивности (в фигурных скобках,  $\text{км/моль}$ ) колебаний молекул  $O-B-B-O$  и  $B-O-B-O$

Метод	$O-B-B-O$					$B-O-B-O$					Ссылки
	$\nu_1 (\Sigma_g)$	$\nu_2 (\Sigma_u)$	$\nu_3 (\Sigma_g)$	$\nu_4 (\Pi_g)$	$\nu_5 (\Pi_u)$	$\nu_1 (\Sigma)$	$\nu_2 (\Sigma)$	$\nu_3 (\Sigma)$	$\nu_4 (\Pi)$	$\nu_5 (\Pi)$	
ССП/4-31ГФ	2253	2031	639	547	236	2206	1458	843	553	176	36
МП3/6-31ГФ*	2222	2052	628	432	216						36
ССП/6-31ГФ*	2314	2131	631	538	235						4
ССП(0.9)	2083	1918	568	484	212						4
МП2/6-31ГФ*	2073	1898 {40}	625	501	215 {41}	2123 {597}	1488 {516}	828	478 {53}	50	4
Эксперимент	2060 <sup>a</sup>	1898	585 <sup>a</sup>	410 <sup>a</sup>	213						35
		1899				2048	1408				16, 37

<sup>a</sup> Оценены по силовому полю.



Таблица 9. Равновесные геометрические параметры низших изомеров  $\text{Al}_2\text{O}_2$  (расстояния  $R$  в Å, углы  $\Phi$  в град.)

Молекула		Метод расчета	Параметр			Ссылки
			$R_{\text{Al}-\text{O}}$	$\Phi(\text{Al}-\text{O}-\text{Al})$	$\Phi(\text{O}-\text{Al}-\text{O})$	
 $D_{2h}$	синглет	ССП	1.764	90.6	89.4	43
		ССП/6-31ГФ*	1.741	87.9	92.1	3, 44
		МП2/6-31ГФ*	1.780	86.3	93.7	3, 44
	триплет	ССП/6-31ГФ*	1.737	88.3	91.7	3
		МП2/6-31ГФ*	1.776	86.3	93.7	3
$\text{Al}_t-\text{O}_c-\text{Al}_c-\text{O}_t$ $C_{\infty v}$	ССП	1.743 ( $\text{Al}_t-\text{O}_c$ );	—	—	43	
		1.670 ( $\text{O}_c-\text{Al}_c$ );				
		1.591 ( $\text{Al}_c-\text{O}_t$ )				
	ССП/6-31ГФ*	1.718 ( $\text{Al}_t-\text{O}_c$ );	—	—	3, 44	
		1.658 ( $\text{O}_c-\text{Al}_c$ );				
		1.574 ( $\text{Al}_c-\text{O}_t$ )				
	МП2/6-31ГФ*	1.735 ( $\text{Al}_t-\text{O}_c$ );	—	—	3, 44	
		1.692 ( $\text{O}_c-\text{Al}_c$ );				
		1.628 ( $\text{Al}_c-\text{O}_t$ )				

$\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ , т.е. достаточно ли она мала, чтобы можно было надеяться получить изомер  $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$  экспериментально.

Как и предполагалось,<sup>40</sup> циклическим изомерам  $\text{B}_2\text{O}_2$  также отвечают стационарные точки на ППЭ основного состояния,<sup>4,36</sup> однако их энергии отличаются от энергии основной конфигурации  $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$  более чем на 60 ккал/моль.

Присутствие соединения  $\text{Al}_2\text{O}_2$  в паре над твердым оксидом алюминия было зафиксировано масс-спектрометрическими методами.<sup>2</sup> Интерпретация ИК-спектров продуктов матричных реакций алюминия с кислородом, приписываемых  $\text{Al}_2\text{O}_2$ , достаточно противоречива. В течение длительного времени молекуле  $\text{Al}_2\text{O}_2$  ромбической конфигурации приписывали полосу при  $496\text{ см}^{-1}$  (или  $498\text{ см}^{-1}$ ).<sup>41,42</sup> Согласно,<sup>24,25</sup> эта полоса принадлежит циклическому изомеру  $\text{Al}_2\text{O}_2$ , что получило подтверждение в недавних экспериментах.<sup>30</sup> В работах<sup>26,28</sup> к колебанию квадратного изомера  $\text{Al}_2\text{O}_2$  отнесена ИК-полоса при  $691\text{ см}^{-1}$  и (предварительно) КР-полоса  $713/721\text{ см}^{-1}$ ; к колебаниям ромбического изомера — ИК-полосы  $640$  и  $545\text{ см}^{-1}$  и КР-полоса  $563\text{ см}^{-1}$ . В работе<sup>30</sup> отнесения линий в ИК-спектре проведены только для линейного изомера  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ :  $1176/1169/1167$ ,  $945/943/940\text{ см}^{-1}$ . В работе<sup>26</sup> этому изомеру приписана полоса в области  $943\text{ см}^{-1}$ .

Имеется несколько работ,<sup>3,43-45</sup> посвященных квантовохимическим расчетам  $\text{Al}_2\text{O}_2$ . По данным вычислений методом ССП с использованием псевдопотенциалов<sup>43</sup> для молекулы найдены три стационарные точки на ППЭ: основному изомеру отвечает почти квадратная конфигурация симметрии  $D_{2h}$ , изомеру ромбической конфигурации отвечает энергия на 37 ккал/моль выше, и третьим изомером является линейная молекула  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ . На основании рассчитанных частот колебаний сделан вывод, что экспериментальная полоса при  $496\text{ см}^{-1}$  может относиться к основному квадратному изомеру  $\text{Al}_2\text{O}_2$ . В работе<sup>44</sup> расчеты выполнены неэмпирическими методами ССП (с различными базисами) и МП2/6-31ГФ\*. Подтверждено, что основной равновесной конфигурацией является квадратная, далее по энергетической шкале следуют линейная  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  (выше на 10.2 ккал/моль) и ромбическая (71.5 ккал/моль) конфигурации. По-прежнему, одна из частот колебаний основного изомера, найденная только в приближении ССП ( $476\text{ см}^{-1}$  без применения масштабирования), сопоставлена экспериментальным данным. Авторы работы<sup>45</sup> обратили внимание на то, что в квадратной конфигурации энергия триплетного состояния достаточно близка к энергии синглетного состояния.

В работе<sup>3</sup> вычислены равновесные геометрические параметры, частоты и интенсивности колебаний в приближениях ССП и МП2 с базисом 6-31ГФ\*. При этом для геометрий и частот в приближении ССП и геометрий в приближении МП2 для двух низших изомеров получены полностью совпадающие с данными работы<sup>44</sup> величины. Однако характеристики колебаний, вычисленные в приближении МП2/6-31ГФ\*, заставляют существенно пересмотреть прежнюю интерпретацию.

Геометрические параметры низших по энергии изомеров  $\text{Al}_2\text{O}_2$  приведены в табл. 9. Здесь не представлены результаты для второй ромбической конфигурации, хотя с точки зрения теории строения она достаточно интересна, а также результаты для других полученных линейных изомеров  $\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$ ,  $\text{Al}-\text{O}-\text{O}-\text{Al}$ ,  $\text{Al}-\text{Al}-\text{O}-\text{O}$ ,<sup>3</sup> так как энергии всех этих конфигураций слишком велики по сравнению с энергией основного изомера (более 70 ккал/моль), чтобы надеяться на их наблюдение в экспериментах.

Для циклического (почти квадратного) изомера следует отметить, во-первых, малые отклонения валентных углов от  $90^\circ$  при атомах алюминия и кислорода, и, во-вторых, близость равновесных конфигураций молекулы в синглетном и триплетном состояниях. Сопоставляя межатомные расстояния для линейного изомера  $\text{Al}_t\text{-O}_c\text{-Al}_c\text{-O}_t$  с расстояниями в линейной молекуле  $\text{O}_t\text{-Al}_c\text{-O}_c\text{-Al}_c\text{-O}_t$  (см. табл. 4), можно увидеть (как и при сравнении данных для  $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), что в пределах погрешности  $0.01\text{ Å}$  расстояния  $\text{Al}_c\text{-O}_t$  совпадают ( $1.63\text{ Å}$ , МП2/6-31ГФ\*), также совпадают и расстояния  $\text{Al}_c\text{-O}_c$  ( $1.69\text{ Å}$ ). Расстояние  $\text{Al}_t\text{-O}_c$  в  $\text{Al}_t\text{-O}_c\text{-Al}_c\text{-O}_t$  ( $1.74\text{ Å}$ ) превосходит расстояние внутри фрагмента  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ . Длина связи  $\text{Al}-\text{O}$  в цикле еще больше ( $1.78\text{ Å}$ ).

Рассчитанные в работе<sup>3</sup> методами ССП и МП2 с базисом 6-31ГФ\* относительные энергии низших изомеров  $\text{Al}_2\text{O}_2$  показаны на рис. 2. Эти результаты демонстрируют, насколько важен учет эффектов электронной корреляции для системы  $\text{Al}_2\text{O}_2$ : при выходе за рамки одноэлектронной модели меняются качественные заключения о строении молекулы. Известно, что приближение МП2 не всегда достаточно точно передает разности энергий — расчеты более высокого уровня (например, методом МП4 или связанных кластеров) могут в принципе изменить соотношения энергий линейной и циклических структур. Однако полученные результаты предоставляют достаточно оснований для возможности отнесения экспериментальных данных к обоим структурам.

В табл. 10 приведены экспериментальные частоты колебаний циклической молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_2$ , указаны вычисленные частоты, ИК-интенсивности и изотопные отношения для



Таблица 10. Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и ИК-интенсивности ( $\text{км/моль}$ , в фигурных скобках) циклического изомера  $\text{Al}_2\text{O}_2$  (в круглых скобках приведены изотопные отношения  $R(16/18)$  для полного замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ )

Колебание	$\text{Al}_2\text{O}_2$ (синглет)			$\text{Al}_2\text{O}_2$ (триплет)	
	ССП/6-31ГФ* (данные <sup>3, 44</sup> )	МП2/6-31ГФ* (данные <sup>3</sup> )	эксперимент (данные <sup>28</sup> )	ССП/6-31ГФ* (данные <sup>3</sup> )	МП2/6-31ГФ* (данные <sup>3</sup> )
$\nu_1 (A_g)$	861	782 (1.041)		868	784
$\nu_2 (B_{2u})$	819 {198}	772 {110} (1.036)		827	759 {104}
$\nu_3 (B_{1u})$	476 {828}	690 {193} (1.036)	691 (1.028)	811	738 {349}
$\nu_4 (B_{3g})$	664	622 (1.035)		680	624
$\nu_5 (A_g)$	553	516 (1.020)		565	524
$\nu_6 (B_{3u})$	327 {45}	308 {51} (1.037)		322	276

синглетного и триплетного состояний почти квадратного изомера. Как и в других примерах, частоты, вычисленные в приближении ССП/6-31ГФ\* систематически переоценивают аналогичные значения, рассчитанные в базисе МП2/6-31ГФ\* с фактором, близким к 0.9. Однако для колебания  $\nu_3$  синглетного изомера мы отмечаем весьма необычную ситуацию – драматическое изменение и частоты ( $476 \rightarrow 690 \text{ см}^{-1}$ ), и интенсивности колебания при учете поправок на корреляционные эффекты. Именно по этой причине прежние попытки соотнести теоретические частоты, вычисленные в приближении ССП,<sup>43, 44</sup> с экспериментальными данными приводили к ошибочному приписыванию наблюдаемой полосы при  $496 \text{ см}^{-1}$  молекуле  $\text{Al}_2\text{O}_2$ . Мы вернемся к обсуждению роли корреляционных эффектов в циклической молекуле  $\text{Al}_2\text{O}_2$  позже. Пока что представляется обоснованным отнесение к почти квадратной молекуле интенсивной в ИК-спектре полосы  $691 \text{ см}^{-1}$ , как это предложено в работе.<sup>28</sup> С остальными предположениями, высказанными в работе,<sup>28</sup> дело обстоит сложнее. Наиболее активным в спектре КР является колебание  $\nu_5$  с частотой около  $516 \text{ см}^{-1}$  и с изотопным отношением  $R(16/18) = 1.020$ . Нельзя исключить возможность отнесения экспериментальной полосы при  $563 \text{ см}^{-1}$  (см.<sup>28</sup>) к этому колебанию. Для остальных полос в ИК- и КР-спектрах<sup>28</sup> подходящих отнесений сделано не было.

В табл. 11 приведены колебания линейной молекулы  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ . Сопоставление их с экспериментальными данными<sup>30</sup> показывает, что практически нет сомнений в отнесении полос при  $1176.3$  и  $945.5 \text{ см}^{-1}$  (или близких к ним полос для других позиций в матрице) к колебаниям  $\nu_1$  и  $\nu_2$   $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ . Отсюда можно заключить, что

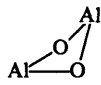

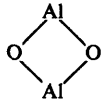
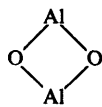
Молекула	Энергия, ккал/моль	Молекула	Энергия, ккал/моль
$\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$	104		72
		$\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$	70
 синглет	37.7		
$\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$	21.4	$\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$	10.4
 триплет	0.0	 триплет	8.2
			синглет 0.0

Рис. 2. Относительные энергии низших изомеров  $\text{Al}_2\text{O}_2$ , рассчитанные в приближениях ССП/6-31ГФ\* (слева) и МП2/6-31ГФ\* (справа)

экспериментальные и теоретические (МП2/6-31ГФ\*) частоты различаются не более чем на 3%, по интенсивностям согласие намного хуже.

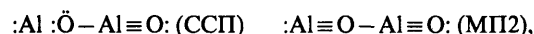
В отличие от систем  $\text{X}_2\text{O}_3$ , строение молекул  $\text{B}_2\text{O}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_2$  существенно различается. Два низших изомера  $\text{B}_2\text{O}_2$  – льюисовские структуры линейной конфигурации<sup>4</sup>



Вклады ионных взаимодействий не столь велики, что следует, например, из эффективных натуральных зарядов основного изомера

$$\text{O} - 0.824 - \text{B} + 0.824 - \text{B} + 0.824 - \text{O} - 0.824$$

Для  $\text{Al}_2\text{O}_2$  ситуация более любопытная. Льюисовские структуры линейного изомера  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ , полученные с хартри-фоковскими и коррелированными (МП2) электронными плотностями, можно представить следующим образом:



что отражает общую тенденцию в изменении электронной структуры оксидов алюминия – корреляционные эффекты способствуют усилению ковалентного характера связи.<sup>3</sup>

Понятно, что из-за существенно более высоких эффективных натуральных зарядов

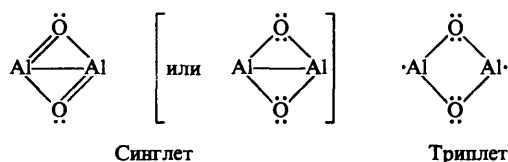
$$\text{Al} + 0.867 - \text{O} - 1.595 - \text{Al} + 2.007 - \text{O} - 1.278$$

структуры с контактами  $\text{X}-\text{X}$  для алюминия менее выгодны, чем для бора (основным линейным изомером для  $\text{B}_2\text{O}_2$  является  $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ , а для  $\text{Al}_2\text{O}_2$  –  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ ). Учет корреляционных эффектов приводит к понижению энергии  $\text{O}-\text{X}-\text{X}-\text{O}$  по отношению к  $\text{X}-\text{O}-\text{X}-\text{O}$  (табл. 7 и рис. 2), но в случае  $\text{Al}_2\text{O}_2$  это снижение недостаточно, чтобы изомер  $\text{O}-\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$  можно было бы рассматривать как достаточно низколежащий. В пределе полностью ионного описания линейную молекулу  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$  вполне можно представить как  $\text{Al}^+[\text{O}-\text{Al}-\text{O}]^-$ . Фрагмент  $[\text{O}-\text{Al}-\text{O}]^-$  идентифицируется в молекулах  $\text{Al}_2\text{O}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и по геометрическим параметрам, и по частотам колебаний.

Таблица 11. Частоты ( $\text{см}^{-1}$ ) и ИК-интенсивности ( $\text{км/моль}$ , в фигурных скобках) линейного изомера  $\text{Al}_2\text{O}_2$  (в круглых скобках приведены изотопные отношения  $R(16/18)$  для замещения  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$ )

Колебание	ССП/6-31ГФ* (данные <sup>3, 44</sup> )	МП2/6-31ГФ* (данные <sup>3</sup> )	Эксперимент (данные <sup>30, 26</sup> )
$\nu_1 (\Sigma)$	1301	1183 {276} (1.014; 1.015; 1.030)	1176.3 (1.013; 1.030)
$\nu_2 (\Sigma)$	1020	946 {233} (1.018; 1.034; 1.051)	945.5; 943 (1.019; 1.034; 1.051)
$\nu_3 (\Sigma)$	497	468	
$\nu_4 (\Pi)$	281	225 {56}	
$\nu_5 (\Pi)$	72	49	

Льюисовские структуры для циклического изомера  $\text{Al}_2\text{O}_2$  в синглетном и триплетном состояниях можно представить следующим образом:<sup>3</sup>



В рамках этой картины высшей занятой и низшей вакантной МО для синглетного состояния являются орбитали  $\sigma(\text{Al}-\text{Al})$  и  $\sigma^*(\text{Al}-\text{Al})$  с весьма малым энергетическим зазором между ними (0.1 а.е.). Следствием этого и являются наблюдаемые значительные изменения и в энергетике, и в частотах колебаний молекулы при выходе за рамки приближения ССП.<sup>3,32</sup> Триплетному состоянию отвечает бирадикальная структура с неспаренными электронами у Al. Жесткий каркас  $\sigma$ -связей  $\text{Al}-\text{O}$  обуславливает близость геометрии и частот колебаний циклической молекулы  $\text{Al}_2\text{O}_2$  в обоих спиновых состояниях.

### 3. Молекулы $\text{H}_2\text{O}$

Из всех многоатомных оксидов  $\text{X}_m\text{O}_n$  соединения состава  $\text{H}_2\text{O}$ , по-видимому, наименее загадочные. Почти нет сомнений, что основным изомером отвечают линейные симметричные конфигурации  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ . Для квантово-химических расчетов данные трехатомные системы не очень сложны, и можно ожидать достаточно надежных теоретических результатов. С экспериментальной стороны также нет особых сомнений в правильности понимания структуры молекул  $\text{B}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}$ .

Известна только одна экспериментальная работа, в которой при исследовании взаимодействия атомарного бора с водой спектральные полосы в ИК-спектре были отнесены к матрично-изолированной молекуле  $\text{B}_2\text{O}$ .<sup>37</sup> По поведению полосы в области  $1420.5\text{ см}^{-1}$  при изотопных замещениях сделан вывод, что молекула в матрице имеет линейную или почти линейную симметричную конфигурацию.

При изучении газофазной реакции окисления атомарного бора молекулами  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$  авторы<sup>46</sup> попытались отнести спектр хемилюминесценции к молекуле  $\text{B}_2\text{O}$ , предположительно в виде несимметричного изомера  $\text{B}-\text{B}-\text{O}$  (если с этой молекулой можно ассоциировать колебание с частотой  $582\text{ см}^{-1}$ ), хотя не исключается отнесение экспериментального спектра к  $\text{B}_2\text{O}_2$ .

Квантомеханические расчеты методом ССП<sup>39,47</sup> предсказывают линейную симметричную равновесную конфигурацию, в то время как энергия другого линейного изомера  $\text{B}-\text{B}-\text{O}$  должна быть существенно выше. Согласно недавним расчетам  $\text{B}_2\text{O}$ , выполненным методами ССП и МП2,<sup>4</sup> равновесное межъядерное расстояние в линейной симметричной молекуле  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  составляет 1.313

(ССП/6-31ГФ\*), 1.333 (МП2/6-31ГФ\*) или  $1.329\text{ Å}$  (МП2/6-311ГФ\*\*), что еще раз демонстрирует, что метод МП2/6-31ГФ\* для данных соединений предсказывает длины связей с погрешностью не более 0.01 Å.

Частоты колебаний молекулы  $\text{B}_2\text{O}$  сопоставлены в табл. 12. Отметим близость экспериментально определенной частоты колебания  $\nu_1$  к рассчитанной методом МП2/6-31ГФ\* (погрешность ~5%). Сравнение частот, вычисленных методами МП2/6-31ГФ\* и МП2/6-311ГФ\*\*, показывает довольно существенную их чувствительность к базису, особенно для деформационного колебания  $\nu_3$ . Низкая частота деформационного колебания указывает на очень пологое сечение ППЭ вдоль этой координаты, что подтверждает рассуждения<sup>37</sup> о возможной квазилинейности  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  в матрице. Однако предложенное в<sup>37</sup> отнесение эмиссионного спектра<sup>46</sup> к  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ , конечно, исключено. Более правдоподобным представляется принадлежность наблюдаемой хемилюминесценции<sup>46</sup> к молекуле  $\text{O}-\text{B}-\text{B}-\text{O}$ .

Интенсивная полоса матрично-изолированной молекулы  $\text{Al}_2\text{O}$  при  $992\text{ см}^{-1}$  (992.8 по последним измерениям<sup>30</sup> в аргонной матрице) с изотопным отношением  $R(16/18)=1.045$ , относимая к антисимметричному валентному колебанию, хорошо и надежно известна.<sup>25,29,30</sup> Из электронного спектра в газовой фазе известны также оценки частоты симметричного валентного колебания ( $471\text{ см}^{-1}$ ).<sup>48</sup> В спектрах КР аргонных и азотных матриц к этому колебанию отнесены полосы при 472 и  $475\text{ см}^{-1}$  (см.<sup>27,49</sup>). Уже в первых исследованиях<sup>49</sup> отмечалось, что частота деформационного колебания  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  должна быть низкой (менее  $190\text{ см}^{-1}$ ).

Неэмпирические расчеты молекулы  $\text{Al}_2\text{O}$  выполнялись неоднократно.<sup>3,5,43,44,50-52</sup> Все данные согласуются в предсказании линейной симметричной равновесной конфигурации  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ . Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 13. Положение интенсивной в ИК-спектре полосы  $\nu_1$  и соответствующее изотопное отношение  $R(16/18)$  очень хорошо согласуются в расчетах (МП2/6-31ГФ\* или масштабированная частота ССП/6-31ГФ\*) и в эксперименте. Можно считать удовлетворительным и согласие рассчитанной частоты  $\nu_2$  с оцененной по электронным спектрам.

Следует отметить, что электронографические исследования молекулы  $\text{Al}_2\text{O}$ , выполненные в лаборатории газовой электронографии химического факультета МГУ, приводили к заключению об изогнутой конфигурации с углом  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  около  $140^\circ$ . Очевидно, этот вывод является следствием весьма низкой частоты деформационного колебания молекулы.

Другой возможный изомер молекулы, а именно,  $\text{Al}-\text{Al}-\text{O}$ , имеет достаточно высокую энергию (более 80 ккал/моль) по отношению к  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ .<sup>3,5</sup>

Сопоставление деталей электронного строения молекул  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  и  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  особых неожиданностей не приносит.

Таблица 12. Частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  и изотопные отношения для замещений  $^{10}\text{B} \rightarrow ^{11}\text{B}$  ( $R(10/11)$ ) и  $^{16}\text{O} \rightarrow ^{18}\text{O}$  ( $R(16/18)$ ) для интенсивной полосы  $\nu_1$

Метод	Частоты, $\text{см}^{-1}$			$R(10/11)$	$R(16/18)$	Ссылки
	$\nu_1 (\Sigma_u)$	$\nu_2 (\Sigma_g)$	$\nu_3 (\Pi_u)$			
ССП/6-31ГФ*	1585	1126	120			4
ССП(0.9)	1426.5	1013	108			4
МП2/6-31ГФ*	1496	1052	111	1.021	1.034	4
МП2/6-311ГФ**	1456	1043	24			4
Эксперимент	1420	—	—	1.020	1.033	37

Таблица 13. Равновесное расстояние  $R_{\text{Al}-\text{O}}$  и частоты колебаний молекулы  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$

Метод	$R_{\text{Al}-\text{O}}, \text{ Å}$	Частоты, $\text{см}^{-1}$			$R(16/18)$	Ссылки
		$\nu_1 (\Sigma_u)$	$\nu_2 (\Sigma_g)$	$\nu_3 (\Pi_u)$		
ССП	1.691	1076	553	126	—	51
ССП	1.723	1012	531	129	—	43
ССП/6-31ГФ*	1.703	1043	549	112	—	3, 5, 44
МП2/6-31ГФ*	1.733	988	513	90	1.045	3, 5
Эксперимент	—	992.8	471; 472; 475	—	1.045	30, 47, 27, 69

**Таблица 14.** Частоты колебаний ( $\text{см}^{-1}$ ) молекулы  $\text{BO}_2$  (через косую указаны частоты, относимые к разным местам захвата молекулы матрицей)

Метод	Частота, $\text{см}^{-1}$			Ссылки
	$\nu_1 (\Sigma_u)$	$\nu_2 (\Sigma_g)$	$\nu_3 (\Pi_u)$	
Эксперимент (газовая фаза)	1278.3	1070	464	53–57
Эксперимент (матричная изоляция)	1276	—	—	14
	1299.3/1282.8/1274.6 (Ar)	—	398.2/446.6 (Ar)	16
	1285.5/1300.7 (Kr)	—	394.6 (Kr)	16
	1292.2 (Xe)	—	—	16
Расчет ССП/ОСТ-ЗГФ	—	1079	464	59

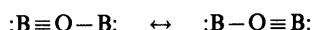
Более ионный характер связи в случае Al, что хорошо видно при сравнении натуральных зарядов на атомах,<sup>3,4</sup>



обуславливает некоторые различия в описании систем. Льюисовские структуры оксида алюминия, полученные с хартри-фоковскими (ССП) и коррелированными (МП2) плотностями,<sup>3</sup> указывают на усиление ковалентных вкладов при учете электронной корреляции



Для оксида бора описание на уровне льюисовских структур достаточно очевидно



В обеих молекулах корреляционные эффекты ответственны за увеличение равновесного междядерного расстояния  $\text{X}-\text{O}$  ( $0.02 \text{ \AA}$  для  $\text{X} = \text{B}$ ,  $0.03 \text{ \AA}$  для  $\text{X} = \text{Al}$ ), что несколько меньше, чем для других оксидов.

#### 4. Молекулы $\text{XO}_2$

Частицы состава  $\text{XO}_2$  образуются и играют весьма важную роль в реакциях окисления бора и алюминия. Экспериментальной информации о молекулах  $\text{XO}_2$  накоплено уже достаточно много, включая и спектральные данные для матрично-изолированных молекул. С теоретической точки зрения анализ систем  $\text{XO}_2$  намного сложнее, чем молекул других оксидов, рассмотренных выше. Проблема связана прежде всего с тем, что эти молекулы имеют открытые электронные оболочки, и, кроме того, методы расчетов, основанные на одноконфигурационном представлении электронных волновых функций, вообще говоря, неадекватны в данном приложении.

По результатам и экспериментальных, и теоретических исследований равновесная конфигурация молекулы  $\text{BO}_2$  считается линейной симметричной.

Частоты колебаний молекулы  $\text{BO}_2$ , полученные разными методами, приведены в табл. 14. В данном случае имеется возможность сопоставить экспериментальные результаты, относимые к газовой фазе<sup>53–57</sup> и к матрично-изолированным молекулам.<sup>14, 16, 58</sup> Наиболее богатая информация относится к валентному антисимметричному колебанию  $\nu_1$ . Частота колебаний молекулы в газовой фазе измерена весьма точно, и по отношению к этой величине оцениваются сдвиги, наблюдаемые в экспериментах по матричной изоляции. По данным последних измерений<sup>16</sup> сдвиги заметно различаются в зависимости от материала матрицы и (предположительно) от типа места захвата. Максимальное отклонение от газофазного значения для  $\nu_1$  составляет  $\sim 20 \text{ см}^{-1}$  (не более 2%).

Таким образом, характерные погрешности рассчитываемых современными методами квантовой химии (МП2/6-31ГФ\*) частот колебаний (около 3%) близки к относительным сдвигам в частотах вследствие матричного окружения. Для деформационного колебания  $\nu_3$  матричные сдвиги характеризуются даже большими величинами.

Учитывая, что моделирование матричных сдвигов представляет крайне трудную задачу,<sup>60, 61</sup> мы можем констатировать, что согласие экспериментальных молекулярных спектров, полученных для данного круга молекул прежде всего в условиях матричной изоляции, с рассчитанными теоретически вряд ли может претендовать на большую точность, чем в пределах уже упоминавшегося коридора ошибок (3–5%).

Неэмпирические расчеты свойств молекулы  $\text{BO}_2$  немногочисленны. Для основного электронного состояния  $\chi^2\pi_g$  в работе<sup>59</sup> рассчитаны значения равновесного междядерного расстояния  $\text{B}-\text{O}$  в линейной молекуле –  $1.34$  (ССП/ОСТ-ЗГФ) и  $1.26 \text{ \AA}$  (ССП/[9s5p]/(4s2p)) (экспериментальная оценка  $1.265 \text{ \AA}$ <sup>53</sup>), – а также гармонические частоты колебаний  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  (табл. 14). При расчетах были отмечены серьезные трудности получения симметрично-устойчивых решений электронного уравнения.

Молекула  $\text{AlO}_2$  зафиксирована среди продуктов реакции алюминия с кислородом в аргоновой матрице. Для нее было предложено циклическое строение с углом  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$   $30-50^\circ$ , как и для всех диоксидов элементов III группы.<sup>24</sup> В пользу подобной интерпретации свидетельствовало наличие в ИК-спектре полосы  $1096 \text{ см}^{-1}$ , близкой к частоте колебаний  $\text{O}_2^-$  ( $1089 \text{ см}^{-1}$ ). В работе<sup>24</sup> было высказано предположение о ионной структуре молекулы:  $\text{Al}^+\text{O}_2^-$ . К этой же структуре отнесена полоса  $496 \text{ см}^{-1}$ . Для оставшейся частоты дана оценка  $550 \text{ см}^{-1}$ . В дальнейших исследованиях<sup>25, 26</sup> было показано, что при матричных реакциях алюминия с кислородом образуется и другой изомер молекулы – линейный,  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ . К этому изомеру в ИК-спектре отнесена частота валентного антисимметричного колебания ( $918 \text{ см}^{-1}$ ), а из спектров лазерной флуоресценции получены частоты колебаний симметричного валентного ( $635 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационного ( $70 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний.<sup>70</sup>

В других исследованиях матричных реакций алюминия с кислородом<sup>29</sup> предполагалось образование несимметричного изомера  $\text{AlO}_2$  структуры  $\text{C}_s$ ; позднее<sup>30</sup> частота при  $496.3 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре была отнесена к циклической конфигурации, а частота  $1129.5 \text{ см}^{-1}$  – к линейному изомеру  $\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ .

Неэмпирические квантомеханические расчеты молекулы  $\text{AlO}_2$  затруднены, что связано с симметричной неустойчивостью уравнений Хартри–Фока.<sup>10, 62, 63</sup> Для построения потенциальных поверхностей данной системы необходимо пользоваться многоконфигурационными приближениями, причем и в последнем случае отмечаются существенные трудности, в частности, при оценках частот колебаний. В работе<sup>62</sup> использован многоконфигурационный метод ССП (МК ССП) в сочетании с псевдопотенциальным приближением для моделирования поля электронов остовов. Установлено, что из двух рассмотренных конфигураций молекулы – циклической и линейной несимметричной  $\text{Al}-\text{O}-\text{O}$  – минимуму энергии отвечает циклическая форма. Для нее оценены равновесные геометрические параметры и частоты гармонических колебаний (табл. 15, 16). В работе<sup>63</sup> методами конфигурационного взаимодействия (КВ) и многочастичной теории возмущений (ТВ) с базисами

Таблица 15. Геометрические параметры молекулы  $\text{AlO}_2$  (расстояния в Å, углы в град.) и разность энергий (ккал/моль) линейного и циклического изомера

Метод расчета	Линейный изомер $R_{\text{Al-O}}$	Циклический изомер $R_{\text{Al-O}}$	Разность $\Phi(\text{O-Al-O})$	Ссылки
МК ССП	—	1.97	38	—
КВ, ТВ	1.72	1.88	41	1.2
МК ССП	1.67	1.93	42	6.0

ограниченной размерности рассмотрены и циклический, и линейный симметричный изомеры молекулы  $\text{AlO}_2$ . По результатам этих расчетов можно лишь утверждать, что энергии данных изомеров близки.

В работе<sup>10</sup> был также применен метод МК ССП (в варианте полного конфигурационного пространства активных орбиталей), но в отличие от работы,<sup>62</sup> с учетом всех электронов. Для представления орбиталей использованы базисы, специально предназначенные для расчетов с учетом корреляционных эффектов, так называемые атомные натуральные орбитали типа  $(20s13p5d)/[6s5p2d]$  для Al и  $(13s8p5d)/[5s4p1d]$  для O. Сделан вывод, что на потенциальной поверхности основного состояния молекулы ( $^2A_2$ ) имеются две точки минимумов, разделенные высоким (~60 ккал/моль) барьером, причем энергия линейной симметричной формы на 6 ккал/моль ниже, чем циклической конфигурации. Для более точных оценок соотношения энергий линейной и циклической форм требуются, по-видимому, дополнительные расчеты с более тщательным учетом корреляционных эффектов, однако можно считать установленным, что оба изомера могут образовываться при матричных реакциях алюминия с кислородом. Линейный и циклический изомеры  $\text{AlO}_2$  описываются существенно разными электронными конфигурациями и характеризуются разными распределениями эффективных зарядов.<sup>10</sup>

Экспериментальные и теоретические частоты колебаний для обоих изомеров сопоставлены в табл. 16. К сожалению, неэмпирические расчеты в данном случае выполнены в рамках другой схемы, нежели для остальных рассмотренных оксидов (здесь, вообще говоря, не применимы одноконфигурационные приближения ССП и МП2), поэтому мы не можем воспользоваться теми регулярностями, которые были отмечены выше. В целом, теоретические и экспериментальные наборы частот согласуются, хотя о количественных соответствиях говорить пока что трудно.


При сравнении свойств  $\text{BO}_2$  и  $\text{AlO}_2$  в линейных конфигурациях обращает на себя внимание существенная разница в частоте деформационного колебания:  $464 \text{ см}^{-1}$  у  $\text{O-B-O}$  и  $70 \text{ см}^{-1}$  у  $\text{O-Al-O}$ .

## 5. Молекулы $\text{XO}$

Информация о двухатомных оксидах BO и AlO того уровня, который преимущественно разбирается в данном обзоре (геометрия, частоты колебаний), уже внесена в справочные издания<sup>64</sup> и по этой причине здесь не обсуждается. В связи с затронутыми выше вопросами мы только отметим новые спектральные исследования матрично-изолированных молекул BO и AlO.<sup>16, 30, 65</sup> Из этих данных следует, что экспериментальные матричные сдвиги для BO и AlO оказываются разными по знаку. Например, в аргонных матрицах сдвиг в основной частоте колебаний BO равен  $-7 \text{ см}^{-1}$  ( $1854.7 \text{ см}^{-1}$  по отношению к газофазной величине  $1862.1 \text{ см}^{-1}$ ),<sup>16</sup> а в случае AlO  $10 \text{ см}^{-1}$  ( $975 \text{ см}^{-1}$  против  $965 \text{ см}^{-1}$  в газовой фазе).<sup>30, 65</sup>

Отметим также достаточно детальные исследования кривых потенциальной энергии двухатомных оксидов неэмпирическими методами квантовой химии,<sup>66-68</sup> показывающие существенные изменения электронной структуры

Таблица 16. Экспериментальные и рассчитанные частоты колебаний молекулы  $\text{AlO}_2$  ( $\text{см}^{-1}$ )

Молекула		Частота, $\text{см}^{-1}$			Ссылки
		$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	
	расчет	1081	591	277	10
		1394	528	242	62
	эксперимент	1096	496	—	24
$\text{O-Al-O}$		—	496.2	—	30
	расчет	932	582	75	10
		978	659	92	63
	эксперимент	918	635	70	24

в зависимости от междатомного расстояния.

## V. Заключение

Один из основных выводов, вытекающих из сопоставления результатов исследований оксидов состава  $\text{X}_m\text{O}_n$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{Al}$ ), заключается в том, что данные соединения характеризуются большим разнообразием состава и геометрических форм молекул. Практически для всех систем  $\text{X}_2\text{O}_3$ ,  $\text{X}_2\text{O}_2$ ,  $\text{X}_2\text{O}$ ,  $\text{XO}_2$  к настоящему времени мы можем сформулировать определенные заключения о строении, основанные на экспериментальных спектрах молекул и результатах квантовохимических расчетов. Для данного круга соединений можно считать, что точность определения равновесных геометрических параметров и частот колебаний из эксперимента и из расчета вполне сопоставимы.

Большинство различий в строении оксидов бора и алюминия могут быть объяснены более ионным характером связи  $\text{Al-O}$  в соединениях  $\text{Al}_m\text{O}_n$ , причем баланс ионных и ковалентных вкладов заметно зависит от учета корреляционных эффектов, усиливающих ковалентные составляющие. Для оксидов алюминия в большей степени, чем для оксидов бора характерно наличие низлежащих изомеров при одной стехиометрии.

По-видимому, большинство оставшихся неясных теоретических вопросов относится к молекулам  $\text{BO}_2$  и  $\text{AlO}_2$ . С экспериментальной стороны наименее удовлетворительная ситуация с молекулами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_2$ .

Для более полного понимания процессов, сопровождающих реакции атомов и кластеров бора и алюминия с кислородом или с другими окислителями как в газовой фазе, так и в условиях матричного окружения, крайне важными представляются исследования систем типа  $(\text{XO})_n$ ,  $(\text{XO}_2)_n$  при  $n > 2$ .

## Литература

1. P.G.Nelson. *J. Chem. Educ.*, **68**, 732 (1991)
2. R.D.Srivastava, M.Farber. *Chem. Rev.*, **78**, 627 (1978)
3. A.V.Nemukhin, F.Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **97**, 3420 (1992)
4. A.V.Nemukhin, F.Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **98**, 1329 (1993)
5. A.I.Boldyrev, P.v.R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9045 (1991)
6. Н.Г.Рамбиди, Н.Ф.Степанов, Ю.Г.Абашкин, А.И.Березин, А.И.Дементьев, Б.И.Жилинский, В.К.Михалко, В.И.Пупышев, В.Я.Симкин, И.А.Тополь. *Журн. структур. химии*, **22**, 29 (1981)
7. H.Sellers, J.Boggs, A.V.Nemukhin, J.Almlof. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **85**, 195 (1981)
8. L.V.Serebrennikov, Yu.N.Sekachev, A.A.Maltsev. *High Temp. Sci.*, **16**, 23 (1983)
9. V.P.Spiridonov, A.G.Gershikov, E.Z.Zasorin, A.A.Ivanov. *High Temp. Sci.*, **16**, 325 (1983)
10. A.V.Nemukhin, J.Almlof. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **253**, 101 (1992)
11. Г.В.Чертихин, И.Л.Рожанский, Л.В.Серебренников. *Вестн. МГУ. Химия*, **29**, 27 (1988)

12. A.E.Reed, R.B.Weinstock, F.Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **83**, 735 (1985)
13. W.Weltner, J.R.W.Warn. *J. Chem. Phys.*, **37**, 292 (1962)
14. A.Sommer, D.White, M.J.Linevsky, D.E.Mann. *J. Chem. Phys.*, **38**, 87 (1963)
15. П.А.Ахишин, В.П.Спиридонов. *Докл. АН СССР*, **131**, 557 (1960)
16. T.R.Burkholder, L.Andrews. *J. Chem. Phys.*, **95**, 8697 (1991)
17. J.F.Chiang, D.R.Witman. *Theor. chim. acta*, **17**, 155 (1970)
18. M.A.Ali, A.J.Shaikh. *J. Mol. Struct.*, **13**, 179 (1972)
19. A.I.Dementjev, N.G.Rambidi, V.Ya.Simkin, I.A.Topol. *J. Mol. Struct.*, **68**, 199 (1980)
20. Ю.С.Ежов, С.М.Толмачев, В.П.Спиридонов, Н.Г.Рамбиди. *Теплофизика высоких температур*, **6**, 68 (1968)
21. Ю.С.Ежов, С.М.Толмачев, Н.Г.Рамбиди. *Журн. структур. химии*, **11**, 527 (1970)
22. G.Fogarasi, P.Pulay. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 191 (1984)
23. B.A.Hess, L.J.Schaad, P.Carsky, R.Zahradnik. *Chem. Rev.*, **86**, 709 (1986)
24. L.V.Serebrennikov, S.B.Osin, A.A.Maltsev. *J. Mol. Struct.*, **81**, 25 (1982)
25. Л.В.Серебрянников, А.А.Мальцев. *Вестн. МГУ. Химия*, **26**, 137 (1985)
26. И.Л.Рожанский, Г.В.Чертыхин, Л.В.Серебрянников, В.Ф.Шевельков. *Журн. физ. химии*, **62**, 2351 (1988)
27. И.Л.Рожанский, Л.В.Серебрянников, В.Ф.Шевельков. *Журн. физ. химии*, **64**, 521 (1990)
28. Г.В.Чертыхин, Л.В.Серебрянников, В.Ф.Шевельков. *Журн. физ. химии*, **65**, 1078 (1991)
29. S.M.Sonchik, L.Andrews, K.D.Carlson. *J. Phys. Chem.*, **89**, 2009 (1983)
30. L.Andrews. *J. Phys. Chem.*, **96**, 10182 (1992)
31. В.Г.Соломоник, В.В.Слизнев. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1301 (1987)
32. A.V.Nemukhin, F.Weinhold. *J. Chem. Phys.*, **97**, 1095 (1992)
33. M.G.Inghram, R.F.Porter, W.A.Chupka. *J. Chem. Phys.*, **25**, 498 (1956)
34. Ю.Н.Секачев, Л.В.Серебрянников, В.С.Никитин, А.А.Мальцев. *Вестн. МГУ. Химия*, **20**, 589 (1979)
35. Л.В.Серебрянников. *Вестн. МГУ. Химия*, **22**, 606 (1981)
36. B.M.Ruscic, L.A.Curtiss, J.Berkovitz. *J. Chem. Phys.*, **80**, 3962 (1984)
37. L.Andrews, T.R.Burkholder. *J. Phys. Chem.*, **95**, 8554 (1991)
38. R.J.Doyle. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4120 (1988)
39. R.L.DeKock, M.R.Barbachyn. *Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 2645 (1981)
40. А.И.Дементьев, С.С.Крамаренко, Н.Ф.Степанов. *Журн. структур. химии*, **24**, 99 (1983)
41. P.A.Finn, D.M.Gruen, D.L.Page. *Adv. Chem. Ser.*, **158**, 30 (1976)
42. M.A.Douglas, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *High Temp. Sci.*, **16**, 35 (1983)
43. J.Masip, A.Clotet, J.M.Ricart, F.Illas, J.Rubio. *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 373 (1988)
44. L.Bencivenni, M.Pelino, M.Ramondo. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **253**, 109 (1992)
45. A.V.Zaitsevskii, G.V.Chertikhin, L.V.Serebrennikov, N.F.Stepanov. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, in press
46. T.C.Devore, J.R.Woodward, J.L.Gole. *J. Phys. Chem.*, **92**, 6919 (1998)
47. Т.С.Зюбина, О.П.Чаркин, А.С.Зюбин, В.Г.Закжевский. *Журн. неорг. химии*, **27**, 558 (1982)
48. M.A.Douglas, R.H.Hauge, J.L.Margrave. *High Temp. Sci.*, **16**, 35 (1983)
49. A.Snelson. *J. Chem. Phys.*, **74**, 2574 (1970)
50. E.L.Wagner. *Theor. chim. acta*, **32**, 295 (1974)
51. В.Г.Соломоник, И.Г.Сазонова. *Журн. неорг. химии*, **30**, 1939 (1985)
52. А.М.Мебель, Т.С.Зюбина. *Журн. неорг. химии*, **32**, 1285 (1987)
53. J.W.C.Johns. *Can. J. Phys.*, **39**, 1738 (1961)
54. D.K.Russell, M.Kroll, D.A.Dows, R.A.Beaudet. *Chem. Phys. Lett.*, **20**, 153 (1973)
55. D.K.Russell, M.Kroll, R.A.Beaudet. *J. Chem. Phys.*, **66**, 1999 (1977)
56. K.Kawaguchi, E.Hirota, C.Yamada. *Mol. Phys.*, **44**, 509 (1981)
57. A.Maki, J.B.Burkholder, A.Sirha, C.J.Howard. *J. Mol. Struct.*, **130**, 238 (1988)
58. Л.В.Серебрянников. *Вестн. МГУ. Химия*, **16**, 363 (1975)
59. П.Э.Ломп, В.Я.Симкин, Н.Ф.Степанов. *Изв. АН ЭстССР*, **32**, 286 (1983)
60. А.И.Крылова, А.В.Немухин, Н.Ф.Степанов. *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)*, **262**, 55 (1992)
61. Л.В.Серебрянников. *Вестн. МГУ. Химия*, в печати
62. J.Rubio, J.M.Ricart, F.Illas. *J. Comput. Chem.*, **9**, 836 (1988)
63. А.В.Зайцевский, С.А.Богданова, А.И.Дементьев, В.Я.Симкин. *Вестн. МГУ. Химия*, **31**, 604 (1990)
64. К.-П.Хьюберт, Г.Герцберг. *Константы двухатомных молекул*. Мир, Москва, 1984
65. S.J.Bares, M.Naak, J.W.Nibler. *J. Chem. Phys.*, **82**, 670 (1985)
66. A.V.Nemukhin, J.Almlof, A.Heiberg. *Chem. Phys.*, **57**, 197 (1981)
67. J.Almlof, A.V.Nemukhin, A.Heiberg. *Int. J. Quantum Chem.*, **20**, 655 (1981)
68. V.H.Lengsfeld, B.Liu. *J. Chem. Phys.*, **77**, 6083 (1982)
69. И.В.Овчинников, Л.В.Серебрянников, А.А.Мальцев. *Журн. физ. химии*, **59**, 1558 (1985)
70. И.Л.Рожанский, Л.В.Серебрянников, В.Ф.Шевельков. *Вестн. МГУ. Химия*, **29**, 560 (1988)

## MOLECULAR SPECTRA AND STRUCTURE OF THE BORON AND ALUMINUM OXIDES

A.V.Nemukhin, L.V.Serebrennikov

Chemistry Department, M.V.Lomonosov Moscow State University  
 Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7 (095) 939-2286

The results of theoretical and experimental studies of molecular structure of the boron and aluminum oxides  $X_2O_3$ ,  $X_2O_2$ ,  $X_2O$ ,  $XO_2$  ( $X = B, Al$ ) carried out primarily by spectroscopic methods using matrix isolation technique and by quantum chemical calculations are discussed.

Bibliography - 70 references.

Received February, 17, 1993