

Рентгеновские спектры и электронное строение соединений бора[†]

В.Д.Юматов, Е.А.Ильинчик, В.В.Волков

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3, факс (383) 234–4489

Рассмотрены современное состояние химии бора, особенности соединений бора и кристаллических фаз на их основе, химические связи в них и их электронные структуры. Обсуждены физические принципы рентгеновской спектроскопии и результаты ее применения для изучения электронной структуры соединений бора и природы химических связей в них. Сопоставлены данные рентгеновской фотоэлектронной и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии для различных модификаций элементного бора, его оксидных фаз, боридов, нитридов и галогенидов, производных гидридов бора и карборанов, а также металлоборанов.

Библиография — 247 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1141
II. Особенности соединений бора, их структур и химических связей	1141
III. Физические основы рентгеновской спектроскопии	1147
IV. Рентгеновская спектроскопия и электронная структура соединений бора	1150
V. Заключение	1162

I. Введение

Химия элементного бора, его соединений и кристаллических фаз на их основе в настоящее время представляет собой обширное и весьма сложное научное направление на стыке неорганической и элементоорганической химии. Соединения бора успешно применяют в различных областях материаловедения, в катализе, неорганическом и органическом синтезе, биохимии, сельском хозяйстве, медицине и т.д. Фундаментальные и прикладные аспекты химии бора достаточно подробно отражены в многочисленных статьях, обзорах, монографиях, а также в патентной литературе. Выход в свет юбилейного сборника работ по химии бора и специальных выпусков журналов по данной тематике^{1–3} свидетельствует о большой научной и практической значимости этой области науки.

Одной из актуальных задач современной химии является исследование природы связи в соединениях с использованием как теоретических, так и экспериментальных методов исследования электронной структуры. На основании результатов таких исследований объясняют физико-химические свойства

соединений и их реакционную способность, прогнозируют пути синтеза. В настоящем обзоре обобщены основные данные работ, посвященных изучению электронного строения и особенностей химических связей в соединениях бора методами рентгеновской эмиссионной и рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РЭС и РАС соответственно). Особое внимание уделяется использованию этих методов совместно с рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопией (УФЭС). Рассмотрена также роль квантово-химических расчетов в интерпретации полученных спектров. Для того чтобы систематизировать данные многочисленных публикаций, в обзоре прежде всего обсуждаются современное состояние химии бора и особенности химического связывания и координации в наиболее характерных классах соединений бора, а затем кратко излагаются принципы и экспериментальные основы методов РФЭС, УФЭС, РЭС и РАС. Результаты рентгеновских исследований обобщены для основных классов соединений бора; при этом акцент сделан на те классы, которые в меньшей степени рассматривались авторами опубликованных ранее обзоров, в частности на гидридные соединения бора. И наконец, обсуждается связь выявленных особенностей электронных структур соединений бора с их физико-химическими характеристиками.

II. Особенности соединений бора, их структур и химических связей

Атом бора ($z = 5$) имеет электронную конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^1$. При формировании твердых фаз бора или его соединений валентные электроны принимают энергетически более устойчивую конфигурацию $1s^2 2s^1 2p^2$, при которой

В.Д.Юматов. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник группы химии гидридов ИНХ СО РАН.

Область научных интересов: рентгеновская спектроскопия и электронное строение химических соединений.

Е.А.Ильинчик. Старший научный сотрудник той же группы.

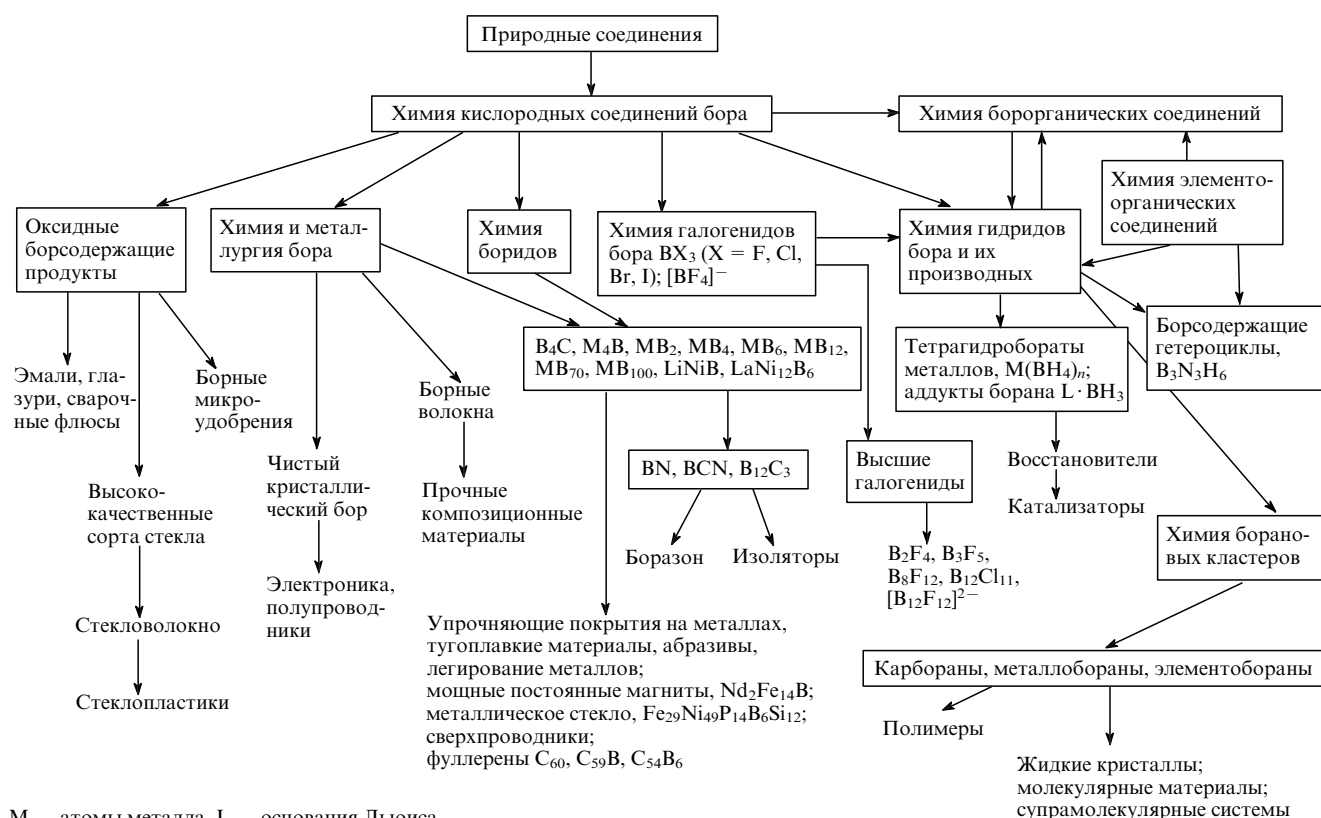
Область научных интересов: физические методы исследований и электронное строение борсодержащих соединений.

В.В.Волков. Доктор химических наук, профессор, руководитель той же группы. Телефон: (383) 234–3975.

Область научных интересов: химия борсодержащих соединений, их синтез и структуры.

Дата поступления 14 ноября 2002 г.

[†]Посвящается 100-летию со дня рождения академика Анатолия Васильевича Николаева, научные труды которого в области химии боратов стали классическими.



M — атомы металла, L — основания Льюиса.

Рис. 1. Направления современной химии бора.

атом бора обладает четырьмя валентными атомными орбиталями (АО) $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ и только тремя валентными электронами.^{4,5} Особенность этой конфигурации состоит в том, что вследствие небольших значений ковалентного атомного радиуса бора ($0.80 - 1.01 \text{ \AA}$) и ионных радиусов B^{3+} ($0.15 \text{ \AA}$ и $0.25 \text{ \AA}$ при координационных числах (КЧ), равных 3 и 4 соответственно) электроны атома бора и АО локализованы в сильном поле ядра при относительно слабом экранировании (первый потенциал ионизации (IP) атома В составляет 8.3 эВ).⁶ Такая особенность придает бору необычные химические свойства, позволившие этому элементу с простой электронной структурой сформировать сложную систему соединений и кристаллических фаз, характеризующихся множеством типов химического связывания. Отметим, в частности, способность атома бора формировать σ -связи с участием АО конфигурации sp^2 , например в молекулах BX_3 (X — галоген), BR_3 и др. Вакантная $2p_z$ -АО обуславливает сильную электроакцепторную способность бора, взаимодействие которого с донорами электронов приводит к образованию аддуктов и комплексов типа $\text{R}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$, $\text{BX}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{BF}_3$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{BPh}_4]^-$. В структурах кластерных гидридов бора и их производных, в некоторых боридах и в элементном боре формируются многоцентровые (преимущественно трехцентровые) связи.³⁻⁵ Подобные соединения относят к электронодефицитным системам. Число валентных электронов в таких соединениях меньше, чем требуется для возникновения электронных пар между соседними атомами, образующими химические связи. Например, в молекуле диборана(6) (B_2H_6) присутствуют 12 валентных электронов (шесть пар), которые должны обеспечить образование семи связей: шести В — Н и одной В — В. Для описания электронного строения молекул такого типа в рамках метода молекулярных орбиталей (МО) используется концепция многоцентровой двухэлектронной связи. Изучение электрон-

ного строения множества соединений бора разных типов теоретическими квантово-химическими и экспериментальными методами является весьма актуальной задачей.

На рис. 1 схематически показаны направления современной химии бора. Эта схема не является исчерпывающей, но мы будем использовать ее при определении порядка изложения экспериментального материала и при его обсуждении. Основное внимание при этом мы уделим некоторым обзорным публикациям по химии бора и экспериментальным методам.

Исходными реагентами для получения соединений бора, ряда борсодержащих продуктов и материалов на их основе являются оксидные производные, извлекаемые из руд (оксид бора, борная кислота, бораты, пероксиды бораты).^{4,7-11} Авторы работ^{4,10,11} отмечают сложность кристаллических структур B_2O_3 , различных модификаций борной кислоты, а также строения боратных и полиборатных анионов в растворах и в кристаллических фазах. На рис. 2 представлены структуры ряда оксидных соединений бора и их типичные фрагменты. В кислородных соединениях атом бора может иметь КЧ 3 (sp^2 -гибридизация и π -связи) или 4 (sp^3 -гибридизация и только σ -связи). Слоистая структура ортоборной кислоты¹⁰ сформирована триклинными ячейками, в каждой из которых находятся четыре молекулы $\text{B}(\text{OH})_3$, удерживаемые в существенной степени водородными связями $=\text{B}-\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{B}=\text{}$ (при КЧ бора, равном 3, их длина составляет $2.72 \text{ \AA}$). Каждый атом кислорода участвует в образовании водородных связей с двумя атомами водорода. Изучение такой системы интересно с точки зрения выявления влияния водородных связей на электронную структуру входящих в ее состав атомов. Структуры полиборатных анионов более сложные.^{10,11} в растворах солей этих анионов и в их кристаллах могут присутствовать ионы, содержащие от одного до шести или девяти атомов бора, например

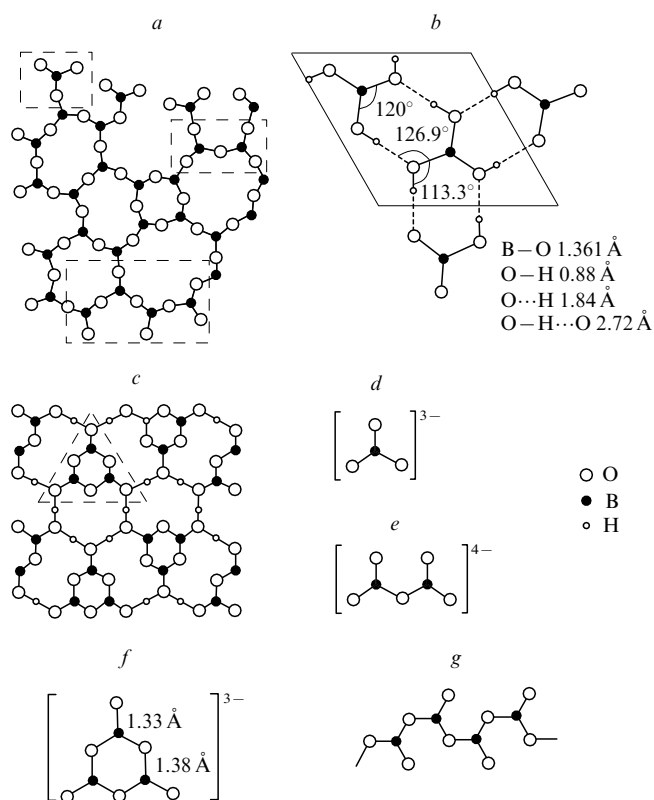


Рис. 2. Фрагменты структур некоторых кислородных соединений бора.

a — борный ангидрид (B_2O_3) в стеклообразной форме;⁸ *b* — ортоборная кислота ($B(OH)_3$);¹⁰ *c* — слоистая структура орторомбической метаборной кислоты (HBO_2);^{4, 8, 10} *d*–*g* — структурные фрагменты боратов (выделены штриховыми линиями на рис. 2, *a, c*).^{4, 8, 10, 11}

$[B_5O_7(OH)_4]^{3-}$, $\{B_9O_{14}(OH)_4[OB(OH)_2]_2\}^{7-}$ и др. Основной структурный фрагмент полиборатных анионов — шестичленный гетероцикл, построенный из бороксольных циклов $-(OH)B-O-B(OH)-$, которые могут входить в состав мономерных, полимерных и «конденсированных» полициклических структур, содержащих атомы кислорода с КЧ 3.

Проблемам получения чистого бора, изучению его структуры и свойств, технологическим и прикладным аспектам его использования посвящено множество публикаций (см., например, обзоры и монографии^{4, 5, 8, 10, 12–14}). Элементный кристаллический бор является исключительно «трудным» объектом. Исследования структур его кристаллических фаз и обусловленных ими физических свойств осложнены тем, что известно более десяти полиморфных модификаций бора.^{5, 12} Надежно охарактеризованы три наиболее устойчивые полиморфные модификации конденсированного бора: α -ромбоэдрическая (B_{12}), α -тетрагональная (B_{50}) и β -ромбоэдрическая (B_{105}). Фрагменты некоторых кристаллических структур бора приведены на рис. 3. Термодинамически предпочтительной является β -ромбоэдрическая форма.^{10, 12, 14} Известны также аморфные фазы бора, образующиеся, как правило, при относительно невысоких температурах. Трудности получения химически чистых образцов индивидуальных фаз бора обусловлены его высокой температурой плавления (2450 К), значительной химической активностью (т.е. большой вероятностью загрязнения примесями из газовой среды и аппаратуры), большим числом его кристаллических модификаций, фазовые переходы между которыми замедлены. Все это необходимо учитывать при исследова-

ниях и при интерпретации данных о свойствах бора. Структурообразующим элементом кристаллических фаз бора является икосаэдр симметрии I_h , в вершинах которого локализовано 12 атомов бора (B_{12}) с КЧ 5 (и с КЧ 6 при образовании связей между кластерами B_{12}) и межатомными расстояниями B–B, равными 1.73–1.79 Å (см. рис. 3, *a*).^{2, 10} Вследствие дефицита электронов и относительно высокой энергии ионизации атома бора (8.298 эВ¹⁵) связь B–B имеет существенно ковалентный, а не металлический характер.¹⁰ Полиморфные модификации различаются пространственным расположением икосаэдров B_{12} , природой связей между ними и координационными числами атомов бора. На рис. 3, *b* приведен пример взаимного расположения икосаэдров B_{12} в кристаллических структурах. Этот многогранник или его фрагменты входят также в структуры многих соединений бора разных типов. В структурах аморфного бора могут присутствовать дискретные группы из двух–шести связанных кластеров B_{12} наряду с более многоатомными, чем B_{12} , структурными единицами размером ~ 15 Å, состоящими приблизительно из 100 атомов, а также недостроенные икосаэдры и отдельные атомы в порах.^{13, 16–18} Такие вариации структуры влияют на свойства бора, в том числе на электронные.

Бориды, т.е. соединения и фазы, в которых атом бора связан с более электроположительными элементами (главным образом с металлами М), представляют собой обширный класс веществ, весьма разнообразных по составу и типам структур.^{4, 5, 8, 10, 12, 19–22} Многие из них обладают комплексом важных физико-химических свойств (в том числе механических, термических, коррозионных, электрофи-

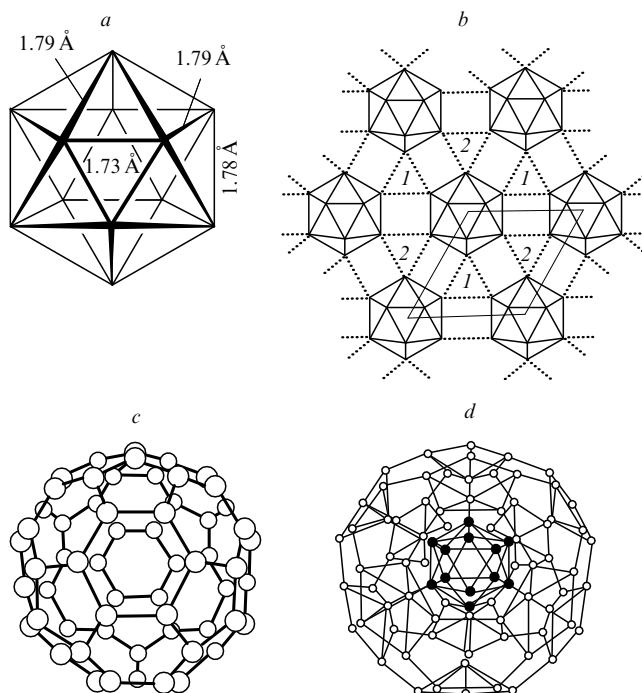


Рис. 3. Фрагменты структур кристаллических модификаций элементного бора.^{4, 5, 8, 10, 12, 14}

a — икосаэдр B_{12} ; *b* — базисный слой икосаэдров B_{12} в структуре α -ромбоэдрического бора; цифры 1 и 2 означают, что треугольники находятся на разных уровнях (1 — верхний, 2 — нижний); *c, d* — структурные фрагменты β -ромбоэдрического бора, в основе которого — «гигантский икосаэдр» B_{84} (для более наглядного изображения присутствующий в структуре икосаэдр B_{12} изображен черными кружками).

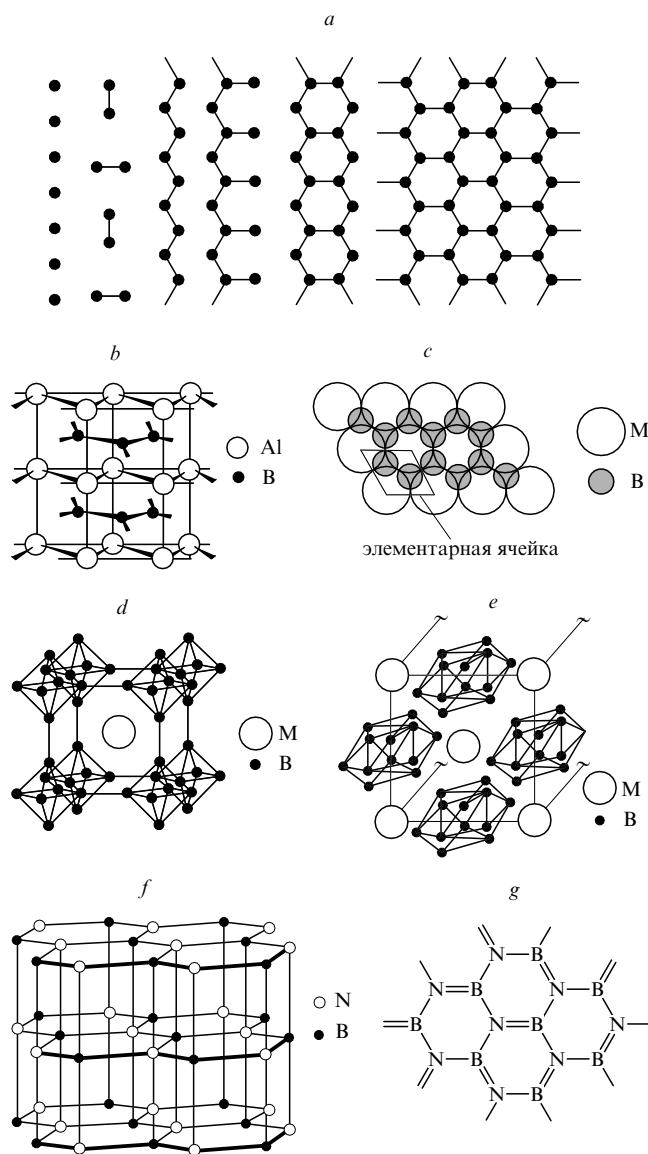


Рис. 4. Основные структурные мотивы некоторых боридов металлов и гексагонального нитрида бора (hBN).

a — идеальные формы связывания атомов бора в богатых металлом боридов;^{10, 20, 22} *b* — кристаллическая структура AlB_2 , характерная для многих других диборидов;^{10, 20} *c* — гексагональные слои атомов В и М в структурах MB_2 ; *d* — кубическая структура гексаборидов металлов MB_6 , содержащая октаэдрические кластеры атомов бора;^{4, 10, 22} *e* — кубооктаэдрические кластеры B_{12} в структурах додекаборидов MB_{12} ;¹⁰ *f, g* — слоистая структура hBN и связывание атомов В и N в слоях.^{4, 10}

зических, магнитных); для ряда фаз обнаружена сверхпроводимость. Кристаллохимические аспекты химии боридов обобщены в монографии²⁰. Составы и типы структур бинарных боридов M_mB_n весьма разнообразны (рис. 4). Сообщалось о существовании примерно 200 таких боридов.¹⁰ Надежно изучены 24 состава боридов — от M_5B (область боридов, богатых металлом) до MB_{100} (область боридов, богатых бором), но наиболее распространены шесть вариантов стехиометрического состава: M_2B , MB , MB_2 , MB_4 , MB_6 и MB_{12} . Кроме того, известны многочисленные фазы переменного состава и твердые растворы. Существует по крайней мере шесть возможных конфигураций атомов бора в структурах боридов,^{10, 22} в которых различным образом комбини-

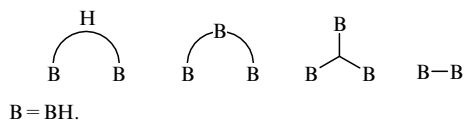
руются связи $\text{M}-\text{B}$, $\text{B}-\text{B}$, $\text{M}-\text{M}$, а бор может присутствовать в виде единичных атомов, их пар или формировать зигзагообразные линейные структуры, разветвленные цепи, плоские одномерные и двумерные гексагональные сетки, а также объемные кластерные фрагменты (см. рис. 4). Авторы работ^{10, 20, 23} систематизировали бинарные бориды по положению металла в Периодической системе Менделеева, однако корреляцию составов и структур боридов с положением металла выявить не удалось. Например, гексабориды состава MB_6 присущи как щелочноземельным металлам, так и совершенно не похожим на них лантанидам и актинидам; при этом они обладают аналогичными структурами. Дибориды MB_2 образуют металлы разных групп — Mg , Al , Gd , Zr , V , U и др.^{4, 10, 20} Характер химического связывания в боридов сложен. Реализуются различные сочетания ковалентной, ионной и металлической связи. Получены и исследованы многочисленные тройные и еще более сложные бориды и другие соединения, включая борсодержащие фуллерены и наноструктуры.^{8, 10, 12, 20, 22, 24} Результаты изучения электронного строения и природы химической связи в боридов квантово-химическими методами обобщены в работах^{12, 22}.

Проблемам химии и технологии нитрида бора (BN), его кристаллическим модификациям и важнейшим прикладным свойствам посвящено не менее 2500 публикаций (не считая патентов); наиболее интересными из них являются работы^{12, 25–32}. Известно четыре кристаллические модификации нитрида бора: две графитоподобные — гексагональная (hBN) и ромбоэдрическая (rBN), а также две плотные алмазоподобные — кубическая, или сфалеритная (сBN), и вюрцитная (wBN), зарегистрированные на диаграмме состояния.^{33–35} В слоистых графитоподобных модификациях атомы В и N образуют σ -связи друг с другом, а в плоскостях слоев осуществляется также π -связывание за счет взаимодействия вакантных АО атома бора с неподеленной электронной парой атома азота. Связь между слоями в структуре hBN в значительной степени определяется также ван-дер-ваальсовыми и электростатическими взаимодействиями разноименно заряженных атомов бора и азота в слоях, находящихся друг над другом (см. рис. 4, *f*). Связывание тетраэдрически координированных атомов бора и азота в сBN происходит в результате взаимодействия sp^3 -гибридных состояний. Электронная структура нитрида бора всесторонне исследована, например, в работах^{12, 36–39}.

Основы химии галогенидов бора изложены в обзорных публикациях^{10, 40, 41}. Наиболее типичны ковалентные тригалогениды BF_3 , BCl_3 , BBr_3 и BI_3 , молекулам которых присущи тригональные плоские структуры симметрии D_{3h} ; при этом в атомах бора происходит sp^2 -гибридизация $2s$ -, $2p_x$ - и $2p_y$ -АО, а $2p_z$ -АО остается вакантной.^{10, 40} Поэтому тригалогениды бора являются сильными кислотами Льюиса (акцепторами электронов), образующими с льюисовскими основаниями (L) аддукты типа $\text{L} \cdot \text{BF}_3$ (см. ^{42–44}). Интерес для исследователей представляют и высшие галогениды бора,^{45, 46} например B_2F_4 , B_3F_5 ; кластеры B_8Cl_8 , B_8F_{12} ; икосаэдрический анион $\text{closo-B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$.

Химия гидридов бора и их производных в настоящее время интенсивно развивается. Ее основы были заложены классическими работами Штока в 1912 г., обобщенными в монографии⁴⁷. В 1920–1940-е годы бораны рассматривались как своего рода «химическая экзотика», так как их стехиометрию и природу химической связи в них не удавалось объяснить с позиций классической электронной теории валентности. Примечательно, что химия боранов и принципы теории валентности (октетная теория связывающих электронных пар Льюиса) возникли фактически одновременно; причем первая оказалась своего рода антитезисом второй. Бурное развитие химии гидридов бора началось в 1950-е годы. Отметим два типа структур и составов борано-

вых систем. Первый — простейшие системы, такие как боран (BH_3), $\text{BH}_3 \cdot \text{L}$, тетрагидроборат-анион (BH_4^-) и его производные, например диборан(6) (B_2H_6). Второй, исключительно многочисленный тип — высшие гидриды бора и их производные кластерной природы, в частности бораны B_5H_9 , $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$; замещенные производные декаборана $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$; *клозо*-боратные анионы $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$, $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ (типа $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$); карбораны $\text{B}_{n-2}\text{C}_2\text{H}_n$, в том числе *орто*-, *мета*-, *пара*-карбораны(12) ($\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$) и их анионные производные $\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{12}^-$; «сэндвичевые» комплексы переходных металлов состава $[\text{M}^{\text{III}}(\eta^5\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$; металлобораны и металлокарбораны, например $\text{Sn}^{\text{II}}\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$; скелетные изомеры гетероатомного кластера $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}^{\text{III}}\text{B}_8\text{C}_2\text{H}_{10}$; тиа-*нидо*-борановые кластеры B_9SH_{11} , $\text{B}_9\text{SH}_{11} \cdot \text{L}$; борановые полимеры и многие другие соединения.^{4, 10, 46–63} На рис. 5, 6 схематически показаны основные типы связей и приведены примеры структур, свойственных борановым системам. В формировании структур таких соединений (см. рис. 5) в основном участвуют связи В–Н (двухцентровая концевая σ -связь), В–В (двухцентровая, например в B_5H_8 – B_5H_8), В–Н–В (трехцентровая мостиковая в B_2H_6 и других боранах), В–В–В (трехцентровая треугольная, дельтаэдр в кластерах), ВВВ (трехцентровая центральная), М–Н–В–Н (трехцентровая мостиковая гетероатомная, например в $\text{Zr}[\text{BH}_4]_4$).



Следствием электронного дефицита является невозможность описания борановых кластеров в терминах двухцентровых связей. Концепция двухэлектронной трехцентровой связи в боранах была введена Лонге-Хиггинсом⁶⁴ и получила развитие в топологической системе Липскомба,^{65–67} завершившейся формулировкой правила Уэйда « $2n + 2$ » для подсчета числа «скелетных» электронов, которые осуществляют связывание в кластерном полиэдре. Зная число «скелетных» электронов, можно объяснять и предсказывать строение кластерных систем с позиций топологии полиэдров и систематизировать такие системы.^{56, 68–70} Эти представления служат основой для классификации кластерных структур по *клозо*-, *нидо*-, *арахно*-, *хайфо*-типам и учитываются при прогнозировании путей синтеза новых соединений. Другая исключительно важная особенность борановых дельтаэдрических кластеров состоит в том, что многие из них являются трехмерными ароматическими системами. Концепция трехмерной ароматичности и даже суперароматичности была введена Хоффманном и Липскомбом еще в 1962 г.,⁷¹ а затем развита в ряде публикаций.^{4, 46, 52, 57, 72–75} С ароматичностью связывают такие свойства борановых кластеров, как делокализация электронов по МО,⁷⁶ химическая устойчивость, специфическая реакционная способность.⁷⁷ Подобно бензольным циклическим ароматическим системам, трехмерным борановым кластерным структурам разных типов свойственны большие величины экзальтации[‡] диамагнитной восприимчивости^{75, 78, 79} и поляризуемости. Природа связей, образуемых атомами М в металлоборанах, дискуссионна, так как возможны различные варианты распределения электронной плотности между металлом и ароматическими кластерами.^{56, 58, 80} При изучении природы связей в гидридах

‡ Экзальтацией диамагнитной атомной восприимчивости называют увеличение абсолютной величины диамагнитной восприимчивости при включении атома в ароматическую систему.

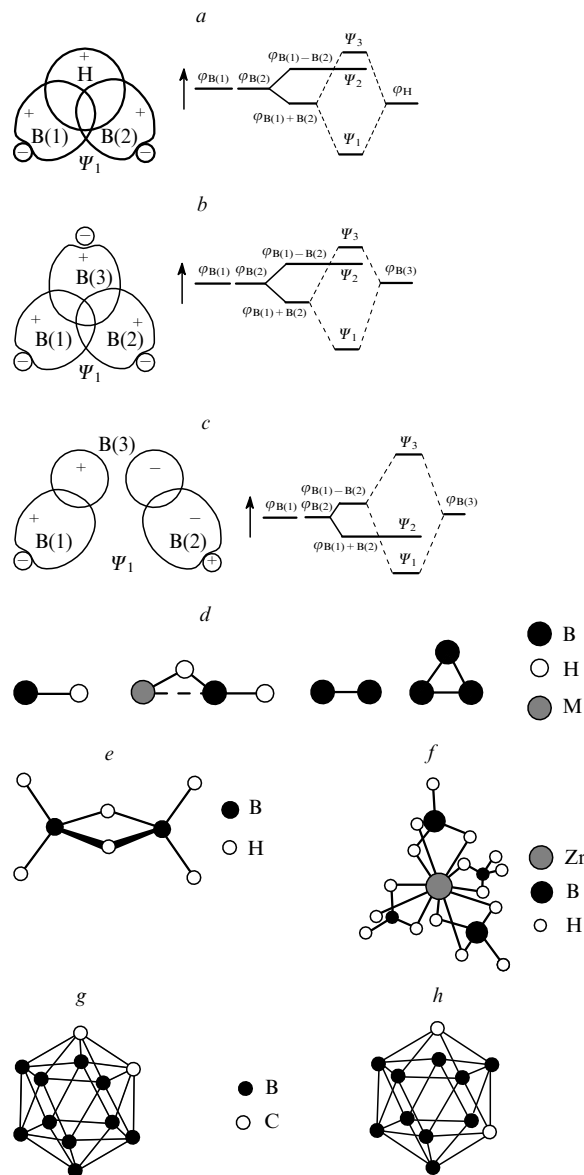


Рис. 5. Типы связей, характерные для боранов и их производных.^{4, 10, 58, 64–67}

a — формирование трехцентровой мостиковой связи В–Н–В и схематическое представление относительных энергий трех МО; *b* — то же для центральных связей ВВВ; *c* — то же для открытых связей В–В–В; *d* — типы связей и фрагментов структуры, включая мостиковую гетероатомную связь М–Н–В–Н и треугольный элемент дельтаэдра ВВВ; *e* — строение молекулы диборана(6), содержащей связи В–Н и мостиковую В–Н–В; *f* — строение молекулы тетрагидробората циркония ($\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$) с гетероатомными мостиковыми связями $\equiv \text{Zr}-\text{H}-\text{B}-\text{H}$; *g, h* — дельтаэдрические замкнутые кластеры из атомов В и С *орто*- и *мета*-карборанов(12) соответственно.

бора, несомненно, интересным представляется применение экспериментальных методов исследования электронной структуры. До сих пор в обзорных публикациях эта тема освещалась недостаточно.

Химия гетероциклических соединений бора весьма обширна. Для таких соединений характерны гетероатомные

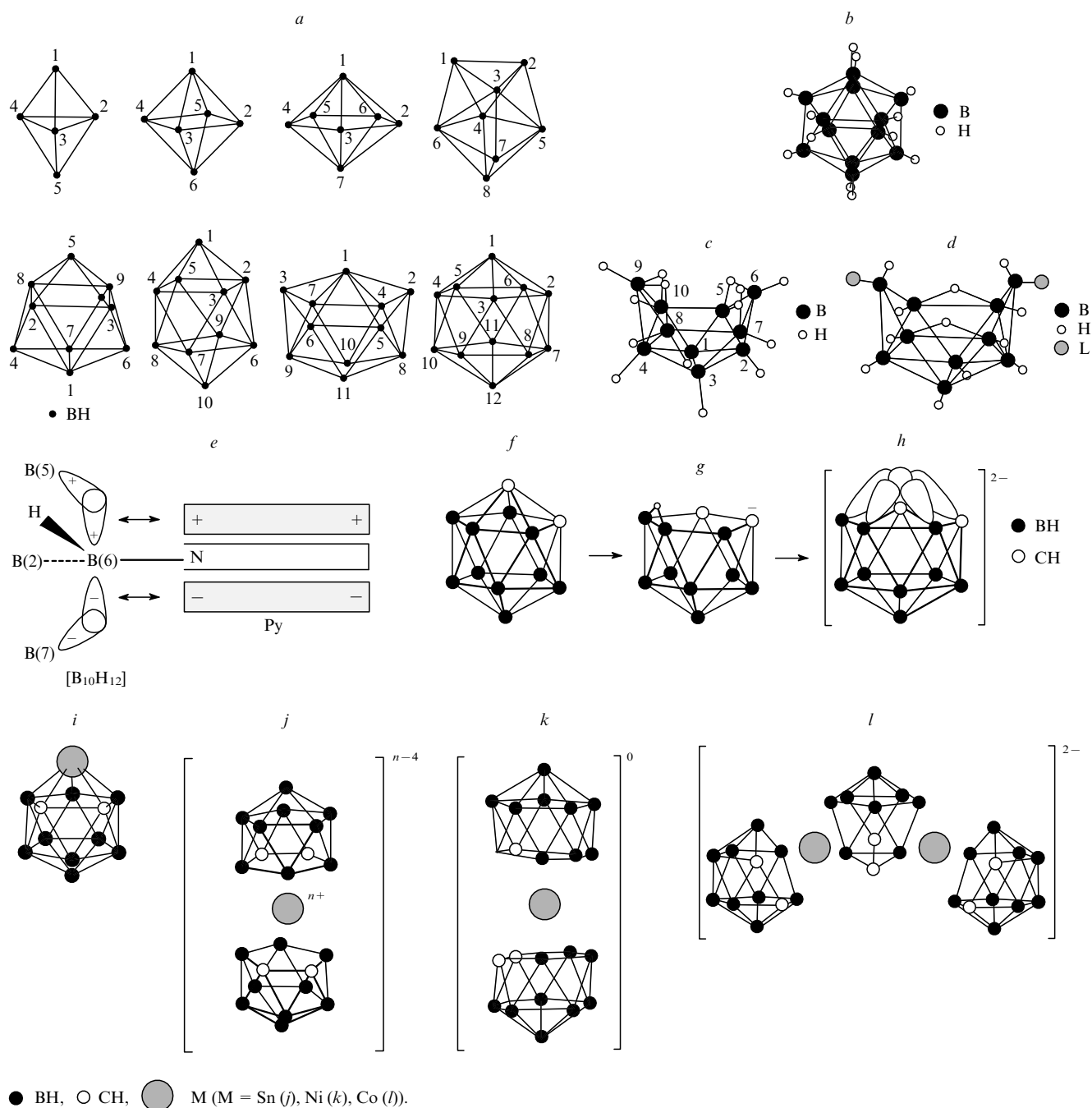


Рис. 6. Схемы структур борановых кластеров и их производных.^{4, 10, 46, 52, 54, 56, 68}

a — кластерные *клозо*-анионы $B_nH_n^{2-}$ ($n = 5-12$); b — анион $B_{12}H_{12}^{2-}$; c — молекула декаборана(14) ($B_{10}H_{14}$); d — молекула аддукта 6,9- $B_{10}H_{12}L_2$; e — взаимодействие МО атомов бора кластера $[B_{10}H_{12}]$ и азота в $B_{10}H_{12}Py_2$; f, g, h — *опто*-карборан(12) и его анионные производные $B_9C_2H_{12}^{2-}$, $B_9C_2H_{11}^{2-}$ соответственно; i — металлокарборан $SnB_9C_2H_{11}$; j — «сэндвичевая» структура анионного бисдикарбол-лильного комплекса олова; k — структура комплекса $[Ni^{IV}(B_9C_2H_{11})_2]^0$; l — структура комплекса $[(1,2-B_9C_2H_{11})Co^{III}(B_8C_2H_{10})Co^{III}(1,2-B_9C_2H_{11})]^{2-}$.

структуры, содержащие преимущественно четыре–шесть атомов в цикле, а также системы конденсированных борных гетероциклов и полимеров.^{10, 81–87} Однако молекулярные циклические системы, образованные только атомами бора

(подобные, например, молекулам циклогексана, бензола, нафталина), неизвестны. В циклах наряду с атомами B могут присутствовать атомы C, O, N, P, Si, S в различных комбинациях (рис. 7).

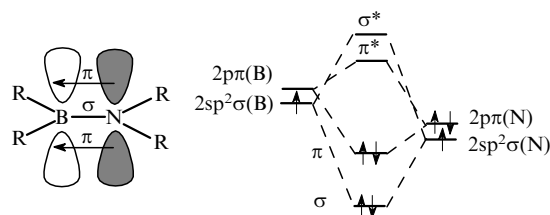
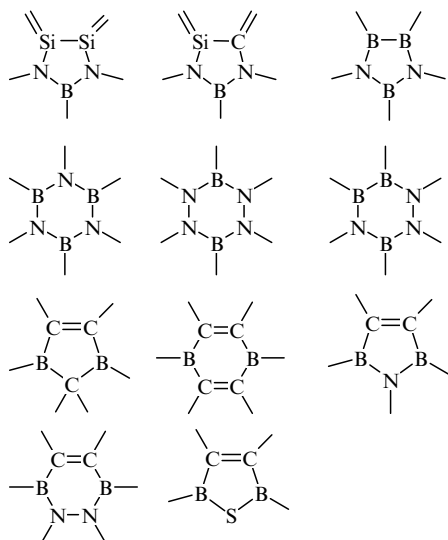
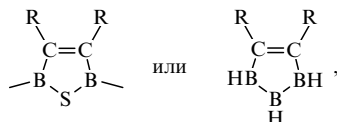


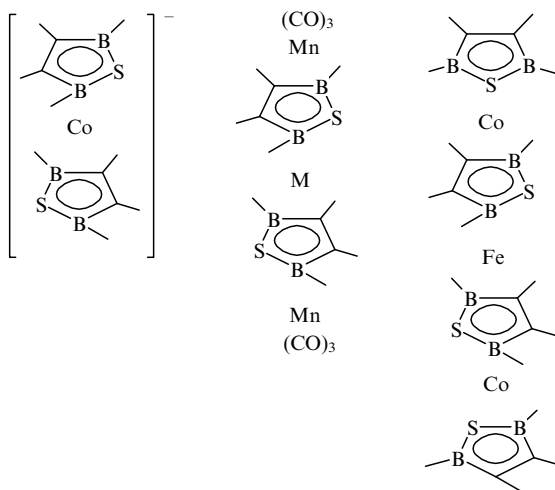
Рис. 7. Схема взаимодействия АО и качественная схема МО при взаимодействии атомов бора и азота в гетероциклах с образованием частичного π-связывания.⁸³



Лигандами у образующих циклы атомов чаще всего служат органические заместители (алкильные, арильные) и галогены, которые также стабилизируют систему. Некоторые пятичленные гетероциклы, например



обладают ароматическим характером и образуют с атомами переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cr, Ru) одноядерные, многоядерные моно- и полиметаллические «многопалубные» комплексы «сэндвичего» типа, в которых плоские циклы B_2SC_2 , B_3C_2 и другие служат бидентатными лигандами.^{61, 86, 88}



M = Fe, Co, Ni.

Природа химического связывания в циклических структурах и в особенности в комплексах бора сложна. В нем участвуют вакантные $2p_z$ -АО бора, взаимодействующие с неподеленными парами электронов АО других атомов в циклах (N, P, S и др.), с образованием частичного π-связывания.

К настоящему времени химия борорганических соединений развилась в обширную научную дисциплину, которая изучает законы формирования, реакционную способность, структуру и свойства соединений и систем, включающих связи $=B-CR=$, с учетом современных представлений об электронной природе связей.^{84, 85, 89, 90}

Рассмотренный выше материал в небольшой степени отражает сложную структуру соединений бора и многообразие типов химических связей в них. Поэтому применение экспериментальных методов — рентгеновской эмиссионной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии — при решении этой проблемы в совокупности с современными квантово-химическими методами расчета электронной структуры позволяет глубже понять природу химических связей в соединениях бора.

III. Физические основы рентгеновской спектроскопии

Принципам методов РФЭС, УФЭС, РЭС и РАС и их экспериментальным основам посвящено множество публикаций, начиная с классических монографий Блохина⁹¹ и Зигбана с соавт.⁹² Впоследствии эти принципы и экспериментальная техника для их воплощения были детально развиты и применены для исследования разнообразных соединений.^{42, 93–103} Заметим, что наибольшее число работ по данной тематике приходится на 1970-е годы и начало 1980-х годов, когда рассматриваемые методы интенсивно внедрялись в практику. К настоящему времени главные теоретические принципы этих методов существенно не изменились. Огромный скачок в аппаратной реализации указанных методов исследования достигнут в последние годы благодаря развитию источников синхротронного излучения (СИ).

1. Основы методов рентгеновской фотоэлектронной и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии

Рассмотрение физических основ рентгеновской спектроскопии мы начнем с методов РФЭС и УФЭС, поскольку этими методами исследуют процесс «подготовки» к вторичному электронному переходу в атоме, а именно фотоэмиссию электрона под действием фотонов ультрафиолетового (УФ) или рентгеновского излучения и образование вакансии на одном из уровней атома или молекулы. Вероятность образования вакансии в зависимости от энергии возбуждающего излучения исследуется в рамках рентгеноабсорбционной спектроскопии. В свою очередь, метод эмиссионной рентгеновской спектроскопии используют для изучения распада такой вакансии, находящейся, в частности, на внутренней атомной оболочке.

Основой методов РФЭС и УФЭС является уравнение Эйнштейна для фотоэффекта:

$$h\nu = IP + E,$$

где $h\nu$ — энергия налетающего на атом фотона (возбуждающего излучения), IP — энергия (потенциал) ионизации (или энергия связи (E_b)) валентного или внутреннего электронного уровня атомно-молекулярной системы, который сопоставляется с орбитальной энергией, полученной на основе расчетных данных; E — кинетическая энергия фотоэлектрона, которая может быть измерена с помощью анализатора скоростей электронов. В качестве возбуждающего излучения в УФЭС применяют ультрафиолетовое излучение, а в

РФЭС — мягкое рентгеновское излучение. Источниками УФ-излучения чаще всего служат резонансные линии He(I), He(II) и Ne(I) (21.2, 40.8 и 16.8 эВ соответственно), что позволяет определять энергии внешних электронов атомно-молекулярных систем.^{42, 94, 96, 98} В РФЭС источниками являются в основном MgK_{α} - (1253.6 эВ) и AlK_{α} -излучения (1486.6 эВ).^{42, 93, 96, 97, 99, 100} Фотоэлектронный спектр представляет собой зависимость числа испускаемых фотоэлектронов в единицу времени, т.е. интенсивности линий (I), от потенциала ионизации (IP) или энергии связи (E_b) (величины IP и E_b обычно выражают в эВ). Полученные значения IP или E_b позволяют установить порядок следования уровней энергии молекулы, их симметрию, связывающий или разрыхляющий характер отдельных МО, относительный вклад различных АО соседних атомов при формировании МО (эти данные важны для понимания ряда физических и химических свойств вещества). Для интерпретации спектров УФЭС и РФЭС различных соединений предложено (с большими приближениями) выделить три спектральные области в зависимости от энергии связи электронов.¹⁰³ Первая область ($E_b \approx 0-15$ эВ) характеризует структуры, образованные с участием электронов внешних валентных МО (ВМО), которые сформированы в основном недозаполненными электронами валентных АО. Вторая область ($E_b \approx 15-50$ эВ) охватывает структуры, образование которых обусловлено электронами внутренних валентных МО (ВВМО). Наконец, третья область ($E_b \gtrsim 50$ эВ) содержит линии, отражающие положение глубоколежащих внутренних (остовных) АО (ОМО). В настоящее время развивается концепция о существенном участии ВВМО в химическом связывании наряду с валентными МО.¹⁰³ Рентгеновская спектроскопия подтверждает некоторые положения этой концепции, проливая свет на весьма сложную реальную электронную природу химических связей. Отметим также, что метод УФЭС служит для исследования валентных оболочек, тогда как методом РФЭС во многих случаях изучают внутренние (атомные) оболочки, хотя он довольно широко используется и для анализа строения внешних оболочек.

2. Методы рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии и их особенности

Методы рентгеновской эмиссионной и абсорбционной спектроскопии позволяют получать информацию об энергии, составе и симметрии МО. Применению этих методов для изучения химических связей посвящены монографии^{42, 96, 99, 101}.

Рассмотрим физические принципы методов РЭС и РАС. Рентгеновское эмиссионное излучение возникает в результате перехода электронов с внешних заполненных уровней молекулы на внутренние уровни атомоподобного типа, имеющие вакансию, которая, в свою очередь, образуется в ходе взаимодействия молекулы с потоком высокоэнергетических электронов или при облучении ее рентгеновскими фотонами. Рентгеноабсорбционные спектры (рентгеновские спектры поглощения) отражают переходы электронов с внутреннего уровня на внешние вакантные уровни молекулы под действием падающего рентгеновского излучения. Основной особенностью данных процессов является участие как в эмиссионных, так и в абсорбционных электронных переходах внутреннего уровня, электроны которого вносят весьма незначительный вклад в химическую связь и имеют практически атомный характер. Вместе с тем внешние МО образуют единую для всей молекулы систему орбиталей. Определив энергию рентгеновского фотона, равную энергии перехода электрона между двумя уровнями — внешним валентным (i) и внутренним (k) — $h\nu = E_{ik}$, и зная величину потенциала ионизации внутренней МО (IP_k) (полученную методом

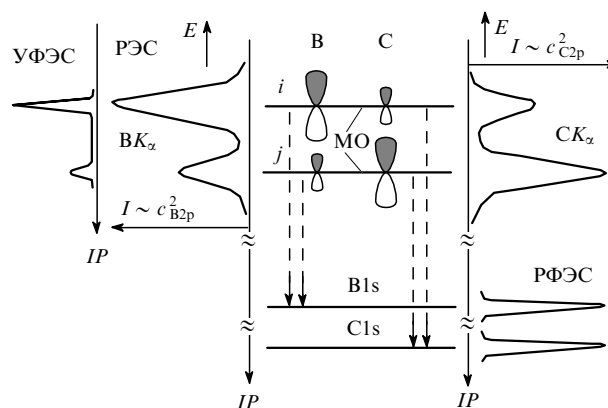


Рис. 8. Схема рентгеновских переходов в молекуле и их идентификация. Пояснения см. в тексте.

РФЭС), можно найти потенциал ионизации валентной МО (IP_i):

$$IP_i(MO) = IP_k(AO) - E_{ik}.$$

Экспериментальные значения $IP_i(MO)$ дает и метод УФЭС. Следовательно, взяв за основу приведенное выше соотношение, можно сопоставить рентгеновский и фотоэлектронный спектры в единой энергетической шкале потенциалов ионизации (эта операция получила название взаимной привязки).⁹⁶ Такое совместное использование методов РЭС, УФЭС и РФЭС позволяет намного точнее идентифицировать отдельные спектральные линии. Однако из рентгеноэмиссионных спектров различных элементов, входящих в состав исследуемого химического соединения, можно получить не только значения энергий МО, но и данные о вкладах в них отдельных АО этих элементов. Рентгеноабсорбционные спектры предоставляют такую же информацию о вакантных МО. Как уже отмечалось, спектры РЭС и РАС могут применяться не только для изучения энергетического спектра молекулы, но и для анализа состава молекулярных орбиталей, а именно для определения квадратов коэффициентов при атомных волновых функциях, входящих в состав МО. Для иллюстрации на рис. 8 приведена качественная схема рентгеновских переходов с двух МО i и j на внутренние $1s$ -уровни атомов бора и углерода (взяты в качестве примера), входящих в состав некоторой многоатомной молекулы. (Напомним, что краткая форма записи рентгеновских спектров включает в себя символ элемента, уровень, на который происходит переход электрона, и — для эмиссионных спектров — обозначение конкретного перехода греческой буквой. В случае абсорбционных спектров греческие буквы не указываются.) Как видно из рис. 8, переходы с валентных МО i и j на один и тот же внутренний уровень, например $B1s$, дают в рентгеновском BK_{α} -спектре линии, соотношение интенсивностей которых равно отношению квадратов коэффициентов вкладов $2p$ -АО бора ($I_i/I_j = c_{iB2p}^2/c_{jB2p}^2$). Аналогично можно рассмотреть и линии CK_{α} -спектра, а также взять для примера большее число как валентных, так и внутренних уровней. Подробный анализ указанного метода определения энергетического положения МО и их состава представлен в работах^{42, 96, 101}, где обсуждаются его преимущества и ограничения. Отметим, что рассматриваемые в настоящем обзоре K_{α} -спектры атомов В, С, N, О и F позволяют определить вклады $2p$ -АО этих атомов в состав МО химических соединений; K_{β} -спектры атомов P, S и Cl — найти вклады $3p$ -АО в состав МО, а $L_{2,3}$ -спектры этих атомов — вклады $3s$ - и $3d$ -АО и, наконец, L_{α} -, L_{β} -спектры атомов Fe, Co и Ni — вклады $3d$ -АО.

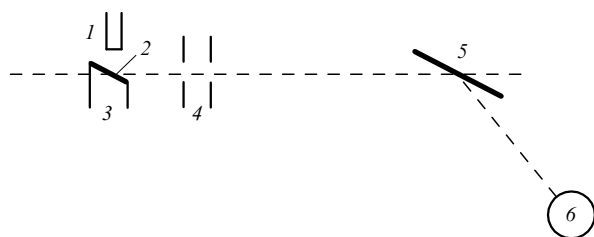


Рис. 9. Принципиальная схема рентгеновского спектрометра. 1 — электронная пушка или источник первичного излучения (фотонов); 2 — исследуемое соединение; 3 — держатель образцов (вторичный анод); 4 — система щелей; 5 — диспергирующий элемент (кристалл-анализатор или дифракционная решетка); 6 — детектор.

Аппаратура и методики получения рентгеновских спектров эмиссии и поглощения подробно описаны в монографиях 42, 91, 95, 96, 99, 101, 104. Схема рентгеновского спектрометра приведена на рис. 9. Рентгеновское эмиссионное излучение исследуемого соединения, которое может находиться как в твердом, так и в газообразном состоянии, возбуждается под действием электронов или фотонов. Инициированное излучение, пройдя ряд диафрагм, попадает на диспергирующий элемент, а после отражения от него — на детектор. В результате разложения рентгеновского излучения соединения в спектр при помощи диспергирующего элемента и последующей его регистрации может быть получена зависимость интенсивности излучения от длины волны или энергии фотона (в эВ). Для получения рентгеновских спектров поглощения исследуемый образец ставится на пути рентгеновского излучения и измеряют коэффициент ослабления/поглощения (определяемый как логарифм отношения интенсивности пучка, прошедшего через образец, к интенсивности первичного пучка) как функцию энергии возбуждающего монохроматического излучения. В случае образцов, непрозрачных для мягкого рентгеновского излучения, рентгеноабсорбционные спектры регистрируют в режиме выхода электронов (полного, частичного выхода или выхода оже-электронов в зависимости от энергетической дискриминации регистрируемых электронов).¹⁰⁴ В настоящее время для возбуждения рентгеновских переходов в химических системах все шире используется синхротронное излучение, которое по интенсивности на много порядков превосходит излучение рентгеновских трубок.^{105–107}

Информация, которую предоставляют спектры рентгеновского поглощения, может быть получена из спектров энергетических потерь электронов (electron energy loss spectra, EELS).¹⁰⁸ Сущность этого спектрального метода заключается в том, что в результате неупругого столкновения моноэнергетических электронов с исследуемыми молекулами один из их внутренних электронов переходит на один из вакантных уровней, а налетевший электрон теряет свою энергию на величину энергии данного перехода. Зная энергию электрона до столкновения и измерив при помощи энергоанализатора ее значение после столкновения, можно построить энергетический спектр переходов с того или иного внутреннего уровня молекулы на вакантные орбитали.^{108, 109} Аналогично может использоваться неупругое рассеяние жесткого рентгеновского излучения (рентгеновское рамановское рассеяние).

Особенностью химического связывания ряда борсодержащих соединений является донорно-акцепторное взаимодействие. Образование донорно-акцепторной связи между двумя молекулами (например, $\text{NX}_3 \cdot \text{BY}_3$, где X, Y = H, NaI, Alk и др.) обусловлено переносом электронной плотности с наиболее высоколежащей по энергии заполненной орбитали донора на наиболее низколежащую вакантную орбиталь акцептора (подробнее об этом см.^{110–112}).

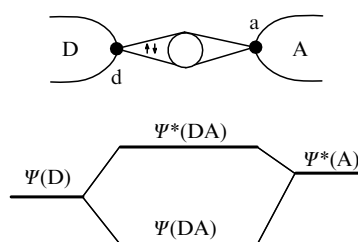


Рис. 10. Схема донорно-акцепторного взаимодействия в приближении двухуровневой модели. Пояснения см. в тексте.

Донорно-акцепторное взаимодействие в приближении двухуровневой модели проиллюстрировано на рис. 10. В исследуемой системе имеются две валентно-насыщенные молекулы — донор (D) и акцептор (A). Высшая занятая МО (ВЗМО) донора содержит неподеленную электронную пару, локализованную на атоме d (см. рис. 10). Волновая функция этой орбитали $\Psi(D)$ состоит из одной волновой функции атома d — $\psi(d)$. Низшая свободная МО (НСМО) акцептора локализована на атоме a. Ее волновая функция $\Psi^*(A)$ (здесь и далее вакантные орбитали помечены звездочкой) также состоит из одной волновой функции атома a молекулы акцептора — $\psi^*(a)$. Иногда ее называют дырочной неподеленной парой. Таким образом, ВЗМО молекулы D и НСМО молекулы A имеют характер АО атомов d и a соответственно. Взаимодействие молекул D и A через атомы d и a приводит к образованию занятой связывающей орбитали с волновой функцией $\Psi(DA)$ и вакантной разрыхляющей орбитали с волновой функцией $\Psi^*(DA)$:

$$\Psi(DA) = c_d \Psi(D) + c_a \Psi^*(A) = c_d \psi(d) + c_a \psi^*(a),$$

$$\Psi^*(DA) = c_d^* \Psi(D) - c_a^* \Psi^*(A) = c_d^* \psi(d) - c_a^* \psi^*(a),$$

где c_d , c_a , c_d^* и c_a^* — коэффициенты разложения МО по АО. Степень переноса электронной плотности с донора на акцептор — как в основном, так и в возбужденном состоянии — зависит от значений квадратов этих коэффициентов.

Рассмотрим проявление эффекта донорно-акцепторного взаимодействия в рентгеновских спектрах. ВЗМО молекулы донора (неподеленная электронная пара) описывается волновой функцией высшей занятой АО донорного атома. Коэффициент разложения АО в МО равен единице ($c_{ij} = 1$). В молекуле донора больше нет орбитали с таким максимальным вкладом данной АО. Естественно, поскольку $I \sim c_{ij}^2$ (см. рис. 8), переход электронов с ВЗМО дает в рентгеновском спектре линию наибольшей интенсивности. Образование донорно-акцепторной связи в приближении двухуровневой модели приводит к тому, что ВЗМО нового соединения DA описывается волновой функцией, состоящей из двух АО: атома d молекулы D и атома a молекулы A. Соответственно, коэффициент участия АО атома d молекулы донора D становится меньше единицы. Следовательно, уменьшается и относительная интенсивность рентгеновской линии, обусловленной переходом электрона с МО молекулы DA на внутренний уровень атома d этой же молекулы. При этом предполагается, что более глуболежащие МО как донора, так и акцептора не изменяются, т.е. возникшая связь между молекулами не вносит значительных возмущений, и их электроны в образовании химической связи не участвуют. В результате структура и интенсивность остальной части рентгеновского спектра изменяются очень незначительно. В этом случае заполнение рассматриваемой НСМО приводит к изменению интенсивности в рентгеновских спектрах поглощения молекулы акцептора в составе аддукта DA. Следует отметить, что

указанный подход является довольно приближенным и имеет иллюстративный характер.

IV. Рентгеновская спектроскопия и электронная структура соединений бора

Основополагающие рентгеноспектральные исследования соединений бора выполнены преимущественно в 1960–1970-е годы группой физиков Ленинградского университета.¹⁰⁴ Рентгеновские спектры, полученные в 1930–1940-е годы, на заре развития ультрамягкой рентгеновской спектроскопии, были ограничены низкой разрешающей способностью аппаратуры и имели лишь описательный характер (см. ссылки в монографии⁹⁹).

1. Оксидные системы

Рентгеноспектральные исследования были проведены лишь для небольшого числа кислородсодержащих соединений бора. В большинстве работ исследовалось электронное строение борного ангидрида (B_2O_3). Получены и обсуждены эмиссионные BK_α -спектры,^{39, 93, 104, 113–127} OK_α -спектры^{116, 117} и BK -спектры поглощения.^{39, 104, 115, 122, 123, 128–132}

В 1990-е годы для исследования электронного строения B_2O_3 в качестве источника возбуждения рентгеновской флуоресценции стали широко применять СИ.^{121–125} Авторы работ^{122, 123, 128–131} использовали его при изучении рентгеновских спектров поглощения бора. В работах^{121–124} были исследованы BK_α -эмиссионные спектры бора (рис. 11) с при-

менением монохроматического синхротронного излучения. Обнаружено, что в зависимости от энергии (или длины волны) возбуждающего излучения изменяется как энергетическое положение отдельных линий, так и их интенсивность, а соответственно меняется и форма всего спектра. Наибольшие расхождения наблюдаются в поведении высокоэнергетической (по шкале энергий переходов, область $\sim 190–210$ эВ) структуры. Связав энергии линий эмиссии со значениями энергий максимумов в рентгеновском спектре поглощения (см. рис. 11, а), можно говорить о своеобразном проявлении вакантных орбиталей (возбужденное состояние) в спектре эмиссии вследствие реэмиссионных переходов. Впервые реэмиссионные переходы исследовали авторы работы³⁹. Сам процесс реэмиссии является двухстадийным: на первой стадии происходит переход электрона, например с занятой K -оболочки, на вакантную орбиталь, в результате чего возникает линия в спектре поглощения; на второй — обратный переход электрона на первоначальный уровень K , что приводит к появлению линии в эмиссионном спектре. При сопоставлении обоих спектров эти линии, как правило, совпадают по энергии (см., например, работу¹⁰⁴). Изучение динамики поведения интенсивности реэмиссионных линий в зависимости от энергии возбуждающего излучения позволило установить наличие своеобразного резонанса: при совпадении энергии возбуждения с энергией перехода электрона с K -оболочки атома бора на вакантную орбиталь интенсивность реэмиссионной линии увеличивается.^{123, 124} Теория резонансного возбуждения рассмотрена в ряде основополагающих работ (см., например, монографию⁹⁶ и ссылки в ней). Отметим, что разновидность рентгеноэмиссионной спектроскопии с использованием резонансного возбуждения в современной литературе называют резонансным неупругим рентгеновским рассеянием (resonant inelastic X-ray scattering, RIXS).

Проведен совместный анализ K_α -спектров бора, кислорода и рентгеноэлектронного спектра B_2O_3 в области валентной полосы.¹³³ Все спектры приведены к единой энергетической шкале с использованием данных РФЭС. Рассмотрена структура конкретного кластера. На основании рентгеновских спектров сделан вывод о вкладе $2p$ -АО кислорода и бора в состав того или иного уровня валентной полосы.

Одной из первых была предложена интерпретация рентгеновских спектров эмиссии и поглощения бора на основе квантово-химического расчета в приближении CNDO.¹³⁴ Принимали, что точечная группа симметрии ближайшего окружения атома бора в плоской сетке — D_{3h} . Первоначально расчет был выполнен для кластера BO_3^{3-} , т.е. с учетом только первой координационной сферы, а затем (для улучшения согласия с экспериментальными рентгеновскими эмиссионными и абсорбционными спектрами) проведен расчет для кластера BO_3B_3 , т.е. с учетом второй координационной сферы. Пожалуй, это единственная работа, где линии рентгеновских спектров эмиссии и поглощения борного ангидрида B_2O_3 сопоставлены с симметрией и энергетикой уровней, рассчитанных квантово-химическими методами. В приближении метода Х α -ДВ (дискретного варьирования) рассчитан рентгеновский BK_α -эмиссионный спектр,¹²⁴ правда, авторы работы¹²² привели только контур спектра, не указав значений энергии образующих его МО, полученных квантово-химическим методом. Более детальный подход был использован в работе¹³⁵, где приводятся энергии МО, формирующих теоретический спектр, и их симметрия; при этом для борного ангидрида B_2O_3 рассматривали кластер $B_2O_5^{4-}$ (точечная группа симметрии D_{2d}), в котором каждый атом бора окружен тремя атомами кислорода. Однако авторы работы¹³⁵ исследовали только рентгеновский OK_α -эмиссионный спектр.

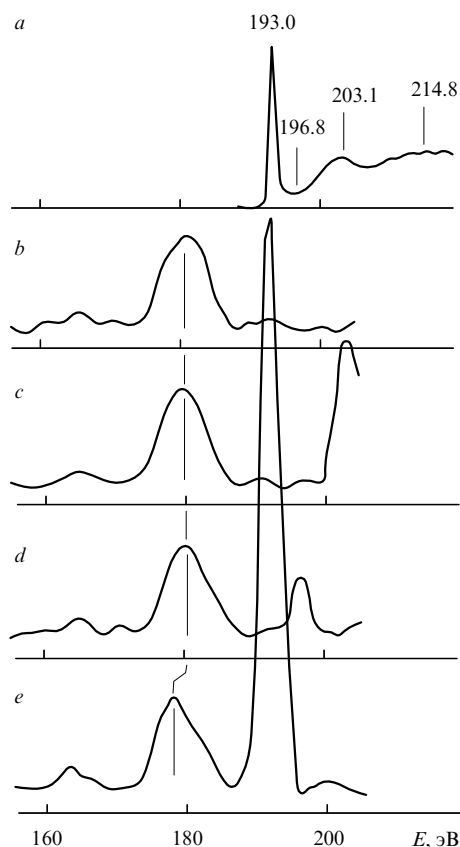


Рис. 11. Рентгеновский абсорбционный спектр бора (а) и рентгеновские BK_α -эмиссионные спектры борного ангидрида B_2O_3 (b–e), полученные при различных энергиях (E_{hv}) возбуждающего излучения синхротронного источника.¹²³ $E_{hv} = 214.8$ (b), 203.1 (c), 196.8 (d), 193.0 эВ (e).

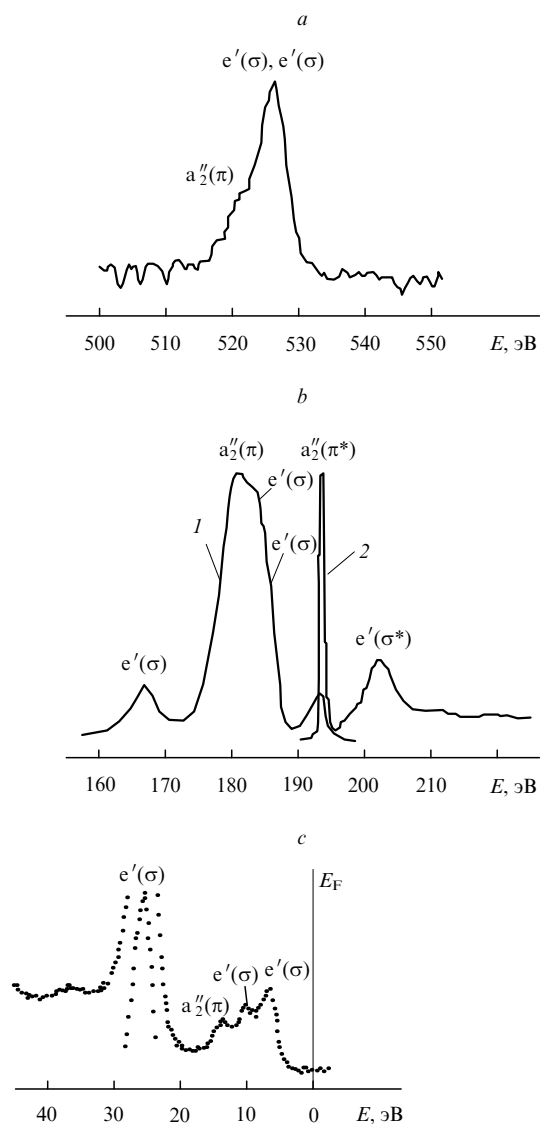


Рис. 12. Рентгеновский OK_{α} -эмиссионный спектр (a),¹¹⁶ рентгеновский VK_{α} -эмиссионный спектр (b, спектр 1),¹¹⁵ рентгеновский спектр вблизи ВК-края поглощения (b, спектр 2)¹³¹ и рентгеновский фотоэлектронный спектр в области валентных уровней B_2O_3 (c).¹³³

Спектры рентгеновской эмиссии и поглощения B_2O_3 , приведенные к единой энергетической шкале с использованием энергии связи внутренних электронов,¹⁰⁰ представлены на рис. 12, где приведены спектры РФЭС в области валентной полосы. Нуль отсчета шкалы энергии связи соответствует уровню Ферми (E_F) рентгеноэлектронного спектрометра (см.^{92, 133}). При сопоставлении различных спектров использовались данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в области энергий внутренних уровней.¹⁰⁰ Для идентификации структуры указанных спектров сопоставим различные спектры, так же как это сделано в работе¹³⁴, основываясь на данных об электронной структуре кластера BO_3^{3-} симметрии D_{3h} . Рентгеновские OK_{α} - и VK_{α} -эмиссионные спектры дают информацию о вкладах 2р-АО кислорода и бора в занятые МО, а соответствующие абсорбционные спектры отражают структуру вакантных орбиталей. Низкоэнергетическая (здесь и далее подразумевается шкала энергий переходов) $e'(\sigma)$ -линия рентгеновского VK_{α} -эмиссионного спектра, совпадающая с интенсивной линией в рентгенофотоэлектронном спектре (см. рис. 12), сопоста-

вила с МО симметрии e' , сформированной преимущественно из 2s-АО кислорода и бора. В рентгеновском VK_{α} -эмиссионном спектре она проявляется из-за небольшой примеси В2р-АО. Электроны этой орбитали образуют σ -связь между атомами бора и кислорода. Далее следует одна орбиталь симметрии $a_2''(\pi)$ (π -связь) и две МО симметрии e' (σ -связь), состоящие в основном из 2р-АО бора и кислорода. В рентгеновском OK_{α} -эмиссионном спектре они проявляются в виде низкоэнергетического наплыва доминирующей линии и самой этой линии, а в рентгеновском VK_{α} -эмиссионном спектре — в виде широкой интенсивной полосы (см. рис. 12). В рентгеноэлектронном спектре им соответствует широкая полоса, состоящая из трех линий. Первая линия рентгеновского спектра вблизи ВК-края поглощения бора, которая идентифицируется как вакантная $a_2''(\pi^*)$ -МО, при сравнении совпадает с самым высокоэнергетическим максимумом рентгеновского VK_{α} -эмиссионного спектра. Это дает основание отнести последний к линии реэмиссионного перехода, т.е. перехода электрона с возбужденного $a_2''(\pi^*)$ -уровня на вакансию в К-оболочке бора. И наконец, последняя широкая линия спектра поглощения сопоставляется с разрыхляющей незаполненной $e'(\sigma^*)$ -МО.

Изучен рентгеновский OK_{α} -эмиссионный спектр субоксида бора B_6O .^{135, 136} Для квантово-химического расчета в приближении Х α -ДВ электронной структуры B_6O и этого спектра был выбран кластер, состоящий из двух треугольников, в вершинах которых располагаются атомы бора, а в центре — атомы кислорода (B_6O_2). В зависимости от расстояния между атомами кислорода, а следовательно, и плоскостями, в которых расположены эти треугольники, рассчитывали электронную структуру и строили рентгеновские OK_{α} -эмиссионные спектры. Выбирая указанное расстояние по наибольшему совпадению теоретического и экспериментального спектра, авторы работ^{135, 136} сравнивали его с данными о структуре B_6O . Экспериментальный рентгеновский VK_{α} -эмиссионный спектр был опубликован ранее,¹³⁷ причем структура спектра изучена при различных энергиях возбуждающего СИ.

Получены рентгеновский VK_{α} -эмиссионный спектр^{113, 120} и рентгеновский OK_{α} -эмиссионный спектр H_3BO_3 .¹³⁸ ВК-Спектры поглощения этого соединения зарегистрированы авторами работ^{128, 129, 132, 139}, в первой из которых использовали СИ. Рентгеновский ОК-спектр поглощения приведен в работе¹³⁹. Спектры H_3BO_3 и B_2O_3 очень похожи друг на друга, что обусловлено одинаковым ближайшим окружением атомов бора и кислорода. Идентификация максимумов структуры рентгеновских VK_{α} -эмиссионных и ВК-абсорбционных спектров H_3BO_3 проведена на основе данных расчета таких спектров в приближении метода CNDO.¹³⁴

Исследовано электронное строение и других оксидных соединений бора.^{113, 120, 128} Так, зарегистрированы и описаны рентгеновские эмиссионные спектры бора для $Na_2B_4O_7$,¹¹³ $AlBO_3$, $Be_2(BO_3)OH$, $Mg[(OH)_3BO_3(OH)_3]$, $CaB_2Si_2O_8$ и WPO_4 .¹²⁰ Рентгеновские абсорбционные спектры бора для $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, $NaBO_3 \cdot 4 H_2O$, $Zn[B_2O(OCOMe)_5]_2$ и WPO_4 получали с использованием СИ.¹²⁸

2. Элементный бор, бориды и карбид бора

Большое число работ посвящено изучению рентгеноэмиссионных^{93, 104, 113–117, 122, 126, 140–145} и рентгеноабсорбционных спектров элементного бора.^{104, 115, 122, 129, 130, 140, 143, 144} Несмотря на наличие ряда модификаций кристаллического и аморфного бора, их рентгеновские спектры различаются незначительно. Наиболее существенные «химические» эффекты наблюдаются в VK_{α} -спектрах при переходе от элементного бора к его оксиду и нитриду (см. разделы IV.1 и IV.3). В спектрах В, B_2O_3 и BN проявляются заметные различия:

для B_2O_3 и BN наблюдается значительный низкоэнергетический сдвиг (на 2.72 и 2.45 эВ соответственно по отношению к В) основной полосы; кроме того, в спектрах B_2O_3 и BN появляются новые линии по сравнению со спектрами элементного бора. К ним следует отнести низкоэнергетическую линию (165.4 эВ в спектре B_2O_3 и 169.0 эВ в спектре BN), которая может быть обусловлена электронными переходами с МО, содержащих в основном $B2s$ -АО (с небольшим вкладом $B2p$ -состояния), на K -оболочку атома бора, где имеется вакансия, и максимумы, обусловленные реэмиссионными переходами (191.4 и 190.0 эВ для B_2O_3 и BN соответственно).⁹³ Эти особенности можно связать с изменениями как химического окружения атома бора, так и характера связывания (см., например, работу⁹³). Сопоставление рентгеноэмиссионных и рентгеноабсорбционных спектров аморфного бора позволило оценить ширину запрещенной зоны.¹⁴⁰ В работе¹⁴⁴ BK_{α} -эмиссионные и BK -абсорбционные спектры, а также фотоэлектронный спектр в области валентной полосы приведены к единой энергетической шкале с использованием значений энергии внутренних $B1s$ -электронов. Там же представлена рентгеновская изохромата¹⁴⁴ элементного бора, по своей структуре сопоставимая со спектром РАС (метод получения изохромат рассмотрен, например, авторами работы⁹⁹, где также даны ссылки на ранние рентгеноспектральные исследования). Результаты исследования электронного строения различных модификаций элементного бора обобщены в монографии¹².

К одной из первых работ, посвященных изучению электронного строения боридов типа M_nB_m (M — металл) методом рентгеновской спектроскопии, следует отнести монографию¹⁴⁶. В ней представлено большое число рентгеновских спектров и проведено их сопоставление с параметрами, характеризующими электронное строение соединений (энергетическим положением и относительной интенсивностью спектральных линий). Результаты более поздних исследований электронного строения боридов металлов рентгеноспектральными методами обобщены в монографии¹².

Проводимые в последнее десятилетие исследования среднетемпературной сверхпроводимости показали, что таким свойством обладает и соединение MgB_2 .¹⁴⁷ Его электронное строение изучено различными физическими методами, включая РЭС и РАС.¹⁴⁸

Зарегистрированы и описаны рентгеновские BK_{α} -эмиссионные спектры карбида бора B_4C ,^{104, 113–116, 118, 120, 126, 149, 150} его SK_{α} -эмиссионные спектры¹¹⁶ и рентгеновские спектры поглощения.^{104, 115, 130, 149, 150} Рентгеновским BK_{α} -эмиссионным и BK -абсорбционным спектрам соединений $B_{10}C$ и $B_{11}C$ посвящена статья¹⁵⁰, а рентгеновский BK_{α} -эмиссионный спектр $B_{12}C_3$ опубликован в работе¹¹⁷. К сожалению, традиционный анализ указанных спектров на основании данных расчета, а соответственно, и идентификацию отдельных линий спектров авторы этих работ не проводили.

3. Нитриды бора и другие бинарные соединения

Изучены рентгеновские BK_{α} -эмиссионные спектры нитридов бора,^{39, 93, 104, 113–118, 120, 121, 124–126, 133, 136, 140, 151–155} рентгеновские BK -спектры поглощения,^{39, 104, 115, 122, 130, 140, 151–153, 156, 157} NK_{α} -эмиссионные спектры^{93, 104, 116–118, 126, 133, 140, 151–154} и NK -спектры поглощения.^{104, 131, 151–153, 156} Значительное внимание уделено изучению структуры спектров. Так, показано влияние на рентгеновский BK_{α} -эмиссионный спектр hBN примеси элементного бора и пленки оксида бора.³⁹ Кроме того, наличие нескольких модификаций кристаллического нитрида бора дало основание для проведения исследования состава образца BN с целью выяснить, присутствует ли в нем одна модификация или смесь нескольких.¹⁵⁴ Рентгеновские спектры модификаций нитрида бора cBN и hBN заметно различаются.

Совместное исследование рентгеновских эмиссионных спектров и фотоэлектронного спектра в области валентных уровней hBN выполнено авторами работы¹³³.

Как уже отмечалось (см. раздел III.2), в последнее время для получения рентгеновских спектров все чаще применяют СИ. Такой источник излучения использовали и для изучения эмиссионных и абсорбционных рентгеновских спектров нитрида бора.^{121, 122, 124, 125, 130, 131, 158–170} В ряде экспериментов эмиссионные спектры нитрида бора зарегистрированы при возбуждении рентгеновской флуоресценции монохроматическим (или квазимонохроматическим) СИ. Полученные таким образом спектры рентгеновской флуоресценции различаются по энергетическому положению отдельных линий и по их относительной интенсивности в зависимости от длины волны возбуждающей линии. Этот эффект наблюдали для рентгеновских линий как BK_{α} -, так и NK_{α} -эмиссии.^{121, 122, 124, 158–165} В ряде работ^{124, 159, 161} монохроматическое излучение использовали при исследовании высокоэнергетической структуры спектров или (как было указано в разделе IV.1 при обсуждении рентгеновских спектров B_2O_3) линий реэмиссионных переходов. При определенном значении энергии возбуждающего фотона интенсивность линии, соответствующей реэмиссионному переходу, резко увеличивается.

Исследованы поляризационный характер рентгеновских эмиссионных спектров монокристаллов hBN и изменение полос этих спектров (их положение и интенсивность) для разных направлений выхода излучения из монокристаллов относительно определенных кристаллографических ориентаций.^{171–174} Авторы работ^{37, 158, 167, 175–180} в качестве источника возбуждения рентгеновской флуоресценции применяли СИ. Эффект ориентационной эмиссии использовали и для определения симметрии вакантных орбиталей, проявляющихся в спектрах поглощения.^{167, 177–180} Методом спектроскопии энергетических потерь электронов изучены ориентационные эффекты в кристалле hBN.^{181, 182} Исследована зависимость коэффициента отражения ультрамягкого рентгеновского излучения hBN в области K -края поглощения бора от угла скользкого падения.^{183, 184} При этом последовательно измеряли отражение от двух граней кристалла, вырезанных параллельно и перпендикулярно его главной оси симметрии. Эти спектры удовлетворительно согласуются со спектрами, полученными в режиме выхода электронов (см. раздел III. 2).

Один из первых расчетов нитрида бора был проведен для hBN методом CNDO с учетом первой (кластер BN_3^{6-}) и второй (BN_3B_6) координационных сфер.¹³⁴ Как и следовало ожидать, при учете влияния второй координационной сферы полученные результаты близки к экспериментальным рентгеноспектральным данным. Основные особенности эмиссионных и абсорбционных рентгеновских спектров связаны со структурой ближайшего окружения возбужденного атома, что и объясняет различия в рентгеновских спектрах BN разных модификаций. На основании результатов расчета электронной структуры в приближении Х α -ДВ получен теоретический рентгеновский BK_{α} -эмиссионный спектр нитрида бора.¹²² Данные о расчетах электронной структуры нитрида бора суммированы и сопоставлены с экспериментальными спектрами, например, в монографиях^{12, 185}. К последним достижениям в этой области следует отнести результаты, полученные авторами работ^{186–192}.

Такова обобщенная картина рентгеноспектральных исследований электронной структуры нитрида бора. Рассмотрим более конкретно некоторые ее аспекты и проявление особенностей химической связи в рентгеновских спектрах. На рис. 13, *a, b* приведены рентгеновские спектры гексагональной и кубической модификаций нитрида бора соответственно. Рентгеновские BK_{α} - и NK_{α} -спектры эмиссии взяты из

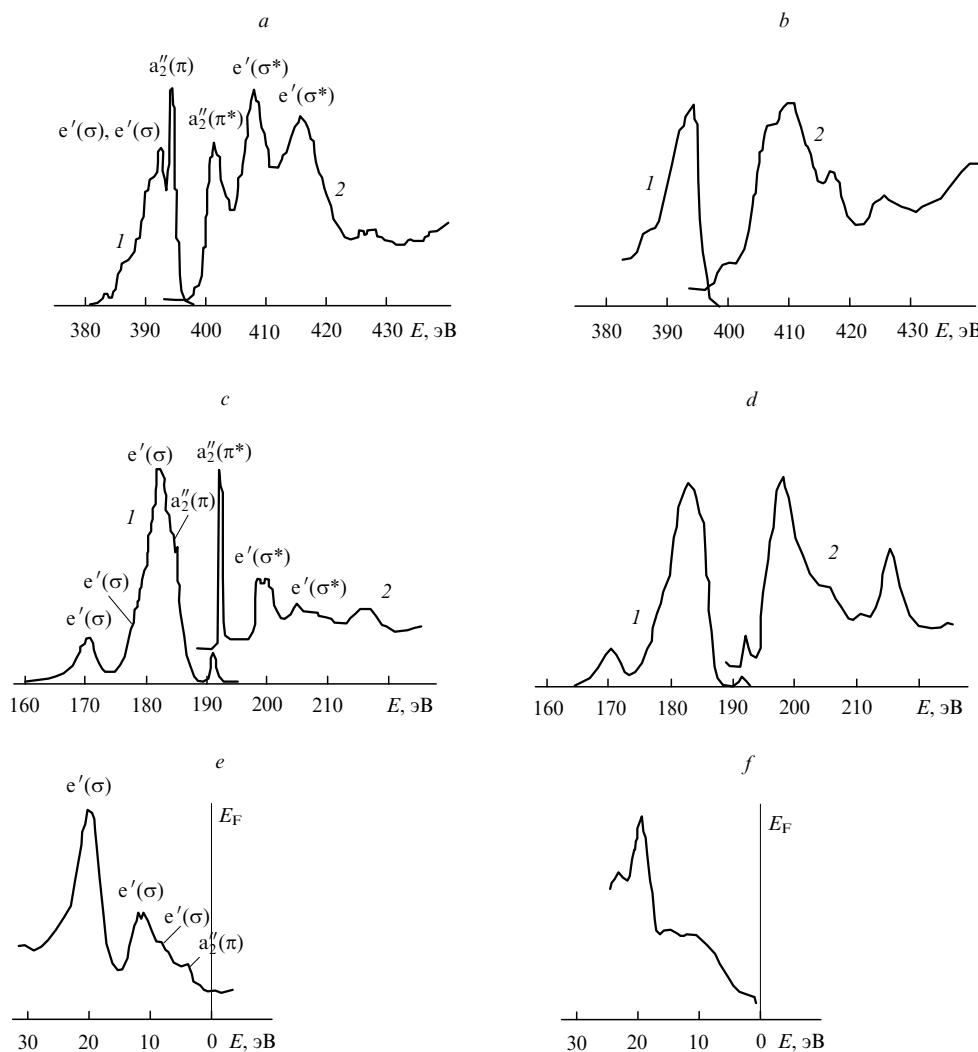


Рис. 13. Рентгеновские NK_{α} - (*a, b*) и BK_{α} -спектры (*c, d*) эмиссии (спектры 1) ^{151, 152} и NK_{α} - (*a, b*) и BK_{α} -спектры (*c, d*) поглощения (спектры 2) ¹³¹ и фотоэлектронные спектры (*e, f*) ^{193, 194} в области валентных уровней гексагонального (*a, c, e*) и кубического (*b, d, f*) нитрида бора.

работ ^{151, 152}, BK_{α} - и NK_{α} -спектры поглощения — из работы ¹³¹. Все они привязаны к единой энергетической шкале относительно уровня Ферми с учетом энергий связи внутренних $1s$ - и $N1s$ -электронов, полученных методом РФЭС,¹⁰⁰ и сопоставлены с фотоэлектронными спектрами нитрида бора в области валентных уровней.^{193, 194} Рентгеновские спектры гексагонального нитрида бора интерпретированы на основании результатов расчета, выполненного методом CNDO¹³⁴ для кластера BN_3^{6-} (точечная группа симметрии D_{3h}) и методом MNDO (программа МОРАС-60) для гипотетической изолированной молекулы BN (группа симметрии $C_{\infty v}$). Результаты последнего приведены на рис. 14. Расчет такой молекулы методом MNDO дает весьма посредственную качественную картину электронного строения нитрида бора как многоатомной системы, имеющей различные модификации, однако сохраняет основные ее черты. Переход от изолированной молекулы BN к многоатомной системе ведет к размыванию МО в полосу, и для ее описания требуются расчеты в рамках зонной теории твердого тела или квантово-химические расчеты многоатомных кластеров. Если рассматривать hBN с учетом ближайшего окружения, то орбиталью, электроны которой осуществляют σ -связи в плоскости слоя (hBN рассматривается как слоистая структура), является e' -МО. Молекулярные орбитали данной сим-

метрии построены из $2p_x$ - и $2p_y$ -АО бора и азота; МО симметрии a_2'' построены из $2p_z$ -АО и ответственны за образование химической связи π -типа в плоскости, перпендикулярной плоскости сетки. Самый глубокий валентный уровень сопоставим с низкоэнергетической линией рентгеновского BK_{α} -эмиссионного спектра небольшой интенсивности (см. рис. 13), причем в рентгеновских NK_{α} -эмиссионных спектрах, представленных в работах ^{151, 152}, аналогичная линия не зарегистрирована. Максимум незначительной интенсивности с энергией перехода ~ 377 эВ был получен лишь автором работы ¹¹⁶. Обе рассматриваемые низкоэнергетические линии рентгеновских BK_{α} - и NK_{α} -эмиссионных спектров при сравнении совпадают по энергии друг с другом и с самой интенсивной линией в спектре РФЭС.¹⁹³ Согласно результатам квантово-химических расчетов, эти линии можно сопоставить с уровнем, соответствующим σ -связи и состоящим преимущественно из $2s$ -АО бора и азота. Их проявление в рентгеновских BK_{α} - и NK_{α} -эмиссионных спектрах обусловлено примесью в $e'(\sigma)$ -МО $2p$ -АО этих же атомов (см. рис. 13). При увеличении энергии перехода в рентгеновских BK_{α} - и NK_{α} -эмиссионных спектрах наблюдаются интенсивные максимумы с тонкой структурой, которые совпадают при совмещении этих спектров. Интенсивную BK_{α} -полосу предложено сопоставить с a_2'' -МО, а высокоэнергетический

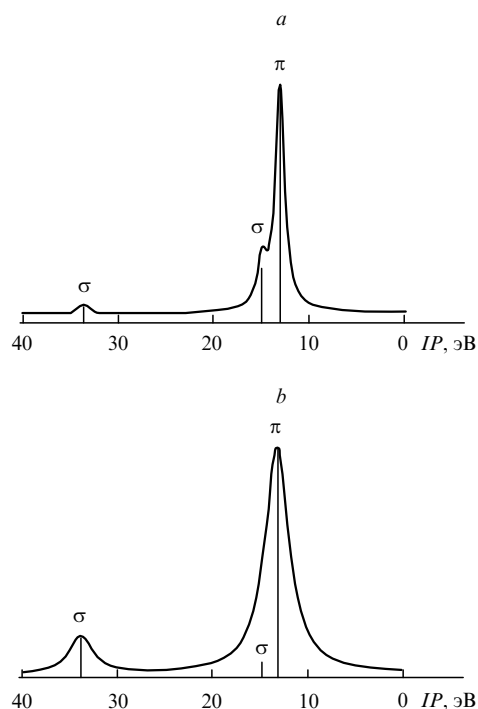


Рис. 14. Теоретические рентгеновские NK_{α} - (a) и BK_{α} -эмиссионные спектры (b) нитрида бора (расчет MNDO). Вертикальные отрезки — вклады атомных орбиталей N2p (a) и B2p (b) в МО.

наплыв — последовательно с двумя орбиталями симметрии e' (см.¹³⁴). Однако результаты расчета, выполненного методом MNDO (см. рис. 14), и данные исследования поляризационных эффектов в рентгеновских спектрах эмиссии³⁷ (см. рис. 13) дают основание предполагать несколько иную последовательность расположения этих орбиталей: с увеличением энергии перехода следуют две МО симметрии e' , а затем — a_2'' (см. рис. 13). Совпадение максимумов рентгеновских BK_{α} - и NK_{α} -эмиссионных спектров и спектров РФЭС в области валентных уровней при сравнении с использованием энергетического положения внутренних орбиталей позволяет интерпретировать и эти рентгеновские спектры (см. рис. 13). Первая вакантная орбиталь, по данным расчета методом CNDO,¹³⁴ имеет симметрию a_2'' и соответствует узкой линии в рентгеновском ВК-спектре поглощения (см. рис. 13) и четкой линии в рентгеновском НК-спектре поглощения.¹³¹ К такому же выводу можно прийти на основании совпадения положения линий при совмещении рентгеновских ВК- и НК-спектров. Из рис. 13 также видно, что первая низкоэнергетическая линия в рентгеновских абсорбционных спектрах совпадает с линией реэмиссии рентгеновского BK_{α} -эмиссионного спектра, которую, таким образом, можно связать с нижним вакантным уровнем $a_2''(\pi^*)$. Две следующие вакантные МО симметрии e' проявляются в спектрах рентгеновского поглощения в виде двух четко выраженных линий¹³¹ (см. рис. 13).

Как уже отмечалось выше, большую роль при интерпретации спектров нитрида бора сыграло исследование ориентационных (поляризационных) эффектов (см. работы^{37, 158, 167, 171–180}). Действительно, для одномерного слоя кристалла hBN (в предположении, что взаимодействие слоев невелико) зонные электронные состояния можно разделить по σ - и π -симметрии, что соответствует σ - и π -связыванию между атомами. Вектор электрического поля электромагнитной волны (плоскость поляризации), возникающей в результате перехода, например, из π -состояния на 1s-вакансию,

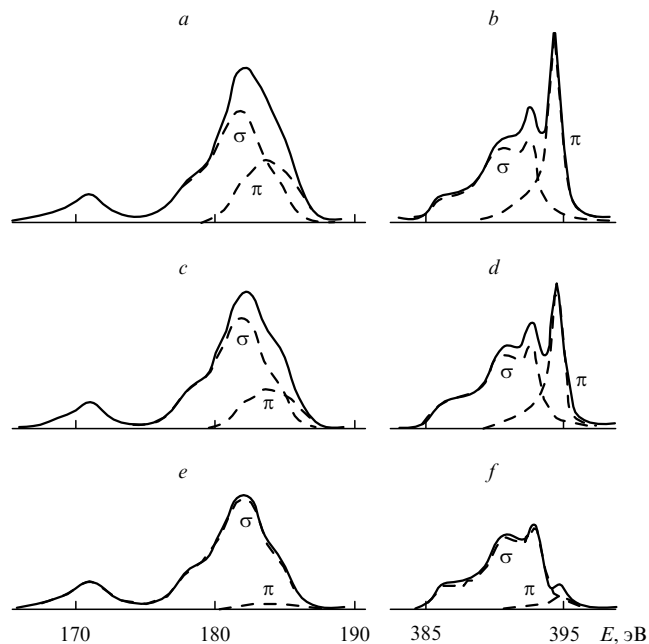


Рис. 15. Ориентационные эффекты в рентгеновских BK_{α} - (a, c, e) и NK_{α} -эмиссионных спектрах (b, d, f) гексагонального бора. Изменение относительной интенсивности линий, соответствующих σ - и π -связям, в зависимости от угла между падающим поляризованным излучением и поверхностью кристалла (угол скользкого падения θ).³⁷ $\theta = 10^\circ$ (a, b), 30° (c, d), 80° (e, f).

параллелен $2p_z$ -орбиталям. Меняя ориентацию кристалла-анализатора, который разлагает эмиссионное излучение в спектр, относительно монокристалла нитрида бора, можно зарегистрировать изменение интенсивности полосы, связанной с π -состоянием, и даже ее исчезновение.^{42, 171, 172} Использование СИ для исследования этого эффекта дает еще одно преимущество. Дело в том, что такое излучение уже является плоскополяризованным. Меняя угол между падающим излучением и плоскостью кристалла нитрида бора (угол скользкого падения), можно также наблюдать изменение интенсивности π -полосы спектра. Эмиссионные спектры hBN, полученные с использованием СИ при разных углах скользкого падения,³⁷ представлены на рис. 15.

Рентгеновские спектры фосфида бора изучены в работах^{104, 114, 117, 137, 151, 195–197}. Проведено полное рентгеноспектальное исследование этого соединения и получены BK_{α} -, PK_{β} - и $PL_{2,3}$ -спектры эмиссии, а также ВК-, РК- и $PL_{2,3}$ -спектры поглощения.^{104, 151, 195, 196} Исследована зависимость BK_{α} -спектра от длины волны возбуждающего излучения.^{137, 197} Проведена интерпретация спектров фосфида бора.¹⁹⁸ Отметим также работы^{117, 136}, в которых представлены рентгеновские спектры эмиссии бора и фосфора соединений $B_{13}P_2$ и $B_{13}As_2$.

4. Галогениды бора и их производные

Опубликованы рентгеновские BK_{α} - и FK_{α} -спектры эмиссии трифторида бора (группа симметрии D_{3h}) в твердом¹³⁸ и газообразном¹⁹⁹ состояниях. Исследования рентгеновского поглощения BF_3 более многочисленны. Так, описаны рентгеновские ВК-спектры^{104, 115, 129, 200–205} и FK-спектры поглощения.^{204–206} В работах^{201–203, 206} для получения рентгеновских спектров трифторида бора использовали СИ. Зарегистрированы спектры энергетических потерь электронов BF_3 ,²⁰⁷ кроме того, изучено вибрационное возбуждение при неупругом рассеянии электронов на этой молекуле.²⁰⁸ Обсуж-

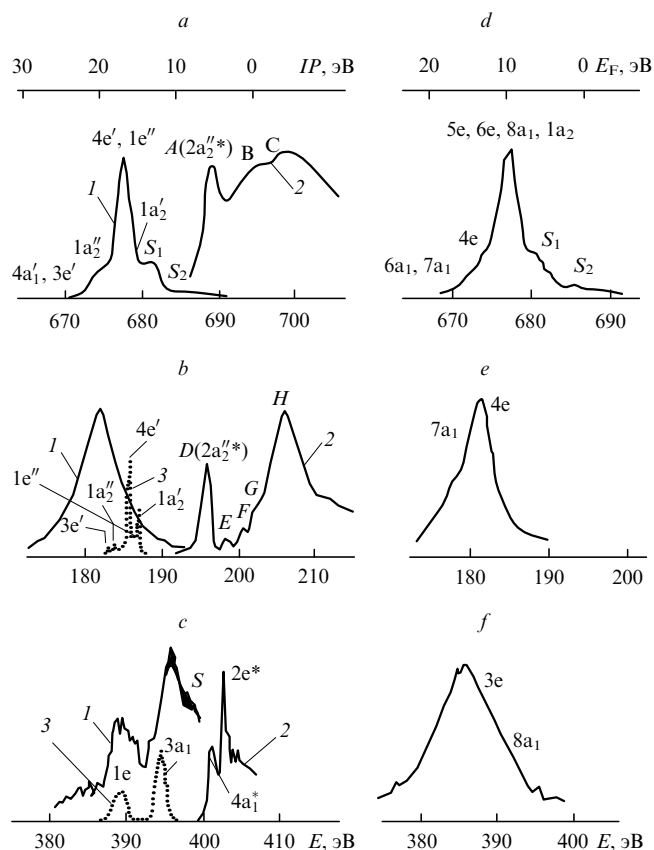


Рис. 16. Экспериментальные рентгеновские и фотоэлектронные (He(I)) спектры NH_3 и BF_3 (a–c) и рентгеновские эмиссионные спектры $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ (d–f). a — FK_α - (1)¹⁹⁹ и FK -спектры (2);²⁰⁴ b — BK_α - (1)¹⁹⁹, BK -спектры (2)¹¹⁵ и фотоэлектронный спектр BF_3 (3);²²³ c — NK_α - (1)¹⁹⁹, NK -спектры (2) и фотоэлектронный спектр NH_3 (3);²²⁷ d — FK_α -спектр; e — BK_α -спектр; f — NK_α -спектр.¹⁹⁹ (IP — потенциал ионизации относительно вакуума для газовой фазы, E_F — потенциал ионизации относительно уровня Ферми для твердой фазы, E — энергия рентгеновского перехода. Обозначения линий см. в тексте.)

дению спектров трифторида бора посвящены также работы^{209–218}. Экспериментальные эмиссионные спектры сопоставлены с теоретическими, полученными из расчетов электронной структуры BF_3 методом *ab initio*.¹⁹⁹ Рентгеновский BK_α -спектр эмиссии BF_3 рассчитан методом $\chi\alpha$ -ДВ.¹²² Квантово-химическими методами выполнен анализ рентгеновских спектров поглощения молекулы BF_3 .^{219–222} Рентгеновские эмиссионные BK_α - и FK_α -спектры трифторида бора¹⁹⁹ представлены на рис. 16, a. На этом рисунке приведены также рентгеновские BK_α - и FK_α -спектры поглощения^{115, 204} и фотоэлектронный спектр трифторида бора.²²³ (Рентгеноэлектронные данные для BF_3 взяты из работы²²⁴.) На рис. 17 представлены теоретические рентгеновские спектры эмиссии.¹⁹⁹ В молекуле трифторида бора НСМО является орбиталь $2a_2''$ π -типа. Эта вакантная (акцепторная) орбиталь, взаимодействуя с орбиталью неподеленной пары электронов донорной молекулы, обуславливает образование донорно-акцепторной связи. В рентгеновских BK_α - и FK_α -спектрах поглощения эта орбиталь проявляется в виде довольно четких линий A и D (см. рис. 16, a, b). Интерпретация остальных линий в BK_α - и FK_α -спектрах (B, C, E, F, G и H) и возникшие при этом разногласия обсуждены авторами работ^{207, 208}. Идентификация линий рентгеноэмиссионных спектров трифторида бора (занятые орбитали) проиллюст-

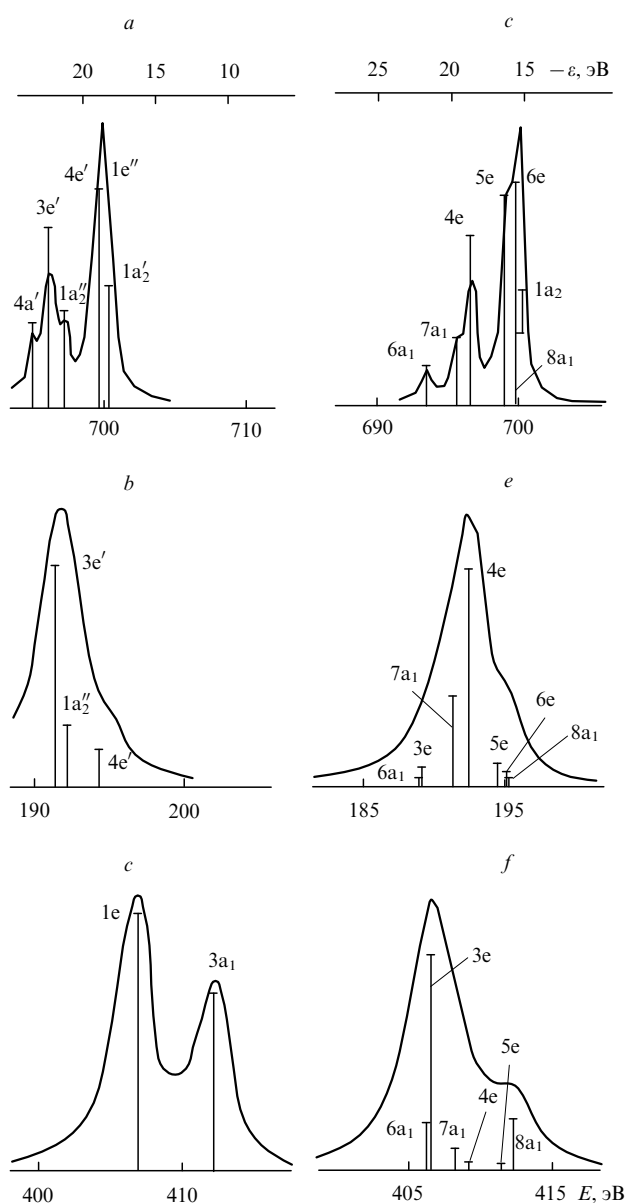


Рис. 17. Теоретические рентгеновские эмиссионные спектры NH_3 и BF_3 (a–c) и $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ (d–f), полученные расчетом *ab initio*.¹⁹⁹ a, d — FK_α -спектры; b, e — BK_α -спектры; c, f — NK_α -спектры (ϵ — орбитальная энергия). Вертикальные отрезки — вклады атомных орбиталей в МО.

рирована на рис. 16. Исследования показали, что высшими заполненными орбиталями являются МО, электронная плотность которых сосредоточена на атомах фтора. Затем следуют МО с преимущественной заселенностью на атоме бора. Максимумы S, S₁ и S₂ обусловлены электронными переходами в дважды ионизированных молекулах и, как правило, при интерпретации рентгеновских спектров с точки зрения изучения химической связи не рассматриваются (см., например, работу⁹⁹).

Трихлорид бора исследован только методом рентгеновской абсорбционной спектроскопии. Получены рентгеновские BK_α - и $\text{ClL}_{2,3}$ -спектры поглощения BCl_3 ,^{104, 200, 202, 218, 225, 226} которые фактически накладываются друг на друга. Интерпретация спектров проведена на основании результатов расчетов *ab initio*²⁰² и методом CNDO/2.²¹⁹ Идентификация отдельных линий в спектре PAC трихлорида бора представлена в рабо-

тах^{225, 226}. Отмечено,²⁰⁰ что ВК-спектр поглощения BCl_3 меньше сдвинут в сторону высоких энергий, чем аналогичный спектр BF_3 . Это связано с наличием меньшего эффективного положительного заряда на атоме В в трихлориде бора. Получен рентгеновский ВК-спектр поглощения BBF_3 и на основании данных расчета *ab initio* проведена его интерпретация.²⁰²

Рассмотрим несколько подробнее комплекс $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ (группа симметрии C_{3v}), который образуется в результате донорно-акцепторного взаимодействия молекул NH_3 и BF_3 . Выполнены рентгеновские исследования этого комплекса.¹⁹⁹ Молекулы аммиака и трифторида бора сначала рассматривались по отдельности, а затем прослеживались изменения, наблюдаемые в спектрах при комплексообразовании. Экспериментальные и теоретические рентгеновские спектры,¹⁹⁹ а также фотоэлектронные спектры аммиака²²⁷ и трифторида бора²²³ приведены на рис. 16 и 17. Для сравнения спектров использовались энергетические положения электронов внутренних уровней.²²⁴ Спектр поглощения $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ получен в работе²²⁸. Идентификация структуры спектра проведена с использованием расчетов, выполненных в приближении методов *ab initio* и MNDO.¹⁹⁹

Схема МО аммиака, трифторида бора и комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$, построенная на основании результатов расчета методом MNDO,¹⁹⁹ приведена на рис. 18. Там же представлены результаты пофрагментного анализа (разложение МО молекулы по орбиталям составляющих ее фрагментов).²²⁹ В рамках донорно-акцепторного связывания следует ожидать, что в основном будут взаимодействовать ВЗМО $3a_1$ аммиака и НСМО $2a_2''$ трифторида бора (или $6a_1'$ в пирамидальной конфигурации, группа симметрии C_{3v} , которую BF_3

имеет в комплексе с аммиаком). Как видно из рис. 16–18, это орбитали ($3a_1$ и $2a_2''$) с высоким вкладом 2р-АО азота и бора соответственно. Из данных расчета (см. рис. 18) следует, что в образовании связи азот–бор в $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ участвуют преимущественно электроны трех МО — $8a_1$, $7a_1$ и $6a_1'$; остальные занятые МО по свойствам своих волновых функций близки к орбиталям исходных молекул NH_3 и BF_3 . Орбитали симметрии a_1 являются связывающими и возникают в результате взаимодействия $3a_1$ -МО аммиака с $6a_1'$ -, $5a_1$ - и $4a_1$ -МО трифторида бора. Отметим, что в формировании только одной орбитали $8a_1$ участвует преимущественно вакантная $6a_1'$ -МО трифторида бора (см. рис. 18). Следовательно, $8a_1$ -МО можно сопоставить (в определенном приближении) со связывающей орбиталью двухуровневой модели донорно-акцепторной связи (см. раздел III.2), хотя она и построена с относительно большим ($\sim 47\%$) вкладом заполненной орбитали $5a_1$ акцептора. Изменение электронного строения при переходе от изолированных молекул NH_3 и BF_3 к комплексу $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ отражается в рентгеновских NK_α -эмиссионных спектрах (см. рис. 16, 17). Отношение интенсивностей линий $I(8a_1)/I(3e)$ в спектре комплекса значительно меньше, чем отношение $I(3a_1)/I(1e)$ в спектре индивидуального NH_3 . Поскольку из результатов расчета следует, что 1е-МО аммиака и 3е-МО комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ близки, относительная интенсивность соответствующих им рентгеновских линий практически не изменяется, и, следовательно, можно говорить об уменьшении вклада $\text{N}2\text{p-АО}$ в ВЗМО $8a_1$ комплекса по сравнению с аналогичной $3a_1$ -МО аммиака. Это может служить подтверждением переноса электронной плотности от молекулы аммиака к молекуле трифторида бора, который происходит преимущественно с участием высших валентных МО. В рассматриваемом комплексе имеются две вакантные орбитали $9a_1'$ и $10a_1'$ (см. рис. 18), которые можно сопоставить с вакантной МО двухуровневой модели (см. раздел III.2). Данные экспериментальных и теоретических исследований¹⁹⁹ комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ (см. рис. 16–18) позволяют понять характер распределения электронной плотности в нем. Так, высшие заполненные орбитали заселены в основном $\text{F}2\text{p-электронами}$. При более высоких энергиях связи преимущественный вклад в орбитали вносят 2р-АО бора. Самые глубокие валентные МО построены преимущественно из 2р-АО азота. Отметим также, что перекрывание полос NK_α - и BK_α -спектров при их сравнении может свидетельствовать о том, что связь В–N в значительной степени имеет ковалентный характер.

Рентгеновские спектры эмиссии бора и фтора получены для соединения $p\text{-BF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_4\text{Me-p}$.¹³⁸

Соединения KBF_4 и NH_4BF_4 (точная группа симметрии аниона BF_4^- — T_d) исследованы методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии, и получены K_α -спектры эмиссии бора^{230, 231} и фтора.²³¹ Рентгеновские ВК-спектры поглощения изучены авторами работ^{128, 129}, которые в качестве источника возбуждения использовали СИ. На рис. 19 представлены спектры рентгеновской эмиссии и рентгеноэлектронные спектры в области валентных уровней аниона BF_4^- (см.²³¹), а также его спектры рентгеновского поглощения.¹²⁸ Идентификация спектральных линий проведена в работе²³¹.

5. Гидриды бора и их производные

а. Простейшие системы

Экспериментальные рентгеновские данные для борана (BH_3) отсутствуют. Это связано с тем, что молекулы BH_3 в обычных условиях не существуют в виде мономеров, а входят в состав мостиковых димеров B_2H_6 (см. рис. 5,е). Рентгеновский спектр поглощения диборана получен авторами работы²⁰⁴.

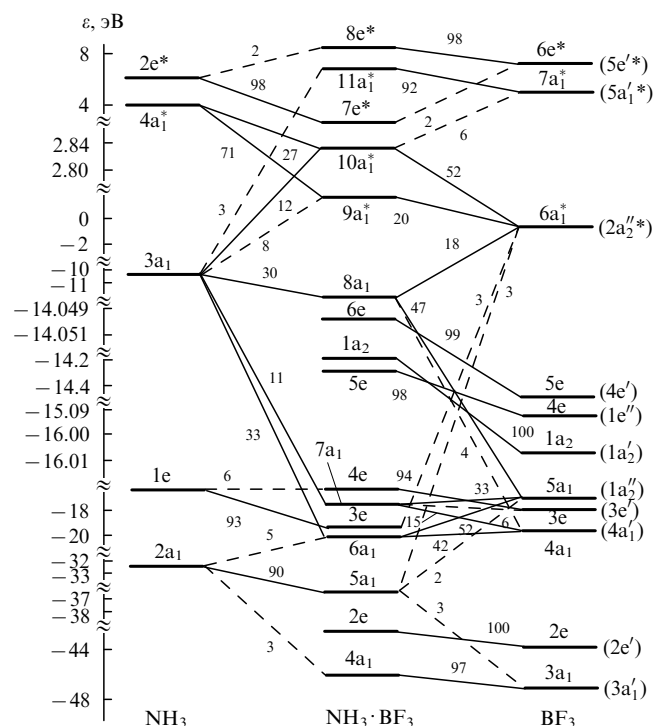


Рис. 18. Корреляционная диаграмма МО комплекса $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ и его фрагментов NH_3 и BF_3 . Результаты расчета методом MNDO.¹⁹⁹ Расчет проведен для пирамидальной молекулы BF_3 (симметрия C_{3v}), в скобках даны обозначения соответствующих МО молекулы BF_3 в плоском состоянии (симметрия D_{3h}). Цифры, стоящие рядом с соединительными линиями, соответствуют вкладу орбиталей фрагментов NH_3 и BF_3 в МО молекулы $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ (в %). Штриховыми линиями показаны вклады $< 10\%$.

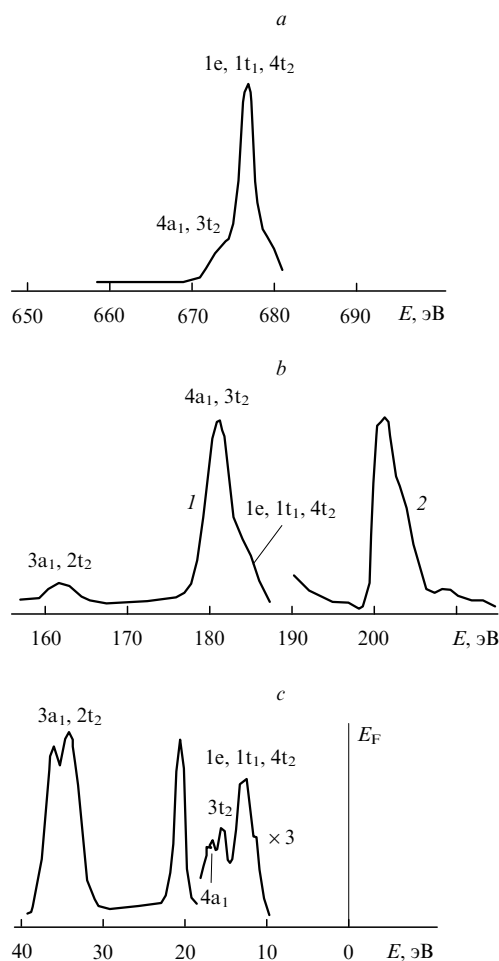


Рис. 19. Рентгеновские эмиссионные $F_{K\alpha}$ - (a) и $B_{K\alpha}$ -спектры (b, спектр 1),²³¹ $B_{K\alpha}$ -спектр поглощения (b, спектр 2)¹²⁸ и рентгеновский фотоэлектронный спектр в области валентных уровней BF_4^- (c).²³¹

Проведен анализ электронного строения $Me_3N \cdot BH_3$ по данным рентгеновской эмиссионной спектроскопии.²³⁰ Получены рентгеновские $B_{K\alpha}$ - и $N_{K\alpha}$ -эмиссионные спектры. Сравнение рентгеновских $N_{K\alpha}$ -эмиссионных спектров Me_3N и его аддукта с BH_3 показало, что относительная интенсивность линии рентгеновского спектра эмиссии триметиламина, связанной с неподеленной электронной парой, в спектре $Me_3N \cdot BH_3$ резко уменьшается.^{230, 232} Это, как и в случае рассмотренного выше комплекса $NH_3 \cdot BF_3$ (см. раздел IV.4), обусловлено переносом электронной плотности с атома азота триметиламина на вакантную орбиталь бора молекулы борана с образованием донорно-акцепторной связи.

Исследованы анионы тетраэдрической симметрии BH_4^- , входящие в молекулы KBH_4 и $NaBH_4$;²³⁰ получены рентгеновские спектры эмиссии²³⁰ и поглощения бора.¹²⁸

б. Анионы $B_nH_n^{2-}$ и кластеры бора

Анионы *клозо*-боранов $B_{10}H_{10}^{2-}$ и $B_{12}H_{12}^{2-}$ (группы симметрии D_{4d} и I_h соответственно, см. рис. 6, a), электронное строение которых исследовано методом рентгеновской спектроскопии,^{230, 233} характеризуются значительной делокализацией электронной плотности по всему кластеру, обуславливающей их ароматические свойства и необычайно высокую устойчивость к деградации при различных химических реакциях (см. ссылки в работе²³⁰). Геометрическая структура

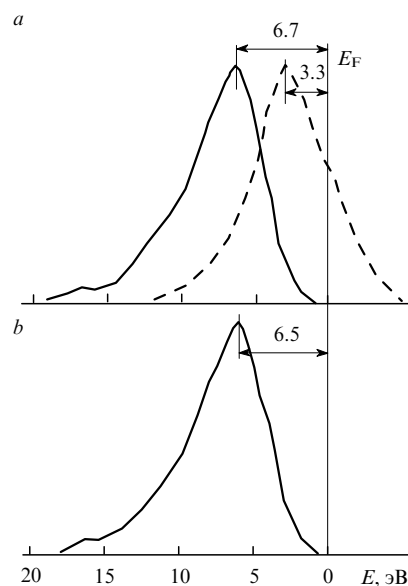


Рис. 20. Рентгеновские эмиссионные $B_{K\alpha}$ -спектры (сплошные линии) $Cu_2B_{10}H_{10}$ (a) и $Cs_2B_{10}H_{10}$ (b).²³⁰ Штриховая линия — рентгеновский $CuL_{\alpha 1,2}$ -эмиссионный спектр.

аниона $B_{10}H_{10}^{2-}$ такова (см. рис. 6, a), что существует две группы эквивалентных атомов бора — вершинные атомы B(1) и B(10) и экваториальные (остальные атомы). Их координационные числа равны 5 и 6 соответственно, причем на атомах с меньшим координационным числом, т.е. B(1) и B(10), в кластере сосредоточен больший отрицательный заряд.^{230, 233}

На рис. 20 приведены рентгеновские $B_{K\alpha}$ - и $CuL_{\alpha 1,2}$ -эмиссионные спектры $Cu_2B_{10}H_{10}$ и рентгеновский $B_{K\alpha}$ -эмиссионный спектр $Cs_2B_{10}H_{10}$. Из этих спектров видно, что максимум распределения 3d-электронной плотности меди расположен в верхней части валентной зоны (~3.3 эВ ниже уровня Ферми), тогда как максимум распределения 2p-электронной плотности бора соответствует ее нижней части (~6.7 эВ ниже уровня Ферми). Наблюдаемое при этом перекрывание $B_{K\alpha}$ - и $CuL_{\alpha 1,2}$ -полос позволяет предположить, что взаимодействие 3d-орбиталей меди с гидроборатным анионом имеет ковалентный характер.^{230, 233}

Форма $B_{K\alpha}$ -эмиссионного спектра ионного соединения $Cs_2B_{10}H_{10}$ и энергетическое положение линий в нем, как видно из рис. 20, практически не изменяется, что, скорее всего, является следствием делокализации валентных электронов в анионе $B_{10}H_{10}^{2-}$, стабилизирующей систему его валентных МО.

Исследованы²³⁴ рентгеновские эмиссионные $B_{K\alpha}$ - и SK_{α} -спектры *орто*- и *мета*-карборанов(12) 1,2- и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ (см. рис. 5, g, h); выполнены расчеты электронной структуры этих соединений методом *ab initio* в базисе 6-31G* и получены соответствующие теоретические спектры (рис. 21). Проведены корреляция и пофрагментный анализ МО этих соединений и борного кластера $B_{12}H_{12}^{2-}$ (рис. 22).

Для ряда боранов и карборанов — *нидо*-пентаборана(9) (B_5H_9), *нидо*-2,3-диэтил-2,3-дикарбагексаборана(8) ($Et_2C_2B_4H_6$), *нидо*-декаборана(14) ($B_{10}H_{14}$), *клозо*-о-карборана ($C_2B_{10}H_{12}$), 1,2-дикарбаундекаборана(11) ($C_2B_9H_{11}$) — получены спектры энергетических потерь электронов (см. раздел III.2).^{235, 236} Выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры этих соединений в приближении MNDO и EHMO (расширенный метод Хюккеля), на основании которых построены теоретические спектры и интерпретированы экспериментальные спектры.^{235, 236}

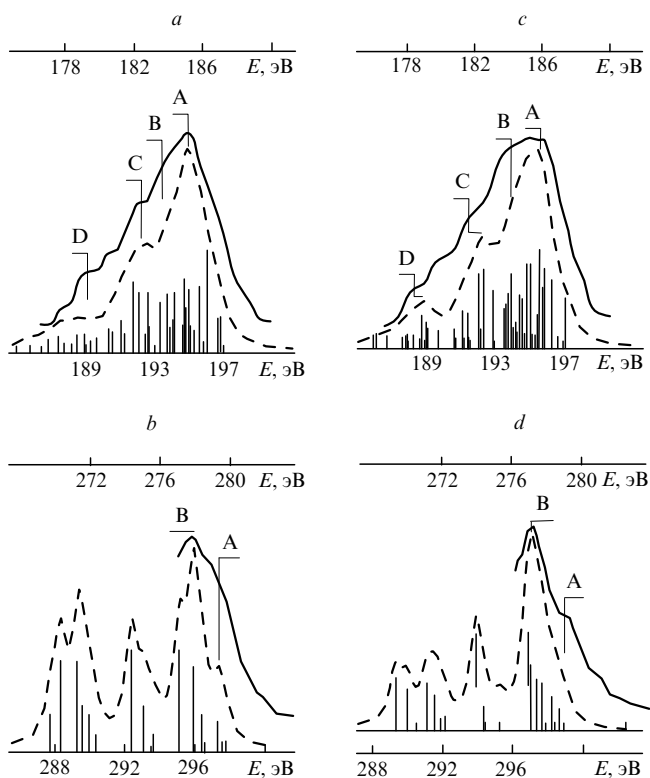


Рис. 21. Экспериментальные (сплошные линии, верхние шкалы энергий переходов) и теоретические (штриховые линии, нижние шкалы) рентгеновские эмиссионные спектры 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ (a, b) и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$ (c, d).²³⁴ a, c — BK_{α} -спектры; b, d — CK_{α} -спектры.

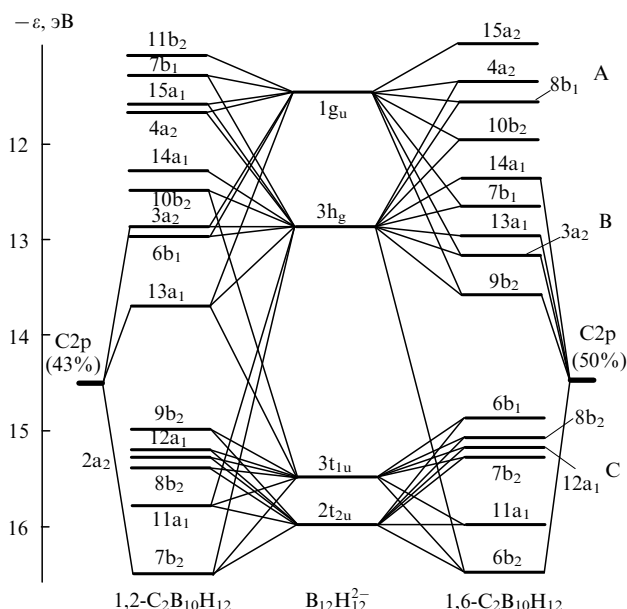


Рис. 22. Корреляционная диаграмма (расчет MND0) энергетических уровней аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$; 1,2- $C_2B_{10}H_{12}$ и 1,7- $C_2B_{10}H_{12}$.²³⁴ Заглавными буквами А, В, С обозначены МО, проявляющиеся в рентгеновских спектрах в виде соответствующих максимумов; в скобках указаны суммарные вклады 2р-АО углерода в МО.

в. Борановые кластеры с основаниями Льюиса $B_{10}H_{12}L_2$

Электронное строение борановых кластеров $B_{10}H_{12}L_2$ (L — основание Льюиса) рассмотрено с позиций рентгеновских эмиссионных переходов для трех соединений — $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$, $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ и $B_{10}H_{12}(PPh_3)_2$.

Рентгеноспектральному исследованию 6,9-бис(аммиак)-арахно-декаборана(12) ($B_{10}H_{12}(NH_3)_2$) посвящены работы^{230, 237, 238}. Структура этого кластера (точная группа симметрии C_{2v}) и нумерация атомов в нем представлены на рис. 6, d. При рассмотрении электронного строения соединения $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ было принято, что его молекула состоит из двух фрагментов — боранового кластера $B_{10}H_{12}$ и молекулы аммиака.^{237, 238} Химическая связь между этими фрагментами, как следует ожидать, имеет донорно-акцепторный характер, причем молекула NH_3 выступает в качестве донора, а борановый фрагмент — акцептора. Квантово-химические расчеты электронной структуры кластера $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$, а также его фрагментов $B_{10}H_{12}$ и NH_3 выполнены методом MNDO.^{238, 239} На рис. 23, a представлены построенная на основании этого расчета корреляционная диаграмма и результаты пофрагментного анализа состава МО соединения $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$, образованных МО фрагментов — боранового кластера $B_{10}H_{12}$ и молекулы NH_3 . Среди высших занятых орбиталей кластера $B_{10}H_{12}$ можно отметить группу МО, например $3a_2$, $8a_1$, $5b_1$, которые при координации аммиака становятся орбиталями комплекса, практически не изменяя свою симметрию. При этом они симбатно сдвигаются вверх в сторону уменьшения энергии связи (см. рис. 23, a). Такая же закономерность наблюдается и для более глуболежащих МО. Например, в $8b_2$ -МО комплекса вносит заметный вклад орбиталь $5b_2$ кластера $B_{10}H_{12}$. Электроны этой орбитали локализованы в кластере и не участвуют в формировании химической связи с аммиаком. Орбитали комплекса, ответственные за взаимодействие аммиака с борановым фрагментом, создаются с участием не только вакантных МО кластера $B_{10}H_{12}$ как акцептора, но и его занятых орбиталей, играющих важную роль в этом процессе. Если в молекуле аммиака взаимодействуют с борановым кластером лишь электроны орбитали $3a_1$ ($2a_1$ при нумерации только валентных орбиталей, см. рис. 23, a), то в борановом фрагменте во взаимодействии участвует не одна, а несколько вакантных орбиталей. Хотя их вклады в каждую МО комплекса, включая и глуболежащие с потенциалами ионизации $\sim 16-17$ эВ, незначительны и составляют несколько процентов (показаны цифрами около штриховых линий на рис. 23, a), однако суммарный вклад равен $\sim 30\%$. Теоретические рентгеновские NK_{α} - и BK_{α} -спектры, построенные на основании результатов расчета методом MNDO, приведены на рис. 23, b, c соответственно.

Экспериментальные рентгеновские эмиссионные спектры $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ представлены на рис. 24.²³⁸ Для сравнения на этом же рисунке приведен рентгеновский спектр аммиака. Фрагмент $B_{10}H_{12}$ в свободном состоянии не существует, и его рентгеновский BK_{α} -эмиссионный спектр целесообразно сопоставить со спектром какого-нибудь борного кластера с близкой электронной структурой, например $B_{10}H_{12}^{2-}$. Авторы работы²³⁸ взяли для сравнения соединение $Cs_2B_{10}H_{10}$. Хотя по своей электронной структуре оно отличается от рассматриваемого кластерного фрагмента $B_{10}H_{12}$, рентгеновские BK_{α} -эмиссионные спектры $Cs_2B_{10}H_{10}$ и $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ практически совпадают (см. рис. 24, b, d). Это свидетельствует о малой информативности рентгеновских BK_{α} -спектров при исследовании борановых кластеров. По-видимому, для усовершенствования этого метода нужна разработка рентгено-спектральной аппаратуры более высокого разрешения.

Характерной особенностью изменения рентгеновского NK_{α} -эмиссионного спектра при переходе от молекулы NH_3

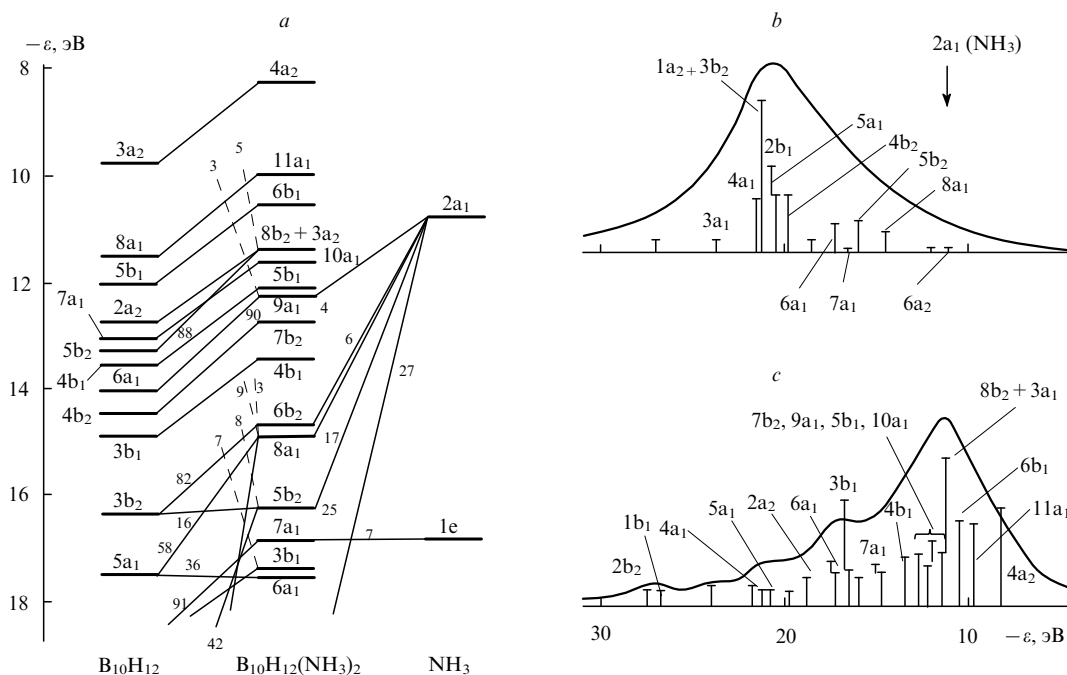


Рис. 23. Энергии МО фрагментов $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ (a) и теоретические NK_{α} - (b) и BK_{α} -спектры (c) $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$.²³⁸

Нумерация дана только для валентных орбиталей. Если в МО соединения $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ вносит вклад одна орбиталь фрагмента и он больше 95%, то его значение опущено; штриховыми линиями показаны вклады вакантных орбиталей $B_{10}H_{12}$. Вертикальные отрезки — вклады атомных орбиталей в МО.

к кластеру $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ (см. рис. 24,a,c) является уменьшение относительной интенсивности высокоэнергетической полосы ($2a_1$ -МО аммиака), что связано, как было показано для кластера $NH_3 \cdot BF_3$ (см. раздел IV.4), с переносом электронной плотности от атома азота на атом бора. Поскольку рентгеновский BK_{α} -эмиссионный спектр $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ сильнее сдвинут в область низких энергий связи (или в область более высоких энергий электронных переходов) относительно NK_{α} -спектра, можно сделать вывод, что высшими занятыми орбиталями этого соединения являются МО, электронная плотность которых преимущественно локали-

зована на атомах боранового кластера. О такой же особенности в распределении электронной плотности свидетельствуют и результаты квантово-химических расчетов^{238, 239} (см. рис. 23). Основные параметры рентгеновских спектров, построенных на основании расчетных данных, согласуются с соответствующими характеристиками экспериментальных спектров. Таким образом, результаты рентгеновского исследования природы образования химической связи между аммиаком и борановым кластером в комплексе $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ позволяют сделать вывод, что этот процесс сопровождается переносом электронной плотности от NH_3 к $B_{10}H_{12}$ (см.^{230, 237, 238}). Результаты анализа, проведенного на основе данных квантово-химического расчета,^{238, 239} также подтверждают, что электронная плотность на атоме азота уменьшается, а на атомах B(6) и B(9), участвующих в координации (см. рис. 6,c), возрастает.

Рентгеновские исследования 6,9-бис(диметилсульфид)-арахно-декаборана(12) $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ выполнены в работах^{239, 240}. На рис. 25 представлены корреляционная диаграмма МО кластера $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ и его фрагментов $B_{10}H_{12}$ и Me_2S ; результаты пофрагментного анализа этого кластера (расчет методом MNDO); рентгеновские и ультрафиолетовый (He(I))²²⁷ фотоэлектронные спектры Me_2S , приведенные к единой энергетической шкале (с использованием данных РФЭС²²⁴); рентгеновские спектры $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$. Точечная группа симметрии для обоих соединений — C_{2v} . Как видно из рис. 25,b,f, наиболее заметные изменения при переходе от диметилсульфида к его аддукту с бораном происходят в рентгеновском SK_{β} -эмиссионном спектре. Они аналогичны изменениям, наблюдаемым в рентгеновских спектрах при координации молекулы аммиака к борановому кластеру. На этом же рисунке идентифицированы максимумы всех эмиссионных спектров для свободного диметилсульфида (см.^{96, 241}). Так, ВЗМО $2b_1$ образована неподеленной электронной парой, а точнее, является орбиталью с высокой S_{3p} -заселенностью. При координации молекулы

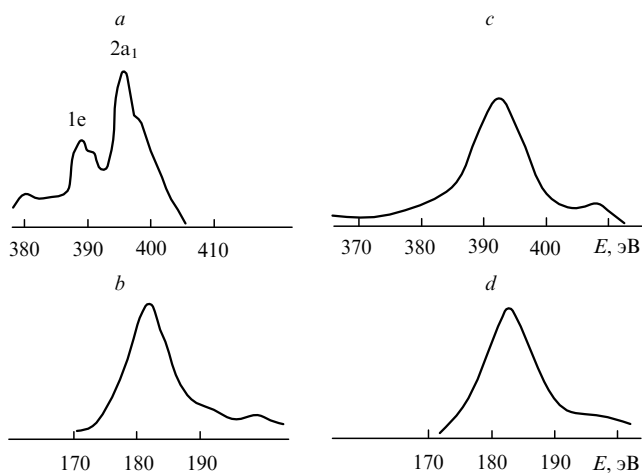


Рис. 24. Экспериментальные рентгеновские NK_{α} -эмиссионные спектры аммиака (a) и BK_{α} -спектры $Cs_2B_{10}H_{10}$ (b), а также NK_{α} - (c) и BK_{α} -спектры (d) комплекса $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$.²³⁸ Все спектры сглажены.

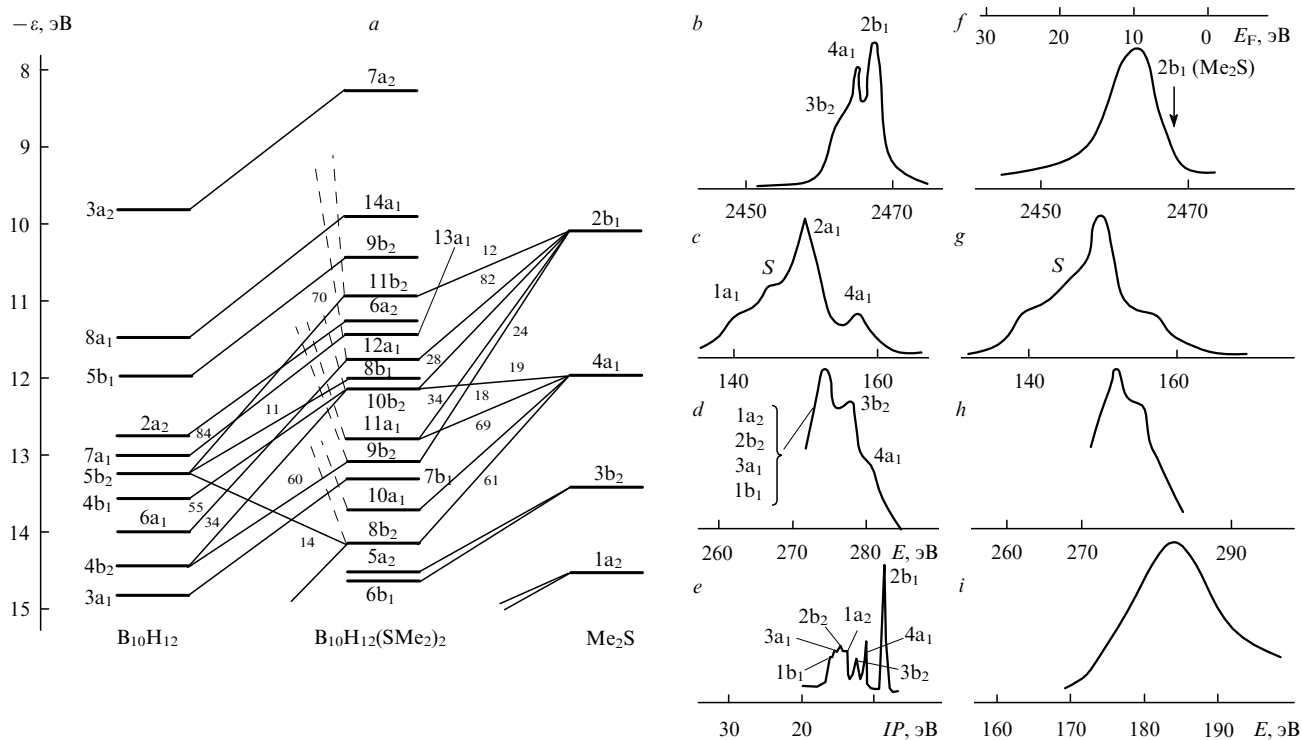


Рис. 25. Схема МО кластера $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ и его фрагментов (a), экспериментальные рентгеновские и ультрафиолетовый (He(I)) фотоэлектронные спектры SMe_2 (b–e) и экспериментальные рентгеновские спектры $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ (f–i).²⁴⁰ b, f — SK_{β} -спектры; c, g — $SL_{1,2}$ -спектры; d, h — CK_{α} -спектры, e — спектр УФЭС; i — BK_{α} -спектр. Штриховыми линиями показаны вклады вакантных орбиталей.

диметилсульфида к борановому кластеру в результате взаимодействия ВЗМО $2b_1$ Me_2S с орбиталями $5b_2$, $6a_1$ и $4b_2$ (см. рис. 25,a) $B_{10}H_{12}$ образуется ряд новых МО — $11b_2$, $12a_1$, $10b_2$ и $11b_2$ (см. рис. 25,a), вклад 3p-АО атома серы в которые значительно меньше, чем вклад в ВЗМО $2b_1$ свободной молекулы диметилсульфида. Следовательно, в рентгеновском SK_{β} -эмиссионном спектре вместо интенсивной линии, соответствующей неподеленной паре электронов, будет наблюдаться линия меньшей интенсивности (см. рис. 25,b,f). При этом структура более глуболежащих МО меняется незначительно. Таким образом, можно сделать вывод, что химическая связь диметилсульфида с борановым кластером имеет донорно-акцепторный характер и осуществляется за счет неподеленной электронной пары Me_2S и 2p-орбиталей бора. Как видно из корреляционной диаграммы, структура волновых функций трех высших занятых МО $7a_2$, $14a_1$ и $9b_1$ кластера $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ практически совпадает со структурой трех орбиталей боранового кластера в свободном состоянии (см. рис. 25,a). Отличие заключается только в том, что энергия связи в кластере $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ меньше. Электронная плотность указанных МО аддукта локализована на атомах бора (и отсутствует на лигандах). Такое распределение электронной плотности четко отражают рентгеновские спектры. Действительно, как видно из рис. 25,f–i, с увеличением энергии связи сначала появляется линия бора с максимумом ~5 эВ относительно уровня Ферми (энергия перехода ~184 эВ), характеризующая вклады 2p-АО бора в МО, а затем, начиная с первой линии $SL_{2,3}$ -спектра, с максимумом ~7 эВ относительно уровня Ферми (энергия перехода ~154 эВ) следуют линии, характеризующие вклады АО лигандов. Из сравнения расположенных таким образом спектров можно сделать вывод, что электронная плотность верхних МО локализована преимущественно на атомах боранового кластера. В молекуле диметилсульфида активное

участие в образовании химической связи с борановым кластером, включая атомы В(6) и В(9) (см. рис. 6,c), принимают неподеленные пары электронов ($2b_1$ -МО). Как показано в работе²⁴⁰, в данном случае можно говорить о преимущественном образовании σ -связи S–В донорно-акцепторного типа. И наконец, более глуболежащие МО аддукта бора с Me_2S построены преимущественно из МО диметилсульфида. Образование химической связи между борановым кластером и молекулами диметилсульфида с участием вакантных орбиталей имеет некоторые особенности. Их вклад распределяется по ряду МО $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ и для отдельных орбиталей не превышает 8%, хотя суммарный вклад вакантных 2p-АО бора составляет 30%. Такая же ситуация наблюдается и для кластера $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$. Из результатов квантово-химического исследования (расчет MNDO)²³⁹ следует, что между атомами В(6), В(9) и L (см. рис. 6,d) образуется связь преимущественно σ -типа. Однако иногда, например при $L = MeCN$ и C_2H_5N , возможен вклад и π -компоненты. В кластере $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ такое взаимодействие чрезмерно мало.

Изучено изменение валентности различным образом координированного атома серы при переходе от таких некластерных соединений, как H_2S и Me_2S с КЧ 2, к $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ и, наконец, к аниону $B_9SH_{12}^-$, в котором атом серы внедрен непосредственно в борановый кластер,²⁴⁰ с КЧ 3. Не меньший интерес представляет и изменение природы химической связи атома серы с атомами бора при переходе от кластера $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ к аниону $B_9SH_{12}^-$. Геометрическая структура этого аниона и его рентгеновский SK_{β} -эмиссионный спектр, полученный авторами работы²⁴⁰, представлены на рис. 26. Атом серы в молекуле H_2S образует две σ -связи с атомами водорода, тогда как в молекуле диметилсульфида, наряду с двумя аналогичными σ -связями S–C, присутствует и слабая π -связь, обусловленная взаимо-

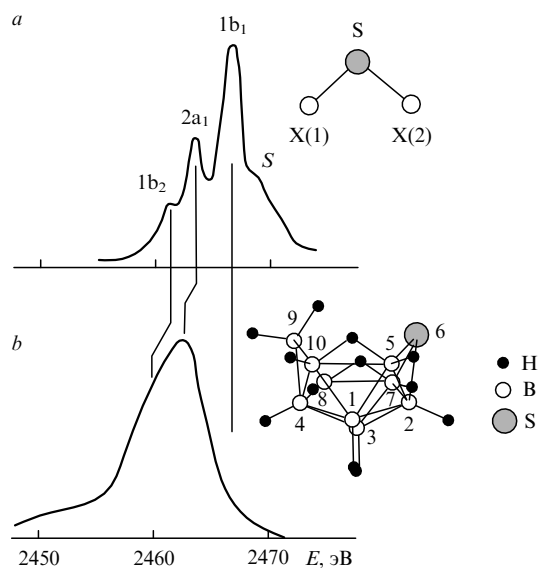


Рис. 26. Рентгеновские SK_{β} -эмиссионные спектры H_2S (a) и $B_9SH_{12}^-$ (b) и геометрическая структура молекул X_2S (a) и $B_9SH_{12}^-$ (b).²⁴⁰ X = H, Me; S — пик сателлита.

действием неподеленной электронной пары атома серы и 2р-электронов атомов углерода. Наличие этого взаимодействия не влияет существенно на структуру рентгеновского SK_{β} -эмиссионного спектра при переходе от H_2S к Me_2S (см. рис. 25, 26): наблюдается лишь небольшое уменьшение относительной интенсивности линии, соответствующей неподеленной паре электронов атома серы (b_1 -МО). В молекуле $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$, как отмечалось ранее, атом серы образует с атомом бора химическую связь σ -типа (донорно-акцепторная связь), а с атомами углерода метильных радикалов — две σ -связи. В тиаборановом кластере $B_9SH_{12}^-$ (см. рис. 26) атом серы образует две σ -связи с атомами B(5) и B(7). По аналогии с молекулой диметилсульфида можно говорить о наличии слабого π -взаимодействия между этими атомами серы и бора. Сопряжение атома S с атомом B(2) кластера, возможно, осуществляется с участием неподеленной электронной пары атома серы. Такое же взаимодействие проявляется в рентгеновских SK_{β} -эмиссионных спектрах при переходе от молекулы Me_2S к кластеру $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$. В рентгеновском SK_{β} -эмиссионном спектре $CsB_9SH_{12}^-$ линия, которую в спектрах H_2S и Me_2S связывали с неподеленной электронной парой атома серы (см. рис. 26), имеет очень низкую интенсивность. Идентичность рентгеновских SK_{β} -эмиссионных спектров $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ и $CsB_9SH_{12}^-$ подтверждает предположение о схожести электронного состояния атома серы при его координации тремя атомами бора в этих кластерах. Следовательно, можно полагать, что в кластере $CsB_9SH_{12}^-$ имеет место заметное сопряжение неподеленной электронной пары атома серы с 2р-электронами атомов бора, однако определить тип взаимодействия S—B(2) только на основании рентгеновских данных не представляется возможным. Скорее всего, в этом случае происходит смешивание σ - и π -связывания, что и является причиной резкого уменьшения электронодонорных свойств атома серы, внедренного в борановый кластер.

Таким образом, в соединении $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$ химическая связь S—B обусловлена σ -взаимодействием ВЗМО диметилсульфида, состоящей преимущественно из 3р-АО атома серы (неподеленная электронная пара), с орбиталями боранового кластера. В молекуле $CsB_9SH_{12}^-$, по-видимому, также происходит взаимодействие между аналогичными орбиталями

атомов B и S. Рассмотренные результаты отражают существенное различие в электронном состоянии атомов серы в некластерных системах и в борановых кластерах при разных координационных числах. Эти различия могут проявляться в неодинаковой реакционной способности обсуждаемых систем.

Не менее сложным является взаимодействие лиганда с борановым кластером в молекуле $B_{10}H_{12}(PPh_3)_2$.²⁴² Дело в том, что в молекуле свободного трифенилфосфина неподеленная электронная пара атома фосфора взаимодействует с электронами фенильных групп.^{110, 241} Это заметно сказывается на структуре рентгеновского PK_{β} -эмиссионного спектра (рис. 27). Действительно, переход от триэтилфосфина, в котором такое взаимодействие отсутствует, к трифенилфосфину сопровождается уменьшением относительной интенсивности высокоэнергетической линии, обусловленной неподеленной электронной парой атома фосфора. Присоединение молекулы Ph_3P к борановому кластеру $B_{10}H_{12}$, казалось бы, должно еще больше понизить относительную интенсивность этой линии, что наблюдалось в рентгеновском NK_{α} -эмиссионном спектре при переходе от NH_3 к $B_{10}H_{12}(NH_3)_2$ и в SK_{β} -спектре при переходе от Me_2S к $B_{10}H_{12}(SMe_2)_2$. Однако в данном случае такой эффект отсутствует. Возможно, АО неподеленной электронной пары атома фосфора в комплексе прочно связывается с МО борного кластера и не может принимать участие в π -сопряжении с бензольными кольцами.²⁴²

Результаты РФЭС рассматривались в настоящем обзоре только в совокупности с данными рентгеновских исследований, тогда как этот метод имеет огромное самостоятельное значение. В частности, он позволяет определять зарядовые характеристики атомов в молекуле.^{92, 100} Приведем ряд примеров. Как уже отмечалось, при рассмотрении рентгеновских абсорбционных спектров BF_3 и BCl_3 электронная плотность на атоме бора в молекуле трихлорида бора выше, чем в молекуле трифторида бора. По данным РФЭС при переходе от BF_3 к BCl_3 энергия В1s-уровня снижается от 202.8 до 200.5 эВ (взято среднее значение из представленных в

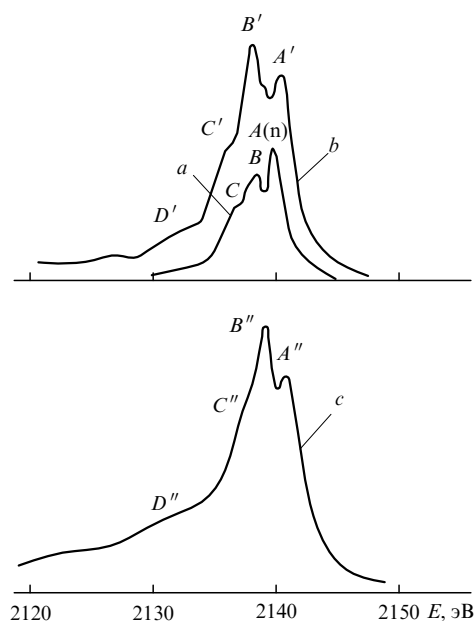


Рис. 27. Рентгеновские PK_{β} -эмиссионные спектры Et_3P (a), Ph_3P (b) и $B_{10}H_{12}(PPh_3)_2$ (c).²⁴²

Сопоставимые друг с другом линии спектров обозначены одними и теми же буквами (n — неподеленная электронная пара).

банке данных²²⁴). Это также свидетельствует о наличии большей электронной плотности на атоме бора в молекуле BCl_3 , чем в BF_3 .⁹² В соединениях $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ и $\text{B}_{10}\text{H}_{12}\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_3$, Me_2S) донорно-акцепторное взаимодействие сопровождается переносом электронной плотности с молекулы донора на молекулу акцептора. Естественно, при этом уменьшается электронная плотность на участвующем в координации атоме донора. Так, при переходе от NH_3 к $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$ энергия $\text{N}1s$ -уровня изменяется от 398.8 до 402.1 эВ,¹⁰⁰ что свидетельствует о возрастании положительного заряда на атоме азота.⁹² Аналогичная закономерность наблюдается и при переходе от NH_3 к $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{NH}_3)_2$: энергия $\text{N}1s$ -уровня увеличивается от 398.8 (см.¹⁰⁰) до 402.4 эВ,²³⁰ а переход от Me_2S к $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$ приводит к изменению энергии $\text{S}2p_{3/2}$ -уровня от 163.0 (см.¹⁰⁰) до 164.4 эВ.²⁴³ В этих случаях при образовании $\text{B}_{10}\text{H}_{12}(\text{SMe}_2)_2$ на атоме донора, участвующем в координации, также появляется положительный заряд. Более подробное исследование борсодержащих соединений методом РФЭС представлено в обзорных работах^{244, 245}.

г. Металлоборановые и металлокарборановые производные

Рентгеноспектральным исследованием дикарболлильных комплексов Fe^{III} , Co^{III} , Ni^{III} и Ni^{IV} «сэндвичевого» типа посвящены работы^{230, 246}. К таким соединениям относятся анионные комплексы $[\text{M}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Fe}^{\text{III}}$, Co^{III} , Ni^{III}), а также молекулярный комплекс $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^0$. Лигандами в них служат кластерные анионные производные ортокарборана(12) $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ (см. рис. 6, *j-l*). Атом M в таких соединениях располагается между пятиугольными плоскими поверхностями $-\text{B}-\text{C}-\text{C}-\text{B}-\text{B}-$, образованными двумя анионами $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$; в результате формируется «сэндвичевая» структура. В комплексах $[\text{M}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^{2-}$ пары атомов $-\text{C}-\text{C}-$ сопряженных π -лигандов $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ могут находиться в *транс*-положении по отношению к атому M^{III} при $\text{M} = \text{Ni}$, Fe и др. (см. рис. 6, *j*) или в *цис*-положении при $\text{M} = \text{Co}^{\text{III}}$, как в структуре $[\text{Ni}^{\text{IV}}(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2]^0$ (см. рис. 6, *k*, ротационная изомерия). Конфигурация лигандов влияет на межмолекулярное взаимодействие. Природа «сэндвичевой» связи $(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})-\text{M}-(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})$ дискуссионна. На ранних стадиях исследований эту связь рассматривали как аналог π -связи $\text{M}-\text{C}_5\text{H}_5$ в металлоценах $\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$. Основанием этому послужила аналогия геометрической структуры $\text{M}-(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^-$ со структурой типа «сэндвич», образованной атомом M и цикlopентадиенил-анионом. Позднее представления о характере связи $\text{M}-(\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})^{2-}$ изменились: полагают, что в этих комплексах имеет место более существенное σ -связывание (σ -делокализация) по сравнению с взаимодействием делокализованной π -электронной системы C_5H_5^- с атомом металла в $\text{M}(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (см. работы^{230, 246} и ссылки в них). Поэтому дикарболлильные комплексы представляют собой в значительной степени «сэндвичевые» кластерные системы. В большинстве случаев в них осуществляется перенос заряда с лиганда на атом металла.

Рентгеновские VK_α -эмиссионные спектры дикарболлильных комплексов²³⁰ представлены на рис. 28 вместе с L_α -спектрами центральных атомов. Показано, что при увеличении числа электронов в $3d$ -оболочке металла энергетический интервал, который занимают ВЗМО, построенные с участием преимущественно электронов этой оболочки, уменьшается. Действительно, полуширина FeL_α -линии составляет ~ 6.0 эВ, CoL_α — ~ 4.0 эВ и NiL_α — ~ 3.0 эВ. Вместе с тем в таком же ряду возрастает энергия связи электронов этой группы орбиталей. Действительно, энергия ML_α -линий металлов дикарболлильных комплексов, приведенных относительно уровня Ферми, составляет ~ 2.5 эВ для FeL_α , ~ 3.2 эВ для CoL_α и ~ 4.2 эВ для NiL_α . Таким образом,

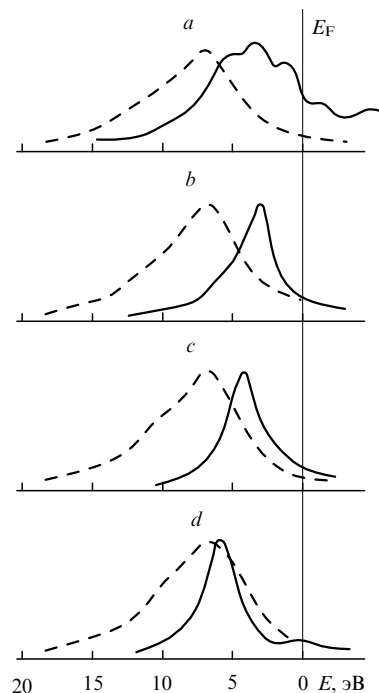


Рис. 28. Рентгеновские VK_α - и ML_α -эмиссионные спектры (штриховая и сплошная линии соответственно) дикарболлильных комплексов $\text{Cs}[(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{M}]$.²³⁰ $\text{M} = \text{Fe}$ (a), Co (b), Ni (c), $(1,2\text{-B}_9\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Ni}$ (d).

преимущественный вклад в ВЗМО вносят $3d$ -АО металла, тогда как МО, построенные с участием $2p$ -АО бора, являются более глуболежащими. Их энергия относительно уровня Ферми равна ~ 6.5 эВ. Сильное перекрывание VK_α - и L_α -полос может свидетельствовать об эффективном взаимодействии лигандов с центральным атомом металла. Переход от комплекса Ni^{III} к комплексу Ni^{IV} еще больше стабилизирует МО, построенные с участием $3d$ -АО, и усиливает взаимодействие $\text{B}2p-\text{Ni}3d$. Отметим высокую стабильность энергетического положения МО со значительным вкладом $2p$ -АО атома бора, что, по-видимому, обусловлено ароматическим характером замкнутых трехмерных систем.

6. Гетероциклические соединения бора

Гетероциклические соединения бора, насколько нам известно, изучены только в работе²⁴⁷. В ней исследованы спектры энергетических потерь электронов боразина (точечная группа симметрии D_{3h}) (рис. 29), которые, как уже отмечалось (см. раздел III.2), сопоставимы со спектрами рентгеновского поглощения. Согласно результатам этих исследований, НСМО в молекуле $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ является орбиталью π -системы (e''), которой в спектрах соответствует интенсивный низкоэнергетический максимум. Добавим, что некоторые детали электронного строения ряда пяти- и шестичленных борсодержащих гетероциклов достаточно подробно изучены методами УФЭС и спектроскопии ЯМР.⁸³ На рис. 7 приведены схема взаимодействия АО атомов азота и бора и качественная схема МО в некоторых гетероциклических соединениях бора. В этих системах реализуется π -связывание.^{83, 87}

V. Заключение

В настоящем обзоре на примере борсодержащих систем показано, что рентгеноспектральные исследования предо-

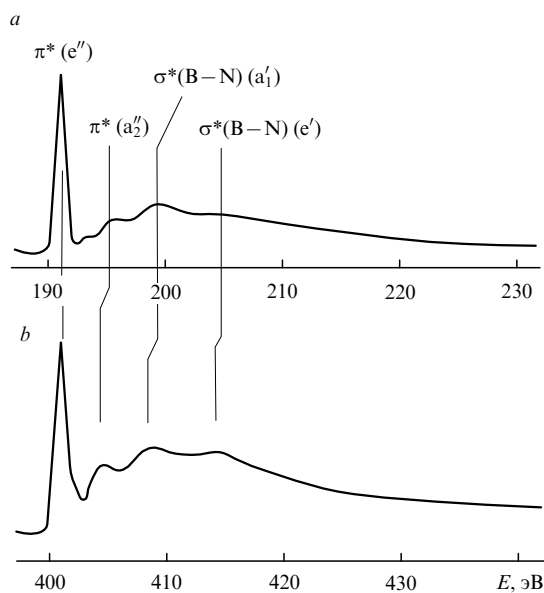


Рис. 29. Спектры энергетических потерь электронов боразина.²⁴⁷
 а — ВК-спектры; б — НК-спектры.

ставляют обширную информацию об электронном строении химических соединений. Особенностью метода рентгеновской спектроскопии является то, что он позволяет получать данные об энергетическом положении и структуре МО, сопоставимые с результатами квантово-химических расчетов. Хотя из рентгеновских эмиссионных и абсорбционных спектров можно извлечь подробную информацию о свойствах занятых и вакантных орбиталей, наиболее эффективным представляется их совместное применение с ультрафиолетовыми фотоэлектронными и рентгенофотоэлектронными спектрами, приведенными к единой энергетической шкале. Использование абсорбционных спектров, спектров квантового выхода и спектров энергетических потерь особенно актуально при изучении соединений бора, обладающих акцепторными свойствами. Однако из-за методических и аппаратных сложностей полное рентгеноспектральное исследование с привлечением методов УФЭС и РФЭС было проведено пока для довольно ограниченного числа соединений.

Специфика исследования электронного строения химических соединений бора связана с донорно-акцепторными взаимодействиями. Действительно, четкая фиксация в спектрах рентгеновской эмиссии неподеленной электронной пары молекулы донора (ВЗМО), а в спектрах поглощения дырочной неподеленной пары молекулы акцептора (НСМО), в качестве которой выступает соединение бора, и прослеживающееся в рентгеновских спектрах изменение электронной структуры этих молекул при образовании аддукта обуславливают перспективность использования данного метода для изучения природы донорно-акцепторного взаимодействия. В основе исследования этого взаимодействия лежит его двухуровневая модель, согласно которой образование связи происходит только с участием ВЗМО донора и НСМО акцептора, однако данная модель имеет лишь приближенный характер. В образовании химической связи такого типа принимают участие и более глуболежащие валентные МО донора и акцептора. Возможно, этот механизм может быть распространен и на донорно-акцепторное взаимодействие лиганд–металл в комплексных соединениях, результаты рентгеноспектрального исследования которого обобщены в монографии²⁴¹.

Обзор написан при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32428а).

Литература

1. *Boron Chemistry at the Millenium*. (Ed. R.B.King). Elsevier, Amsterdam, 1999
2. *Inorg. Chim. Acta*, **289** (1–2) (1999)
3. *J. Organomet. Chem.*, **581** (1–2) (1999)
4. E.L.Muetterties. *The Chemistry of Boron and its Compounds*. Wiley, New York, 1967
5. Бор, получение, структура и свойства. Материалы IV Международного симпозиума по бору. (Под ред. Ф.Н.Тавадзе, Г.В.Самсонова, Г.В.Цагарейшвили, М.Е.Антадзе, Н.А.Зоидзе). Наука, Москва, 1974
6. R.D.Shannon. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **32**, 751 (1976)
7. А.В.Николаев. *Физико-химическое изучение природных боратов*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1947
8. Г.В.Самсонов, Л.Я.Марковский, А.Ф.Жигач, М.Г.Валашко. *Бор. Его соединения и сплавы*. Изд-во АН УССР, Киев, 1960
9. И.Я.Некрасов, А.П.Григорьев, Т.А.Григорьева, А.А.Бровкин, Е.Н.Диман, П.Г.Новгородов, В.С.Сукнев, Л.В.Нижишова. *Изучение высокотемпературных боратов*. (Под ред. А.В.Николаева). Наука, Москва, 1970
10. N.N.Greenwood. In *Comprehensive Inorganic Chemistry*. (Ed. A.F.Trotman-Dickenson). Pergamon Press, Oxford, 1973. P. 665
11. Г.К.Годе. *Бораты щелочноземельных металлов*. Зинатне, Рига, 1986
12. А.Л.Ивановский, Г.П.Швейкин. *Квантовая химия в материаловедении. Бор, его сплавы и соединения*. Изд-во Екатеринбург, Екатеринбург, 1997
13. *Boron-Rich-Solids. AIP Conference Proceedings. Vol. 231*. (Eds D.Emin, T.L.Aselage, A.C.Switendick, V.Morosin, C.L.Beckel). American Institute of Physics, New York, 1990
14. Ф.Н.Тавадзе, И.А.Байрамшвили, Г.В.Цагарейшвили, К.П.Цома, Н.А.Зоидзе. *Кристаллография*, **9**, 918 (1964)
15. Л.В.Гурвич, Г.В.Карачевцев, В.Н.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.К.Потапов, Ю.С.Ходеев. *Энергии разрыва связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону*. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1974
16. Е.Б.Трейбус, Ю.О.Пунин, Т.В.Ушаковская, О.И.Артамонова. *Кристаллография*, **20**, 199 (1975)
17. Л.С.Палатник, А.А.Нечитайло, А.А.Козьма. *Докл. АН СССР*, **261**, 1134 (1981)
18. В.В.Волков, Г.С.Юрьев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **9** (3), 16 (1988)
19. Р.Б.Котельников, С.Н.Башлаков, З.Г.Галиакбарова, А.И.Каштанов. *Особотугоплавление элементы и соединения. (Справочник)*. Металлургия, Москва, 1969
20. Ю.Б.Кузьма. *Кристаллохимия боридов*. Вища школа, Львов, 1983
21. П.С.Кислый, В.А.Неронов, Т.А.Прихна, Ю.В.Бевза. *Бориды алюминия*. Наукова думка, Киев, 1990
22. Г.П.Швейкин, А.Л.Ивановский. *Успехи химии*, **63**, 751 (1994)
23. R.Kiesseling. *Acta Chem. Scand.*, **4**, 209 (1950)
24. T.Guo, C.M.Jin, R.E.Smalley. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4948 (1991)
25. Г.В.Самсонов. *Нитриды*. Наукова думка, Киев, 1969
26. Г.В.Самсонов, О.П.Кулик, В.С.Полишук. *Получение и методы анализа нитридов*. Наукова думка, Киев, 1978
27. Г.В.Самсонов. В кн. *Металлокерамические материалы и методы их исследования*. Изд-во АН УССР, Киев, 1959. С. 36
28. А.С.Болгар, В.Ф.Литвиненко. *Термодинамические свойства нитридов*. Наукова думка, Киев, 1980
29. *Эльбор в машиностроении*. (Под ред. В.С.Лысанова). Машиностроение, Ленинград, 1978
30. F.Matsui. *Tool Eng. Jpn.*, **23**, 22 (1979)
31. M.Matsuo. *Newer Metal Ind. Jpn.*, **16**, 241 (1971)
32. E.A.Smith. *Powder Metall.*, **14**, 110 (1971)
33. F.P.Bundy, R.H.Wentorf Jr. *J. Chem. Phys.*, **38**, 1144 (1963)
34. А.В.Курдюмов, А.Н.Пилянкевич. *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора*. Наукова думка, Киев, 1979
35. А.В.Курдюмов, А.Н.Пилянкевич, И.Н.Францевич. *Физика и техника высоких давлений*, (1), 23 (1980)
36. R.Taylor, C.A.Coulson. *Proc. Phys. Soc., Sect. A*, **65**, 834 (1952)

37. E.Tegeler, N.Kosuch, G.Wiech, A.Faessler. *Phys. Status Solidi B*, **91**, 223 (1979)
38. Y.F.Tsay, A.Vaidyanathan, S.S.Mitra. *Phys. Rev. B*, **19**, 5422 (1979)
39. В.А.Фомичев, Т.М.Зимкина, И.И.Ляховская. *Физика тв. тела*, **12**, 156 (1970)
40. A.G.Massey. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **10**, 1 (1967)
41. И.Г.Рысс. *Химия фтора и его неорганических фторидов*. Госхимиздат, Москва, 1956
42. В.И.Нефедов, В.И.Вовна. *Электронная структура химических соединений*. Наука, Москва, 1987
43. L.Åsbrink, A.Svenson, W.von Niessen, G.Bieri. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, **24**, 293 (1981)
44. R.Manne, K.Wittel, B.S.Mohanty. *J. Mol. Phys.*, **29**, 485 (1975)
45. P.L.Timms. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1629 (1967)
46. К.А.Солнцев, А.М.Мебель, Н.А.Вотинова, Н.Т.Кузнецов, О.П.Чаркин. *Коорд. химия*, **18**, 340 (1992)
47. A.Stock. *Hydrides of Boron and Silicon*. Cornell University Press, Ithaca, NY; Oxford University Press, London, 1933
48. *Boron, Metallo-Boron Compounds and Boranes*. (Ed. R.M.Adams). Interscience, New York, 1964
49. R.L.Hughes, I.C.Smith, E.W.Lawless. *Production of the Boranes and Related Research*. Academic Press, New York, 1967
50. А.Ф.Жигач, Д.С.Стасиневич. *Химия гидридов*. Химия, Ленинград, 1969
51. E.L.Muetterties, W.H.Knoth. *Polyhedral Boranes*. Marcel Dekker, New York, 1968
52. R.N.Grimes. *Carboranes*. Academic Press, New York, 1970
53. Л.И.Захаркин, В.Н.Калинин. *Успехи химии*, **43**, 1207 (1974)
54. *Boron Hydride Chemistry*. (Ed. E.L.Muetterties). Academic Press, New York, 1975
55. M.F.Hawthorne. *J. Organomet. Chem.*, **100**, 97 (1975)
56. *Metal Interactions with Boron Clusters*. (Ed. R.N.Grimes). Plenum, New York, 1982
57. Ф.И.Яновский. *Успехи химии*, **54**, 881 (1985)
58. R.E.Williams. *Chem. Rev.*, **92**, 177 (1992)
59. N.N.Greenwood. *Chem. Soc. Rev.*, **21**, 49 (1992)
60. P.J.Fazen, E.E.Remsen, J.S.Beck, P.J.Carroll, A.R.McGhie, L.G.Sneddon. *Chem. Mater.*, **7**, 1942 (1995)
61. R.N.Grimes. *Appl. Organomet. Chem.*, **10**, 209 (1996)
62. J.Bould, W.Clegg, S.J.Teal, L.Barton, N.P.Rath, M.Thornton-Pett, J.D.Kennedy. *Inorg. Chim. Acta*, **289**, 95 (1999)
63. N.S.Hosmane. *J. Organomet. Chem.*, **581**, 13 (1999)
64. H.C.Longuet-Higgins. *Quart. Rev.*, **11**, 121 (1957)
65. W.N.Lipscomb. *Boron Hydrides*. Benjamin, New York, 1963
66. W.N.Lipscomb. *Pure Appl. Chem.*, **49**, 701 (1977)
67. W.N.Lipscomb. In *Boron Chemistry-4*. (Eds R.W.Parrry, G.Kodama). Pergamon Press, Oxford, 1980. P. 1
68. K.Wade. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 1 (1976)
69. R.E.Williams. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **18**, 67 (1976)
70. K.Wade. In *Boron Chemistry-4*. (Eds R.W. Parrry, G. Kodama). Pergamon Press, Oxford, 1980. P. 23
71. R.Hoffmann, W.N.Lipscomb. *J. Chem. Phys.*, **36**, 3489 (1962)
72. J.Aihara. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3339 (1978)
73. B.W.Clare, D.L.Kepert. *Inorg. Chem.*, **23**, 1521 (1984)
74. Р.Б.Кинг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1353 (1993)
75. P.von R.Schleyer, H.Jiao, K.Najafian, G.Subramanian, M.Hofmann. In *The Ninth International Meeting on Boron Chemistry. (Program and Abstracts)*. Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1996. P. 13
76. R.J.Wiersema, M.F.Hawthorne. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 761 (1974)
77. J.H.Hall, D.A.Dixon, D.A.Kleier, T.A.Halgren, L.D.Brown, W.N.Lipscomb. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4202 (1975)
78. В.В.Волков, В.Н.Икорский. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, **14** (6), 38 (1981)
79. В.В.Волков, В.Н.Икорский, С.Т.Дунаев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 973 (1988)
80. N.N.Greenwood, I.M.Ward. *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 231 (1974)
81. A.Stock, E.Pohland. *Chem. Ber.*, **59**, 2215 (1926)
82. E.Wiberg. *Naturwissenschaften*, **35**, 212 (1948)
83. D.Nölle, H.Nöth. *Z. Naturforsch.*, **B**, **27**, 1425 (1972)
84. В.В.Коршак, В.А.Замятина, Н.И.Бекасова. *Борорганические полимеры*. Наука, Москва, 1975
85. В.М.Мikhailov. *Pure Appl. Chem.*, **49**, 749 (1977)
86. W.Siebert. In *Boron Chemistry-4*. (Eds R.W.Parrry, G.Kodama). Pergamon Press, Oxford, 1980. P. 81
87. H.Nöth. In *Boron Chemistry-4*. (Eds R.W.Parrry, G.Kodama). Pergamon Press, Oxford, 1980. P. 109
88. R.N.Grimes. *Chem. Rev.*, **92**, 251 (1992)
89. А.Н.Несмеянов, Р.А.Соколик. *Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий*. Наука, Москва, 1964
90. Б.М.Михайлов, Ю.Н.Бубнов. *Борорганические соединения в органическом синтезе*. Наука, Москва, 1977
91. М.А.Блохин. *Методы рентгеноспектральных исследований*. Физматгиз, Москва, 1956
92. К.Зигбан, К.Нордлинг, А.Фальман, Р.Нордберг, К.Хамрин, Я.Хедман, Г.Иоханссон, Т.Бергмарк, С.Карлссон, И.Линдгрен, Б.Линдберг. *Электронная спектроскопия*. Мир, Москва, 1971
93. W.L.Baun, D.W.Fisher. In *Spectroscopy in Inorganic Chemistry. Vol. 1*. (Eds C.N.R.Rao, J.R.Ferraro). Academic Press, New York, 1970. P. 209
94. R.L.DeKock, D.R.Lloyd. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **16**, 65 (1974)
95. Л.Н.Мазалов, А.П.Садовский, Г.Н.Доленко, Е.С.Глускин, В.Д.Юматов, В.В.Мурахтанов, Ф.Х.Гельмуханов. В кн. *Фундаментальные исследования. Химические науки*. Наука, Новосибирск, 1977. С. 77
96. Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов, В.В.Мурахтанов, Ф.Х.Гельмуханов, Г.Н.Доленко, Е.С.Глускин, А.В.Кондратенко. *Рентгеновские спектры молекул*. Наука, Новосибирск, 1977
97. S.P.Cramer, K.O.Hodgson. *Prog. Inorg. Chem.*, **25**, 1 (1979)
98. А.Н.Совлей. *Prog. Inorg. Chem.*, **26**, 45 (1979)
99. А.Майзель, Г.Леонхардт, Р.Сарган. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. Наукова думка, Киев, 1981
100. В.И.Нефедов. *Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений*. Химия, Москва, 1984
101. Л.Н.Мазалов. *Рентгеновские спектры и химическая связь*. Наука, Новосибирск, 1982
102. В.И.Вовна. *Электронная структура органических соединений*. Наука, Москва, 1991
103. Ю.А.Тетерин, С.Г.Гагарин. *Успехи химии*, **65**, 895 (1996)
104. Т.М.Зимкина, В.А.Фомичев. *Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия*. Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1971
105. Г.Н.Кулипанов, А.Н.Скринский. *Успехи физ. наук*, **122**, 369 (1977)
106. *Синхротронное излучение. Свойства и применение*. (Под ред. К.Кунца). Мир, Москва, 1981
107. И.М.Тернов, В.В.Михайлин. *Синхротронное излучение. Теория и эксперимент*. Энергоатомиздат, Москва, 1986
108. G.R.Wight, C.E.Brion, M.J.Van Der Wiel. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **1**, 457 (1972/73)
109. C.E.Brion, S.Daviel, R.Sodhi, A.P.Hitchcock. In *X-Ray Atomic InnerShell Physics. (AIP Conference Proceedings)*. Vol. 94. American Institute of Physics, New York, 1982. P. 429
110. Е.Н.Гурьянова, И.П.Гольдштейн, И.М.Ромм. *Донорно-акцепторная связь*, Химия, Москва, 1973
111. О.Х.Полещук, Ю.К.Максютин. *Успехи химии*, **45**, 2097 (1976)
112. И.М.Ромм, Е.Н.Гурьянова. *Успехи химии*, **55**, 225 (1986)
113. R.C.Ehlert, R.A.Mattson. *Adv. X-Ray Anal.*, **9**, 456 (1965)
114. D.W.Fischer, W.L.Baun. *J. Appl. Phys.*, **37**, 768 (1966)
115. В.А.Фомичев. *Физика тв. тела*, **9**, 3167 (1967)
116. Y.Hayasi. *Sci. Rep. Tôhoku Univ., Ser. 1*, **51** (3), 43 (1968)
117. Е.Р.Домашевская, Н.Е.Соловьев, В.А.Терехов, Я.А.Угай. *J. Less-Common. Met.*, **47**, 189 (1976)
118. S.Luck, D.S.Urch. *Phys. Scr.*, **41**, 749 (1990)
119. Ph.McClusky, D.S.Urch. *Phys. Scr.*, **41**, 878 (1990)
120. S.Luck, D.S.Urch. *Phys. Scr.*, **41**, 970 (1990)
121. W.L.O'Brien, J.Jia, Q.-Y.Dong, T.A.Callcott, K.E.Miyano, D.L.Ederer, D.R.Mueller, C.-C.Kao. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 238 (1993)
122. Y.Muramatsu, M.Oshima, J.Kawai, H.Kato. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **75**, 559 (1993)
123. Y.Muramatsu, M.Oshima, H.Kato. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 448 (1993)

124. Y. Muramatsu, J. Kawai, T. Scimeca, M. Oshima, H. Kato. *Phys. Scr.*, **50**, 25 (1994)
125. M. Yanagihara, N. Miyata, M. Furudate, T. Ejima, M. Watanabe. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 187 (1996)
126. E. Z. Kurmaev, A. V. Ezhov, S. N. Shamin, V. M. Cherkashenko, Yu. G. Andreev, T. Lundström. *J. Alloys Compd.*, **248**, 86 (1997)
127. Y. Muramatsu, H. Takenaka, T. Oyama, T. Hayashi, M. M. Grush, R. C. C. Perera. *X-Ray Spectrom.*, **28**, 503 (1999)
128. K.-H. Hallmeier, R. Szargan, A. Meisel, E. Hartmann, E. S. Gluskin. *Spectrochim. Acta, Part A*, **37**, 1049 (1981)
129. E. J. Esposto, P. Aebi, T. Tyliczszak, A. P. Hitchcock, M. Kasrai, J. D. Bozek, T. E. Jackman, S. R. Rolfe. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **9**, 1663 (1991)
130. D. Li, G. M. Bancroft, M. E. Fleet. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 71 (1996)
131. R. Franke, S. Bender, J. Hormes, A. A. Pavlychev, N. G. Fominych. *Chem. Phys.*, **216**, 243 (1997)
132. B. Gilbert, L. Perfetti, O. Fauchoux, J. Redondo, P.-A. Baudat, R. Andres, M. Neumann, S. Steen, D. Gabel, D. Mercanti, M. T. Ciotti, P. Perfetti, G. Margaritondo, G. De Stasio. *Phys. Rev. E*, **62**, 1110 (2000)
133. D. J. Joyner, D. M. Hercules. *J. Chem. Phys.*, **72**, 1095 (1980)
134. М. С. Нахмансон, В. И. Барановский. *Физика тв. тела*, **12**, 2458 (1970)
135. J. Kawai, K. Maeda, I. Higashi, M. Takami, Y. Hayasi, M. Uda. *Phys. Rev. B*, **42**, 5693 (1990)
136. J. Kawai. *Adv. Quantum Chem.*, **29**, 329 (1997)
137. J. Kawai, Y. Muramatsu, A. Agui, S. Shin, H. Kato. *Spectrochim. Acta, Part B*, **52**, 593 (1997)
138. А. П. Садовский, Л. И. Насонова. *Журн. структ. химии*, **18**, 673 (1977)
139. С. В. Некипелов, В. Н. Акимов, А. С. Виноградов. *Физика тв. тела*, **33**, 663 (1991)
140. В. А. Фомичев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **31**, 957 (1967)
141. O. Aita, T. Sagawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **27**, 164 (1969)
142. L. Hoffmann, G. Wiech, E. Zöpf. *Z. Phys.*, **229**, 131 (1969)
143. И. И. Ляховская, Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, 393 (1972)
144. E. Sobczak, K. Persy. *Phys. Scr.*, **22**, 88 (1980)
145. M. Kawaguchi, Y. Wakukawa, H. Nakamura. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5869 (2000)
146. Е. А. Жураковский. *Электронная структура тугоплавких соединений*. Киев, Наукова думка, 1976
147. J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature (London)*, **410**, 63 (2001)
148. А. Л. Ивановский. *Успехи химии*, **70**, 811 (2001)
149. I. Jiménez, D. G. J. Sutherland, T. van Buuren, J. A. Carlisle, L. J. Terminello, F. J. Himpsel. *Phys. Rev. B*, **57**, 13167 (1998)
150. I. Jiménez, L. J. Terminello, F. J. Himpsel, M. Grush, T. A. Callcot. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **101–103**, 611 (1999)
151. М. А. Румш, В. А. Фомичев, Т. М. Зимкина, И. И. Жукова. *Вестн. ЛГУ. Физика. Химия*, **16** (3), 49 (1968)
152. V. A. Fomichev, M. A. Rumsh. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1015 (1968)
153. В. А. Фомичев. *Физика тв. тела*, **13**, 907 (1971)
154. И. Н. Францевич, Е. А. Жураковский, А. В. Курдюмов, Н. Н. Василенко. *Докл. АН СССР*, **203**, 87 (1972)
155. H. Kohzaki, M. Motoyama, T. Kaneyoshi, Y. Kowada, J. Kawai, H. Adachi. *Surf. Rev. Lett.*, **3**, 1051 (1996)
156. А. С. Виноградов, С. В. Некипелов, А. А. Павлычев. *Физика тв. тела*, **33**, 896 (1991)
157. P. Widmayer, H.-G. Boyen, P. Ziemann, P. Reinke, P. Oelhafen. *Phys. Rev. B*, **59**, 5233 (1999)
158. J. Barth, C. Kunz, T. M. Zimkina. *Solid State Commun.*, **36**, 453 (1980)
159. Y. Muramatsu, M. Oshima, J. Kawai, S. Tadokoro, H. Adachi, A. Agui, S. Shin, H. Kato, H. Kohzaki, M. Motoyama. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3846 (1996)
160. Y. Muramatsu, H. Kouzuki, T. Kaneyoshi, M. Motoyama, A. Agui, S. Shin, H. Kato, J. Kawai. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **65**, 191 (1997)
161. J. J. Jia, T. A. Collcott, E. L. Shirley, J. A. Carlisle, L. J. Terminello, A. Asfaw, D. L. Ederer, F. J. Himpsel, R. C. C. Perera. *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 4054 (1996)
162. A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, O. Mishima, K. Era, E. Shigemasa, A. Yagishita. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 191 (1996)
163. A. Agui, S. Shin, M. Fujisawa, Y. Tezuka, T. Ishii, Y. Muramatsu, O. Mishima, K. Era. *Phys. Rev. B*, **55**, 2073 (1997)
164. S. Shin, A. Agui, Y. Harada. *J. Synchrotron Radiat.*, **4**, 256 (1997)
165. K.-i. Noba, Y. Kayanuma, M. Yanagihara. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **67**, 664 (1998)
166. K. Lawniczak-Jablonska, T. Suski, I. Gorczyca, N. E. Christensen, K. E. Attenkofer, R. C. C. Perera, E. M. Gullikson, J. H. Underwood, D. L. Ederer, Z. L. Weber. *Phys. Rev. B*, **61**, 16623 (2000)
167. A. Chaiken, L. J. Terminello, J. Wong, G. L. Doll, C. A. Taylor II. *Appl. Phys. Lett.*, **63**, 2112 (1993)
168. D. H. Berns, M. A. Cappelli, D. K. Shuh. *Diamond Relat. Mater.*, **6**, 1883 (1997)
169. I. Jiménez, A. F. Jankowski, L. J. Terminello, D. G. J. Sutherland, J. A. Carlisle, G. L. Doll, W. M. Tong, D. K. Shuh, F. J. Himpsel. *Phys. Rev. B*, **55**, 12025 (1997)
170. A. A. Pavlychev, R. Franke, S. Bender, J. Hormes. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 2181 (1998)
171. П. Н. Семочкин, И. Б. Боровский. *Физика металлов и металловедение*, **39**, 497 (1975)
172. И. Б. Боровский, П. Н. Семочкин, М. Рзаева. *Физика металлов и металловедение*, **39**, 537 (1975)
173. C. Beyreuther, R. Hierl, G. Wiech. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **79**, 1081 (1975)
174. A. Mansour, S. E. Schnatterly. *Phys. Rev. B*, **36**, 9234 (1987)
175. E. Tegeler, N. Kosuch, G. Wiech, A. Faessler. *Phys. Status Solidi B*, **84**, 561 (1977)
176. M. Yanagihara, N. Miyata, T. Ejima, M. Watanabe, Y. Kayanuma. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 1626 (1997)
177. F. C. Brown, R. Z. Bachrach, M. Skibowski. *Phys. Rev. B*, **13**, 2633 (1976)
178. D. M. Davies, F. Bassani, F. C. Brown, C. G. Olson. *Phys. Rev. B*, **24**, 3537 (1981)
179. H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, T. Sato, Y. Kakudate, S. Fujiwara, A. Nishijima. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **79**, 211 (1996)
180. J. Moscovici, G. Loupias, P. Parent, G. Tourillon. *J. Phys. Chem. Solids*, **57**, 1159 (1996)
181. R. D. Leapman, J. Silcox. *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1361 (1979)
182. R. D. Leapman, P. L. Fejes, J. Silcox. *Phys. Rev. B*, **28**, 2361 (1984)
183. Е. О. Филатова, Т. А. Благовещенская, С. К. Кожухметов. *Физика тв. тела*, **32**, 1551 (1990)
184. E. Filatova, A. Stepanov, C. Blessing, J. Friederich, R. Barchewitz, J.-M. André, F. Le Guera, S. Bac, P. Troussel. *J. Phys.: Condens. Matter*, **7**, 2731 (1995)
185. В. И. Нефедов. *Строение молекул и химическая связь. Т. 3. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1975
186. В. В. Илясов, Н. Ю. Сафонцева, И. Я. Никифоров. *Физика тв. тела*, **36**, 451 (1994)
187. Т. П. Жданова, В. В. Илясов, И. Я. Никифоров. *Журн. структур. химии*, **39**, 1083 (1998)
188. Т. П. Жданова, В. В. Илясов, И. Я. Никифоров. *Журн. структур. химии*, **41**, 1149 (2000)
189. A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson. *Phys. Rev. B*, **58**, 7565 (1998)
190. H. Kohzaki, T. Kaneyoshi, M. Motoyama, Y. Kowada, Y. Muramatsu, J. Kawai, F. Kanamaru. *Physica B*, **229**, 306 (1997)
191. H. Ma, S. H. Lin, R. W. Carpenter, P. Rice, O. F. Sankey. *J. Appl. Phys.*, **73**, 7422 (1993)
192. I. Tanaka, H. Araki, M. Yoshiya, T. Mizoguchi, K. Ogasawara, H. Adachi. *Phys. Rev. B*, **60**, 4944 (1999)
193. K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, C. Nordling, K. Siegbahn. *Phys. Scr.*, **1**, 277 (1970)
194. В. Г. Алешин, А. Н. Соколов, А. А. Шульженко. *Сверхтв. материалы*, **5**, 12 (1985)
195. V. A. Fomichev, I. I. Zhukova, I. K. Polushina. *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1025 (1968)
196. В. А. Фомичев. *Физика тв. тела*, **15**, 1286 (1973)
197. A. Agui, S. Shin, Y. Kumashiro. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **68**, 166 (1999)
198. В. В. Немошленко, В. Г. Алешин. *Физика тв. тела*, **12**, 59 (1970)

199. В.Д.Юматов, В.В.Мурахтанов, В.В.Волков, О.Л.Щека, Е.А.Ильинчик, Г.Г.Фурии. *Журн. неорг. химии*, **40**, 131 (1995)
200. В.А.Фомичев, Р.Л.Баринский. *Журн. структ. химии*, **11**, 875 (1970)
201. W.Hayes, F.C.Brown. *J. Phys. B*, **4**, L85 (1971)
202. E.Ishiguro, S.Iwata, Y.Suzuki, A.Mikuni, T.Sasaki. *J. Phys. B, At. Mol. Phys.*, **15**, 1841 (1982)
203. H.Kanamori, S.Iwata, A.Mikuni, T.Sasaki. *J. Phys. B, At. Mol. Phys.*, **17**, 3887 (1984)
204. Т.М.Зимкина, А.С.Виноградов. *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **36**, 248 (1972)
205. С.В.Некипелов, В.Н.Акимов, А.С.Виноградов. *Оптика и спектроскопия*, **64**, 817 (1988)
206. Y.Shimizu, K.Ueda, H.Chiba, M.Okunishi, J.B.West, Y.Sato, T.Hayaishi. *J. Chem. Phys.*, **107**, 2419 (1997)
207. R.Camilloni, E.Fainelli, G.Petrocelli, G.Stefani, F.Maracci, R.Platania. *Lect. Notes Chem.*, **35**, 172 (1984)
208. M.Trone, L.Malegat, R.Azria, Y.Le Coat. *J. Phys. B, At. Mol. Phys.*, **15**, L253 (1982)
209. J.L.Dehermer. *J. Chem. Phys.*, **56**, 4496 (1972)
210. M.B.Rubin. *Chem. Phys. Lett.*, **31**, 140 (1975)
211. W.H.E.Schwarz, L.Mensing, K.H.Hallmeier, R.Szargan. *Chem. Phys.*, **82**, 57 (1983)
212. F.Sette, J.Stöhr, A.Hitchcock. *J. Chem. Phys.*, **81**, 4906 (1984)
213. N.Kosugi, T.Yokoyama, H.Kuroda. *Chem. Phys.*, **104**, 449 (1986)
214. С.В.Некипелов, В.Н.Акимов, А.С.Виноградов. *Физика тв. тела*, **30**, 3647 (1988)
215. А.А.Павлычев, А.С.Виноградов, В.Н.Акимов, С.В.Некипелов. *Phys. Scr.*, **41**, 160 (1990)
216. K.Ueda, K.Ohmori, M.Okunishi, H.Chiba, Y.Shimizu, Y.Sato, T.Hayaishi, E.Shigemasa, A.Yagishita. *Phys. Rev. A*, **52**, R1815 (1995)
217. K.Ueda. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **88–91**, 1 (1998)
218. G.Hagenow, W.Denzer, H.-W.Jochims, H.Baumgärtel. *Chem. Phys. Lett.*, **195**, 267 (1992)
219. М.С.Нахмансон, В.И.Барановский. *Теорет. и эксперим. химия*, **7**, 15 (1971)
220. J.R.Swanson, Dan Dill, J.L.Dehermer. *J. Chem. Phys.*, **75**, 619 (1981)
221. F.A.Gianturco, E.Semprini, F.Stefani. *Il Nuovo Cimento D*, **2**, 687 (1983)
222. S.Tanaka, Y.Kayanuma, K.Ueda. *Phys. Rev. A*, **57**, 3437 (1998)
223. P.J.Bassett, D.R.Lloyd. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **36** (1970)
224. W.L.Jolly, K.D.Bomben, C.J.Eyermann. *At. Data Nucl. Data Tables*, **31**, 433 (1984)
225. K.Ueda, H.Chiba, Y.Sato, T.Hayaishi, E.Shigemasa, A.Yagishita. *J. Chem. Phys.*, **101**, 7320 (1994)
226. K.Ueda, S.Tanaka, Y.Shimizu, Y.Muramatsu, H.Chiba, T.Hayaishi, M.Kitajima, H.Tanaka. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 3129 (2000)
227. K.Kimura, S.Katsumata, Y.Achiba, T.Yamazaki, S.Iwata. *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules*. Japan Scientific Societies Press, Tokyo; Halsted Press, New York, 1981
228. В.Н.Акимов, А.С.Виноградов, А.В.Жаденов. *Оптика и спектроскопия*, **65**, 349 (1988)
229. В.Д.Юматов, В.В.Мурахтанов, Н.Ф.Салахутдинов, А.В.Окотруб, Л.Н.Мазалов, Л.Г.Логонова, В.А.Коптюг, Г.Г.Фурии. *Журн. структ. химии*, **28** (5), 73 (1987)
230. Е.А.Ильинчик, В.В.Волков, К.Г.Мякишев, В.Д.Юматов, И.П.Асанов, Г.Ф.Худорожко, О.Л.Щека, Л.Н.Мазалов. В кн. *Химия неорганических гидридов*. (Под ред. Н.Т.Кузнецова). Наука, Москва, 1990. С. 67
231. J.Arber, D.S.Urch. In *International Conference on X-Ray and Inner-Shell Processes in Atoms, Molecules and Solids. (Abstracts of Reports)*. Pt. 1. Leipzig, 1984. P. 17
232. О.Л.Щека, В.Д.Юматов, Г.Г.Фурии. *Журн. физ. химии*, **70**, 278 (1996)
233. В.В.Волков, Е.А.Ильинчик, Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов, Г.Ф.Худорожко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1640 (1982)
234. A.V.Okotrub, L.G.Bulusheva, V.V.Volkov. *J. Mol. Struct.*, **520**, 33 (2000)
235. A.P.Hitchcock, A.T.Wen, S.W.Lee, J.A.Glass Jr., J.T.Spenser, P.A.Dowben. *J. Phys. Chem.*, **97**, 8171 (1993)
236. S.Lee, P.A.Dowben, A.T.Wen, A.P.Hitchcock, J.A.Glass Jr., J.T.Spenser. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **10**, 881 (1992)
237. В.В.Волков, Е.А.Ильинчик, Г.Ф.Худорожко, В.Д.Юматов, Л.Н.Мазалов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2248 (1985)
238. В.Д.Юматов, Е.А.Ильинчик, В.В.Мурахтанов, С.Т.Дунаев, В.В.Волков. *Журн. неорг. химии*, **38**, 423 (1993)
239. В.В.Мурахтанов, Т.М.Полянская, В.В.Волков. *Журн. структур. химии*, **37**, 652 (1996)
240. В.Д.Юматов, В.В.Мурахтанов, В.В.Волков, Е.А.Ильинчик, О.В.Волков. *Журн. неорг. химии*, **43**, 1677 (1998)
241. Л.Н.Мазалов, В.Д.Юматов. *Электронное строение экстрагентов*. Наука, Новосибирск, 1984
242. V.D.Yumatov, E.A.Ilichik, V.V.Murakhtanov, V.V.Volkov, L.N.Mazalov. In *XXIX Colloquium. Spectroscopicum Internationale. (Book of Abstracts)*. Leipzig, 1995. P. 409
243. Е.А.Ильинчик, В.В.Волков, О.В.Волков, С.Т.Дунаев, Г.С.Воронина. *Сравнительное исследование электронного строения борановых и тиаборановых комплексов*. Препринт 90-05. ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1990
244. Е.А.Ильинчик, В.В.Волков, О.В.Волков. *Журн. структ. химии*, **40**, 358 (1999)
245. В.Д.Юматов, Е.А.Ильинчик, Л.Н.Мазалов, О.В.Волков, В.В.Волков. *Журн. структ. химии*, **42**, 338 (2001)
246. Л.Н.Мазалов, В.В.Волков, С.Я.Двуреченская, Л.И.Насонова. *Журн. неорг. химии*, **23**, 1860 (1978)
247. J.P.Doering, A.Gedanken, A.P.Hitchcock, P.Fischer, J.Moore, J.K.Olthoff, J.Tossell, K.Raghavachari, M.B.Rubin. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3602 (1986)

X-RAY SPECTRA AND ELECTRONIC STRUCTURE OF BORON COMPOUNDS

V.D.Yumatov, E.A.Ilichik, V.V.Volkov

*A.V.Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences
3, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234-4489*

The state-of-the-art of boron chemistry, the features of boron compounds and crystalline phases based on them, the chemical bonds in them and their electronic structures are considered. The physical principles of X-ray spectroscopy and the results of using it for the study of chemical structures of boron compounds and the nature of chemical bonds in them are discussed. The data of X-ray photoelectron and ultraviolet photoelectron spectroscopies for various elemental boron modifications, boron oxide phases, borides, nitrides, halides, boron hydride and carborane derivatives and metalboranes are compared.

Bibliography — 247 references.

Received 14th November 2002