

РЕЭМИССИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ МОЛЕКУЛ

А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов,  
К. М. Нейман и Б. А. Корнев

Проведено теоретическое исследование резонансного несмещенного рассеяния рентгеновского излучения молекулами газа. В рамках метода Хартри—Фока—Рутана рассчитана вероятность таких процессов для ряда простых молекул. Показано, что это влияние носит довольно общий характер и объясняет большое число сателлитов в рентгеновских спектрах эмиссии молекул.

Наибольшую интенсивность в рентгеновских эмиссионных спектрах молекул имеют так называемые диаграммные линии. Они обусловлены переходами с занятых валентных уровней  $i$  на внутренние атомоподобные уровни  $k$ , ионизованные рентгеновским излучением. Эти линии несут большую информацию об электронной структуре молекулы и весьма плодотворно используются для исследования химической связи [1, 2]. Сателлиты в рентгеновских спектрах молекул объясняются различного рода многоэлектронными переходами и релятивистскими эффектами в случае тяжелых атомов [3]. Процессы, приводящие к появлению сателлитов, довольно сложны. Энергии и интенсивности рентгеновских сателлитов зависят от многих факторов, в связи с чем сателлиты представляются нам в настоящее время менее информативными, чем диаграммные линии. Существует, однако, весьма простой механизм, приводящий к появлению в рентгеновских спектрах молекул сателлитов, несущих непосредственную информацию о химической связи в молекуле: резонансное несмещенное рассеяние (реэмиссия). В этом процессе электрон под действием рентгеновского  $\gamma$ -кванта с частотой  $\omega$  возбуждается с внутреннего уровня  $k$  на вакантный молекулярный уровень  $\nu$ , затем возвращается на уровень  $k$ , испуская при этом  $\gamma$ -квант той же частоты  $\omega$ .

Относительную интенсивность реэмиссионного перехода можно рассчитать по следующей формуле (ее вывод будет дан в п. 1):

$$\frac{I_{k\nu}^p}{I_{ki}^a} = K(g_i, g_\nu) \frac{(f_{\nu k}^1)^2}{\sum_s f_{sk}^1 |f_{ki}^1|}, \quad (1)$$

где  $I_{k\nu}^p$  и  $I_{ki}^a$  — интенсивность реэмиссии  $k \rightarrow \nu \rightarrow k$  и эмиссии  $i \rightarrow k$  соответственно,  $K(g_i, g_\nu)$  — некоторая функция от кратностей вырождения орбиталей  $g_i$  и  $g_\nu$ . Суммирование в уравнении (1) проводится по всем уровням непрерывного спектра энергий. Одноэлектронные силы осцилляторов  $f_{ki}^1$  переходов  $i \rightarrow k$  определены уравнением (всюду, если не оговорено особо, используются а. е.:  $\hbar = m = e = 1$ )

$$f_{ki}^1 = \frac{2}{3} \frac{\omega_{ki}}{g_i} \sum_{m_i m_k} |\langle k | \mathbf{r} | i \rangle|^2, \quad (2)$$

$$\omega_{ki} = \varepsilon_k - \varepsilon_i. \quad (3)$$



В уравнении (2) суммирование проводится по всем вырожденным состояниям орбиталей  $i$  и  $k$  с энергией  $\varepsilon_i$  и  $\varepsilon_k$ .

### 1. Резонансное рассеяние

Рентгеновский эмиссионный спектр возникает в результате резонансного рассеяния молекулой рентгеновского излучения. Рассеяние  $\gamma$ -кванта  $\mathbf{q}$ ,  $\mathbf{e}$ ,  $\omega$  (импульс, поляризация и частота) электронной системы молекулы представляет собой поглощение начального  $\gamma$ -кванта с одновременным испусканием другого  $\gamma$ -кванта  $\mathbf{q}'$ ,  $\mathbf{e}'$ ,  $\omega'$ . Частоты  $\omega$  и  $\omega'$  связаны законом сохранения энергии

$$\omega' - \omega = E_0 - E_f, \quad (4)$$

где  $E_0$ ,  $E_f$  — начальная и конечная энергии молекулы. Сечение рассматриваемого процесса описывается в дипольном приближении следующей формулой [1, 4]:

$$d\sigma_{f_0}(\omega', \omega) = \alpha^4 \left| \sum_n \frac{(\mathbf{d}_{fn} \mathbf{e}'^*) (\mathbf{d}_{n0} \mathbf{e})}{E_n - E_0 - \omega - i\Gamma_n/2} \right|^2 \omega \omega'^3 \delta(E_0 + \omega - E_f - \omega') d\omega', \quad (5)$$

где  $\mathbf{d}$  — оператор дипольного момента молекулы;  $d\omega'$  — элемент телесного угла для направления  $\mathbf{q}'$ ;  $\Gamma_n$  — естественная ширина  $n$ -го состояния;  $\alpha = 1/137$ . Суммирование в (5) проводится по всем возможным состояниям молекулы, включая состояния непрерывного спектра. С помощью уравнения (5) после обычных выкладок нетрудно получить следующую формулу для энергии излучения  $I'(\omega')$ , рассеянного молекулой газа в 1 с,

$$I'(\omega') = \int_0^{\omega'} I(\omega) \frac{\omega'}{\omega} \sum_f d\sigma_{f_0} d\omega = \frac{\alpha^4}{G_0} \omega'^4 \left(\frac{2}{3}\right)^2 2\pi \times \\ \times \sum_f I(E_f + \omega' - E_0) \sum_{M_0} \sum_n \frac{|\mathbf{d}_{fn}|^2 |\mathbf{d}_{n0}|^2}{(E_n - E_f - \omega')^2 + \Gamma_n^2/4}, \quad (6)$$

где  $I(\omega)$  — плотность потока энергии падающего излучения,  $G_0$  — степень вырождения начального уровня,  $M_j$  — нумерует вырожденные состояния  $j$ -го уровня. Заметим, что при выводе уравнения (6) мы пренебрегли всеми интерференционными членами.

**Несмещенное рассеяние.** Рассмотрим несмещенное рассеяние ( $0 \equiv f$ ) с частотой  $\omega' \simeq E_n - E_f = E_n - E_0$ , где  $n$  — некоторый дискретный уровень молекулы. В этом случае в сумме по  $n$  можно ограничиться одним членом

$$I_n^p(\omega') = \frac{\alpha^4 \omega'^4}{G_0} \left(\frac{2}{3}\right)^2 2\pi I(\omega') \sum_{M_0 M_f M_n} \frac{|\mathbf{d}_{fn}|^2 |\mathbf{d}_{n0}|^2}{(E_n - E_f - \omega')^2 + \Gamma_n^2/4}. \quad (7)$$

Интегральная интенсивность реэмиссии  $0 \rightarrow n \rightarrow 0$  в случае  $K$ -спектров ( $k \equiv 1s$ ) имеет следующий вид:

$$I_n^p = \frac{\alpha^4 \omega'^2}{\Gamma_n} (2\pi)^2 I(\omega') \frac{G_0}{G_n} (f_{n0})^2, \quad (8)$$

где полная сила осциллятора перехода  $0 \rightarrow n$  определена обычным образом

$$f_{n0} = \frac{2}{3} \omega' \frac{1}{G_0} \sum_{M_0 M_n} |\mathbf{d}_{n0}|^2. \quad (9)$$

Для молекул с полностью заполненными оболочками уравнение (8) в одноэлектронном приближении переходит в следующее ( $0 \rightarrow n \rightarrow 0 \equiv k \rightarrow \nu \rightarrow k$ ):

$$I_{k\nu}^p = \frac{\alpha^4 \omega'^2}{\Gamma_{\nu k}} (2\pi)^2 I(\omega') \frac{8}{g_\nu} (f_{\nu k})^2, \quad (10)$$



где  $\Gamma_{\nu k}$  — естественная ширина рентгеновского возбужденного состояния  $\nu k$  (дырка на уровне  $k$  и возбужденный электрон на вакантной орбитали  $\nu$ ).

Смещенное рассеяние. В рентгеновском диапазоне частот наибольший вклад в интенсивность смещенного рассеяния  $I'(\omega')$  вносят одноэлектронные переходы:  $k \rightarrow \nu$ ,  $i \rightarrow k$ . Для простоты ограничимся случаем  $K$ -спектров ( $k = 1s$ ) молекул с полностью заполненными оболочками. В одноэлектронном приближении

$$E_n \simeq E_k + \varepsilon_\nu, \quad (11)$$

$$E_f \simeq E_i + \varepsilon_{\nu'}, \quad (12)$$

$$|\mathbf{d}_{n0}|^2 = 2 |\langle \nu | \mathbf{r} | k \rangle|^2, \quad (13)$$

$$|\mathbf{d}_{fn}|^2 = \begin{cases} 0, & \text{если } \nu \neq \nu', \\ |\langle k | \mathbf{r} | i \rangle|^2, & \text{если } \nu = \nu', \end{cases} \quad (14)$$

где  $E_j$  — полная энергия иона молекулы с дыркой на орбитали  $j$  ( $j^{-1}$ ). С учетом (11)–(14) уравнение (6) переходит в следующее

$$I'(\omega') = 2\pi\alpha^4\omega'^4 \left(\frac{2}{3}\right)^2 \sum_{k\nu} I(E_i + \varepsilon_\nu + \omega' - E_0) \frac{|\langle k | \mathbf{r} | i \rangle|^2 2 |\langle \nu | \mathbf{r} | k \rangle|^2}{(E_k - E_i - \omega')^2 + \Gamma_{\nu k}^2/4}. \quad (15)$$

Рассмотрим один эмиссионный переход  $K$ -спектра  $i \rightarrow k$ ; его интенсивность

$$I_{ki}^a(\omega') = 2\pi\alpha^4\omega'^4 \left(\frac{2}{3}\right)^2 \sum_{m_i m_k} \frac{|\langle k | \mathbf{r} | i \rangle|^2}{(E_k - E_i - \omega')^2 + \Gamma_{\nu k}^2/4} \times \\ \times \sum_{\nu} I(E_i + \varepsilon_\nu + \omega' - E_0) |\langle \nu | \mathbf{r} | k \rangle|^2. \quad (16)$$

Пусть  $I(\omega)$  — медленно меняющаяся функция, а величина  $|\langle \nu | \mathbf{r} | k \rangle|^2$  быстро уменьшается с ростом  $\varepsilon_\nu$ . В этом случае

$$\frac{2}{3} \omega' \frac{1}{2} \sum_{m_\nu m_k} |\langle \nu | \mathbf{r} | k \rangle|^2 \simeq \frac{2}{3} \omega_{\nu k} \frac{1}{2} \sum_{m_\nu m_k} |\langle \nu | \mathbf{r} | k \rangle|^2 = f_{\nu k}^1, \quad (17)$$

и формула для расчета интегральной интенсивности эмиссионного перехода  $i \rightarrow k$  приобретает следующий вид

$$I_{ki}^a \simeq \frac{\alpha^4}{\Gamma_k} (2\pi)^2 \omega'^2 \overline{I(\omega)} \sum_{\nu} f_{\nu k}^1 g_i |f_{ki}^1|, \quad (18)$$

где  $\overline{I(\omega)}$  — некоторое среднее значение  $I(\omega)$ ,  $\Gamma_k$  — ширина состояния  $k^{-1}$ , а суммирование проводится по всему непрерывному спектру. Уравнение (18) удобно тем, что в нем сумму по состояниям непрерывного спектра легко вычислить с помощью приближенного правила суммы [5]

$$\sum_j f_{jk}^1 = 1, \quad (19)$$

где суммирование проводится по всем состояниям непрерывного и дискретного спектра энергий, исключая  $k$ -е.

## 2. Детали расчетов

Ниже будут обсуждаться результаты расчетов интенсивности рентгеновской реэмиссии по уравнению (1) в молекулах  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$  и  $\text{O}_2$ . Волновые функции этих молекул получались методом Хартри—Фока—Рутана с помощью программы IBMOL-5 [6] в двухэкспонентном базисе функций гауссового типа [7] со следующей контракцией:  $s$  (3, 4, 2, 1) и  $p$  (4, 1). При расчете одноэлектронных сил осцилляторов переходов между дискретными уровнями  $f_{ki}^1$  использовались занятые орбитали основного состояния



молекулы и вакантные соответствующего ионного состояния, в которых учтена релаксация электронной системы на рентгеновскую дырку [8]. Рассчитанные силы осцилляторов  $K$ -переходов на вакантные орбитали в молекуле CO приведены в нашей ранней работе [9]. Следует отметить, что уравнение (1) соответствует эксперименту, в котором зависимость интенсивности падающего излучения от частоты можно пренебречь. Этому требованию отвечают все исследуемые в работе спектры. Заметим, что при выводе уравнения (16) мы сделали замену  $\omega' \rightarrow \omega_{\nu k} < \omega'$ , переоценив тем самым величину  $I_{ki}^0$ . Иначе говоря, уравнение (1) дает нижнюю границу для относительной интенсивности реэмиссии.

Очевидно, что в приближении вертикальных переходов энергия реэмиссии  $k \rightarrow \nu \rightarrow k$  совпадает с энергией абсорбционного перехода  $k \rightarrow \nu$ , для молекул с полностью занятыми оболочками последняя всегда больше энергии любого эмиссионного перехода  $i \rightarrow k$ . Отсюда следует, что в таких молекулах реэмиссионные сателлиты являются коротковолновыми.

### 3. $K_{\alpha}$ -спектры эмиссии молекул CO, NO и O<sub>2</sub>

Молекула CO имеет полностью занятые оболочки; в этом случае функция

$$K(g_i, g_\nu) = \frac{8}{g_\nu g_i}. \quad (20)$$

Рентгеновские спектры молекул CO неоднократно использовались в литературе [10-12]. На рис. 1 изображен  $SK_{\alpha}$ -спектр эмиссии CO [10]; вертикальными прямыми на нем представлены результаты расчета относительных интенсивностей переходов. Интерпретация спектра, за исключением коротковолнового сателлита  $Q$ , не вызывает трудностей. Максимум  $Q$  отнесен авторами [10] к реэмиссии  $C1s \rightarrow 2\pi \rightarrow C1s$ . Энергия этого максимума (287.44 эВ) практически совпадает с энергией перехода  $C1s \rightarrow 2\pi$  (287.28 эВ) в  $SK_{\alpha}$ -спектре энергетических потерь [13]. Расчет тонкой колебательной структуры линии  $Q$  [14] подтвердил сделанное предположение. Однако решающим доказательством реальности такого процесса является его большая вероятность. Из представленного на рис. 1 расчета видно, что интенсивность реэмиссии и  $C1s \rightarrow 2\pi \rightarrow C1s$  сравнима с интенсивностью эмиссионных переходов. Рассчитанная вероятность реэмиссии  $O1s \rightarrow 2\pi \rightarrow O1s$  в молекуле CO примерно в 20 раз меньше вероятности эмиссии  $5\sigma \rightarrow O1s$ , поэтому соответствующий сателлит отсутствует в экспериментальном  $OK_{\alpha}$ -спектре молекулы CO [11].

Наличие неспаренных электронов в радикалах NO (один электрон на орбитали  $2\pi$ ) и O<sub>2</sub> (два электрона на орбитали  $1\pi_g$ ) приводит к тому, что в формуле (18)  $g_i$  заменяется на число электронов на орбитали  $i$ . Формула (8) для расчета реэмиссии остается в неизменном виде.

$NK_{\alpha}$ -спектр радикала NO исследовался методом электронного удара в [10]. Для объяснения структуры 2-3-4 этого спектра нами предлагается использовать механизм реэмиссии  $N1s \rightarrow 2\pi$  (состояния  ${}^2\Sigma^+$ ,  ${}^2\Delta$  и  ${}^2\Sigma^-$ )  $\rightarrow N1s$ . Экспериментальные энергии максимумов 2, 3, 4 (401.4, 401.0, 399.2 эВ) близки к энергии линии  $N1s \rightarrow 2\pi$  в экспериментальном  $NK$ -спектре поглощения радикала NO (399.7 эВ) [15]. Рассчитанные интенсивности реэмиссии  $N1s \rightarrow 2\pi \rightarrow N1s$  удовлетворяют следующим соотношениям:

$$\begin{aligned} I_{N1s2\pi}^p({}^2\Sigma^+) : I_{N1s2\pi}^p({}^2\Delta) : I_{N1s2\pi}^p({}^2\Sigma^-) &= 1 : 2 : 9, \\ \frac{I_{N1s2\pi}^p}{I_{N1s2\pi}^0} &= \frac{I_{N1s2\pi}^p({}^2\Sigma^+) + I_{N1s2\pi}^p({}^2\Delta) + I_{N1s2\pi}^p({}^2\Sigma^-)}{I_{N1s2\pi}^0} = 0.24. \end{aligned}$$

Рассчитанная интенсивность реэмиссии  $O1s \rightarrow 2\pi \rightarrow O1s$  незначительна:  $I_{O1s2\pi}^p/I_{O1s2\pi}^0 = 0.06$ . К сожалению, в [10] не приведены относитель-



ные интенсивности линий  $NK_{\alpha}$ -спектра, а высокоразрешенный  $OK_{\alpha}$ -спектр радикала NO отсутствует в литературе.

На рис. 2 приведен  $OK_{\alpha}$ -спектр радикала  $O_2$ , полученный в [16] методом электронного удара. Там же вертикальными прямыми изображены рассчитанные относительные интенсивности линий. Энергия максимума 3 (531.6 эВ) близка к энергии линии  $O1s \rightarrow 1\pi_g$  (530.8 эВ) в  $K$ -спектре

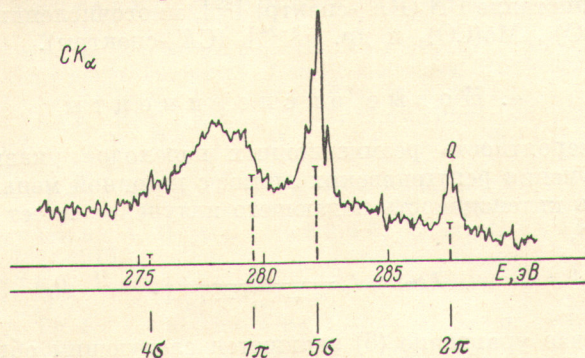


Рис. 1.  $SK_{\alpha}$ -спектр эмиссии молекулы CO [10].

энергетических потерь [15]. Кроме того, рассчитанная вероятность реэмиссии  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$  (состояние  ${}^3\Pi_u$ )  $\rightarrow 1\sigma_u$  сравнима с вероятностью эмиссии  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$ . Все это дает нам основание отнести максимум 3 к реэмиссии  $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g \rightarrow 1\sigma_u$ .

В работе [15] уже было отмечено, что в радикале NO экспериментальная энергия абсорбционного перехода  $N1s \rightarrow 2\pi$  меньше экспериментальной

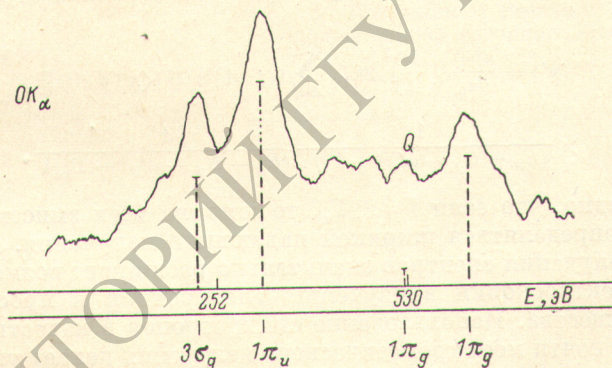


Рис. 2.  $OK_{\alpha}$ -спектр эмиссии радикала  $O_2$  [16].

ной энергии эмиссионного перехода  $2\pi \rightarrow N1s$ . Такую же ситуацию мы имеем в случае радикала  $O_2$ : экспериментальная энергия перехода  $O1s \rightarrow 1\pi_g$  равна 530.8 эВ [15], а эмиссии  $1\pi_g \rightarrow O1s \sim 532.0$  эВ [16]. Это приводит к тому, что реэмиссионные спутники в радикалах NO и  $O_2$  являются длинноволновыми, т. е. находятся в области диаграммных линий.

Как видно из уравнения (1), необходимым условием проявления реэмиссии в рентгеновских спектрах является большая вероятность перехода электрона на вакантную орбиталь. Так, например, в молекуле CO экспериментальное значение  $f_{2\pi, C1s} = 0.167$  [17] (наш расчет: 0.159 [9]). Оказывается [18], что такая ситуация довольно часто имеет место в молекулах, поэтому следует ожидать, что явление реэмиссии будет присуще многим соединениям. Действительно, в  $SK_{\alpha}$ -спектрах молекул SCO и  $CS_2$  также существуют интенсивные реэмиссионные линии [18]. В  $K_{\alpha}$ -спектрах эмис-



сии молекул  $\text{CO}_2$  [1, 4],  $\text{BF}_3$  [19],  $\text{H}_2\text{O}$  [20],  $\text{NH}_3$  и  $\text{N}_2\text{O}$  [21] есть коротковолновые сателлиты, реэмиссионное происхождение которых вполне вероятно. Благодаря своему локализованному характеру вакантные молекулярные орбитали довольно часто изменяются незначительно при переходе вещества в твердое состояние. Отсюда следует, что реэмиссия с таких уровней (рентгеновский экситон) будет иметь место и в твердых телах, как например, в кристалле  $\text{BN}$  ( $\text{BK}_\alpha$ -спектр) [22], многочисленных комплексах  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и др. [23-24] ( $\text{CK}_\alpha$ -спектры).

#### 4. Новые эксперименты

Большая вероятность реэмиссионных переходов указывает на возможность получения рентгеновских линий с шириной меньшей естественной [25]. Пусть интенсивность падающего излучения имеет вид узкой линии, например,

$$I(\omega) = I_0 \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma_1^2/4}. \quad (21)$$

В этом случае уравнение (6) запишется следующим образом:

$$I'(\omega') = \frac{\alpha^4 \omega'^4}{G_0} \left(\frac{2}{3}\right)^2 2\pi I_0 \sum_f \frac{1}{(E_f + \omega' - E_0 - \omega_0)^2 + \Gamma_1^2/4} \times \\ \times \sum_{M_0} \sum_n \frac{|\langle f | d | n \rangle|^2 |\langle n | d | 0 \rangle|^2}{(E_n - E_f - \omega')^2 + \Gamma_n^2/4}. \quad (22)$$

Как видно из (22), в общем случае интенсивность рассеянного излучения  $I'(\omega')$  незначительна. Пусть теперь  $\omega_0 \simeq E_n - E_0$ , где  $n$  — некоторый дискретный изолированный уровень молекулы, для которого значительна вероятность перехода  $0 \rightarrow n$ . Тогда в сумме по  $n$  можно ограничиться одним членом

$$I'(\omega') = \frac{\alpha^4 \omega'^4}{G_0} \left(\frac{2}{3}\right)^2 2\pi I_0 \sum_f |\langle f | d | n \rangle|^2 |\langle n | d | 0 \rangle|^2 \times \\ \times \frac{1}{(E_n - E_f - \omega')^2 + \Gamma_1^2/4} \frac{1}{(E_n - E_f - \omega')^2 + \Gamma_n^2/4}. \quad (23)$$

Отсюда видно, что если  $\Gamma_1 \ll \Gamma_n$ , то ширина всех эмиссионных линий  $n \rightarrow f$  будет определяться шириной падающего излучения. Ясно, что такой способ получения спектров значительно расширяет возможность рентгеновской спектроскопии в изучении электронной и пространственной структуры вещества. Использование синхротронов в качестве источников интенсивного почти монохроматического излучения делает указанную теоретическую возможность вполне реальной.

Кроме того, применение достаточно узких ( $\Gamma_1 \simeq 1-3$  эВ) возбуждающих линий с переменной частотой  $\omega_0$  позволило бы решить ряд интересных задач, связанных с различного рода сателлитами. В частности, для доказательства реэмиссионной природы исследованных в настоящей работе сателлитов: если величина  $\omega_0$  не равна энергии абсорбционного перехода  $k \rightarrow \nu$ , эти сателлиты не проявляются в соответствующем эмиссионном спектре.

#### Литература

- [1] 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.
- [2] А. П. Садовский. Автореф. докт. дисс., ИХ СО АН СССР, Новосибирск, 1975.
- [3] В. Ф. Демехин. Автореф. докт. дисс., РГУ, Ростов-на-Дону, 1974.
- [4] В. В. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. Г. Пятаевский. Релятивистская квантовая теория, ч. 1. «Наука», М., 1963.



- [5] У. Фано, Дж. Купер. Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах. «Наука», М., 1972.
- [6] E. Clementi, J. W. Mehl. IBMOL-5 program. Quantum mechanical concepts and algorithms. RJ 883. IBM, San Jose, 1971.
- [7] L. C. Snyder, H. Basch. Molecular wave functions and properties. Wiley, New York, 1972.
- [8] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Ф. Х. Гельмуханов, В. И. Авдеев, Е. А. Сапрыкина. Ж. структ. химии, 18, 546, 1977.
- [9] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, К. М. Нейман. Ж. структ. химии, 20, 203, 1979.
- [10] L. O. Werme, J. Nordgren, H. Ågren, C. Nordling, K. Siegbahn. X-ray emission spectra of small molecules. UUIP 876. Uppsala, 1974.
- [11] R. A. Mattson, R. C. Ehlert. Adv. in X-ray analys., 9, 201, 1966.
- [12] R. A. Mattson, R. C. Ehlert. J. Chem. Phys., 48, 5465, 1968.
- [13] G. R. Wight, C. E. Brion, M. J. Van der Wiel. J. Electr. Spectr. Relat. Phenom., 1, 457, 1973.
- [14] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Ф. Х. Гельмуханов, В. И. Авдеев, Е. А. Сапрыкина. Ж. структ. химии, 18, 622, 1977.
- [15] Е. С. Глушкин, А. П. Садовский, Л. Н. Мазалов. Ж. структ. химии, 14, 739, 1973.
- [16] J. Nordgren, H. Ågren, C. Nordling, K. Siegbahn. J. Phys. B, 10, L511, 1977.
- [17] R. V. Kay, Ph. E. Van der Leeuw, M. J. Van der Wiel. J. Phys. B, 10, 2513, 1977.
- [18] А. В. Кондратенко. Автореф. канд. дисс., ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1979.
- [19] А. П. Садовский, Л. И. Насонова. Ж. структ. химии, 18, 673, 1977.
- [20] J. Nordgren, L. O. Werme, H. Ågren, C. Nordling, K. Siegbahn. J. Phys. B, 8, L48, 1975.
- [21] J. Nordgren, H. Ågren, L. O. Werme, C. Nordling. S. Siegbahn. J. Phys. B, 9, 295, 1976.
- [22] В. А. Фомичев. ФТТ, 9, 3167, 1967.
- [23] А. П. Садовский, Э. А. Кравцова. Коорд. химия, 1979.
- [24] Э. А. Кравцова. Автореф. канд. дисс., ИНХ СО АН СССР, Новосибирск, 1976.
- [25] F. K. Gel'mukhanov, L. N. Mazalov, A. V. Kondratenko. Chem. Phys. Lett., 46, 133, 1977.

Поступило в Редакцию 29 мая 1979 г.  
В окончательной редакции 20 декабря 1979 г.