

АВИНТИО ИССЛЕДОВАНИЕ
МЕТОДОМ САМОСГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ
РЕНТГЕНОВСКИХ ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ МОЛЕКУЛ.
ОГРАНИЧЕННОСТЬ ОРБИТАЛЬНОЙ МОДЕЛИ

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

Проведены расчеты тонкой структуры рентгеновских эмиссионных спектров молекул SO_2 , CS_2 , SCO и Cl_2 в одночастичном приближении Хартри—Фока. Коротковолновые участки спектров достаточно хорошо описываются в этом приближении, в то время как для длинноволновой части спектров наблюдается систематическое расхождение между теорией и экспериментом. Учет релаксации электронной системы на вакансиях практически не приводит к улучшению согласия. Сделан вывод о значительных корреляционных эффектах в длинноволновых участках спектров, что ограничивает применимость орбитальной модели для интерпретации спектров. Исследованы реэмиссионные переходы во всех рентгеновских эмиссионных спектрах изучаемых молекул. Показано, что в K_α -спектрах углерода молекул CS_2 и SCO с большой интенсивностью проявляются реэмиссионные переходы с первых разрыхляющих вакантных орбиталей.

Теория рентгеновских эмиссионных (РЭ) спектров атомов, молекул и твердых тел (кластерные подходы) в значительной степени основана на использовании орбитальной модели. Полагается, что рентгеновские линии в многоэлектронной системе обусловлены переходами между двумя состояниями, имеющими вполне определенные электронные конфигурации. Такие состояния успешно описываются методом Хартри—Фока (ХФ). В первом приближении при расчете возбужденных состояний можно использовать ХФ орбитали основного состояния системы. Это так называемое одночастичное (замороженное) приближение ХФ (ОПХФ), в котором игнорируются релаксационные эффекты. Наибольшую интенсивность в РЭ спектрах имеют, как правило, диаграммные линии, обусловленные одноэлектронными переходами $i \rightarrow k$ ($k^{-1} \rightarrow i^{-1}$). В ОПХФ энергия такого перехода

$$\omega_{ki} = \varepsilon_i - \varepsilon_k, \quad (1)$$

где ε_i и ε_k — энергии занятых орбиталей i и k , а интенсивность перехода (спонтанного)

$$I_{ki} = 2\omega_{ki}^2 \alpha^3 (g_i/2) |f_{ki}|, \quad (2)$$

где $\alpha = 1/137$, а f_{ki} — одноэлектронная сила осциллятора перехода

$$f_{ki} = -\frac{2}{3} \omega_{ki} \frac{1}{g_i} \sum_{m m'} |\langle km' | \mathbf{r} | im \rangle|^2, \quad (3)$$

где g_i — кратность вырождения уровня i , а суммирование проводится по всем вырожденным состояниям уровней k и i . В этом приближении потенциал ионизации I_i (энергия связи) орбитали

$$I_i = -\varepsilon_i \quad (\text{теорема Купманса}). \quad (4)$$

Следует отметить, что успехи РЭ спектроскопии в исследовании электронной структуры вещества в значительной мере связаны с использова-

нием ОПХФ для интерпретации спектров [1]. В связи с этим особое значение приобретает вопрос о границах применимости ОПХФ для описания РЭ спектров. В настоящей работе этот вопрос изучается на примере молекул SO_2 , CS_2 , SCO и Cl_2 , для которых возможно проведение *ab initio* ССП исследования в достаточно полных базисах. Кроме того, в работе исследо-

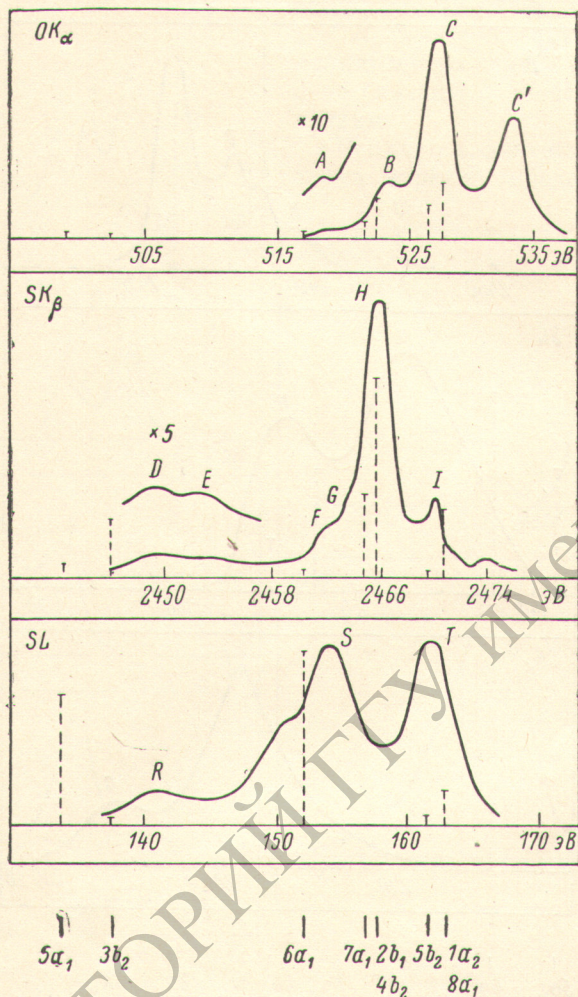


Рис. 1. Рентгеновские эмиссионные спектры молекулы SO_2 [1], эВ.

ваны коротковолновые сателлиты в РЭ спектрах этих молекул, для объяснения которых привлечен механизм резонансного неупругого несмещенного рассеяния, т. е. рентгеновской реэмиссии.

I. Детали расчета

Ab initio ССП волновые функции основного и возбужденных состояний рассчитывались с помощью программы IBMOL-5 [2] в двухэкспонентном базисе гауссовских функций Руса и Зигбана [3] (РЗ). Для атомов S и Cl использовалась стандартная контракция $s(4, 2, 4 \times 1)$ и $p(2 \times 2, 2 \times 1)$, а для атомов C и O — $s(4, 3 \times 1)$ и $p(2, 1)$. Учитывая значительный положительный заряд S в молекуле SO_2 [1], базис атома S при расчете молекулы SO_2 расширялся включением одной d -функции с показателем $\alpha = 1.33$. Для исследования влияния размеров используемого базиса на рассчитываемые параметры (энергии и силы осцилляторов одноэлектронных переходов) молекула SO_2 рассчитывалась также в расширенном ба-

зисе Вийяра и Даннинга (ВД) [4, 5] с контракцией $s(6, 2, 4 \times 1)$ и $p(6, 3 \times 1)$ для атома S и контракцией $s(4, 2, 3 \times 1)$ и $p(4, 1)$ для атома O.

Все состояния молекул рассчитывались при экспериментальной равновесной геометрии основного состояния [6, 7], поэтому все колебательные эффекты игнорировались в расчетах. Одноэлектронные силы осцил-

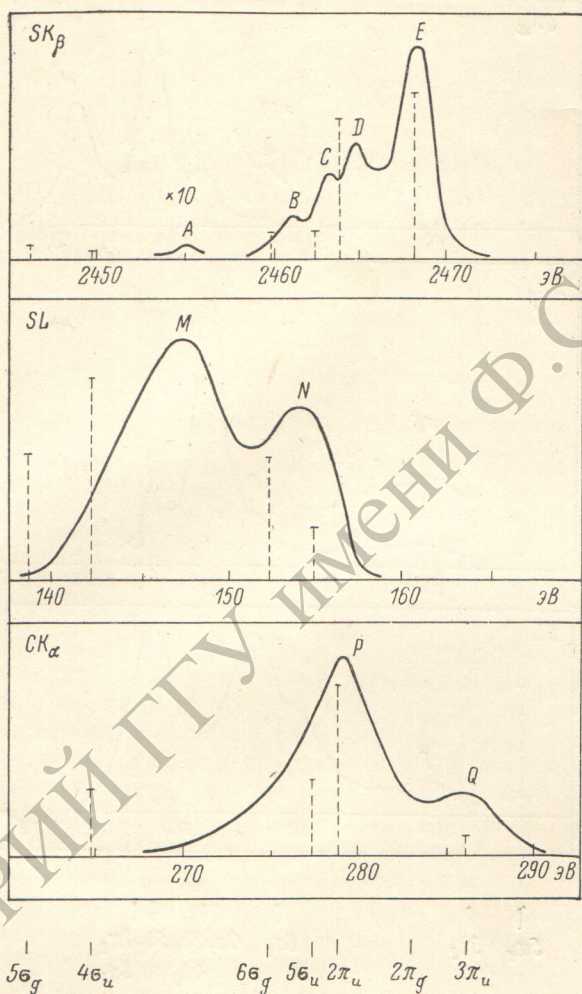


Рис. 2. Рентгеновские эмиссионные спектры молекулы CS_2 [1], эВ.

ляторов переходов f_{ki}^i рассчитывались в ОПХФ с помощью программы Сервис к IBMOL-5 [8]. Причем при расчете сил осцилляторов использовались занятые орбитали из основного состояния и вакантные из расчета соответствующего ионного состояния, в которых учтены эффекты релаксации вакантных орбиталей на дырку на внутреннем уровне молекулы [9]. Всюду в статье, если не оговорено особо, используются атомные единицы $\hbar = m = e = 1$.

II. Интерпретация спектров. Реэмиссионные переходы

Исследуемые в настоящей работе рентгеновские флуоресцентные спектры эмиссии молекул SO_2 , CS_2 , SCO и Cl_2 изображены на рис. 1—4. Там же вертикальными штриховыми линиями изображены результаты расчетов в ОПХФ относительных энергий и интенсивностей одноэлектронных эмиссионных переходов; вертикальные потенциалы ионизации

молекул приведены в табл. 1—4. Как видно из табл. 1, результаты расчетов потенциалов I_i молекулы SO_2 практически совпадают в базисах РЗ и ВД; то же самое можно сказать и о силах осцилляторов f_{ki} . Поэтому на рис. 1 приведены только данные расчетов в базисах РЗ. Полученные в ОПХФ результаты позволяют, как правило, дать однозначную интерпретацию тонкой структуры РЭ спектров исследуемых молекул. Прежде

всего отметим, что максимумы C' в OK_α -спектрах обусловлены аномальным отражением от кристалла [1] и не связаны с электронными переходами.

Верхние валентные орбитали молекул играют определяющую роль

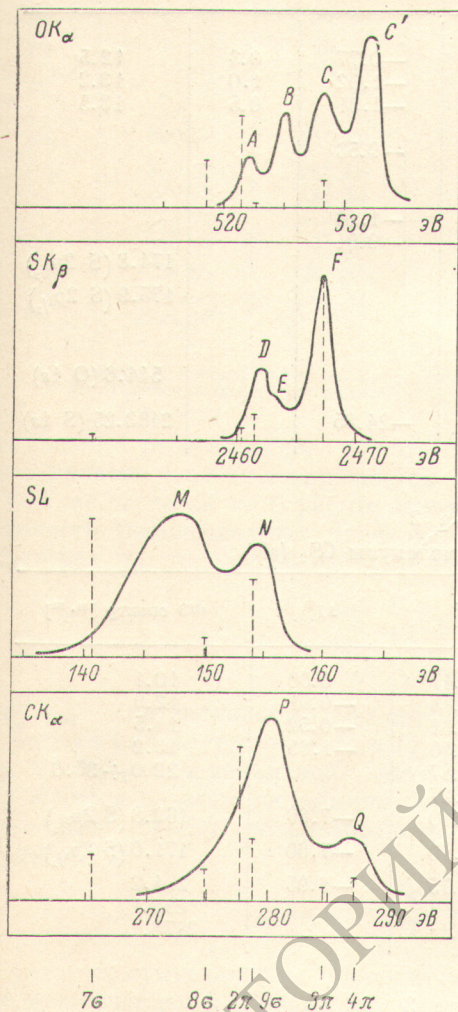


Рис. 3. Рентгеновские эмиссионные спектры молекулы SCO [1], эВ.

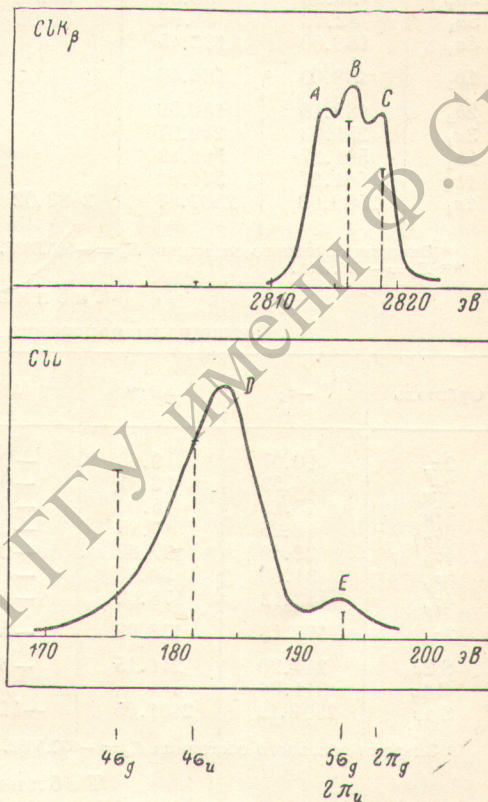


Рис. 4. Рентгеновские эмиссионные спектры молекулы Cl_2 [1], эВ.

в образовании химической связи и обуславливают основные физические и химические свойства вещества. Именно для этих орбиталей получено удовлетворительное согласие между теорией и экспериментом (случаи исключения в молекулах SCO и Cl_2 будут обсуждаться в III разд.). Расхождение значительно увеличивается при переходе в область нижних валентных орбиталей с энергией связи 20—40 эВ.

Характерной особенностью углеродных спектров исследуемых молекул является наличие в них коротковолновых максимумов Q , которые не укладываются в схему возможных диаграммных переходов $i \rightarrow k$, где i и k — орбитали, занятые в основном состоянии. Энергии этих сателлитов практически совпадают с энергиями первых очень интенсивных линий в СК-спектрах энергетических потерь быстрых электронов соответствующих молекул [14]. Для объяснения этих линий был предложен механизм рентгеновской реэмиссии $k \rightarrow \nu \rightarrow k$; электрон k под действием

Таблица 1
Потенциалы ионизации молекулы SO₂ (эВ)

Орбиталь	Базис ВД *		Базис РЗ **			ФЭ спектр [10, 11]
	-ε _i	-ε _i	ΔE _i	ΔI _i ^P	ΔI _i ^F	
8a ₁	13.34	13.01	12.24	-0.77	0.3	12.5
1a ₂	13.66	13.21	12.19	-1.02	1.0	13.2
5b ₂	14.93	14.26	12.95	-1.31	0.5	13.5
4b ₂	18.87	18.30				
2b ₁	18.88	18.08	17.55	-0.53		
7a ₁	19.52	18.69				
6a ₁	24.21	23.54				
3b ₂	39.25	38.92	37.82	-1.10		
5a ₁	42.73	41.92	40.98	-0.94		
4a ₁	188.00	186.45				174.8 (S 2p _{3/2})
1b ₁	188.00	186.46				175.9 (S 2p _{1/2})
2b ₂	188.18	186.59				
3a ₁	251.03	249.37				
2a ₁	561.27	561.89				544.6 (O 1s)
1b ₂	561.27	561.89				
1a ₁	2509.69	2507.87	2483.02	-24.85		2483.25 (S 1s)

* Энергия основного состояния E₀ = -546.9655.

** E₀ = -546.7508.

Таблица 2
Потенциалы ионизации молекулы CS₂ (эВ)

Орбиталь	-ε _i	ΔE _i *	ΔI _i ^P	ΔI _i ^F	ФЭ спектр [11, 12]
2π _g	10.07	9.60	-0.47	0.50	10.1
2π _u	14.59	13.81	-0.78	-0.91	12.9
5σ _u	15.63	15.02	-0.61	-0.52	14.5
6σ _g	18.25	17.85	-0.40	-1.65	16.2
4σ _u	28.49	27.62	-0.87		22.0 ÷ 35.0
5σ _g	31.90	30.63	-1.27		
4σ _g	182.12	178.02	-4.10	-7.60	169.8 (S 2p _{3/2})
3σ _u	182.13	178.03	-4.10	-7.60	171.0 (S 2p _{1/2})
S 2s	244.90	241.15	-3.75	-6.95	234.2
C 1s	311.06				293.1
S 1s	2503.19	2491.05	-12.14		2478.1

* Энергия основного состояния E₀ = -832.5382.

Таблица 3
Потенциал ионизации молекулы SCO (эВ)

Орбиталь	-ε _i *	ΔI _i ^P	ΔI _i ^F	ФЭ спектр [11, 12]
3π	11.28	-10.74	0.66	11.2
2π	18.12		-1.6 **	15.5
9σ	16.97		0.0 **	16.0
8σ	21.04		-2.0 **	18.0
7σ	30.51			23.0 ÷ 40.0
6σ	42.08			
1π	181.85			170.6 (S 2p _{3/2})
5σ	182.01			171.8 (S 2p _{1/2})
4σ	244.78			235.0 (S 2s)
3σ	312.25			295.2 (C 1s)
2σ	563.70			540.3 (O 1s)
1σ	2502.98	-25.56		2478.9 (S 1s)

* Энергия основного состояния E₀ = -509.9319.

** Принято, что ΔI_i^P = -1.0 эВ.

Таблица 4
Потенциалы ионизации молекулы Cl₂ (эВ)

Орбиталь	$-\varepsilon_i^*$	ΔE_i	ΔI_i^p	ΔI_i^k	ФЭ спектр [15]
2 π_g	12.23	11.76	-0.47	-0.03	11.73
2 π_u	15.59	15.11	-0.48	-0.68	14.43
5 σ_g	15.59	14.96	-0.63	1.14	16.10
4 σ_u	27.76	27.18	-0.58		
4 σ_g	33.72	32.95	-0.77		
1 π_u	220.28	215.66	-4.62	-6.9	208.0 ** (Cl 2p _{3/2})
1 π_g	220.28	215.66	-4.62		
3 σ_u	220.46	215.84	-4.62		209.6 ** (Cl 2p _{1/2})
3 σ_g	220.46	215.87	-4.59		
2 σ_u	289.08	284.85	-4.23		
2 σ_g	289.08	284.85	-4.23		
1 σ_u	2854.48	2841.82	-12.66		
1 σ_g	2854.48	2841.82	-12.66	-10.52	2831.3 (Cl 1s)

* Энергия основного состояния $E_0 = -918.6057$.

** Рентгеновский спектр поглощения [20].

падающего рентгеновского кванта с частотой ω возбуждается на вакантный уровень ν , затем возвращается на уровень k , испуская при этом квант с той же частотой ω . В работе был выполнен расчет относительной интенсивности реэмиссионных переходов во всех приведенных на рис. 1—4 спектрах по следующей формуле [15]:

$$\frac{I_{k\nu}}{I_{ki}} = \frac{8}{g_i g_\nu} \frac{f_{\nu k}^2}{\sum_s f_{sk} |f_{ki}|}, \quad (5)$$

где I_{ki} — интенсивность эмиссионного перехода электрона с занятой орбитали i на внутреннюю k , а $I_{k\nu}$ — интенсивность реэмиссионного перехода электрона с вакантной орбитали ν на орбиталь k . Суммирование в (5) проводится по всем состояниям непрерывного спектра энергии. Для расчета этой суммы использовалось следующее приближенное правило суммы [16]:

$$\sum_s f_{sk} = 1, \quad (6)$$

в котором суммирование проводится уже по всем занятым и вакантным (за исключением k -й) орбиталям системы, включая состояние непрерывного спектра энергии.

Следует отметить, что (5) соответствует эксперименту, в котором зависимостью интенсивности падающего излучения от частоты можно пренебречь. Оценки показывают, что исследуемые здесь спектры сняты при соответствующих этому требованию условиях. Кроме того, при выводе (5) была сделана следующая замена: $\omega' \rightarrow \omega_{\nu k} < \omega'$, поэтому (5) дает нижнюю границу для относительной интенсивности рентгеновской реэмиссии [15]. Рассчитанные посредством (5) и (6) относительные интенсивности первых реэмиссионных переходов в SK_α -спектрах молекул CS₂ и SCO изображены вертикальными штриховыми линиями под максимумами Q . Все остальные возможные реэмиссионные переходы во всех исследуемых спектрах имеют, согласно расчету, интенсивность в 10—100 раз меньше диаграммных. Как видно из рис. 1—4, эти результаты находятся в хорошем согласии с экспериментом. Большая вероятность реэмиссионных переходов в SK_α -спектрах обусловлена большой величиной силы осциллятора перехода Cls электронов на первую вакантную разрыхляющую орбиталь ($f_{Cl1s}^j \approx 0.06-0.08$). Аналогичный реэмиссионный переход проявляется и в SK_α -спектре эмиссии молекулы CO [15, 17, 18].

III. Многочастичные эффекты

Хорошо известно [19], что все основные многочастичные эффекты, сопровождающие возбуждение многоэлектронной системы, могут быть разделены на две группы. Первые связаны с релаксацией электронов на образовавшиеся вакансии. Иначе говоря, они обусловлены изменением орбиталей при возбуждении системы и поэтому могут быть учтены в рамках метода ХФ путем проведения ССП расчетов для каждого состояния системы. Вторые — так называемые корреляционные эффекты — связаны с приближенным характером орбитальной модели и могут быть учтены только вне рамок метода ХФ. Проанализируем влияние многочастичных эффектов на энергетiku РЭ спектров. Заметим, что расстояние между двумя линиями $i \rightarrow k$ и $j \rightarrow k$ в РЭ спектре равно разности потенциалов ионизации орбиталей i и j . В табл. 1—4, где результаты расчетов сравниваются с известными данными фотоэлектронной (ФЭ) и рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии, используется следующее представление для вертикального потенциала ионизации:

$$I_i \simeq -\varepsilon_i + \Delta I_i^p + \Delta I_i^k, \quad (7)$$

$$\Delta I_i^p = I_i^{X\Phi} - (-\varepsilon_i), \quad (8)$$

$$\Delta I_i^k = I_{i,exc}^k - I_i^{X\Phi}. \quad (9)$$

Очевидно, что в (7)—(9) пренебрегается незначительными релятивистскими эффектами. Из приведенных в табл. 1—4 данных (для оценки S_{1s} -уровней использовались энергии K_{α} -линий [1]) можно сделать следующие выводы.

1. Релаксация, естественно, всегда понижает энергию связи и, чем ниже уровень, тем значительней. Корреляция может как увеличивать, так и уменьшать энергию связи. Для валентных уровней ΔI_i^p практически постоянна.

2. При ионизации верхних валентных орбиталей эффекты корреляции и релаксации иногда компенсируют друг друга, что обеспечивает хорошее согласие экспериментальных и ОПХФ ($-\varepsilon_i$) потенциалов ионизации.

3. Корреляция уменьшает потенциалы ионизации для нижних валентных орбиталей.

4. Влияние корреляции на потенциалы ионизации внутренних электронов, как правило, много меньше влияния релаксации, т. е. последняя становится доминирующим многочастичным эффектом при ионизации внутренних орбиталей. Исключение из этого правила составляют делокализованные орбитали в молекулах с эквивалентными атомами.

Тот факт, что эффекты корреляции зачастую незначительно меняются от одной верхней орбитали к другой (как и эффекты релаксации), обеспечивает удовлетворительное согласие теории (ОПХФ) и эксперимента в коротковолновой части спектров рис. 1—4. Исключение составляет молекула Cl_2 (уровни $5\sigma_g^{-1}$ и $2\pi_u^{-1}$ вырождены в ОПХФ) и молекула SCO , для которой теорема Купманса дает неправильный порядок следования уровней $2\pi^{-1}$ и $9\sigma^{-1}$ [12]. Что касается рентгеновских переходов с нижних валентных орбиталей, то в соответствующей длинноволновой части спектров имеет место значительное расхождение теории и эксперимента. Расчет в ОПХФ на 5—7 эВ переоценивает расстояние между этими линиями и линиями коротковолновой области. Легко видеть из табл. 1—2, 4, что релаксация лишь незначительно уменьшает это расстояние (на 1—2 эВ). Отсюда можно сделать вывод, что для состояний с энергией связи 20—40 эВ корреляционные эффекты являются весьма значительными.

Причины, приводящие к изменению порядка уровней в SCO , легко понять из следующих рассуждений. В табл. 5 приведены возможные ХФ состояния с энергией связи ≈ 10 —30 эВ, которые можно построить с помощью первых вакантных орбиталей. Энергии однократноионизованных состояний i^{-1} рассчитывались с помощью теоремы Купманса

$$E_i = E_0 - \varepsilon_i, \quad (10)$$

а энергии shake-up состояний ij , ν по формуле

$$E_{ij, \nu} = E_0 - \varepsilon_i - \varepsilon_j + \varepsilon_{\nu}, \quad (11)$$

где ε_{ν} — энергия вакантной орбитали с учетом релаксации на дырку [9]. Характерной чертой распределения возбужденных состояний по энергии в области 10—25 эВ является то, что большинство shake-up состояний лежит вблизи состояний $2\pi^{-1}$ и $8\sigma^{-1}$, что обеспечивает большую величину корреляционных эффектов (вследствие взаимодействия ХФ состояний) для этих состояний, чем для самых верхних $9\sigma^{-1}$ и $3\pi^{-1}$. В соответствии с теоремой разделения [21] следует ожидать, что корреляция приведет к уменьшению энергии состояний $2\pi^{-1}$ и $8\sigma^{-1}$, что согласуется с экспериментом. К сожалению, вследствие плохой сходимости итераций в процессе решения ССП уравнений в работе не удалось получить величины ΔP_i^p для этих состояний, однако, исходя из опыта расчета других молекул, можно сделать вывод о том, что за изменение порядка следования состояний $2\pi^{-1}$ и $9\sigma^{-1}$ ответственны именно корреляционные взаимодействия.

Еще более драматическая ситуация складывается в области 20—40 эВ, где, кроме состояний i^{-1} , находится огромное количество ХФ shake-up состояний, между которыми вполне возможно настолько сильное конфигурационное взаимодействие, что оно может не только сдвинуть состояния i^{-1} в область меньших энергий, но и настолько перемешать между собой ХФ состояния, что понятие электронной конфигурации для некоторых состояний может вообще потерять физический смысл. Эти выводы находятся в согласии с результатами расчета ФЭ спектров молекулы CO [22] методом конфигурационного взаимодействия и с помощью различных вариантов теории возмущений — молекул CO, N₂, CO₂, CS₂ [23—25] и атома Хе [26]. Так, например, показано, что орбитальная модель полностью теряет смысл при ионизации молекулы CS₂ в области 20—40 эВ [25]. Легко видеть из табл. 5, что влияние корреляции возрастает по мере увеличения числа валентных орбиталей. Что касается внутренних орбиталей i , то ближайшие к однократноионизованным shake-up

Таблица 5
Возбужденные состояния молекулы SCO (эВ)

Конфигурация	Энергия	Конфигурация	Энергия
3π	11.28	7σ	30.51
9σ	16.97	2π2π, 4π	30.87
3π3π, 4π	17.19	9σ2π, 10σ	31.24
2π	18.12	2π2π, 10σ	32.39
3π3π, 10σ	18.71	8σ9σ, 4π	32.64
3π3π, 5π	20.26	8σ2π, 4π	33.79
3π3π, 11σ	20.43	8σ9σ, 10σ	34.16
3π3π, 12σ	20.67	8σ2π, 10σ	35.31
8σ	21.04	7σ3π, 4π	36.42
9σ3π, 4π	22.88	8σ8σ, 4π	36.71
2π3π, 4π	24.03	7σ3π, 10σ	37.94
9σ3π, 10σ	24.40	8σ8σ, 10σ	38.23
2π3π, 10σ	25.55	6σ	42.08
8σ3π, 4π	26.95	7σ9σ, 4π	42.11
8σ3π, 10σ	28.47	7σ2π, 4π	43.26
9σ9σ, 4π	28.57	7σ9σ, 10σ	43.63
9σ2π, 4π	29.72	7σ2π, 10σ	44.78
9σ9σ, 10σ	30.09	7σ8σ, 4π	
1σ (S 1s)	2502.98		
1σ3π, 4π	2508.89		
2σ (O 1s)	563.70		
2σ4π, 4π	569.61		

Примечание. В обозначениях конфигурации указаны только открытые орбитали. В области 21—47 эВ использованы только две вакантные орбитали: 4π и 10σ. Энергии относительно основного состояния. Энергии вакантных орбиталей (в эВ) равны: $\varepsilon_{4\pi} = -5.37$, $\varepsilon_{10\sigma} = -3.85$, $\varepsilon_{5\pi} = -2.30$, $\varepsilon_{11\sigma} = -2.13$, $\varepsilon_{12\sigma} = -1.89$.

состояния имеют энергию на несколько эВ больше, чем i^{-1} (табл. 5). Очевидно, что конфигурационное взаимодействие между ними незначительно. Именно это обеспечивает то, что теория shake-up сателлитов в РФЭ спектрах хорошо описывает эксперимент в рамках метода ХФ.

Из табл. 1, 2 видно, что при ионизации делокализованных внутренних орбиталей в SO_2 и CS_2 эффекты корреляции становятся сравнимыми с релаксационными эффектами. Как известно [27-28], в этом случае большую часть корреляции можно учесть в рамках метода ХФ путем понижения симметрии молекулы в состоянии i^{-1} , т. е. локализуя дырку на определенном атоме. С учетом этого факта можно сделать вывод о том, что релаксация является доминирующим многочастичным эффектом при определении потенциала ионизации внутреннего уровня и энергии рентгеновского перехода.

Авторы признательны В. И. Авдееву и О. П. Чаркину за представление программ IBMOL-5 и Сервис к IBMOL-5 соответственно. Кроме того, авторы благодарят В. В. Мурахтанова, П. И. Вадаш и В. М. Чермошенцева за полезную дискуссию по результатам работы.

Литература

- [1] Л. Н. Мазалов, В. Д. Юматов, В. В. Мурахтанов, Ф. Х. Гельмуханов, Г. Н. Доленко, Е. С. Глушкин, А. В. Кондратенко. Рентгеновские спектры молекул. «Наука», Новосибирск, 1977.
- [2] E. Clementi, J. Mehl. IBM Research Reports, RJ 883, 1971.
- [3] B. Roos, P. Siegbahn. Theor. Chim. Acta (Berl.), 17, 209, 1970.
- [4] A. Veillard. Theor. Chim. Acta (Berl.), 12, 405, 1968.
- [5] T. H. Dunning. J. Chem. Phys., 53, 2823, 1970.
- [6] D. Kivelson. J. Chem. Phys., 22, 904, 1954.
- [7] К. С. Краснов, В. С. Тимошинин, Т. Г. Данилова, С. В. Хандожко. Молекулярные постоянные неорганических соединений. «Химия», Л., 1968.
- [8] Т. С. Зюбина, В. Г. Закжевский, О. П. Чаркин. Ж. струк. химии, 18, 744, 1977.
- [9] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Ф. Х. Гельмуханов, В. И. Авдеев, Е. А. Сапрыкина. Ж. струк. химии, 18, 546, 1978.
- [10] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle. Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley, N. Y., 1970.
- [11] K. Siegbahn, C. Nordling, G. Johansson, J. Hedman, P. F. Heden, K. Hamrin, U. Gelius, A. T. Bergmark, L. O. Werme, R. Manne, Y. Baer. ESCA Applied to Free Molecules. North Holland, Amsterdam, 1970.
- [12] C. J. Allan, U. Gelius, D. A. Allison, G. Johansson, H. Siegbahn, K. Siegbahn. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1, 131, 1972/73.
- [13] A. B. Cornford, D. C. Frost, C. A. McDowell, J. L. Ragle, I. A. Stenhouse. J. Chem. Phys., 54, 2651, 1971.
- [14] G. R. Wight, C. E. Brion. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 4, 335, 1974.
- [15] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, К. М. Нейман, Б. А. Корнев. Опт. и спектр., 49, 1980.
- [16] У. Фано, Дж. Купер. Спектральные распределения сил осцилляторов в атомах. «Наука», М., 1972.
- [17] L. O. Werme, J. Nordgren, H. Agren, C. Nordling, K. Siegbahn. UUIP 876, Sweden, Universites Regia Upsaliensis, 1974.
- [18] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Ф. Х. Гельмуханов, В. И. Авдеев, Е. А. Сапрыкина. Ж. струк. химии, 18, 622, 1977.
- [19] L. S. Cederbaum, W. Domcke. Adv. Chem. Phys., 36, 205, 1977.
- [20] Е. С. Глушкин, А. А. Красноперова, Л. Н. Мазалов. Ж. струк. химии, 18, 665, 1977.
- [21] E. A. Hylleraas, B. Undheim. Z. Phys., 65, 759, 1930.
- [22] P. S. Bagus, E. K. Viinikka. Phys. Rev. A, 15, 1486, 1977.
- [23] M. F. Herman, K. F. Freed. Chem. Phys., 32, 437, 1978.
- [24] J. Schirmer, L. S. Cederbaum, W. Domcke. Chem. Phys., 26, 149, 1977.
- [25] L. S. Cederbaum, J. Schirmer, W. Domcke, W. von Niessen. J. Phys. B, Atom. Mol. Phys., 10, L549, 1977.
- [26] G. Wendin. Phys. Scr., 16, 296, 1977.
- [27] Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, В. В. Мурахтанов, А. П. Садовский. РЖ «Физика», № 5, реф. 5Д 113, 1974.
- [28] P. S. Bagus, H. F. Schaefer III. J. Chem. Phys., 56, 224, 1972.