УДК 539.194+537.531 : 535.34

ОСОБЕННОСТИ СЕЧЕНИЯ НЕПРЕРЫВНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ ПОРОГА ИОНИЗАЦИИ ВНУТРЕННИХ ЭЛЕКТРОННЫХ ОБОЛОЧЕК

А. А. Павлычев, А. С. Виноградов и Т. М. Зимкина

Изучена роль центрального атома и атомов ближайшего окружения в формировании деталей тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения на основе сравнительного анализа спектрального хода сечения перехода из $L_{II,III}$ подоболочки в свободном атоме Si, молекулах SiH_4 и SiF_4 и радикале $[SiF_6]^{2-}$. Существенное влияние на структуру спектров оказывает резонанс формы в парциальном сечении перехода $2p \to \varepsilon d$ в атоме кремния. В целом детали тонкой структуры спектров непрерывного поглощения можно рассматривать как результат расщепления указанного резонанса формы молекулярным полем. Показано, что поглощение в $SiL_{II,III}$ спектрах в области порога ионизации в SiF_4 и $[SiF_6]^{2-}$ носит молекулярный характер и смешанный (атомно-молекулярный) в области коротковолновых особенностей спектра.

В экспериментах по поглощению ультрамягкого рентгеновского излучения молекул и твердых тел проявляется отклонение зависимости сечения поглощения от $\sigma(\omega) \sim \omega^{-7/2}$ (ω— частота ионизирующего излучения), ожидаемой в кулоновском приближении [1-3].

Вблизи порога наблюдаются узкие максимумы поглощения, а при кинетических энергиях фотоэлектрона ε, превышающих $\sim$10 Ry, сечение поглощения плавно осциллирует с ростом энергии. Такие осцилляции (протяженная тонкая структура (EXAFS) [4]) связаны с дифракционным рассеянием выбитого электрона на потенциале атомов ближайшего окружения (АБО) и рассчитываются, как правило, в борновском приближении. Использование борновского приближения в области резонансов невозможно, так как соответствующий ряд расходится. В последние годы резонансы вблизи порога были объектом пристального теоретического и экспериментального изучения, проводимого с использованием разнообразных методов [5-12]. В настоящее время, как правило, особенности структуры припорогового поглощения интерпретируются в терминах многократно рассеянных волн (МРВ), как результат интерференции падающих и рассеянных на многоцентровом потенциале объекта электронных волн. При определенных значениях волнового вектора фотоэлектрона наблюдается появление квазистоячей волны, локализованной в области первой координационной сферы поглощающего атома (ПА), что приводит к резкому возрастанию сечения поглощения в этом спектральном участке. К сожалению, в таком подходе весьма трудно установить генетическую связь особенностей сечения поглощения молекул с особенностями поглощения атомов, образующих эти молекулы. Установление такой связи необходимо для детального понимания механизмов взаимодействия рентгеновских квантов с веществом. Впервые роль ПА и АБО в формировании деталей тонкой структуры $\sigma(\omega)$ в окрестности порогов ионизации внутренних электронных оболочек центрального атома (ЦА) в высокосимметричных молекулах была изучена в работе [7] на основе разработанного авторами метода матрицы отражения.

Основным отличием в структуре используемого потенциала в данной работе является введение молекулярной сферы, за пределами которой потенциал полагается центральносимметричным и при больших r имеет кулоновскую асимп-

тотику [12]. В рамках указанного потенциала провести изучение влияния потенциалов ПА и АБО на структуру спектров в аналитическом виде не удается, поэтому это влияние в данной работе исследуется опосредовано путем сравнительного анализа ряда спектров, для которых a priori известно, что роль потенциала ПА изменяется крайне слабо, а роль потенциала АБО возрастает.

В работе этот вопрос изучается посредством сопоставления экспериментальных и рассчитанных в рамках одной модели $L_{\text{II,III}}$-спектров кремния в ряду: свободный атом Si, молекулы SiH_4 и SiF_4, радикал $[SiF_6]^{2-}$. Как показано в [13], наблюдаемая структура поглощения выше $L_{\text{II,III}}$-края Si в кристалле Na_2SiF_6 [14], в основном определяется фрагментом $[SiF_6]^{2-}$.

Сечение поглощения в дипольном приближении запишем в виде

$$\sigma(\omega) = \frac{4}{3}\pi^2\alpha_0\omega\,|\langle\varphi(r)\,|\,r\,|\,\chi(\omega,\ r)\rangle|^2, \tag{1}$$

где $\varphi(r)$ и $\chi(\omega, r)$ — волновые функции (ВФ) начального и конечного состояний электрона, ω — частота ионизирующего излучения. Всюду, если не оговорено особо, используется атомная система единиц с энергией в ридбергах. Возникающие различия в спектрах в первую очередь связаны с поведением ВФ конечного состояния. ВФ начального состояния $\varphi(r)$ везде можно считать близкой к $2p$-функции атома Si. Для обменного потенциала использовалась $X\alpha$ локальная аппроксимация [15]. Параметр α брался из данных работы [16].

Волновые функции конечного состояния фотоэлектрона определялись из условия сшивания решений, регулярных внутри атомных сфер, с решением, имеющим асимптотическое поведение,

$$\chi(\omega,\ \mathbf{r}) \underset{r\to\infty}{\sim} \sum_{L,\,L'} [\delta_{LL'}\sin\vartheta_{L'} + K_{LL'}\cos\vartheta_{L'}]\,Y_{L'}\left(\frac{\mathbf{r}}{|\mathbf{r}|}\right), \tag{2}$$

$$\vartheta_L = \omega^{1/2}r - l\pi/2 + q_l, \tag{3}$$

где $L=(l, m)$, q_l — кулоновская фаза рассеяния [17]. Оператор потенциальной энергии определялся в ходе самосогласованного расчета, выполненного методом МРВ $X\alpha$ [18, 19] с учетом вакансии на $2p$ оболочке ЦА. (Спиновыми эффектами в нашей работе пренебрегалось).

Сравнительный анализ $L_{\text{II, III}}$-спектров Si

На рис. 1 представлены экспериментальные и рассчитанные в рамках описанной выше модели спектры фотопоглощения выше $L_{\text{II, III}}$-края непрерывного поглощения атома Si в SiH_4, SiF_4 и $[SiF_6]^{2-}$. Приведение спектров к единой энергетической шкале осуществлялось путем совмещения потенциала вакуума, принятого за нуль, с порогом непрерывного поглощения в изучаемых объектах, известным из экспериментов по рентгеноэлектронной спектроскопии [6, 21, 22].

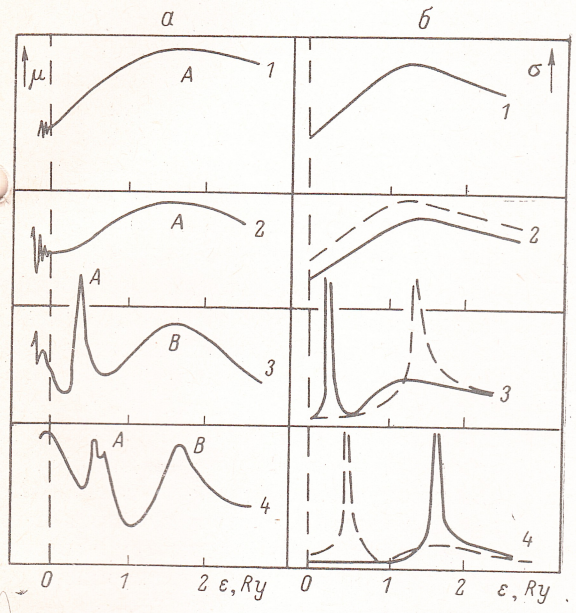
Экспериментальные $L_{\text{II, III}}$-спектры Si в SiF_4 [20, 21] и $[SiF_6]^{2-}$ [14] указывают на существование двух интенсивных полос поглощения (A и B), расположенных в области $0\div2.5$ Ry (рис. 1). В этой же области в приведенной шкале отсчета наблюдается широкий максимум поглощения $2p$-оболочкой Si в молекуле SiH_4 [22]. Экспериментального $L_{\text{II,III}}$-спектра поглощения изолированного атома Si нами не было обнаружено в литературе. В силу этого на рис. 1 мы привели $L_{\text{II, III}}$-спектр фотопоглощения соседнего $Z-1$ элемента — Al [23].

В рассчитанном спектре непрерывного фотопоглощения свободного атома Si в районе $\sim$1.1 Ry наблюдается широкий максимум поглощения, который обусловлен переходом $2p \to \varepsilon d$, вклад в поглощение перехода из $2p$-оболочки в εs-состояние континуума оказывается значительно меньшим.

Результаты расчета поглощения Si$L_{\text{II, III}}$-подоболочки в тетраэдрических молекулах SiH_4 [24] и SiF_4 (по сравнению с [12] нами проведены более аккуратные расчеты структуры $\sigma(\omega)$) позволяют связать детали тонкой структуры $\sigma(\omega)$ с двумя переходами $2p\,(1t_2) \to \varepsilon e$ и $2p\,(1t_2) \to \varepsilon t_2$; вклад в поглощение переходов $2p\,(1t_2) \to \varepsilon a_1$ примерно на порядок уступает первым двум. Заметим,

что e (e_g)- и t_2 (t_{2g})-состояния генетически связаны с d-функциями ЦА, а a_1 (a_{1g})-состояния с s-функциями. Полученный результат хорошо согласуется с атомным правилом доминирования переходов с увеличением орбитального момента по отношению к переходам с уменьшением орбитального момента количества движения [25].

Спектральная зависимость рассчитанных парциальных сечений для молекулы SiH_4 $\sigma_{2p,\,e}$ и $\sigma_{2p,\,t_2}(\varepsilon)$ [1] оказывается практически идентичной (рис. 2) и в свою очередь близкой к структуре сечения $\sigma_{2p,d}(\varepsilon)$ в атоме. Положения максимумов этих переходов сдвинуты между собой на величину ~0.7 эВ. Ширина e- и t_2-полос поглощения ~0.5 Ry; при этом оказывается возможным наблюдение в спектре только одного общего максимума, который естественно класси-



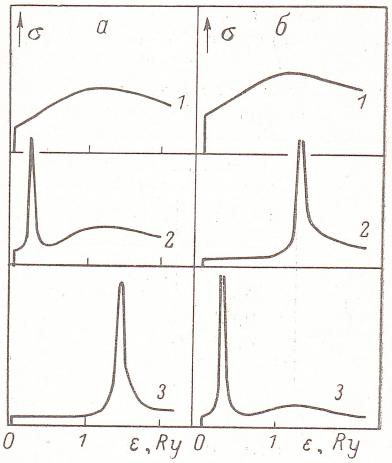


Рис. 1.

а — экспериментальные $L_{II,III}$-спектры поглощения атома Al (*1*), атома Si в SiH_4 (*2*), SiF_4 (*3*) и $[SiF_6]^{2-}$ (*4*); *б* — рассчитанные $L_{II,III}$-спектры свободного атома Si, SiH_4, SiF_4 $[SiF_6]^{2-}$ (*1—4*). Сплошная линия—сечение перехода $2p \to \varepsilon e(g)$, штриховая — сечение перехода $2p \to \varepsilon t_2(g)$.

Рис. 2. Спектральная зависимость парциальных сечений перехода $\sigma_{2p,e}$ (ε) (*а*) и σ_{2p,t_2} (ε) (*б*) для SiH_4, SiF_4 и $[SiF_6]^{2-}$, кривые *1—3* соответственно.

фицировать как атомный, связанный с $2p \to \varepsilon d$-переходом в атоме Si, рассмотренном выше. Отношение интегральных парциальных сечений фотопоглощения в изучаемом диапазоне частот составляет

$$O_{e,\,t_2} \equiv \frac{\int_0^{2.5\text{Ry}} \sigma_{2p,\,e}(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\int_0^{2.5\text{Ry}} \sigma_{2p,\,t_2}(\varepsilon)\,d\varepsilon} \simeq \frac{2}{3}, \qquad (4)$$

что также подтверждает атомный характер фотопоглощения в молекуле SiH_4 выше порога. Ситуация в значительной степени меняется при рассмотрении $L_{II,III}$-спектра Si в молекуле SiF_4. Потенциал, создаваемый АБО в направлениях «атом Si—атом F» и «атом Si—между атомами F», оказывается существенно различным. Эта анизотропия и определяет основные отличия в структуре парциальных сечений.

В парциальном сечении $\sigma_{2p,e}(\varepsilon)$ вблизи $L_{II,III}$-порога Si (ε=0.30 Ry) наблюдается узкий резонанс (ширина $\gamma \sim 0.06$ Ry). С ростом кинетической энергии

[1] Парциальное сечение перехода $n\Gamma \longrightarrow \varepsilon\Gamma'$ обозначено через $\sigma_{n\Gamma,\,\Gamma'}(\varepsilon)$.

фотоэлектрона в $\sigma_{2p,e}(\varepsilon)$ дополнительно наблюдается широкая полоса поглощения с вершиной при $\varepsilon \sim 1.1$ Ry. Сечение $\sigma_{2p,t_2}(\varepsilon)$ вблизи порога сильно подавлено, а с увеличением энергии фотоэлектрона сечение проходит через резонанс при $\varepsilon = 1.25$ Ry, вслед за которым следует монотонный спад.

Сопоставление рассчитанных парциальных сечений с экспериментальными спектрами (рис. 1) позволяет связать максимум поглощения A с переходом $1t_2\,(2p) \rightarrow \varepsilon e$, а полосу поглощения B с суперпозицией $1t_2 \rightarrow \varepsilon t_2$- и $1t_2 \rightarrow \varepsilon e$-переходов. Поскольку увеличение плотностей сил осцилляторов в области полосы A наблюдается только в одном парциальном сечении $\sigma_{2p,e}(\varepsilon)$, а сечение $\sigma_{2p,\,t_2}(\varepsilon)$ сильно подавлено и имеет гладкий ход, то поглощение в этом участке спектра носит молекулярный характер. В области полосы B происходит возрастание интенсивности переходов в оба состояния, генетически связанные с d-функциями атома кремния. Причем спектральный ход парциальных сечений оказывается достаточно близким. Оба сечения достигают максимума при энергиях, примерно совпадающих с положением максимума резонанса формы $L_{II,III}$ спектра свободного атома Si. Указанные особенности поведения $\sigma_{2p,\,e}(\varepsilon)$ и $\sigma_{2p,t_2}(\varepsilon)$ отвечают атомному характеру поглощения в этой области. Вместе с тем отношение интегральных сечений переходов в εe- и εt_2-состояния (O_{e,t_2}) составляют ~ 0.3, что указывает на большее подавление вероятностей переходов в εe относительно εt_2-состояний по сравнению со случаем свободного атома. Этот результат есть следствие влияния молекулярного поля на структуру поглощения Si $L_{II,III}$-подоболочки. Поэтому в целом мы приписываем поглощению в области полосы B смешанный характер (атомно-молекулярный). Рассчитанные отношения интегральных сечений переходов в εe- и εt_2-состояния для всего исследуемого участка, в области максимума A и в области максимума B приведены в таблице.

Отношения интегральных сечений переходов из $L_{II,III}$-подоболочек атома кремния молекул SiH_4, SiF_4 и радикала $[SiF_6]^{2-}$ в $\varepsilon e_{(g)}$- и $\varepsilon t_{2(g)}$-состояния континуума, рассчитанные для разных интервалов энергий фотоэлектрона

	Энергетический интервал		
	0—2.5 Ry	0—0.6 Ry	0.6—2.5 Ry
SiH_4	0.66	0.67	0.66
SiF_4	0.60	7	0.3
$[SiF_6]^{2-}$	0.58	0.02	10

Близкая ситуация реализуется в $L_{II,III}$-спектре кремния в кристалле Na_2SiF_6. Мы будем сопоставлять экспериментальный $L_{II,III}$-спектр квантового выхода Na_2SiF_6 [14] с результатами расчета, выполненного для фрагмента $[SiF_6]^{2-}$ [13]. Такое сопоставление носит более приближенный характер по сравнению с рассмотренными выше молекулярными объектами, поскольку относительные интенсивности деталей тонкой структуры, во-первых, искажены непрямым методом наблюдения фотопоглощения (метод квантового выхода), а во-вторых, заменой кристаллического потенциала потенциалом кластера. Проведенные расчеты позволяют интерпретировать полосу поглощения A как $2p\,(t_{1u}) \rightarrow \varepsilon t_{2g}$-переход, а полосу B как суперпозицию $2p\,(t_{1u}) \rightarrow \varepsilon e_g$- и $2p\,(t_{1u}) \rightarrow \varepsilon t_{2g}$-переходов со значительным преобладанием первого. Суперпозиция двух переходов, генетически связанных с εd-функциями ЦА, указывает на проявление атомного характера формирования этой полосы B. Однако в $[SiF_6]^{2-}$ наблюдается отступление от атомного поведения сечения в континууме в значительно большей степени, чем в молекуле SiF_4 (см. таблицу). Это понятно, так как октаэдрическое поле, образованное ионами фтора, приводит к большему перераспределению сил осцилляторов в спектре по сравнению с тетраэдрическим (SiF_4), и, следовательно, процесс «атомизации» сечения непрерывного поглощения наступает при больших кинетических энергиях фотоэлектрона.

Полученные результаты о структуре спектров поглощения ЦА в приведенном ряду объектов приводят к выводу о возможности простого и чрезвычайно наглядного объяснения особенностей фотоионизации, основанного на явлении, аналогичном внутримолекулярному эффекту Штарка для состояний дискрет-

ного спектра. Использование внутримолекулярного эффекта Штарка лежит в основе теории кристаллического поля [26], используемой для описания электронной структуры вещества. Хорошо известно, что модель кристаллического поля имеет существенные недостатки по сравнению с методом молекулярных орбиталей. Однако качественная картина расщепления в обоих методах оказывается одинаковой. Кроме того, мы используем результаты модели кристаллического поля лишь на стадии обсуждения результатов расчетов, которые передают реальное распределение электронной плотности в молекуле (комплексе). Мы не предполагаем, как это обычно делается в модели кристаллического поля, что изучаемый объект удерживается в равновесии исключительно ионными силами и что все связи обусловлены только притяжением или отталкиванием точечных зарядов. Использование реального распределения электронной плотности снимает проблему учета смешивания орбит ЦА и лигандов, которая вызывает основные трудности в этой теории. Такой простой подход приближенно согласуется с результатами расчетов и позволяет в целом интерпретировать полосы поглощения в $L_{II,III}$-спектрах Si в SiH_4, SiF_4 и $[SiF_6]^{2-}$.

Пятикратно вырожденный в атоме d-терм расщепляется полем симметрии O_h (T_d) на двукратно вырожденный e-терм (базисные функции d_{z2} и d_{x2-y2}) и трехкратно вырожденный t_2-терм (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}). Результаты расчетов показывают, что детали тонкой структуры парциальных сечений переходов можно рассматривать как результат расщепления резонанса формы в $L_{II,III}$-спектре Si свободного атома окта- или тетраэдрическим полем на два резонанса формы в сечениях $\sigma_{2p,e}(\varepsilon)$ и $\sigma_{2p,t_2}(\varepsilon)$ соответственно. По аналогии с дискретным спектром кажется естественным ввести эффективный параметр расщепления ($\tilde{\Delta}$) для квазистационарных состояний как разность между энергиями положений максимумов поглощения в εe- и εt_2-состояниях

$$\tilde{\Delta} \equiv \mathcal{E}(\Gamma') - \mathcal{E}(\Gamma), \tag{5}$$

где $\mathcal{E}(\Gamma)$ — энергия максимума перехода в состояние, описываемое представлением Γ точечной группы симметрии объекта.

Покажем, что взаимное положение полос поглощения в $SiL_{II,III}$-спектрах SiH_4, SiF_4 и $[SiF_6]^{2-}$ совпадает с результатами, ожидаемыми в рамках указанной модели. Прежде всего заметим, что инверсия положений полос поглощения, связанных с переходами в εe- и εt_2-состояния при переходе от SiF_4 (T_d) к $[SiF_6]^{2-}$ (O_h) в методе кристаллического поля вытекает из простых соображений электростатики [26]. Чтобы объяснить инверсию рассчитанных максимумов поглощения в молекулах SiH_4 и SiF_4, необходимо заметить, что величина $\tilde{\Delta}$ определяется выражением $\tilde{\Delta}=QF(R)$, где Q — эффективный заряд атома лиганда, а $F(R)$ — положительно определенная функция от расстояния между ЦА и АБО (R). Хорошо известно, что атомы фтора в SiF_4 заряжены отрицательно, тогда как атомы водорода в SiH_4 — положительно, что подтверждается серией рентгеноспектральных исследований [27]. Таким образом, при переходе от SiH_4 к SiF_4 Q меняет знак, что приводит к инверсии максимумов в спектрах. Большие значения $\tilde{\Delta}$ (по сравнению с оптическими спектрами комплексов $3d$-переходных атомов), наблюдаемые в $L_{II,III}$-спектрах Si в SiF_4 и $[SiF_6]^{2-}$, также легко понять в рамках указанной модели. Для этого прежде всего заметим, что радиальная функция $\chi_{\varepsilon d}(r)$ для ε, расположенных в окрестности максимума поглощения, по форме близка к $\chi_{3d}(r)$ функции. Пучность указанной ВФ находится ближе к ядру атома лиганда (чем пучность $\chi_{3d}(r)$ ВФ в комплексах $3d$-элементов), поскольку основной вклад в величину $F(R)$ вносит область $r \sim R$, то это и обусловливает большие значения $\tilde{\Delta}$.

Предложенный выше механизм формирования структуры непрерывного спектра основан на предположении, что квазистационарное состояние можно приближенно рассматривать как стационарное. Если принять во внимание, что квазистационарное состояние представляет собой волновой пакет $\int_{\varepsilon_0-\delta}^{\varepsilon_0+\delta} \chi_\varepsilon(r)\, d\varepsilon$,

то можно учесть особенности спектра, обусловленные различным влиянием молекулярного поля на ВФ $\chi_\varepsilon(r)$ с различными значениями энергии (ε). Это в наибольшей степени проявляется в спектральной зависимости поглощения в области полосы B.

Отметим основные особенности формирования сечения непрерывного фотопоглощения изученных объектов. Во-первых, всюду наблюдается выполнение атомного правила доминирования переходов $l \to l+1$ по отношению к переходам $l \to l-1$. Во-вторых, в формировании структуры приведенных спектров существенную роль играет наличие резонанса формы в $2p$-спектре кремния, который проявляется во всех рассмотренных случаях. В $L_{II,\,III}$-спектре Si в SiH_4 указанный резонанс по существу полностью определяет структуру сечения поглощения. Полосы поглощения B в $L_{II,\,III}$-спектрах Si в SiF_4 и $[SiF_6]^{2-}$ также являются результатом проявления резонанса формы ЦА. Во всех случаях молекулярное поле обусловливает перераспределение сил осцилляторов переходов по сравнению со спектром свободного атома, которое возрастает по мере увеличения числа атомов окружения и их электроотрицательности. Высокая эффективность удержания электронной волны с небольшой кинетической энергией в тетра (окта)-эдрических полях атомов фтора приводит к возникновению молекулярного максимума поглощения A. В третьих, рентгеновские спектры непрерывного поглощения молекул допускают простое качественное рассмотрение особенностей сечения в рамках теории кристаллического поля.

В заключение авторы выражают свою признательность за интерес к работе всем участникам семинара группы теории атома ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР и в особенности М. Я. Амусье за обсуждение результатов работы. Авторы искренне благодарны Д. Е. Онопко и С. А. Титову за обсуждение всех деталей, связанных с расчетами спектров.

Литература

[1] **Т. М. Зимкина, В. А. Фомичев.** Ультрамягкая рентгеновская спектроскопия. ЛГУ, Л., 1971.
[2] Рентгеновские спектры молекул. Под редакцией А. В. Николаева. «Наука», Новосибирск, 1977.
[3] **E. E. Koch, C. Kunz, R. Haensel, B. Sonntag.** Phys. Reports, *29C*, 154, 1976.
[4] **D. E. Sayers, F. W. Lytle, E. A. Stern.** Adv. in X-Ray Analysis, *13*, 248, 1970.
[5] **Р. В. Ведринский, А. П. Ковтун, В. В. Колесников, Ю. Ф. Мигаль, Е. В. Положенцев, В. П. Саченко.** Изв. АН СССР, сер. физ., *38*, 434, 1974.
[6] **Р. Л. Баринский.** В сб.: Рентгеновские спектры и электронная структура вещества, 222. Инст. металлофизики АН УССР, Киев, 1969.
[7] **Р. В. Ведринский, В. Л. Крайзман.** ЖЭТФ, *74*, 1215, 1978.
[8] **J. L. Dehmer.** J. Chem. Phys., *56*, 4496, 1972.
[9] **Р. Л. Баринский, И. М. Куликова.** Изв. АН СССР, сер. физ., *38*, 444, 1974.
[10] **Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов.** Изв. АН СССР, сер. физ., *36*, 248, 1972.
[11] **A. P. Hitchcock, C. E. Brion.** Chem. Phys., *33*, 55, 1978.
[12] **А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, С. А. Титов.** Опт. и спектр., *47*, 73, 1979.
[13] **А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Д. Е. Онопко, С. А. Титов.** ФТТ, *20*, 3671, 1978.
[14] **В. И. Нефедов, В. А. Фомичев.** ЖСХ, *9*, 279, 1968.
[15] **J. C. Slater.** Adv. quant. chem., *6*, 1, 1972.
[16] **K. Schwarz.** Phys. Rev. B, *5*, 2466, 1972.
[17] **А. Мессиа.** Квантовая механика. т. 1, 403. «Наука», М., 1978.
[18] **K. H. Johnson.** Adv. quant. chem., *7*, 143, 1973.
[19] **Д. Е. Онопко, С. А. Титов.** ФТТ, *18*, 1413, 1976.
[20] **А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина.** Опт. и спектр., *31*, 541, 1971.
[21] **H. Friedrich, B. Pittel, P. Rabe, W. H. E. Schwarz, B. Sonntag.** J. Phys. B., *13*, 25, 1980.
[22] **W. Butcher, W. H. E. Schwarz, H. Friedrich, B. Sonntag, P. Rabe.** Препринт DESY, SR 79/02, 1979.
[23] **B. Sonntag.** Препринт DESY, SR 77/17, 1977.
[24] **А. А. Павлычев, А. С. Виноградов, Т. М. Зимкина, Д. Е. Онопко, Р. Сцарган.** Опт. и спектр., *48*, 192, 1980.
[25] **У. Фано, Дж. Купер.** Спектральное распределение сил осцилляторов в атомах. «Наука», М., 1972.
[26] **И. Б. Берсукер.** Электронное строение и свойства координационных соединений. «Химия», Л., 1975.
[27] **I. H. Hillier, V. R. Sanders.** J. Chem. Soc. A, 2475, 1970.

Поступило в Редакцию 9 июня 1980 г.