

УДК 535.34—32.01

© 1991

**РЕЗОНАНСЫ ФОРМЫ  
В РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ  
КРИСТАЛЛА ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА**

*A. C. Виноградов, С. В. Некипелов, А. А. Павлычев*

В рамках квазимолекулярного подхода проведено совместное рассмотрение ближней тонкой структуры  $K$ -спектров поглощения атомов бора и азота в слоистом кристалле гексагонального нитрида бора. Свободные локализованные состояния в твердом теле аппроксимированы с помощью молекулярных состояний (резонансов формы) кластера  $B_3N_3$ , позволяющего учесть также  $\pi$ -взаимодействие между атомами бора и азота в атомном слое кристалла. Окончательная идентификация полос поглощения в спектрах бора и азота дана на основе сравнительного анализа с ранее интерпретированными спектрами поглощения молекул бензола  $C_6H_6$  и боразола  $B_3N_3H_6$ , демонстрирующими тонкую структуру, по числу и расположению деталей подобной структуре спектров кристалла гексагонального нитрида бора. С использованием для описания механизма формирования ближней тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения кристалла метод локализованных орбиталей проведено рассмотрение влияния на структуру спектров интерференционных эффектов в окружении поглощающих атомов бора и азота между первой и второй координационными сферами.

Ближняя тонкая структура (БТС)  $K$ -спектра поглощения атома бора в слоистом кристалле  $BN_{\text{геко}}$  (рис. 1) неоднократно и тщательно исследовалась с целью получения информации об энергетической структуре его зоны проводимости [1–8]. На основе сопоставления экспериментальных данных с результатами теоретических расчетов [9–12] в настоящее время общепризнано, что анизотропия химического связывания атомов бора и азота в плоском слое и перпендикулярно к нему [13] обусловливает важнейшие особенности структуры зоны проводимости, а именно: наличие у дна последней узкой  $\pi$ -подзоны и расположенных в области примерно на 10–20 эВ выше двух широких  $\sigma$ -подзон, слабо перекрывающихся с высоконергетическим хвостом  $\pi$ -подзоны.

В нашей предыдущей работе [14] был впервые получен с высоким разрешением  $NK$ -спектр поглощения  $BN_{\text{геко}}$  и было показано, что отмеченные выше закономерности находят свое четкое отражение и в БТС этого рентгеновского спектра поглощения. Там же на основе проведенного анализа было продемонстрировано, что полосы поглощения  $A$  и  $B$  (рис. 1), доминирующие в БТС спектров бора и азота и отражающие особенности электронной структуры кристалла  $BN_{\text{геко}}$ , можно рассматривать как результат переходов  $BK$ - и  $NK$ -электронов в сильно локализованные возбужденные состояния кристалла, которые в свою очередь могут быть аппроксимированы с помощью квазимолекулярных возбужденных состояний (резонансов формы) [15, 16]  $\pi$ - и  $\sigma$ -симметрии кластера  $BN_3^{\pm}$  ( $D_{3h}$ ), учитывающего характер и симметрию ближайшего окружения атомов в плоском слое кристалла. При этом существенно, что эти  $\pi$ - и  $\sigma$ -возбужденные состояния можно описывать свободными одноэлектронными молекулярными орбиталями (МО), основной вклад в которые дают соответственно  $2p_z$ - и  $2p_x, y$ -состояния атомов бора и азота, энергетически расщепляемые анизотропным квазимолекулярным полем кластера.

Вместе с тем при использованном квазимолекулярном подходе, так же как и в случае рассмотрения структуры спектров на основе зонных рас-

четов [5, 6, 8, 11, 12], остается без объяснения целый ряд важных деталей тонкой структуры, наиболее четко проявляющихся в  $\bar{N}K$ -спектре поглощения. В первую очередь это относится к полосам  $A'$  и  $C$ , имеющим в спектре азота интенсивности, сравнимые по величине с интенсивностью основных полос  $A$  и  $B$ . Поэтому основной задачей данной работы является проведение в рамках расширенного квазимолекулярного подхода БТС более полного анализа БТС рентгеновских спектров поглощения кристалла гексагонального нитрида бора.

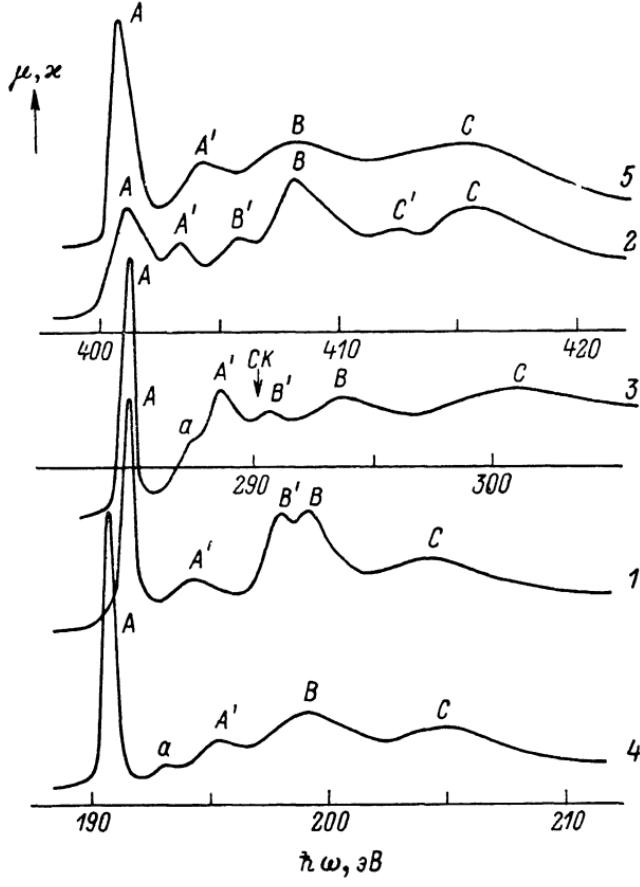
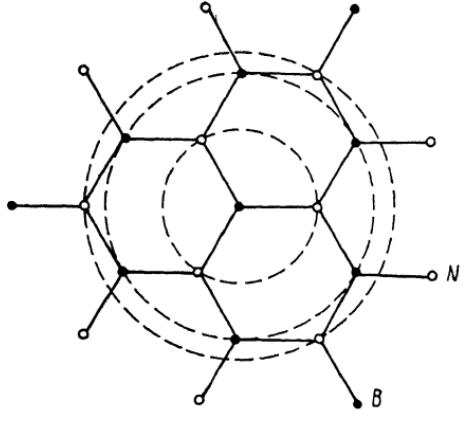


Рис. 1. Ближняя тонкая структура рентгеновских спектров поглощения кристалла гексагонального нитрида бора.

$BK$ -спектр (кривая 1 [1]) и  $NK$ -спектр (кривая 2 [14])  $BN_{\text{гекс}}$  энергетически совмещены по положению первого резонанса  $A$ . Для сравнения приведены спектры молекулы боразола  $B_3N_3H_6$  (кривые 4 и 5 —  $BK$ - и  $NK$ -спектры соответственно [21]) и молекулы бензола  $C_6H_6$  (кривая 3 — СК-спектр [17], совмещенный со спектрами  $BN_{\text{гекс}}$  по положению резонанса  $A$ ).

Прежде всего представляется естественным связать недостатки предыдущего рассмотрения с не совсем удачным выбором кластера  $BN_3^{6-}$  для интерпретации спектров кристалла  $BN_{\text{гекс}}$ . Другими словами, это означает, что свободные МО треугольной квазимолекулы  $BN_3^{6-}$  недостаточно полно представляют систему локализованных возбужденных состояний кристалла. Так как по природе химической связи в слое гексагональный нитрид бора подобен графиту и молекуле бензола  $C_6H_6$  [13], то на его электронную структуру, как и в случае графита и бензола, заметное влияние должно оказывать  $\pi$ -взаимодействие атомов бора и азота, образующих в кристалле плоские гексагональные сетки (рис. 2). Ранее на примере рентгеновских спектров поглощения молекулы бензола и ее производных [17, 18] было показано, что  $\pi$ -взаимодействие в бензольном кольце играет важную роль в процессе формирования БТС этих спектров, свидетельствуя, таким образом, о необходимости учета влияния на этот процесс всех атомов бензольного кольца, а не только ближайших.

Выберем в гексагональном нитриде бора новый кластер таким образом, чтобы он позволял учесть наличие в кристалле  $\pi$ -взаимодействия атомов бора и азота. С учетом характера расположения атомов в плоском слое минимальный необходимый кластер в этом случае представляет собой совокупность трех гексагонов (рис. 2), что соответствует учету первых трех координационных сфер вокруг центрального атома. Выбор в качестве центрального атома кластера атома бора или азота не принципиален, так как эти атомы занимают в плоском слое симметричные позиции. Заметим, что выбранный таким образом кластер  $\text{BN}_3\text{B}_6\text{N}_3$  остается плоским (расстояние между слоями 3.33 Å больше радиуса третьей координационной сферы, равного 2.9 Å [19]) и имеет такую же группу симметрии  $D_{3h}$ , как и первоначальный кластер  $\text{BN}_3^6^-$ . В свою очередь по соображениям симметрии очевидно, что при рассмотрении интересующей нас системы свободных состояний нового кластера можно ограничиться в хорошем приближении учетом состояний только одного гексагона  $\text{B}_3\text{N}_3$ . В рамках квазимолекулярного подхода естественно также ожидать, что система свободных состояний твердотельного кластера  $\text{B}_3\text{N}_3$  будет подобна системе состояний молекулы боразола  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ , также представляющей собой гексагон из чередующихся атомов бора и азота и являющейся изоэлектронным



квазимолекулярного подхода естественно также ожидать, что система свободных состояний твердотельного кластера  $\text{B}_3\text{N}_3$  будет подобна системе состояний молекулы боразола  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ , также представляющей собой гексагон из чередующихся атомов бора и азота и являющейся изоэлектронным

Рис. 2. К выбору кластера  $\text{BN}_3\text{B}_6\text{N}_3$  в кристалле гексагонального нитрида бора. Штриховыми линиями показаны первые три координационные сферы, включаемые в кластер.

аналогом молекулы бензола [20]. Дадим теперь идентификацию деталей БТС рентгеновских спектров кристалла  $\text{BN}_{\text{гекс}}$  на основе их сравнительного анализа с соответствующими спектрами молекул  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  и  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

Все обсуждаемые спектры приведены на рис. 1. Для удобства сравнения энергетические шкалы спектров бора и азота совмещены по положению первой полосы поглощения  $A$  в спектрах  $\text{BN}_{\text{гекс}}$ . Такое совмещение, справедливое при допущении одинакового происхождения полосы  $A$  в обоих спектрах, дает для энергетического расстояния между  $K$ -уровнями атомов азота и бора в кристалле величину 209.4 эВ, что не сильно отличается от экспериментально определенного значения 207.7 эВ [22], использованного для совмещения спектров  $\text{BN}_{\text{гекс}}$  в предыдущей работе [14].

При сравнении легко обнаруживается поразительное сходство БТС соответствующих спектров кристалла  $\text{BN}_{\text{гекс}}$  и молекулы  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  как по числу и интенсивностям деталей структуры, так и по их взаимному энергетическому расположению. Аналогичное соответствие наблюдается между спектрами  $\text{BN}_{\text{гекс}}$  и  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ , с одной стороны, и  $CK$ -спектром молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$  — с другой. Такая корреляция БТС сравниваемых спектров однозначно подтверждает сделанное выше предположение о заметной роли  $\pi$ -взаимодействия в формировании системы свободных электронных состояний в кристалле  $\text{BN}_{\text{гекс}}$  и дает возможность легко идентифицировать большинство деталей БТС спектров кристалла на основе известной интерпретации спектров молекулы бензола [17, 18] и боразола [21].

В данном подходе низшие свободные состояния твердотельного кластера  $\text{B}_3\text{N}_3$  ( $D_{3h}$ ), как и молекулы  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  ( $D_{3h}$ ), могут быть описаны с помощью разрыхляющих  $\pi$ -МО  $e''$ - и  $a_2''$ -симметрии, аналогичных орбиталам  $e_{2u}$ - и  $b_{2g}$ -симметрии в случае молекулы  $\text{C}_6\text{H}_6$  ( $D_{6h}$ ) [23]. Дипольно разрешенными переходами для  $K$ -электронов атомов азота (МО  $1a_1'$ ,  $1e'$ ) и бора (МО  $2a_1'$ ,  $2e'$ ) в кластере  $\text{B}_3\text{N}_3$  на свободные  $\pi$ -МО являются переходы

$1e'$  ( $2e'$ )  $\rightarrow \pi e''$  и  $1a'_1$  ( $2a'_1$ )  $\rightarrow \pi a''_2$ . Так как первый из этих переходов происходит между двукратно вырожденными  $e$ -состояниями, то он должен быть более интенсивным, нежели второй переход между невырожденными состояниями  $a$ -симметрии. С учетом вышеизложенного и результатов идентификации спектров  $C_6H_6$  [17, 18] и  $B_3N_3H_6$  [21] естественно связать с переходами в  $\pi$ -состояния полосы  $A$  и  $A'$  в спектрах  $BN_{\text{рекс}}$ . Сразу же заметим, что такая интерпретация этих полос объясняет ранее экспериментально установленные факты одинакового поведения полос  $A$  и  $A'$  в  $BK$ -спектре в экспериментах с поляризованным излучением [3, 5, 6] и подобного углового распределения рассеянных электронов с характеристическими потерями энергий, соответствующими переходам внутренних электронов в низшие свободные состояния [8].

Величина расщепления свободных  $\pi$ -МО в кристалле гексагонального нитрида бора, примерно одинаковая по данным разных спектров (в  $BK$ -спектре — 2.2 [1], 2.5 [3, 5, 6] и 3.0 эВ [8]; в  $NK$ -спектре — 2.3 эВ [14]), свидетельствует о значительной силе  $\pi$ -взаимодействия в кристалле. Вместе с тем она заметно меньше, чем в случае молекулы  $B_3N_3H_6$  (4.4 и 3.3 эВ для  $BK$ - и  $NK$ -спектров [21]) и молекулы  $C_6H_6$  (3.8 эВ для  $CK$ -спектра [17, 18]). Следует отметить явную корреляцию величины расщепления свободных  $\pi$ -МО и межатомного расстояния в ряду  $C_6H_6$  (1.396 Å [24]),  $B_3N_3H_6$  (1.436 Å [24]) и  $BN_{\text{рекс}}$  (1.45 Å [19]), которая проявляется в уменьшении величины расщепления при увеличении межатомного расстояния. Это расщепление, характеризующее силу  $\pi$ -взаимодействия и степень делокализации по кольцу  $\pi$ -электронной плотности (неподеленных электронных пар атомов азота в случае  $BN_{\text{рекс}}$  и  $B_3N_3H_6$ ), должно быть связано также с зарядовыми состояниями атомов бора и азота в соединениях  $BN_{\text{рекс}}$  и  $B_3N_3H_6$ , которые в свою очередь будут связаны с величинами энергий соответствующих переходов. Первый переход в  $\pi$ -состояние (полоса  $A$ ) в  $NK$ -спектрах  $B_3N_3H_6$  и  $BN_{\text{рекс}}$  имеет в пределах точности двух разных экспериментов примерно одинаковую энергию (400.9 и 401.2 эВ), а в  $BK$ -спектрах он заметно больше для  $BN_{\text{рекс}}$  (191.8 эВ) в сравнении с  $B_3N_3H_6$  (190.95 эВ). Увеличение энергии  $2e' \rightarrow \pi e''$  перехода в кристалле однозначно свидетельствует об уменьшении на атоме бора величины отрицательного  $\pi$ -заряда, переносимого с атома азота вследствие делокализации  $\pi$ -электронной плотности по кольцу  $B_3N_3$ , и, следовательно, указывает на ослабление  $\pi$ -взаимодействия в кристалле  $BN_{\text{рекс}}$  в сравнении с молекулой  $B_3N_3H_6$ , что, как мы видели, находит свое отражение также в уменьшении величины расщепления  $\Delta E$  свободных  $\pi$ -состояний и увеличении межатомного расстояния  $d$  (B—N).

В рамках используемого подхода понятно и различие интенсивностей соответствующих переходов в  $\pi$ -состояния в разных спектрах. Как видно из рис. 1, интенсивность этих переходов (полос  $A$  и  $A'$ ) относительно более высоконергетической структуры заметно выше в случае  $BK$ -спектров по сравнению с  $NK$ -спектрами.  $\pi$ -связь между атомами бора и азота в кольце осуществляется парами  $2p_z$ -электронов атомов азота [20], поэтому  $\pi$ -электронная плотность в значительной степени будет оставаться на азотных центрах, что и обеспечивает меньшую вероятность переходов в свободные  $\pi$ -состояния для  $K$ -электронов атомов азота. Отметим, что обсуждавшееся выше ослабление  $\pi$ -взаимодействия при переходе от  $B_3N_3H_6$  к  $BN_{\text{рекс}}$  сопровождается логично следующим из данного рассуждения уменьшением интенсивности  $\pi$ -полос в  $NK$ -спектре.

Таким образом, первые две полосы поглощения  $A$  и  $A'$  в спектрах  $BN_{\text{рекс}}$  отражают наличие в кристалле двух наиболее низко лежащих свободных состояний  $\pi$ -симметрии, локализованных перпендикулярно плоскости слоя и энергетически разнесенных вследствие  $\pi$ -взаимодействия атомов бора и азота в кольце  $B_3N_3$ . Обусловленная этим взаимодействием делокализация  $\pi$ -электронной плотности означает многоцентровый характер МО, описывающих эти состояния. Очевидно, что для корректного рассмотрения  $\sigma$ -состояний, определяющих более сильное  $\sigma$ -взаимодействие

атомов бора и азота в плоском слое [20], необходимо также учитывать многоцентровость их MO, т. е. рассматривать свободные состояния по крайней мере одного гексагона  $B_3N_3$ . На основе сравнительного анализа спектров  $BN_{\text{рекс}}$ ,  $C_6H_6$  и  $B_3N_3H_6$  мы связываем полосы  $B$  и  $C$  в спектрах кристалла гексагонального нитрида бора с  $\sigma a'_1$ - и  $\sigma e'$ -состояниями кластера  $B_3N_3$ .

Как указывалось выше, локализованные свободные состояния твердотельного кластера можно также рассматривать как резонансы формы, которые возникают в результате резонансного рассеяния фотоэлектрона, выходящего из поглотившего рентгеновский квант атома, на соседних атомах [15, 16, 25]. При таком подходе для рядов простых изоэлектронных молекул и кластеров удается понять эмпирически установленную, близкую к линейной, взаимосвязь между энергетическим положением  $\sigma$ -резонанса (относительно уровня вакуума [26, 27] или  $\pi$ -резонанса [28]) и межатомным расстоянием. В нашей работе [17], посвященной обсуждению  $CK$ -спектра более сложной молекулы  $C_6H_6$ , было высказано предположение, что в этом случае число  $\sigma$ -резонансов и их энергетическое положение должны определяться числом различных межатомных расстояний до рассеивающих центров в этой молекуле (три). МРВ-расчеты, выполненные в [17, 18], в общем подтвердили, что таких резонансов в спектре действительно

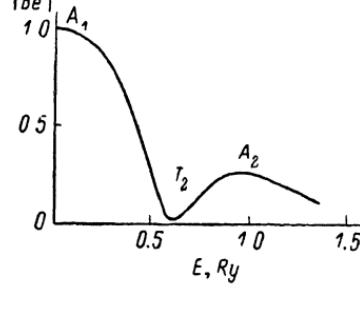


Рис. 3. Энергетическая зависимость коэффициента отражения  $|B_{e'}$  для  $pe'$ -фотоэлектронов атома азота в кластере от окружения при учете интерференции в нем.

три, правда, один очень слабый по интенсивности. Вместе с тем авторы работ [18, 21] обратили внимание на то, что энергетические положения отдельных  $\sigma$ -резонансов (полос  $B$  и  $C$ ) в спектрах  $C_6H_6$  и  $B_3N_3H_6$  не связаны с межатомными расстояниями посредством ранее установленной линейной зависимости: с межатомным расстоянием коррелирует лишь средневзвешенное по интенсивности положение резонансов  $B$  и  $C$ .

Дадим качественное объяснение этого результата, используя для описания механизма формирования БТС  $K$ -спектров поглощения кристалла  $BN_{\text{рекс}}$  (молекулы  $B_3N_3H_6$ ) метод локализованных орбиталей [29-31]. Выделяя атом, поглотивший квант, как подсистему и рассматривая оставшиеся атомы в кристалле как его окружение, сечение фотопоглощения внутренней электронной оболочки можно представить как атомное, исаженное действием потенциала окружения  $\tilde{W}$ . Основываясь на результатах исследований БТС  $K$ -спектров поглощения различных химических соединений [30-34], для описания основных особенностей в спектральном распределении сил осцилляторов переходов из  $1s$ -оболочки можно ограничиться изучением деформации фотоэлектронной волны в поле  $\tilde{W}$  и пре-небречь смешиванием парциальной  $p$ -волны фотоэлектрона с другими волнами с  $l \neq 1$ . Последнее приближение означает, что анизотропия потенциала окружения проявляется прежде всего в расщеплении  $p$ -состояний возбужденного атома на  $a''p_x$ - и  $e'p_{x, y}$ -компоненты, ориентированные по нормали к атомным слоям и вдоль них. Наиболее сильные отклонения от атомного спектрального распределения сил осцилляторов для  $1s \rightarrow p$ -переходов, происходящие из-за интерференции расходящейся из ионизованного атома и рассеянных на атомах окружения фотоэлектронных волн, будут наблюдаться в  $e'p_{x, y}$ -канале, так как амплитуда отраженной волны  $B_{e'}$ , распространяющейся вдоль плоского атомного слоя, значительно превосходит амплитуду  $B_{a''}$  волны, направленной по нормали к нему.

Отражение медленных фотоэлектронов от окружения, как правило, определяется потенциалом ближайшей координационной сферы. Однако если отражение от следующих координационных сфер не мало, то в окру-

жении возникает сильная интерференция, которая приводит к дополнительным различиям от атомного спектра. При наличии в окружении двух сильно отражающих координационных сфер амплитуда отражения от окружения, согласно [34], приближенно описывается выражением

$$B = (b_1 + b_2 q_1) / (1 - a_{12}),$$

где  $b_j$  — амплитуда отраженной волны от изолированной координационной сферы, расположенной на расстоянии  $R_j$  от возбужденного атома и характеризуемой координационным числом  $N_j$ . Величины  $q_1$  и  $a_{12}$  описывают преломление фотоэлектронной волны потенциалом первой координационной сферы и интерференцию рассеянных волн в области между первой и второй координационными сферами. Для низкоэнергетических фотоэлектронов отражающая способность  $j$ -й координационной сферы характеризуется параметром  $\zeta = N_j c_{0j} / (kR_j^2)$ , где  $c_{0j}$  — длина рассеяния на атомах  $j$ -й сферы,  $k = \sqrt{E}$ ,  $E$  — энергия фотоэлектрона [32]. Отсюда следует, что спектральное распределение интенсивности  $1s \rightarrow e'p$ -переходов в кристалле  $BN_{\text{теко}}$  не может быть объяснено, если ограничиться кластером, включающим только ближнюю координационную сферу. Роль интерференционных эффектов должна быть особенно заметной в случае  $NK$ -спектра поглощения, поскольку в кластере  $NB_3N_6B_3$  вторая координационная сфера образована шестью атомами азота, длина рассеяния на которых существенно больше, чем на атомах бора. Оценки показывают, что при ионизации  $NK$ -оболочки  $|b_1| \approx |b_2|$  и следует ожидать заметного проявления интерференционных эффектов в формировании БТС  $K$ -спектра поглощения атома азота в кристалле  $BN_{\text{теко}}$ . Влиянием третьей координационной сферы пренебрегаем, так как она образована всего лишь тремя слабо рассеивающими атомами бора.

Интерференция рассеянных фотоэлектронных волн внутри двух координационных сфер окружения [34] приводит к появлению вблизи порога ионизации области повышенного отражения  $e'p$ -фотоэлектронов  $A_1$ , за которой следует «окно» прозрачности  $T_1$  и вновь область повышенного отражения  $A_2$  (рис. 3). Такое поведение коэффициента отражения  $|B_{e'p}|$  объясняет наличие двух интенсивных полос поглощения  $B$  и  $C$  и указывает на зависимость их энергетических положений от силы интерференционных эффектов в области между первой и второй координационными сферами. Другими словами, это означает, что в случае молекул  $C_6H_6$ ,  $B_3N_3H_6$  и кристалла  $BN_{\text{теко}}$  рассеяние фотоэлектрона на атомах первой и второй координационных сфер нельзя рассматривать происходящим независимо и, как следствие, невозможно связать с помощью простой эмпирической зависимости энергетическое положение отдельного  $\sigma$ -резонанса с конкретным межатомным расстоянием. Вполне очевидно, что в рамках использованного выше МО-подхода обсуждаемую особенность спектров  $C_6H_6$ ,  $B_3N_3H_6$  и  $BN_{\text{теко}}$  естественно связывать с многоцентровостью МО, описывающих свободные состояния.

#### Список литературы

- [1] Fomichev V. A., Rumsh M. A. // J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. P. 1015—1024.
- [2] Фомичев В. А. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 3. С. 907—909.
- [3] Brown F. C., Bachrach R. Z., Skibowski M. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 2633.
- [4] Leapman R. D., Silcox J. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 42. P. 1361.
- [5] Barth J., Kunz C., Zimkina T. M. // Solid State Commun. 1980. V. 36. P. 453—459.
- [6] Davies B. M., Bassani F., Brown F. C., Olson C. G. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. P. 3537—3546.
- [7] Hosoi J., Oikawa T., Inoue M., Matsui Y., Endo T. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 1982. V. 27. P. 243—254.
- [8] Leapman R. D., Fejes P. L., Silcox J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. P. 2361—2373.
- [9] Doni E., Parravicini G. R. // Nuovo Cimento B. 1969. V. 64. P. 117.
- [10] Нахмансон М. С., Баароновский В. И. // ФТТ. 1970. Т. 12. № 8. С. 2458—2459.
- [11] Нахмансон М. С., Смирнов В. П. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 11. С. 3288—3294.

- [12] Robertson J. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. P. 2131—2137.
- [13] Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений. М.: Мир, 1971.
- [14] Некипелов С. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С. // ФТТ. Наст. вып. С. 663—667.
- [15] Виноградов А. С., Акимов В. Н., Зимкина Т. М., Павлычев А. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1985. Т. 49. С. 1458—1462.
- [16] Виноградов А. С. // Автореф. докт. дис. Л., ЛГУ, 1987.
- [17] Акимов В. Н., Виноградов А. С., Павлычев А. А., Сивков В. Н. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. № 2. С. 342—347.
- [18] Horsley J. A., Stöhr J., Hitchcock A. P., Newbury D. C., Johnson A. L., Sette F. // J. Chem. Phys. 1985. V. 12. P. 6099—6107.
- [19] Wyckoff R. W. G. Crystal Structures. New York: Interscience, 1965. V. 1.
- [20] Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979.
- [21] Doering J. P., Gedanken A., Hitchcock A. P., Fischer P., Moore J., Olthoff J. K., Tossell J., Raghavachari K., Robin M. B. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3602—3608.
- [22] Hamrin K., Johansson G., Gelius U., Nordling C., Siegbahn K. // Phys. Scripta. 1970. V. 1. P. 277.
- [23] Герцберг Г. Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969.
- [24] Calloman J. H., Hirota E., Kuchitsu K., KLafferty W. J., Maki A. G., Pote C. S. Structure Date of Free Polyatomic Molecules. Landolt—Börnstein. V. 7. Berlin: Springer, 1976.
- [25] Dehmer J. L., Dill D. // Symposium on Electron—Molecule Collisions / Ed. by I. Shimamura, M. Matsuzawa. Univ. of Tokyo, 1979. P. 95.
- [26] Hitchcock A. P., Beaulieu S., Steel T., Stöhr J., Sette F. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 3927.
- [27] Sette F., Stöhr J., Hitchcock A. P. // J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 4906—4914.
- [28] Некипелов С. В., Акимов В. Н., Виноградов А. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3647—3651.
- [29] Павлычев А. А., Кондратьева И. В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 837—843.
- [30] Павлычев А. А., Виноградов А. С., Потапов С. С. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 12. С. 3683—3690.
- [31] Pavlychev A. A., Vinogradov A. S., Akimov V. N., Nekipelov S. V. // Physica scripta. 1990. V. 41. P. 160—163.
- [32] Павлычев А. А., Барри А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 1. С. 127—132.
- [33] Павлычев А. А., Виноградов А. С. // В сб. «Электронные и молекулярные процессы на межфазовых границах». Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 132—150.
- [34] Pavlychev A. A., Barry A., Vinogradov A. S. // Physica Scripta. 1991. V. 42.

Ленинградский государственный университет  
НИИФ

Поступило в Редакцию  
18 октября 1990 г.