

УДК 535.33-36

РЕНТГЕНОВСКАЯ РЕЭМИССИЯ ИЗ РЕЗОНАНСА В НЕПРЕРЫВНОМ СПЕКТРЕ. ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ

А. В. Кондратенко и Л. Н. Мазалов

Выполнено теоретическое исследование процесса рентгеновской реэмиссии из резонанса в непрерывном спектре энергии. Показана существенная роль интерференции всевозможных каналов несмещенного рассеяния рентгеновских фотонов при формировании тонкой структуры реэмиссионной полосы. Результаты находятся в качественном согласии с экспериментом.

Процессы рентгеновской реэмиссии в молекулах и твердых телах давно привлекали внимание исследователей. Однако только недавно было проведено численное теоретическое исследование реэмиссии в молекулах CO, CS₂, SCO, SO₂ и др. [1-3]. Выполненные методом Хартри—Фока—Рутана расчеты интенсивности реэмиссионных полос в рентгеновских эмиссионных спектрах этих молекул позволили установить возможность проявления реэмиссии в рентгеновском диапазоне длин волн.

В одночастичной картине под рентгеновской реэмиссией понимается следующий двухступенчатый процесс (для определенности будем ниже говорить о молекуле M):

$$\gamma(\omega) + M(0) \rightarrow M(k, \nu) \rightarrow M(0) + \gamma(\omega').$$

Здесь электрон k -й орбитали молекулы, находящейся в основном состоянии 0, поглощает падающий фотон с частотой ω и переходит на вакантную орбиталь ν , а затем возвращается на орбиталь k , испуская при этом другой фотон с той же частотой $\omega' = \omega$. В исследованных в [1-3] случаях орбиталь ν была валентной связанной орбиталью. Однако в принципе возбужденный электрон может вернуться на первоначальный уровень и из состояний в непрерывном спектре энергии, если вероятность абсорбционного перехода в них достаточно велика, например, когда фотоэлектрон попадает в резонанс формы в непрерывном спектре. В качестве иллюстрации можно привести типичный для соединений урана и тория пример такой ситуации в мягких рентгеновских $O_{4,5}$ -спектрах ThF₄ (рис. 1). В $O_{4,5}$ -спектре поглощения максимумы a и b обусловлены, по видимому, электронными переходами с $5d$ -оболочки в связанное состояние (рентгеновский экситон) и резонанс (или резонансы) в непрерывном спектре энергий соответственно. Тогда в качестве одного из наиболее вероятных механизмов формирования полос E и F , G , H в $O_{4,5}$ -спектре эмиссии, энергии которых практически совпадают с энергиями максимумов a и b в $O_{4,5}$ -спектре поглощения, естественно предложить реэмиссию из связанного состояния и резонанса (или резонансов) соответственно.

Ниже с помощью метода квазистационарных состояний [5] исследуется процесс рентгеновской реэмиссии из резонанса в непрерывном спектре, в частности, энергетическая зависимость его сечения и влияние на него интерференционных эффектов.

1. Рентгеновская реэмиссия из резонанса

С точки зрения квантовой электродинамики рентгеновская реэмиссия представляет резонансное несмещенное рассеяние рентгеновских фотонов, которое описывается во втором порядке теории возмущений формулой Крамерса—

Гейзенберга [6] (всюду в статье используется система атомных единиц; $\hbar = m = e = 1$)

$$d\sigma(\omega', \omega)/d\Omega' = \alpha^4 \omega \omega'^3 \left| \sum_n \frac{(\mathbf{d}_{0n} \mathbf{e}'^*) (\mathbf{d}_{n0} \mathbf{e})}{E_n - E_0 - \omega - i\Gamma_n/2} \right|^2 \delta(\omega - \omega'). \quad (1)$$

В этой формуле \mathbf{e} и \mathbf{e}' — векторы поляризации падающего и испущенного фотонов, $d\Omega'$ — сферический угол в направлении движения последнего, E_0 и E_n — полные энергии основного и n -го возбужденного состояний молекулы, Γ_n — естественная ширина состояния n , $\alpha = 1/137$, а \mathbf{d} — оператор дипольного момента молекулы

$$\mathbf{d} = \sum_{i=1}^{N'} \mathbf{r}_i, \quad (2)$$

где проводится суммирование по всем электронам молекулы. Суммирование в (1) необходимо проводить по всем возбужденным состояниям с энергией $E_n \approx$

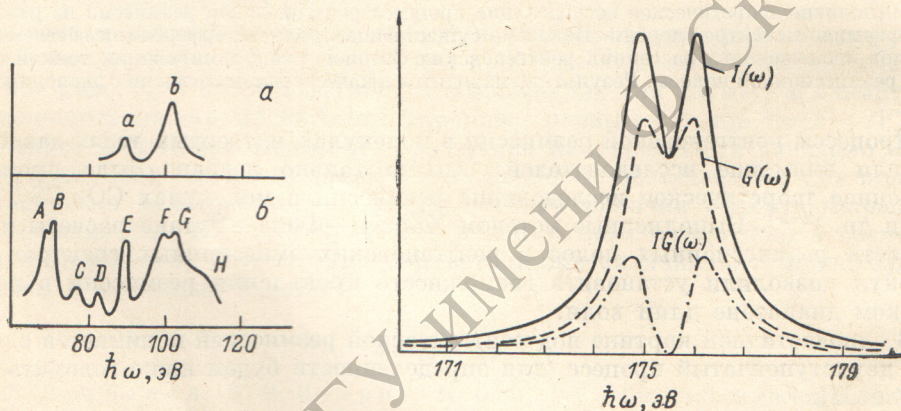


Рис. 1. $O_{4,5}$ -спектры поглощения (а) и эмиссии (б) тория в ThF_4 [4].

Рис. 2. Двухканальный пример, $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$, $\Gamma_1 + \Gamma = \Gamma_2 + \Gamma = 1.0$ эВ, $\omega_2 - \omega_1 = 1.0$ эВ.

$\approx E_0 + \omega$. Другими словами, полная амплитуда вероятности процесса есть сумма амплитуд рассеяния через различные состояния n , т. е. по различным каналам рассеяния, которые можно нумеровать индексом n . Из-за этого в выражении для полной вероятности (сечения) процесса появятся члены, описывающие интерференцию возбужденных промежуточных состояний n или каналов рассеяния n .

Рассмотрим реэмиссию для молекулы с полностью занятыми оболочками, в этом случае основное состояние ее невырождено. Для простоты не будем принимать во внимание спин-орбитальное взаимодействие, поскольку полученные формулы нетрудно обобщить для его учета. Пусть фотоэлектрон попадает в достаточно сильный и узкий резонанс. Волновая функция фотоэлектрона с энергией ε вблизи резонанса с энергией ε_v приближенно представляется в факторизованном виде [5, 7, 8]

$$\Phi_v(\varepsilon, \mathbf{r}) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi \Gamma_v}} \frac{\Gamma_v/2}{(\varepsilon_v - \varepsilon) - i\Gamma_v/2} \tilde{\varphi}_v(\mathbf{r}), \quad (3)$$

где $\tilde{\varphi}_v(\mathbf{r})$ — квазистационарное состояние с шириной Γ_v . Использование факторизованных функций позволяет провести суммирование в (1) в аналитическом виде.

Будем учитывать только такие каналы рассеяния $n \equiv k \rightarrow \nu \rightarrow k$, где индекс k пробегает все одноэлектронные состояния поглощающей оболочки атома, а ν — все резонансы в непрерывном спектре, энергия которых ε_ν удовлетворяет соотношению

$$I_k + \varepsilon_\nu \approx \omega, \quad (4)$$

где I_k — потенциал ионизации орбитали k . С учетом сделанных допущений формула (1) для сечения реэмиссии принимает в одночастичном приближении следующий вид:

$$d\sigma(\omega', \omega)/d\Omega' = \alpha^4 \omega \omega'^3 \left| \sum_a (\mathbf{r}_a^* e^{i\omega' t}) (\mathbf{r}_a e) K_a(\omega) \right|^2 \delta(\omega' - \omega), \quad (5)$$

где $\mathbf{r}_a = \int \tilde{\varphi}_v^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} \varphi_k(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$, индекс a обозначает пару прежних индексов k, ν , а функция

$$K_a(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{1}{\varepsilon - (\omega - I_a) - i\Gamma/2} \frac{\Gamma_a}{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 + \Gamma_a^2/4} d\varepsilon, \quad (6)$$

где естественная ширина Γ полагается одинаковой для всех каналов. Нижний предел интегрирования здесь можно, очевидно, заменить на $-\infty$, полученный после этого интеграл легко вычисляется с помощью теории вычетов

$$K_a(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_a - (\omega - I_a) - i(\Gamma_a + \Gamma)/2}. \quad (7)$$

2. Межканальная интерференция

Для иллюстрации возможности сильного влияния интерференции между рентгеновскими резонансами, другими словами, между различными каналами рассеяния на форму реэмиссионной полосы рассмотрим упрощенный частный случай двух идентичных каналов

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2, \quad \Gamma_1 = \Gamma_2, \quad \omega_1 \neq \omega_2.$$

Тогда формула (5) переходит в следующую:

$$d\sigma(\omega', \omega)/d\Omega' \sim I(\omega) \delta(\omega' - \omega), \quad (8)$$

где

$$I(\omega) = |K_1(\omega) + K_2(\omega)|^2.$$

Представим функцию $I(\omega)$, отвечающую форме реэмиссионной полосы в спектре эмиссии, в виде суммы прямого члена

$$G(\omega) = |K_1(\omega)|^2 + |K_2(\omega)|^2 = \sum_{a=1}^2 \frac{1}{[\varepsilon_a - (\omega - I_a)]^2 + (\Gamma_a + \Gamma)^2/4} \quad (9)$$

и интерференционного

$$IG(\omega) = 2 \operatorname{Re} [K_1(\omega) K_2^*(\omega)]. \quad (10)$$

На рис. 2 приведены графики функций $G(\omega)$ и $IG(\omega)$, рассчитанных при некоторых значениях параметров. Отсюда видно, что межканальная интерференция может приводить к существенному изменению «нормальной» брейт-вигнеровской формы полосы $G(\omega)$. Интересно, что форма сечения поглощения вблизи резонансов также является брейт-вигнеровской [5] и описывается тоже функцией $G(\omega)$. Отсюда вытекает, что межканальная интерференция может повлечь за собой то, что форма реэмиссионной полосы будет значительно отличаться от формы резонансного непрерывного поглощения в соответствующей области энергий. По-видимому, благодаря этому явлению столь резко различаются между собой по внешнему виду полосы b и F, G, H в экспериментальных спектрах поглощения и эмиссии ThF_4 (рис. 1).

3. Некоторые замечания об экспериментах

К сожалению, в литературе нет экспериментальных результатов по рентгеновской реэмиссии из резонанса в молекулах, для которых можно было бы выполнить полный расчет вероятности этого процесса. Это объясняется тем

обстоятельством, что в практике рентгеноспектральных исследований обычно принято снимать только область диаграммных эмиссионных переходов. Экспериментальный материал по рентгеновской реэмиссии имеется сейчас только для твердых тел [4].

При сравнении теории и эксперимента необходимо учитывать следующие обстоятельства. Проведенное выше рассмотрение относилось к индивидуальной молекуле. Для ансамбля одинаковых молекул, как известно [6], несмещенное рассеяние когерентно. Отсюда следует, что сечение несмещенного рассеяния ансамбля из M молекул отличается от сечения индивидуальной молекулы множителем M^2 , а не M , как в случае смещенного рассеяния. Этот фактор может, в принципе, значительно увеличить интенсивность реэмиссии по сравнению с обычными эмиссионными линиями. Однако оценить реально это увеличение трудно, поскольку здесь идет речь об ансамбле молекул, во-первых, невзаимодействующих, а, во-вторых, расположенных в объеме, много меньшем, чем длина волны падающих фотонов. Определенно ясно только одно: роль этого фактора будет увеличиваться при переходе в длинноволновую область. Кроме того, в обычных экспериментах измеряется поток фотонов, вышедших из образца и рассеянных в угол $d\Omega'$ [9],

$$dN(\omega')/d\Omega' = \int n(\omega) d\sigma(\omega', \omega)/d\Omega' \exp[-\sigma_{\pi}(\omega) \rho(\mathbf{r}) h - \sigma_{\pi}(\omega') \rho(\mathbf{r}) h'] \rho(\mathbf{r}) d^3r d\omega, \quad (11)$$

где $n(\omega)$ — поток возбуждающих фотонов, $\sigma_{\pi}(\omega)$ — сечение поглощения фотонов образцом с плотностью $\rho(\mathbf{r})$, а h и h' — расстояния, которые проходят в образце возбуждающий фотон до точки \mathbf{r} и испущенный фотон от точки \mathbf{r} . В этой формуле не учтено влияние когерентности, а интегрирование проводится по всему объему образца. Отсюда видно, что если при энергии $\omega = \omega_a$ в сечении поглощения $\sigma_{\pi}(\omega)$ есть сильный резонанс, то самопоглощение может, в принципе, привести к существенному отличию формы реэмиссионной полосы от соответствующей формы индивидуальной молекулы.

На основании формулы (11) может быть предложен способ экспериментального доказательства реэмиссионной природы полосы [2]. Пусть функция $n(\omega)$ имеет вид узкой линии, например,

$$n(\omega) = n_0 \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4}, \quad (12)$$

где $\gamma \ll \Gamma_a$. Тогда, при $\omega_0 < \omega_a - \gamma$ или $\omega_0 > \omega_a + \gamma$ исследуемая полоса, если она обусловлена реэмиссией, будет отсутствовать в эмиссионном спектре. Более того применение узких возбуждающих линий открывает дополнительную возможность получения детальной информации о резонансах. Действительно, пусть ширина излучения $\gamma \ll \Gamma_a + \Gamma$. С помощью (1) и (11) нетрудно установить, что в этом случае ширина реэмиссионных линий будет равна γ , а не $\Gamma_a + \Gamma$, как при обычном способе возбуждения при помощи тормозного рентгеновского излучения. Таким способом можно разрешить к примеру тонкую колебательную структуру рентгеновских реэмиссионных линий. Использование для этих целей интенсивного излучения синхротронов делает постановку предложенных экспериментов вполне реальной.

В заключение заметим, что исследованная в статье рентгеновская реэмиссия имеет большое сходство с процессом Оже распада рентгеновского резонанса k, ν : $\gamma(\omega) + M(0) \rightarrow M(k, \nu) \rightarrow M^+(i^{-1}) + e(\epsilon)$, где начальная рентгеновская дырка на k -й орбитали распадается здесь путем захвата электрона из резонанса ν и эмиссии Оже-электрона e с занятой орбитали i в непрерывный спектр энергий ϵ . Полученные выше выводы о возможности сильного влияния на рентгеновскую реэмиссию межканальной интерференции легко распространяются на соответствующие Оже-линии. Как и в случае рентгеновской реэмиссии, здесь также можно существенно повысить спектральное разрешение, т. е. получать изучаемые Оже-линии с шириной $\gamma \ll \Gamma_a + \Gamma$.

Авторы выражают признательность Т. М. Зимкиной, обратившей их внимание на интересный эксперимент [4], а также В. Р. Белослудову и В. В. Мураханову за обсуждение результатов работы.

Литература

- [1] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, Ф. Х. Гельмуханов, В. И. Авдеев, Е. А. Сапрыкина. Ж. структ. химии, 18, 622, 1977.
- [2] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, К. М. Нейман. Опт. спектр., 48, 1072, 1980.
- [3] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, К. М. Нейман, Б. А. Корнев. Опт. спектр., 50, 1163, 1981.
- [4] И. И. Ляховская, В. М. Ипатов, Т. М. Зимкина. Ж. структ. химии, 18, 667, 1977.
- [5] А. В. Кондратенко, Л. Н. Мазалов, К. М. Нейман. Опт. спектр., 49, 488, 1980.
- [6] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский. Релятивистская квантовая теория, ч. I. «Наука», М., 1968.
- [7] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. «Наука», М., 1974.
- [8] Г. Брейт. Теория резонансных ядерных реакций. ИЛ, М., 1961.
- [9] Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, Н. А. Шкляева. ЖЭТФ, 69, 1971, 1975.

Поступило в Редакцию 15 июля 1980 г.
