

О ПОЛЯРИЗАЦИИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ

Ф. Х. Гельмуханов и Л. Н. Мазалов

Рассмотрена зависимость поляризационных свойств рентгеновской флуоресценции молекул от частоты возбуждающего фотона ω . Показано, что при частоте ω , близкой к порогу ионизации соответствующего внутреннего уровня, степень поляризации эмиссионного излучения различна для молекулярных уровней разной симметрии. В этой же области обнаружена зависимость формы эмиссионной полосы от угла рассеяния фотона.

Целью настоящей работы является исследование поляризационных свойств рентгеновского эмиссионного излучения молекул, возбуждаемого фотонным ударом. Поглощаясь молекулой, фотон с частотой ω и вектором поляризации e возбуждает внутренний электрон на незанятый уровень $|m'\rangle$. Затем образовавшаяся дырка заполняется электроном с занятого уровня $|m\rangle$ и испускается эмиссионный фотон с частотой ω' и вектором поляризации e' . В молекуле вакантный уровень $|m'\rangle$, вообще говоря, не обладает сферической симметрией. Поэтому начальный фотон поглощается наиболее сильно лишь при определенной ориентации молекулы. Таким образом, несмотря на то что мы имеем дело с системой хаотически ориентированных молекул, эмиссионный переход происходит как бы уже в частично упорядоченной системе. Вследствие этого, так же как и для монокристалла [1-3], угловое распределение эмиссионного излучения должно зависеть от симметрии занятого уровня $|m\rangle$. Эта зависимость будет тем слабее, чем частота ω больше потенциала ионизации внутреннего уровня. Последнее легко понять, если учесть, что для больших энергий выбитого электрона состояние $|m'\rangle$ с хорошей точностью сферически симметрично.

Рассмотрим K -эмиссию атома A_1 в двухатомной молекуле A_1A_2 . Пренебрегая самопоглощением [4], запишем интенсивность рентгеновской флуоресценции в виде

$$I(\omega') = \int \sigma(\omega', \omega) J(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где $J(\omega)$ — спектральная функция возбуждающего излучения. Сечение неупругого рассеяния фотона молекулой $\sigma(\omega', \omega)$ определяется следующим образом [5, 6] ($\hbar = m = e = 1$):

$$\sigma(\omega', \omega) \sim \sum_{mm'} N_m | \langle 0 | e' r | m \rangle \langle m' | e r | 0 \rangle |^2 \Delta(\omega - \omega_{m',0}, \Gamma) \Delta(\omega - \omega' - \omega_{m',m}, \gamma), \quad (2)$$

где $\omega_{m',0} = \varepsilon_{m'} - \varepsilon_0$, $\omega_{m',m} = \varepsilon_{m'} - \varepsilon_m$, $\Delta(\omega, \gamma) = \gamma / 2\pi (\omega^2 + \frac{\gamma^2}{4})$, $|0\rangle$ и ε_0 — волновая функция и энергия K -уровня атома A_1 ; ε_m — энергия уровня $|m\rangle$; N_m — число электронов на уровне $|m\rangle$; ниже обозначения без штриха (со штрихом) будут относиться к занятым (незанятым) уровням; Γ^{-1} и γ^{-1} — соответственно времена жизни рентгеновского возбужденного состояния $|0 \rightarrow m'\rangle$ и состояния $|m \rightarrow m'\rangle$ ($\Gamma \gg \gamma$).

В формуле (2) мы для простоты не учитываем интерференцию между промежуточными состояниями $|0 \rightarrow m'\rangle$, которая в ряде случаев играет

существенную роль [4, 6-8]. Следует отметить, что одним из основных недостатков рентгеновских эмиссионных спектров является низкое разрешение, которое определяется естественной шириной линии $\Gamma + \gamma \approx \Gamma$. Однако из формул (1) и (2) видно, что при определенных условиях рентгеновская эмиссионная линия может быть уже чем Γ . Действительно, пусть $J(\omega) = \Delta(\omega - \omega_{m',0}, \gamma_0)$ с $\gamma_0 \ll \Gamma$ и пусть $|m'\rangle$ является дискретным уровнем. Из (1) и (2) нетрудно заметить, что при таком способе возбуждения ширины рентгеновских эмиссионных линий будут порядка $\gamma_0 + \gamma \ll \Gamma$. Соответственно увеличится и «время жизни» рентгеновского возбужденного состояния [9]. В настоящей работе будем предполагать, что рентгеновская флуоресценция возбуждается монохроматической линией, $J(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$. Тогда $I(\omega') = \sigma(\omega', \omega_0)$.

Исследуем поляризацию рентгеновской флуоресценции перед порогом ($\omega < |\varepsilon_0|$) и за порогом ($\omega \geq |\varepsilon_0|$) ионизации K -уровня атома A_1 .

1. $\omega < |\varepsilon_0|$.

В этом случае при $\omega = \varepsilon_{m'}^* - \varepsilon_0$ поглощаемый фотон возбуждает K -электрон атома A_1 на незанятый молекулярный уровень $|m'\rangle$. В приближении молекулярных орбиталей функции $|m\rangle$ и $|m'\rangle$ имеют вид

$$|m\rangle = C_m \Psi_{1m} + \dots, \quad m = x, y, z. \quad (3)$$

Здесь Ψ_{1m} — волновая функция p -типа атома A_1 ; ось z параллельна оси молекулы. Подставляя (3) в (2) и проводя усреднение сечения (2) по ориентациям молекулы с помощью формулы

$$e_i' e_j' e_k e_l = \frac{1}{6} [\delta_{ij} \delta_{kl} (1 - (e'e)^2) + \frac{1}{5} (\delta_{ij} \delta_{kl} + \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) (3(e'e)^2 - 1)], \quad (4)$$

получаем

$$\sigma(\omega', \omega) \sim \sum_{mm'} N_m (C_m C_{m'})^2 \Delta(\omega - \omega_{m',0}, \Gamma) \times \\ \times (\omega - \omega' - \omega_{m',m}, \gamma) [2 - (e'e)^2 + \delta_{m',m} (3(e'e)^2 - 1)]. \quad (5)$$

Пусть энергетическая щель между вакантными π' - и σ' -уровнями много больше γ . В этом случае соответственно для $\omega = \omega_{\pi',0}$ и $\omega = \omega_{\sigma',0}$ получаем

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\omega', \omega_{\pi',0}) &= \sigma_{\pi\pi'}(\omega') + \sigma_{\sigma\pi'}(\omega'), \\ \sigma(\omega', \omega_{\sigma',0}) &= \sigma_{\pi\sigma'}(\omega') + \sigma_{\sigma\sigma'}(\omega'), \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\pi\pi'}(\omega') &\sim N_{\pi} (C_{\pi} C_{\pi'})^2 (3 + (e'e)^2) \Delta(\omega' - \omega_{\pi,0}, \gamma), \\ \sigma_{\sigma\pi'}(\omega') &\sim 2N_{\sigma} (C_{\sigma} C_{\pi'})^2 (2 - (e'e)^2) \Delta(\omega' - \omega_{\sigma,0}, \gamma), \\ \sigma_{\pi\sigma'}(\omega') &\sim N_{\pi} (C_{\pi} C_{\sigma'})^2 (2 - (e'e)^2) \Delta(\omega' - \omega_{\pi,0}, \gamma), \\ \sigma_{\sigma\sigma'}(\omega') &\sim N_{\sigma} (C_{\sigma} C_{\sigma'})^2 (1 + 2(e'e)^2) \Delta(\omega' - \omega_{\sigma,0}, \gamma), \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$\sigma_{mm'}(\omega')$ — парциальное сечение рассеяния, соответствующее каналу рассеяния ($0 \rightarrow m'$, $m \rightarrow 0$) при $\omega = \omega_{m',0}$. Из (6) и (7) видно, что рассеянный пучок фотонов будет частично поляризован и его две независимые компоненты будут линейно поляризованы в плоскости рассеяния (сечение $\sigma_{\parallel}(\omega', \omega)$) и перпендикулярно к ней (сечение $\sigma_{\perp}(\omega', \omega)$). Степень поляризации определяется соотношением

$$P(\omega', \omega) = \frac{\sigma_{\perp}(\omega', \omega) - \sigma_{\parallel}(\omega', \omega)}{\sigma_{\perp}(\omega', \omega) + \sigma_{\parallel}(\omega', \omega)}. \quad (8)$$

При рассеянии естественного или циркулярно поляризованного пучка фотонов получаем следующие выражения для степени поляризации:

$$\left. \begin{aligned} P(\omega', \omega_{\pi,0}) &= \frac{\varphi(\omega') - 1}{\varphi(\omega') P_{\pi\pi}^{-1} - P_{\pi\pi}^{-1}}, \\ P(\omega', \omega_{\sigma,0}) &= \frac{\varphi(\omega') - 1}{\varphi(\omega') P_{\sigma\sigma}^{-1} - P_{\pi\pi}^{-1}}. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\psi') &= \frac{2N_{\sigma}C_{\sigma}^2\Delta(\omega' - \omega_{\sigma,0}, \gamma)}{N_{\pi}C_{\pi}^2\Delta(\omega' - \omega_{\pi,0}, \gamma)}, \\ P_{\pi\pi} &= \frac{\sin^2\theta}{13 + \cos^2\theta}, \quad P_{\sigma\sigma} = \frac{\sin^2\theta}{3 + \cos^2\theta}, \\ P_{\sigma\pi} &= P_{\pi\sigma} = -\frac{\sin^2\theta}{7 - \cos^2\theta}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

θ — угол рассеяния фотона; $P_{mm'}$ — парциальная степень поляризации, соответствующая каналу рассеяния ($0 \rightarrow m'$, $m \rightarrow 0$) при $\omega = \omega_{m'}, 0$. Нетрудно убедиться в том, что при $|\omega_{\sigma, \pi}| \gg \gamma$

$$\begin{aligned} P(\omega_{\sigma, 0}, \omega_{\pi', 0}) &= P(\omega_{\pi, 0}, \omega_{\sigma', 0}) = P_{\sigma\pi}, \\ P(\omega_{\pi, 0}, \omega_{\pi', 0}) &= P_{\pi\pi}, \quad P(\omega_{\sigma, 0}, \omega_{\sigma', 0}) = P_{\sigma\sigma}. \end{aligned}$$

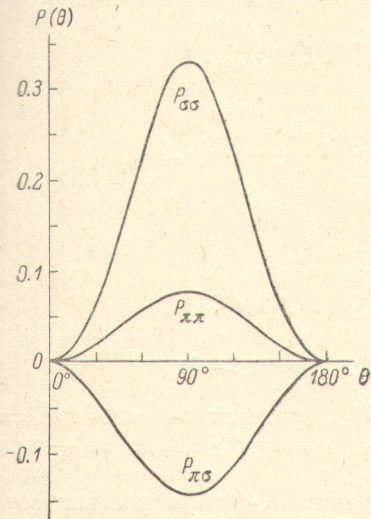


Рис. 1. Зависимость степени поляризации P от угла рассеяния фотона θ .

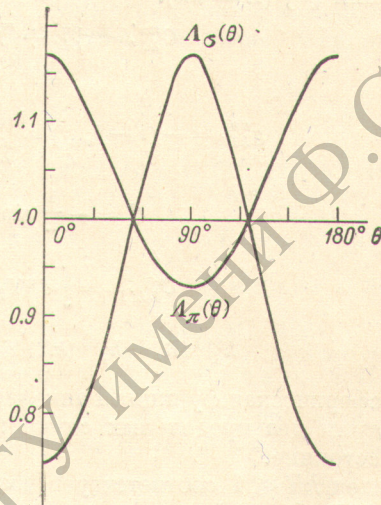


Рис. 2. Угловая зависимость относительных интенсивностей рентгеновского эмиссионного спектра.

Соответствующие формулам (10) зависимости представлены на рис. 1. Усредняя парциальные сечения (7) по поляризациям начального и конечного фотонов с помощью формулы

$$\langle e'e \rangle = \frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

нетрудно получить выражения для относительных интенсивностей эмиссионных переходов (рис. 2)

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} \right)_{\pi'} &= \frac{N_{\pi}}{N_{\sigma}} \left(\frac{C_{\pi}}{C_{\sigma}} \right)^2 \Delta_{\pi}(\theta), \\ \left(\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} \right)_{\sigma'} &= \frac{N_{\pi}}{N_{\sigma}} \left(\frac{C_{\pi}}{C_{\sigma}} \right)^2 \Delta_{\sigma}(\theta), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\Delta_{\pi}(\theta) = \frac{13 + \cos^2 \theta}{2(7 - \cos^2 \theta)}, \quad \Delta_{\sigma}(\theta) = \frac{7 - \cos^2 \theta}{2(3 + \cos^2 \theta)},$$

$(I_{\pi}/I_{\sigma})_{\pi'}$ — отношение интенсивности переходов $\pi \rightarrow 0$ и $\sigma \rightarrow 0$, когда K -электрон атома A_1 возбужден начальным фотоном на π' -уровень.

$$2. \quad \omega \gg |\varepsilon_0|.$$

При $\omega \gg |\varepsilon_0|$ K -электрон атома A_1 выбивается в непрерывный спектр. Поэтому в формуле (2) сумму по m' следует заменить на интеграл по импульсам выбитого электрона, $k = (\omega - |\varepsilon_0|)^{1/2}$. Следуя работе [10] и полагая $\gamma = 0$, перепишем сечение (2) через одноэлектронную функцию Грина G^{\pm}

$$\left. \begin{aligned} \varphi(\psi') &= \frac{2N_\sigma C_\sigma^2 \Delta(\omega' - \omega_{\sigma,0}, \gamma)}{N_\pi C_\pi^2 \Delta(\omega' - \omega_{\pi,0}, \gamma)}, \\ P_{\pi\pi} &= \frac{\sin^2 \theta}{13 + \cos^2 \theta}, \quad P_{\sigma\sigma} = \frac{\sin^2 \theta}{3 + \cos^2 \theta}, \\ P_{\sigma\pi} &= P_{\pi\sigma} = -\frac{\sin^2 \theta}{7 - \cos^2 \theta}, \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

θ — угол рассеяния фотона; $P_{mm'}$ — парциальная степень поляризации, соответствующая каналу рассеяния ($0 \rightarrow m'$, $m \rightarrow 0$) при $\omega = \omega_{m',0}$. Нетрудно убедиться в том, что при $|\omega_{\sigma,\pi}| \gg \gamma$

$$\begin{aligned} P(\omega_{\sigma,0}, \omega_{\pi',0}) &= P(\omega_{\pi,0}, \omega_{\sigma',0}) = P_{\sigma\pi}, \\ P(\omega_{\pi,0}, \omega_{\pi',0}) &= P_{\pi\pi}, \quad P(\omega_{\sigma,0}, \omega_{\sigma',0}) = P_{\sigma\sigma}. \end{aligned}$$

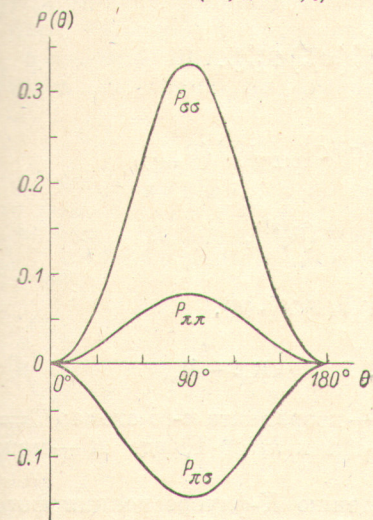


Рис. 1. Зависимость степени поляризации P от угла рассеяния фотона θ .

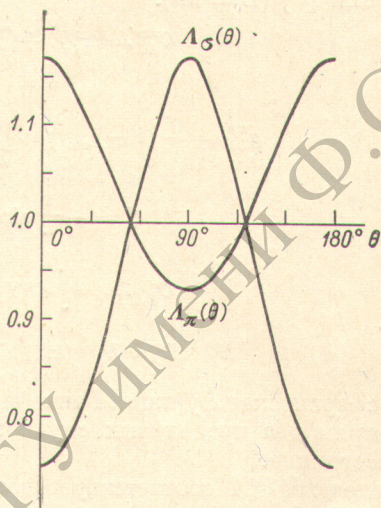


Рис. 2. Угловая зависимость относительных интенсивностей рентгеновского эмиссионного спектра.

Соответствующие формулам (10) зависимости представлены на рис. 1. Усредняя парциальные сечения (7) по поляризациям начального и конечного фотонов с помощью формулы

$$\langle (e'e)^2 \rangle = \frac{1}{4} (1 + \cos^2 \theta),$$

нетрудно получить выражения для относительных интенсивностей эмиссионных переходов (рис. 2)

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{I_\pi}{I_\sigma} \right)_{\pi'} &= \frac{N_\pi}{N_\sigma} \left(\frac{C_\pi}{C_\sigma} \right)^2 \Delta_\pi(\theta), \\ \left(\frac{I_\pi}{I_\sigma} \right)_{\sigma'} &= \frac{N_\pi}{N_\sigma} \left(\frac{C_\pi}{C_\sigma} \right)^2 \Delta_\sigma(\theta), \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\Delta_\pi(\theta) = \frac{13 + \cos^2 \theta}{2(7 - \cos^2 \theta)}, \quad \Delta_\sigma(\theta) = \frac{7 - \cos^2 \theta}{2(3 + \cos^2 \theta)},$$

$(I_\pi/I_\sigma)_{\pi'}$ — отношение интенсивности переходов $\pi \rightarrow 0$ и $\sigma \rightarrow 0$, когда K -электрон атома A_1 возбужден начальным фотоном на π' -уровень.

$$2. \quad \omega \gg |\varepsilon_0|.$$

При $\omega \gg |\varepsilon_0|$ K -электрон атома A_1 выбивается в непрерывный спектр. Поэтому в формуле (2) сумму по m' следует заменить на интеграл по импульсам выбитого электрона, $k = (\omega - |\varepsilon_0|)^{1/2}$. Следуя работе [10] и полагая $\gamma = 0$, перепишем сечение (2) через одноэлектронную функцию Грина G^\pm

$$\sigma(\omega', \omega) \sim \sum_m N_m |\langle 0 | \mathbf{e}' \mathbf{r} | m \rangle|^2 \Delta(\omega' - \omega_{m,0}, \Gamma) \langle 0 | \mathbf{e} \mathbf{r} \frac{i}{2\pi} (G^+ - G^-) \mathbf{e} \mathbf{r} | 0 \rangle. \quad (12)$$

Подставляя (3), (4) в (12) и учитывая формулу (16) из работы [10], получаем

$$\sigma(\omega', \omega) \sim \sum_m N_m C_m^2 \Delta(\omega' - \omega_{m,0}, \Gamma) \left[(2 - (\mathbf{e}' \mathbf{e})^2) \sum_{m'} \text{Im}(i - S_1 G_{1m'1m}^{11}) + \right. \\ \left. + (3(\mathbf{e}' \mathbf{e})^2 - 1) \text{Im}(i - S_1 G_{1m1m}^{11}) \right], \quad (13)$$

где

$$S_1 = \exp(2i\delta_1^{(1)}),$$

$\delta_1^{(1)}$ — фазовый сдвиг p -волны при рассеянии электрона на атоме A_1 .

Узловые функции Грина $G_{LL'}^{nn'}$ удовлетворяют следующей системе уравнений [10] ($L = lm$):

$$G_{LL'}^{nn'} = g_{LL'}^{nn'} + \sum_{n''L''} g_{LL''}^{nn''} (\pi t_{L''}^{n''}) G_{L''L'}^{n''n'}. \quad (14)$$

Здесь

$$g_{LL'}^{nn'} = -(1 - \delta_{nn'}) 4\pi i \sum_{L''} i^{l-l'-l''} C_{LL'L''} h_{L''}^{(+)}(\mathbf{R}_{nn'}),$$

$$t_L^n = -\frac{1}{\pi} \sin(\delta_L^{(n)}) \exp(i\delta_L^{(n)}),$$

$$C_{LL'L''} = \int d\hat{n} Y_L(\hat{n}) Y_{L'}(\hat{n}) Y_{L''}(\hat{n}),$$

$$h_L^{(+)}(\mathbf{R}) = h_L^{(+)}(kR) Y_L(\hat{R}), \quad \mathbf{R}_{nn'} = \mathbf{R}_{n'} - \mathbf{R}_n,$$

$h_L^{(+)}$ — сферическая функция Ганкеля; \mathbf{R}_n — координата n -го атома; $\hat{R} = \mathbf{R}/R$. Рассмотрим два предельных случая: $kR \ll 1$ и $kR \gg 1$, где R — межатомное расстояние.

Предел $kR \ll 1$ соответствует возбуждению K -флуоресценции фотонами с частотой, близкой к порогу ионизации K -уровня. Следуя рассуждениям работы [4], нетрудно показать, что при $|a|/R < 1$, где a — длина рассеяния электрона на атоме, уравнение (14) можно заменить на

$$G_{LL'}^{nn'} = g_{LL'}^{nn'} + \sum_{n''} g_{L0}^{nn''} (\pi t_0^{n''}) G_{0L'}^{n''n'} + o\left(\left|\frac{a}{R}\right|^3\right). \quad (15)$$

Для двухатомной молекулы из уравнения (15) следует, что при $kR \ll 1$

$$G_{1m1m}^{11} \sim Y_{1m}^2(\hat{R}_{12}) (kR)^{-3}.$$

Учитывая, что ось z параллельна оси молекулы, получаем следующие выражения для сечения, степени поляризации и отношения интенсивностей переходов $\pi \rightarrow 0$ и $\sigma \rightarrow 0$

$$\left. \begin{aligned} \sigma(\omega', \omega) &\sim \sigma(\omega', \omega_{\sigma'}, 0), \\ P(\omega', \omega) &= P(\omega', \omega_{\sigma'}, 0), \\ \frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}} &= \left(\frac{I_{\pi}}{I_{\sigma}}\right)_{\sigma'}. \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Правые части уравнений (16) определяются соответственно уравнениями (6), (9) и (11).

Вдали от порога ионизации K -уровня ($kR \gg 1$) в (13) можно пренебречь членами

$$S_1 G_{1m1m}^{11} \sim (kR)^{-2} \ll 1,$$

что дает

$$\sigma(\omega', \omega) \sim \sum_m N_m C_m^2 \Delta(\omega' - \omega_{m,0}, \Gamma).$$

Таким образом, при $\omega \gg |\varepsilon_0|$ K -флуоресценция полностью неполяризована.

На примере двухатомной молекулы мы показали, что вблизи порога K -излучения поляризационные свойства рентгеновской флуоресценции зависят от симметрии соответствующей занятой молекулярной орбитали (МО). Причиной связи степени поляризации с симметрией МО является пространственная асимметрия волновой функции возбужденного электрона $|\mu\rangle$ (2). При возбуждении внутреннего электрона в непрерывный спектр мы рассмотрели лишь предельные случаи $kR \ll 1$ и $kR \gg 1$. В настоящей работе не рассмотрена связь поляризации рентгеновской флуоресценции с резонансами волновой функции выбитого в континуум электрона [11]. Эти резонансы, расположенные в промежуточной области $0 < kR \sim 1$, обнаружены экспериментально, например, в $SL_{II, III}$ и SL -спектрах поглощения молекулы SF_6 [12]. Учитывая квазистационарный характер этих резонансов, можно ожидать, что зависимость поляризации рентгеновской флуоресценции от симметрии волновой функции вблизи резонанса будет аналогична рассмотренной выше зависимости поляризации от симметрии незанятой МО.

Литература

- [1] И. Б. Боровский, В. И. Матыскин. ДАН СССР, 192, 63, 1970.
- [2] I. B. Borovskii, V. I. Matiskin, V. I. Nefedov. J. de Phys., Colloque C4, 32, 207, 1971.
- [3] В. И. Нефедов, В. И. Матыскин, И. Б. Боровский. ЖСХ, 12, 893, 1971.
- [4] Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, Н. А. Шкляева. ЖЭТФ, 69, 1971, 1975.
- [5] Р. Фейнман. Квантовая электродинамика, 33. «Мир», М., 1964.
- [6] Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, А. В. Николаев, А. В. Кондратенко, В. Г. Смирный, П. И. Вадаш, А. П. Садовский. ДАН СССР, 225, 597, 1975.
- [7] Ф. Г. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов. ЖСХ, 17, 220, 1976.
- [8] Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, Н. А. Шкляева. ЖЭТФ, 71, 960, 1976.
- [9] В. Г. Плотников, Г. Г. Коноплев. ЖЭТФ, 65, 960, 1973.
- [10] Р. В. Ведринский, А. А. Новакович. ФММ, 39, 7, 1975.
- [11] Л. Н. Мазалов, Ф. Х. Гельмуханов, В. М. Чермошенцев. ЖСХ, 15, 1099, 1974.
- [12] Т. М. Зимкина, А. С. Виноградов. Изв. АН СССР, сер. физ., 36, 248, 1972.

Поступило в Редакцию 4 марта 1976 г.