

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПРАВИЛ ОТБОРА ПРИ НЕАДИАБАТИЧЕСКОМ РЕЗОНАНСНОМ РАМАНОВСКОМ РАССЕЙЯНИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ф. Гельмуханов<sup>а</sup>, Х. Агрен<sup>б</sup>, Т. Привалов<sup>а</sup>

<sup>а</sup> *Институт автоматики и электрометрии  
Сибирского отделения Российской академии наук  
630090, Новосибирск, Россия*

<sup>б</sup> *Institute of Physics and Measurement Technology, Linköping University  
S-58183, Linköping, Sweden*

Поступила в редакцию 13 сентября 1996 г.

Недавно был теоретически описан и экспериментально обнаружен новый эффект в рамановском рассеянии рентгеновского излучения, а именно, эффект восстановления правил отбора для тензора рассеяния в условиях сильного электронно-колебательного взаимодействия. В настоящей работе предложена достаточно простая модель этого эффекта, допускающая точное решение и учитывающая реальную колебательную структуру молекулы и электронно-колебательное взаимодействие.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Систематические экспериментальные исследования резонансного рассеяния рентгеновского излучения (РРРИ) (резонансное рамановское рассеяние рентгеновского излучения) начались примерно 10 лет назад. Эти работы стали возможными, главным образом, благодаря созданию нового поколения светосильных источников поляризованного синхротронного излучения. Именно большая мощность синхротронного излучения сделала реальностью «вырезание» монохроматором достаточно интенсивной узкой линии из его гладкого широкополосного спектра. Таким образом, стало возможным перестраивать рентгеновское излучение по частоте и контролировать его степень поляризации.

Физическая сущность РРРИ заключается в следующем. Начальный рентгеновский квант возбуждает мишень (атом, молекулу или твердое тело). Существуют радиационный и безрадиационный каналы распада этого промежуточного высоковозбужденного состояния с испусканием спонтанного фотона и оже-электрона, соответственно. В свою очередь РРРИ подразделяется на радиационное [1, 2] и безрадиационное РРРИ (или резонансный оже-эффект) [3, 4] в зависимости от того, какая конечная частица (рентгеновский квант или оже-электрон) регистрируется спектрометром.

Сечение резонансного оже-процесса в области мягкого рентгеновского излучения существенно превышает сечение радиационного РРРИ, в силу того что кулоновское взаимодействие, ответственное за оже-распад, является более сильным, чем электромагнитное взаимодействие. Это обстоятельство является основной причиной того, что в настоящее время радиационное РРРИ обладает более низким спектральным разрешением, чем безрадиационное. С другой стороны, спектры радиационного РРРИ более просты, а следовательно, более информативны. Причина этому — дипольный характер

взаимодействия между излучением и мишенью с соответствующими правилами отбора для тензора рассеяния [5–12]. Как показано в работах [5–12], правила отбора для тензора рассеяния приводят к сильной зависимости спектральной формы сечения радиационного РРРИ от частоты  $\omega$  начального фотона. Случай  $\omega$  меньше порога ионизации  $I$  основного электрона рассмотрен в статьях [5–9], а теория РРРИ для  $\omega > I$  разработана в работах [10, 12]. Теоретические [5, 6, 10–13] и экспериментальные [7–9] исследования радиационного РРРИ молекулами [5, 6, 10] и твердыми телами [11, 13] демонстрируют эффективность этих правил отбора при определении симметрии занятых и вакантных электронных состояний. В вышеупомянутых работах исследовалось РРРИ при адиабатических электронно-колебательных переходах (в приближении Борна–Оппенгеймера). Однако хорошо известно, что адиабатическое приближение нарушается при наличии двух или нескольких близко лежащих электронных состояний. В этом случае правила отбора для тензора рассеяния могут нарушаться, так как в соответствии с теоремой Яна–Теллера понижается симметрия электронной подсистемы из-за сильного электронно-колебательного взаимодействия, перемешивающего близко расположенные электронные состояния различной симметрии. Очевидно, в случае РРРИ на симметричных молекулах или твердых телах данный эффект является скорее правилом, чем исключением. Исключения составляют лишь гомоядерные двухатомные молекулы, в которых присутствует только симметричная колебательная мода, не перемешивающая электронные состояния противоположной четности. Экспериментальные результаты по РРРИ молекул  $O_2$  ( $\omega < I$ ) [8] и  $N_2$  ( $\omega > I$ ) [9] действительно демонстрируют строгое выполнение правил отбора для тензора рассеяния. Нарушение правил отбора для тензора рентгеновского рассеяния было впервые обнаружено в экспериментах с  $C_{60}$  [7], бензолом [14] и молекулой  $CO_2$  [15].

Общая теория радиационного РРРИ, учитывающая электронно-колебательное взаимодействие и произвольное спектральное распределение возбуждающего излучения была недавно предложена в работах [15, 16]. Случай широкополосного возбуждения был рассмотрен ранее [17]. Следует выделить наиболее важный результат, полученный в [15, 16] теоретически и подтвержденный экспериментально. Речь идет о новом эффекте, заключающемся в восстановлении правил отбора для тензора рассеяния при отстройке  $\Omega$  частоты  $\omega$  возбуждающего узкополосного излучения от электронно-колебательной полосы поглощения, соответствующей определенному неадиабатическому электронному переходу. Следует отметить, что правила отбора вновь нарушаются при «очень» больших отстройках [5, 16]. Прежде чем перейти к формулировке основной цели настоящей статьи, перечислим основные теоретические результаты работ [15, 16]. Эффект восстановления правил отбора описан в этих работах на трех уровнях строгости.

1) Строгая теория с соответствующим неэмпирическим расчетом молекулы  $CO_2$ , учитывающим неадиабатическую связь электронной и ядерной подсистем. Положительный момент — строгость теории, — одновременно является и недостатком этого подхода, в силу достаточно сложного формализма.

2) Строгое доказательство стремления к нулю отношения интенсивностей запрещенного и разрешенного переходов при больших отстройках  $\Omega$ . Так как этот асимптотический результат справедлив лишь при больших отстройках, соответствующее описание не позволяет сделать какие бы то ни было заключения о форме спектральной полосы РРРИ в области промежуточных значений  $\Omega$ .

3) Качественное описание спектральной зависимости относительной интенсивности запрещенного перехода в рамках пятиуровневой модели. В этой мо-

дели колебательная структура молекулы учтена двумя параметрами: параметром электронно-колебательного взаимодействия  $\lambda$  и эффективной шириной соответствующей электронно-колебательной полосы спектра поглощения. Недостатком данной модели является слишком грубый учет колебательной структуры молекулы.

Таким образом, основной целью настоящей работы является выбор достаточно простой модели, учитывающей реальную колебательную структуру молекулы и электронно-колебательное взаимодействие и допускающей одновременно строгое решение проблемы восстановления симметрии в радиационном РРРИ. В связи с тем, что в настоящей статье будет рассмотрено только радиационное РРРИ, мы для краткости будем использовать только аббревиатуру РРРИ для этого процесса.

## 2. РЕЗОНАНСНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-КОЛЕБАТЕЛЬНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

### 2.1. Дифференциальное и интегральное сечения РРРИ

Дифференциальное сечение РРРИ в телесный угол  $dO$

$$\frac{d^2\sigma(\omega', \omega)}{d\omega' dO} = r_0^2 \omega \omega'^3 \sum_f |F_f|^2 \delta(\omega' + \omega_{f_0} - \omega) \quad (1)$$

выражается через классический радиус электрона  $r_0 = \alpha^2 \simeq 2.82 \cdot 10^{-13}$  см ( $\alpha = 1/137$ ) и амплитуду рассеяния, определяемую известной формулой Крамерса-Гейзенберга [18]

$$F_f = \sum_i \frac{\mathcal{D}'_{fi} \mathcal{D}_{i0}}{\omega - \omega_{i0} + i\Gamma}, \quad \mathcal{D} = \mathbf{e} \mathbf{d}, \quad \mathcal{D}' = \mathbf{e}' \mathbf{d}. \quad (2)$$

Здесь предполагается, что  $kR \ll 1$ , где  $R$  — размер молекулы. Это условие выполняется для мягкого рентгеновского диапазона и не очень длинных молекул. Случай  $kR \gtrsim 1$  исследовался ранее в работах [5, 10, 11]. В настоящей статье используется атомная система единиц ( $\hbar = m = e = 1$ );  $\omega$ ,  $\mathbf{e}$ ,  $\mathbf{k}$  и  $\omega'$ ,  $\mathbf{e}'$  и  $\mathbf{k}'$  — частоты, векторы поляризации и волновые векторы начального и конечного фотонов, соответственно;  $\mathbf{d}$  — оператор дипольного момента молекулы;  $\omega_{ij} = \mathcal{E}_i - \mathcal{E}_j$  — частота резонансного перехода между состояниями молекулы  $i$  и  $j$ . Полуширина  $\Gamma$  на полувысоте линии поглощения предполагается для простоты постоянной. В выражении (1) мы пренебрегли малым по сравнению с  $\Gamma$  уширением  $\Gamma_f$  конечного состояния  $|f\rangle$ . Амплитуда рассеяния (2) описывает поглощение начального фотона, сопровождающееся переходом молекулы из основного состояния  $|0\rangle$  в рентгеновски возбужденное промежуточное состояние  $|i\rangle$  с последующим спонтанным распадом в конечное состояние  $|f\rangle$ . Дельта-функция в уравнении (1), отражающая закон сохранения энергии для процесса рассеяния, описывает стоксовский сдвиг эмиссионной линии

$$\omega' = \omega - \omega_{f_0}. \quad (3)$$

Наличие двух спектральных особенностей (2), (3) в сечении рассеяния (1) является причиной стоксовского удвоения линии РРРИ [5, 19, 20]. Существование этого эффекта было подтверждено недавно в эксперименте [4].

Дифференциальное сечение (1) описывает рассеяние на молекуле монохроматического пучка рентгеновских фотонов. На практике спектральное распределение  $\Phi(\omega_1 - \omega, \gamma)$ , центрированное на частоте  $\omega$  имеет конечную ширину  $\gamma$ . Таким образом, чтобы правильно описать эксперимент, необходимо использовать свертку

$$\sigma(\omega', \omega) = \int d\omega_1 \frac{d^2\sigma(\omega', \omega_1)}{d\omega' dO} \Phi(\omega_1 - \omega, \gamma) \quad (4)$$

сечения РРРИ (1) с нормированной на единицу спектральной функцией  $\Phi(\omega_1 - \omega, \gamma)$ . Следует отметить, что конечная ширина  $\gamma$  спектральной функции нарушает линейную зависимость от  $\omega$  положения линии РРРИ (3) [20, 21].

Ниже нам понадобится и интегральное сечение (площадь соответствующей электронно-колебательной полосы РРРИ)

$$\sigma(\omega) = \int d\omega' \sigma(\omega', \omega) = \int d\omega_1 \sigma_0(\omega_1) \Phi(\omega_1 - \omega, \gamma), \quad (5)$$

которое выражается через интегральное сечение

$$\sigma_0(\omega) = \int d\omega' \frac{d^2\sigma(\omega', \omega)}{d\omega' dO} = r_0^2 \omega \bar{\omega}'^3 \sum_f |F_f|^2 \quad (6)$$

при монохроматическом возбуждении ( $\gamma = 0$ ). Здесь  $\bar{\omega}'$  с хорошей точностью может рассматриваться как центр тяжести соответствующей эмиссионной полосы.

## 2.2. Модель электронно-колебательного взаимодействия

Чтобы определить амплитуду (2) и интегральные сечения (5), (6) выберем разумную модель, отражающую основные черты исследуемой проблемы. Простейшей молекулой, в которой имеется антисимметричное колебание, связывающее электронные состояния противоположной четности, является линейная трехатомная молекула  $XY_2$  (например,  $CO_2$ ). Будем предполагать, что начальный фотон возбуждает  $K$ -электроны атомов  $Y$  на незанятую молекулярную орбиталь (или квазистационарное состояние, лежащее выше порога ионизации  $K$ -уровня) определенной четности ( $u$  или  $g$ ). Мы также предполагаем, что молекула остается линейной в  $K$ -возбужденном состоянии. В соответствие с симметрией молекулы промежуточное делокализованное  $K$ -дырочное электронное состояние может быть четным ( $\Psi_g$ ) или нечетным ( $\Psi_u$ ). Эти состояния квазивырождены, т. е. имеют практически одинаковые электронные энергии:

$$E \equiv E_g \simeq E_u, \quad (7)$$

так как волновые функции  $1s$ -электронов разных атомов  $Y$  слабо перекрываются друг с другом. Например, для молекулы  $CO_2$   $|E_g - E_u| \simeq 0.005$  эВ. Именно это сильное вырождение рентгеновски возбужденных состояний является главной причиной сильного электронно-колебательного взаимодействия. В двухуровневом приближении полный гамильтониан молекулы

$$H = \begin{pmatrix} H_0 & V \\ V & H_0 \end{pmatrix} \quad (8)$$

промежуточного,  $K$ -возбужденного, состояния является суммой адиабатического гамильтониана

$$H_0 = E + h \quad (9)$$

и оператора  $V$ , осуществляющего неадиабатическую связь вырожденных  $K$ -дырочных электронных состояний  $\Psi_g$  и  $\Psi_u$ . Гамильтониан

$$h = \sum_{j=g,u} \left( \frac{P_j^2}{2M_j} + \frac{1}{2} M_j \omega_j^2 Q_j^2 \right), \quad (10)$$

описывающий движение ядер в гармоническом приближении, учитывает две нормальные моды: симметричную — с частотой  $\omega_g$  и нормальной координатой  $Q_g$  — и антисимметричную — с частотой  $\omega_u$  и нормальной координатой  $Q_u$ . Для простоты мы пренебрегли в уравнении (10) вкладом изгибных колебаний. Коэффициенты  $M_g$  и  $M_u$  имеют размерность массы. Для молекулы  $XY_2$  эти коэффициенты следующим образом выражаются через массы  $M_X$  и  $M_Y$  атомов  $X$  и  $Y$ :

$$M_g = M_Y/2, \quad M_u = M_Y(2M_Y + M_X)/2M_X.$$

Ортогональное преобразование [17]

$$U = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \quad (11)$$

диагонализующее гамильтониан (1) ( $\tilde{H} = U^+ H U$ )

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} H_+ & 0 \\ 0 & H_- \end{pmatrix}, \quad H_{\pm} = E + h \pm V, \quad (12)$$

снимает вырождение «делокализованных» состояний  $\Psi_g$  и  $\Psi_u$  (7) и осуществляет переход к локализованному электронному базису

$$\Psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_g - \Psi_u), \quad \Psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Psi_g + \Psi_u), \quad (13)$$

где  $\Psi_1$  — собственная функция гамильтониана  $H_+$ , а  $\Psi_2$  — гамильтониана  $H_-$ .

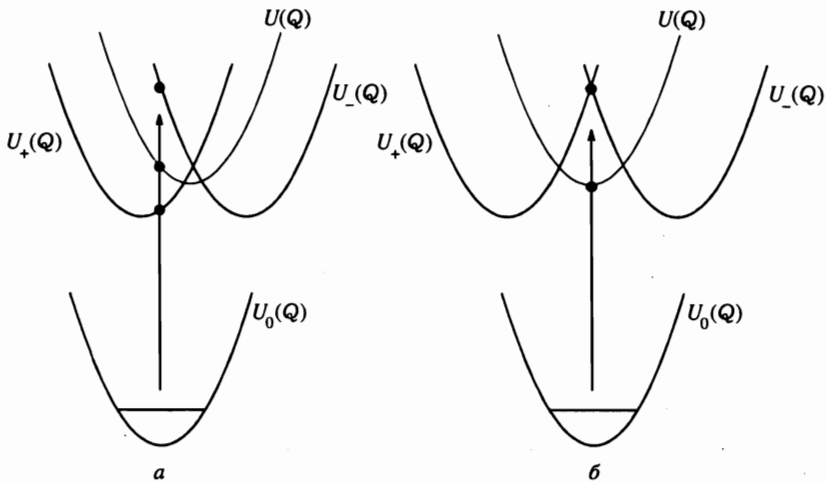
Результат (12), (13) имеет в соответствии с теоремой Яна–Теллера более глубокий физический смысл, а именно, взаимодействие  $V$  снимает вырождение исходных адиабатических состояний  $\Psi_g$  и  $\Psi_u$  путем понижения симметрии системы. Так как исходные состояния  $\Psi_g$  и  $\Psi_u$  имеют противоположные четности, они могут быть связаны только взаимодействием  $V$  с антисимметричной колебательной модой. Таким образом,  $V$  в линейном приближении по  $Q_u$  может быть записано в виде [22, 17]

$$V = \lambda Q_u. \quad (14)$$

Подставляя (14) в выражение для  $H_{\pm}$  (12), замечаем, что  $H_{\pm}$  опять сводится к сумме двух гармонических гамильтонианов

$$H_{\pm} = E + \frac{P_g^2}{2M_g} + \frac{1}{2} M_g \omega_g^2 Q_g^2 + \frac{P_u^2}{2M_u} + \frac{1}{2} M_u \omega_u^2 Q_u^2, \quad (15)$$

$$Q_u^{\pm} = Q_u \pm \frac{\lambda}{M_u \omega_u^2}.$$



**Рис. 1.** Сдвиг потенциальных кривых  $U_{\pm}(Q)$  состояний (13) для антисимметричной моды, обусловленный электронно-колебательным взаимодействием. Здесь  $Q \equiv Q_u$ . Неадиабатические потенциалы  $U_{\pm}(Q)$  для антисимметричной моды  $K$ -возбужденного состояния определяются выражением для  $H_{\pm}$  (15) без вклада гармонического потенциала симметричной моды. Тонкой линией изображена потенциальная кривая  $U(Q)$  адиабатического  $K$ -возбужденного состояния. *а* — Адиабатические потенциальные кривые основного ( $U_0(Q)$ ) и  $K$ -возбужденного ( $U(Q)$ ) состояний имеют разные равновесные расстояния. *б* — Основное и  $K$ -возбужденное состояния имеют одинаковые колебательные частоты и одинаковые равновесные расстояния

В выражении для  $H_{\pm}$  мы пренебрегли членом  $(-\lambda^2/2M_u\omega_u^2)$ , квадратичным по  $\lambda$ , так как учет этого члена выходит за рамки линейного приближения (14). Неадиабатическое взаимодействие (14) сдвигает равновесное расстояние для антисимметричной моды на  $\mp\lambda/M_u\omega_u^2$  для гамильтонианов  $H_{\pm}$ , соответственно (рис. 1).

### 3. ПАРЦИАЛЬНЫЕ АМПЛИТУДЫ И СЕЧЕНИЯ РАССЕЯНИЯ ЗАПРЕЩЕННЫХ И РАЗРЕШЕННЫХ ПО СИММЕТРИИ КАНАЛОВ РАССЕЯНИЯ

Для определенности считаем основное электронное состояние четным ( $\Psi_g^0$ ). В этом случае в отсутствие электронно-колебательного взаимодействия конечное электронное состояние  $\Psi_f$  также должно быть четным ( $\Psi_{fg}$ ), так как переход в нечетное конечное состояние ( $\Psi_{fu}$ ) запрещен по симметрии [5]. Неадиабатическое взаимодействие (14) «открывает» запрещенный канал рассеяния в конечное состояние  $\Psi_{fu}$ . Таким образом, помимо амплитуды  $F_{fg}$  и интегрального сечения  $\sigma_{0g}(\omega)$  разрешенного канала рассеяния, становятся отличными от нуля амплитуда  $F_{fu}$  и интегральное сечение  $\sigma_{0u}(\omega)$  запрещенного канала рассеяния. Теперь дифференциальное (1) и интегральное (6) сечения рассеяния даются суммой двух членов:

$$\frac{d^2\sigma(\omega', \omega)}{d\omega' d\omega} = \left(\frac{\omega'}{\omega}\right)^3 \sum [\sigma_{0fg}(\omega)\delta(\omega' + \omega_{fg0} - \omega) + \sigma_{0fu}(\omega)\delta(\omega' + \omega_{fu0} - \omega)], \quad (16)$$

$$\sigma_0(\omega) = \sigma_{0g}(\omega) + \sigma_{0u}(\omega),$$

где

$$\sigma_{0\alpha}(\omega) = \sum \sigma_{0f_\alpha}(\omega), \quad \sigma_{0f_\alpha}(\omega) = r_0^2 \omega \bar{\omega}^3 |F_{f_\alpha}|^2, \quad (17)$$

$$\omega_{f_\alpha 0} = E_{f_\alpha} - E_0 + \omega_{f_g} \left( m_{f_g} + \frac{1}{2} \right) + \omega_{f_u} \left( m_{f_u} + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2}(\omega_{0g} + \omega_{0u}), \quad \alpha = g, u.$$

Здесь  $\omega_{0\alpha}$  и  $\omega_{f_\alpha}$  — колебательные частоты основного и конечного электронных состояний, соответственно; индексом  $\alpha = g, u$  и обозначена четность электронного состояния. Знак суммы в уравнениях (16) и (17) означает суммирование по колебательным уровням ( $m_{f_\alpha} = 0, 1, 2, \dots$ ) конечного состояния. Используя локализованное представление (13), диагонализующее полный молекулярный гамильтониан, и приближение Франка–Кондона, можно получить следующие выражения для амплитуд (2) разрешенного ( $F_{f_g}$ ) и запрещенного ( $F_{f_u}$ ) каналов рассеяния:

$$F_{f_\alpha} = \frac{1}{2} \mathcal{D}'_{gu} \mathcal{D}'_{\beta f_\alpha} \sum_{\mathbf{m}} (\pm \langle 0, \mathbf{o} | 1, \mathbf{m} \rangle G_{\mathbf{m}} \langle 1, \mathbf{m} | f_\alpha, \mathbf{m}_f \rangle +$$

$$+ \langle 0, \mathbf{o} | 2, \mathbf{m} \rangle G_{\mathbf{m}} \langle 2, \mathbf{m} | f_\alpha, \mathbf{m}_f \rangle), \quad (18)$$

$$G_{\mathbf{m}} = (\Omega - m_g \omega_g - m_u \omega_u + i\Gamma)^{-1},$$

$$\Omega = \omega - \left( \nu_0 + \frac{1}{2}(\omega_g - \omega_{0g} + \omega_u - \omega_{0u}) \right).$$

Согласно дипольным правилам отбора, в матричном элементе  $\mathcal{D}'_{\beta f_\alpha}$  дипольного момента эмиссионного перехода четность  $\beta$   $K$ -возбужденного состояния противоположна четности  $\alpha$  конечного состояния (если  $\alpha = g, u$ , то  $\beta = u, g$ ). В амплитуде рассеяния (18) знак «+» соответствует четному конечному состоянию ( $\alpha = g$ ), а знак «-» — нечетному конечному состоянию ( $\alpha = u$ ); частота  $\nu_0 = E - E_0$  равняется разности между равновесными значениями электронных энергий  $K$ -возбужденного состояния  $E$  (7) и основного  $E_0$  состояний. Фактор Франка–Кондона между колебательными волновыми функциями основного  $|0, \mathbf{o}\rangle$  и  $K$ -возбужденного  $|i, \mathbf{m}\rangle$  ( $i = 1, 2$ ) состояний обозначен  $\langle 0, \mathbf{o} | i\mathbf{m}\rangle$ , тогда как  $\langle i, \mathbf{m} | f_\alpha, \mathbf{m}_f \rangle$  является фактором Франка–Кондона между колебательными волновыми функциями  $K$ -возбужденного  $|i, \mathbf{m}\rangle$  и конечного  $|f, \mathbf{m}_f\rangle$  состояний. Векторы  $\mathbf{o} = (0, 0)$ ,  $\mathbf{m} = (m_g, m_u)$  и  $\mathbf{m}_f = (m_{f_g}, m_{f_u})$  обозначают наборы квантовых чисел колебательных уровней симметричной и антисимметричной нормальных мод основного,  $K$ -возбужденного и конечного состояний, соответственно. В данной работе предполагается, что среда имеет температуру порядка комнатной, при которой у небольших молекул заселены лишь нижние колебательные уровни основного электронного состояния ( $m_{0g} = m_{0u} = 0$ ) с частотами  $\omega_{0g}$  и  $\omega_{0u}$ . Матричные элементы электронного дипольного момента

$$\mathcal{D}'_{gu} = \langle \Psi_g^0 | \mathcal{D} | \Psi_u \rangle, \quad \mathcal{D}'_{uf_g} = \langle \Psi_u | \mathcal{D}' | \Psi_{f_g} \rangle, \quad \mathcal{D}'_{gf_u} = \langle \Psi_g | \mathcal{D}' | \Psi_{f_u} \rangle \quad (19)$$

описывают процесс поглощения ( $\mathcal{D}'_{gu}$ ) и испускания ( $\mathcal{D}'_{uf_g}$ ,  $\mathcal{D}'_{gf_u}$ ), где  $\Psi_\alpha^0$ ,  $\Psi_\alpha$  и  $\Psi_{f_\alpha}$  — электронные волновые функции основного,  $K$ -возбужденного и конечного состояний четности  $\alpha$ .

В отличие от дифференциального сечения (16) и амплитуды рассеяния (18), в частичном интегральном сечении  $\sigma_{0\alpha}(\omega)$  (17) можно выполнить суммирование по колебательным уровням конечного состояния:

$$\sigma_{0\alpha}(\omega) = \frac{1}{2} r_0^2 \omega \bar{\omega}^3 \mathcal{D}_{gu}^2 \mathcal{D}'_{\beta f_\alpha} \sum_{\mathbf{m}} \left[ (|\langle 0, \mathbf{o} | 1, \mathbf{m} \rangle|^2 + |\langle 0, \mathbf{o} | 2, \mathbf{m} \rangle|^2) |G_{\mathbf{m}}|^2 \pm \right. \\ \left. \pm 2 \operatorname{Re} \sum_{\mathbf{m}_1} |\langle 0, \mathbf{o} | 1, \mathbf{m} \rangle G_{\mathbf{m}} | \langle 1, \mathbf{m} | 2, \mathbf{m}_1 \rangle G_{\mathbf{m}_1}^* \langle 2, \mathbf{m}_1 | 0, \mathbf{o} \rangle \right]. \quad (20)$$

Следует отметить, что парциальное интегральное сечение (20) не совпадает с сечением поглощения. Согласно оптической теореме, сечение поглощения равно  $\sum \sigma_{0\alpha}(\omega)$ , где знак суммы означает суммирование по всем конечным состояниям молекулы и конечного фотона (соответствующий анализ для РРРИ выполнен в работе [23]). Очевидно,

$$\langle 1, \mathbf{m} | 2, \mathbf{m}_1 \rangle = \delta_{m_g, m_{1g}} \langle 1, m_u | 2, m_{m_{1u}} \rangle, \quad (21)$$

так как оператор неадиабатичности  $V$  (14) не изменяет колебательные волновые функции симметричной моды. Антисимметричные моды  $|1, m_u\rangle$  и  $|2, m_u\rangle$  электронных состояний (13) отличаются друг от друга лишь равновесными расстояниями, которые сдвинуты друг от друга на  $2\lambda/(M_u \omega_u^2)$  (15). Выражение для фактора Франка-Кондона (21) приведено ниже (см. (28)).

Из полного интегрального сечения  $\sigma_0(\omega)$  (16) целесообразно выделить сечение  $\sigma_{0g}(\omega)$  разрешенного канала рассеяния и параметр  $\chi(\omega)$ , равный относительной интенсивности запрещенного канала рассеяния

$$\sigma_0(\omega) = \sigma_{0g}(\omega) (1 + \chi(\omega)), \\ \chi(\omega) = \frac{\sigma_{0u}(\omega)}{\sigma_{0g}(\omega)}. \quad (22)$$

Восстановление правил отбора ( $\chi(\omega) = 0, F_{f_u} = 0$ ) в адиабатическом пределе ( $\lambda = 0$ ) следует непосредственно из уравнений (18), (20), так как в этом пределе колебательные волновые функции электронных состояний (13) совпадают друг с другом ( $|1, \mathbf{m}\rangle = |2, \mathbf{m}\rangle$ ).

### 3.1. Восстановление правил отбора при больших отстройках

Рассмотрим важный предельный случай больших отстроек  $\Omega$  начального фотона от рассматриваемой электронно-колебательной полосы поглощения

$$(\Omega^2 + \Gamma^2)^{1/2} \gg \Delta\omega \quad (23)$$

с эффективной шириной  $\Delta\omega$ . В этом пределе больших отстроек или большой естественной ширины  $\Gamma$  линии поглощения величина  $G_{\mathbf{m}}$  (18) не зависит от  $\mathbf{m}$  и может быть вынесена за знак суммы в выражении для амплитуды рассеяния  $F_{f_\alpha}$  (18). Учитывая условие полноты

$$\sum_{\mathbf{m}} |i, \mathbf{m}\rangle \langle i, \mathbf{m}| = 1, \quad i = 1, 2,$$

получаем следующие асимптотические выражения для амплитуд рассеяния и относительной интенсивности  $\chi(\omega)$  запрещенного канала рассеяния

$$F_{f_u} = 0, \quad F_{f_g} = \mathcal{D}_{gu} \mathcal{D}'_{uf_g} \frac{\langle 0, \mathbf{o} | f_g, \mathbf{m}_f \rangle}{\Omega + i\Gamma}, \quad \chi(\omega) = 0, \quad (24)$$



демонстрирующие восстановление запрета по четности для канала рассеяния в нечетное конечное состояние ( $F_{f_\alpha} = 0$ ,  $\chi(\omega) = 0$ ) в пределе (23). Этот результат является строгим и не зависит от каких бы то ни было модельных предположений [15, 16]. Случай больших  $\Gamma$  при широкополосном возбуждении рассматривался также в работе [17]. Из уравнения (24) следует, что несущая частота  $\omega$  возбуждающего излучения позволяет активно управлять правилами отбора при неадиабатических переходах.

### 3.2. Анализ правил отбора в зависящем от времени представлении

Чтобы прояснить физический смысл исследуемого явления, целесообразно переписать амплитуду рассеяния (18) в зависящем от времени представлении:

$$F_{f_\alpha} = \int_0^\infty dt F_{f_\alpha}(t) = \frac{i}{2} \mathcal{D}_{g_u} \mathcal{D}'_{u_f} \sum_{\mathbf{m}} \int_0^\infty dt \exp(i(\Omega - m_g \omega_g - m_u \omega_u + i\Gamma)t) \times \\ \times [\pm \langle o, \mathbf{o} | 1, \mathbf{m} \rangle \langle 1, \mathbf{m} | f_\alpha, \mathbf{m}_f \rangle + \langle o, \mathbf{o} | 2, \mathbf{m} \rangle \langle 2, \mathbf{m} | f_\alpha, \mathbf{m}_f \rangle]. \quad (25)$$

Полученное выражение допускает следующую интерпретацию. Благодаря фотопоглощению в момент  $t = 0$ , молекула переходит в  $K$ -возбужденное состояние. Согласно квантовой теории невозможно точно сказать в какой момент времени  $t$  молекула, испустив фотон, перейдет в конечное состояние. Можно лишь утверждать, что спонтанный переход происходит с разной амплитудой вероятности  $F_{f_\alpha}(t)$  в разные моменты времени  $t$ . Интеграл (25) по временам испускания  $t$  суммирует все парциальные амплитуды  $F_{f_\alpha}(t)$  в полную амплитуду рассеяния  $F_{f_\alpha}$ . Очевидно, не все моменты времени  $t$  испускания конечного фотона равновероятны, так как в процессе рамановского рассеяния существует сильная корреляция между актами поглощения и эмиссии. Первая причина этой корреляции — конечное время жизни ( $\Gamma^{-1}$ )  $K$ -возбужденного состояния. Действительно, как видно из уравнения (25) и как следует из физической картины процесса, время задержки  $t$  между актами поглощения и испускания не может существенно превышать время жизни  $\Gamma^{-1}$  промежуточного состояния. Второй механизм корреляции между поглощением и испусканием качественно отличается от первого и обусловлен разностью фаз

$$\varphi = \Omega t \quad (26)$$

между «мгновенной» амплитудой  $F_{f_\alpha}(0)$  и амплитудой  $F_{f_\alpha}(t)$  эмиссии конечного фотона в момент времени  $t$ . Более точно эта фаза равна  $(\Omega - m_g \omega_g - m_u \omega_u)t$ . Благодаря интерференции парциальных амплитуд рассеяния  $F_{f_\alpha}(t)$ , их вклад в полную амплитуду рассеяния  $F_{f_\alpha}$  существен лишь для времен задержки  $t \lesssim |\Omega|^{-1}$ . Таким образом, величина

$$\tau_c = (\Omega^2 + \Gamma^2)^{-1/2} \quad (27)$$

имеет смысл длительности процесса РРРИ или времени корреляции (эффективного времени задержки) между актами поглощения и испускания.

Восстановление правил отбора (24) при малых временах корреляции  $\tau_c \ll \Delta\omega^{-1}$  (23) (соответствующих «мгновенному» РРРИ) означает, что за время длительности рамановского процесса  $\tau_c$  молекула не успевает совершить антисимметричное колебание ( $\tau_c \ll \omega_u^{-1}$ ), способное перемешать электронные состояния противоположной четности.

### 3.3. Одинаковые потенциальные поверхности для основного и $K$ -возбужденного состояний

Вычисления существенно упрощаются, если исходные потенциальные поверхности основного и  $K$ -возбужденного состояний совпадают (рис. 1б). В этом случае  $\omega_0 \equiv \omega_{0g} = \omega_g = \omega_u$ , а факторы Франка–Кондона для симметричной моды исчезают из рассмотрения, в силу того что

$$\langle 0, 0 | i, m_g \rangle = \delta_{m_g, 0}.$$

Недиагональность оставшихся факторов Франка–Кондона для антисимметричной моды обусловлена лишь сдвигом равновесных расстояний (15) ( $\mp \lambda / M_u \omega_u^2$  для состояний  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , соответственно):

$$\begin{aligned} \langle 0, 0, | i, m \rangle &= \frac{(\pm \eta)^m}{\sqrt{m!}} \exp\left(-\frac{\eta^2}{2}\right), \quad \eta = \frac{\lambda}{\sqrt{2M_u \omega_u^3}}, \\ \langle 1, m | 2, m_1 \rangle &= \\ &= e^{-2\eta^2} \begin{cases} (2\eta)^{m-m_1} \left(\frac{m_1!}{m!}\right)^{1/2} L_{m_1}^{m-m_1}(4\eta^2), & m > m_1, \\ (-2\eta)^{m_1-m} \left(\frac{m!}{m_1!}\right)^{1/2} L_m^{m_1-m}(4\eta^2), & m < m_1. \end{cases} \end{aligned} \quad (28)$$

Здесь  $i = 1, 2$ ;  $L_n^\alpha(x)$  — обобщенный полином Лагерра. В верхнем уравнении (28) знак «+» соответствует состоянию  $\Psi_1$ , а знак «-» — состоянию  $\Psi_2$ .

Интегральное сечение  $\sigma_0(\omega)$  (22) выражается через интегральное сечение РРРИ для разрешенного перехода

$$\sigma_{0g}(\omega) = r_0^2 \omega \bar{\omega}^{1/3} \mathcal{D}_{gu}^2 \mathcal{D}_{ufg}^2 e^{-\eta^2} \sum_{m, m_1=0}^{\infty} \beta_{mm_1} [ |G_m|^2 + \text{Re}(G_m G_{m_1}^*) ] \quad (29)$$

и параметр

$$\chi(\omega) = \left( \frac{\mathcal{D}'_{gf_u}}{\mathcal{D}'_{ufg}} \right)^2 \frac{\sum_{m, m_1=0}^{\infty} \beta_{mm_1} ( |G_m|^2 - \text{Re}(G_m G_{m_1}^*) )}{\sum_{m, m_1=0}^{\infty} \beta_{mm_1} ( |G_m|^2 + \text{Re}(G_m G_{m_1}^*) )}, \quad (30)$$

который описывает частотную зависимость интенсивности запрещенного перехода. Учитывая свойство обобщенных полиномов Лагерра [24], нетрудно убедиться в симметрии коэффициентов  $\beta_{mm_1}$ :

$$\beta_{mm_1} = \frac{1}{m_1!} e^{-2\eta^2} (2\eta^2)^{m_1} L_m^{m_1-m}(4\eta^2), \quad \beta_{mm_1} = \beta_{m_1 m}. \quad (31)$$

В члене  $\text{Re}(G_m G_{m_1}^*)$  нетрудно узнать интерференционное слагаемое, описывающее интерференцию каналов рассеяния через различные промежуточные состояния [25]. Как

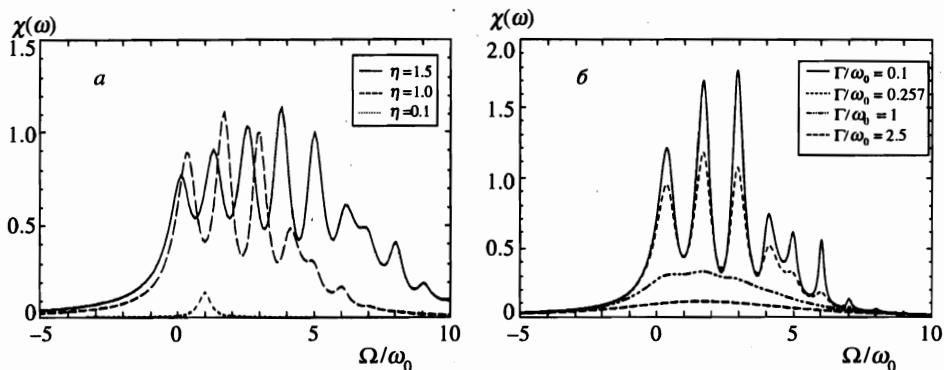


Рис. 2. Зависимость от частоты возбуждающего излучения  $\omega$  относительной интенсивности запрещенного перехода  $\chi(\omega)$  (30): *a* — для разных значений параметра неадиабатичности  $\eta$  (28) ( $\Gamma/\omega_0 = 0.257$ ); *б* — для разных отношений естественной ширины линии поглощения к частоте колебаний  $\Gamma/\omega_0$  ( $\eta = 1$ )

видно из выражения для функции  $\chi(\omega)$  (30), интерференция этих каналов рассеяния играет исключительно важную роль в формировании «запрещенной» по четности электронно-колебательной полосы.

Восстановление правил отбора по четности ( $\chi(\omega) \rightarrow 0$ ) для тензора рассеяния при больших отстройках (23) следует непосредственно из уравнения (30) для  $\chi(\omega)$ , так как в этом пределе

$$|G_m|^2 - \text{Re}(G_m G_{m_1}^*) \rightarrow 0.$$

Спектральная зависимость относительной интенсивности  $\chi(\omega)$  запрещенного перехода (30) показывает, что характерный частотный масштаб, на котором затухает функция  $\chi(\omega)$ , определяется эффективной шириной  $\Delta\omega$  спектра поглощения  $\sigma_{0g}(\omega)$  [15, 16]. Этот результат, согласующийся с оценкой (23), является обоснованием упрощенной пятиуровневой модели, предложенной в работах [15, 16]. Зависимость спектральной формы функции  $\chi(\omega)$  от параметра неадиабатичности  $\eta$  (30), приведенная на рис. 2*a*, демонстрирует стремление к нулю этой функции в адиабатическом пределе  $\eta \rightarrow 0$ . Сужение функции  $\chi(\omega)$  до одиночного резонанса с естественной шириной  $\Gamma$  обусловлено спецификой выбранной модели. Действительно, в используемой здесь модели потенциальные поверхности основного и  $K$ -возбужденного состояний совпадают друг с другом при  $\eta \rightarrow 0$ . В результате в этом пределе имеет место только переход с нижнего колебательного уровня основного состояния на нижний колебательный уровень  $K$ -возбужденного состояния (0–0-переход). На рис. 2*б* показана спектральная зависимость функции  $\chi(\omega)$  для различных отношений естественной ширины рентгеновской линии поглощения и колебательной частоты  $\Gamma/\omega_0$ . Уменьшение функции  $\chi(\omega)$  с ростом  $\Gamma$  было объяснено выше при обсуждении времени корреляции (27).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря электронно-колебательному взаимодействию в спектре РРРИ симметричных молекул и твердых тел появляется запрещенная по четности электронно-колебательная полоса. Мы исследовали зависимость отношения  $\chi(\omega)$  (22) интегральных

интенсивностей запрещенного и разрешенного по четности перехода в трехатомной линейной молекуле  $\text{XY}_2$  от длительности процесса РРПИ  $\tau_c$  (27). В соответствии с уравнением (27) длительность процесса резонансного рассеяния зависит от  $\Omega$  и  $\Gamma$ . Естественная ширина линии  $\Gamma$ , являясь постоянной величиной для данного спектрального перехода в молекуле, служит пассивным параметром, не позволяющим активно варьировать  $\chi(\omega)$ . Степень нарушения электронных правил отбора, характеризуемая  $\chi(\omega)$ , может активно управляться другим параметром,  $\Omega$ , путем отстройки частоты  $\omega$  начального фотона от центра полосы рассматриваемого электронного перехода. Мы показали, что правила отбора сильно нарушаются ( $\chi(\omega) \sim 1$ ) в области максимального фотопоглощения  $0 \lesssim |\Omega| \lesssim \Delta\omega$  и вновь восстанавливаются ( $\chi(\omega) \simeq 0$ ) при отстройке частоты начального фотона в крылья полосы поглощения:  $|\Omega| \gg \Delta\omega$ .

Рассмотренная в работе модель эффекта РРПИ с электронно-колебательным взаимодействием позволила нам выяснить спектральную зависимость степени нарушения правил отбора  $\chi(\omega)$  и показать, что величина  $\chi(\omega)$  определяется произведением ( $\tau_c \Delta\omega$ ) длительности РРПИ процесса и эффективной ширины линии поглощения (см. (23) и (27)). Рисунок 2а показывает, что при достаточно сильном электронно-колебательном взаимодействии ( $\eta \sim 1$ ) ширина функции  $\chi(\omega)$  задается эффективной шириной  $\Delta\omega$  полосы поглощения. С уменьшением параметра электронно-колебательного взаимодействия  $\eta$  (28) функция  $\chi(\omega)$  уменьшается и сужается вплоть до одиночного резонанса с шириной  $\Gamma$  (рис. 2а). При малом отношении  $\Gamma/\omega_0$  и  $\eta \sim 1$  спектральная зависимость  $\chi(\omega)$  носит ярко выраженный резонансный характер. Увеличение  $\Gamma/\omega_0$  приводит к «таянию» этой резонансной структуры (рис. 2б). Зависимость  $\chi(\omega)$  от  $\omega$  становится гладкой при  $\Gamma/\omega_0 \gtrsim 1$ , что является обоснованием пятиуровневой модели исследуемого эффекта [15, 16].

Кратко остановимся на анализе сделанных упрощающих предположений. Используя сформулированную выше модель процесса РРПИ, мы претендуем лишь на выяснение основных качественных закономерностей эффекта восстановления правил отбора в процессе РРПИ. Следует отметить, что используемая модель непосредственно применима лишь к линейным трехатомным молекулам  $\text{XY}_2$ , остающимся линейными в промежуточном и конечном электронных состояниях. Модель непосредственно неприменима к случаю жесткого рентгеновского излучения, где нарушаются дипольные правила отбора [5]. В основе нашей модели лежит учет нарушения симметрии промежуточного высоковозбужденного электронного состояния. В рамках этого реалистичного предположения получен один из основных результатов работы (18). В настоящей статье не рассматривается (в принципе возможное) случайное квазивырождение конечных электронных состояний, также способных приводить к нарушению правил отбора. Не претендуя на всеобъемлющую общность, мы можем лишь утверждать, что используемая модель хорошо применима к ранее исследовавшейся более строгими методами молекуле  $\text{CO}_2$  [16]. При выполнении численных расчетов мы воспользовались гармоническим приближением для вычисления факторов Франка-Кондона. Это непринципиальное приближение, обладая хорошей точностью, широко используется в расчетах рентгеновских переходов вдали от порогов диссоциации молекулы.

Настоящая работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-0219826) и фондом Swedish Natural Science Research Council. Авторы благодарят С. Г. Раутиана и А. М. Шалагина за ценные критические замечания.

## Литература

1. J.-H. Guo, P. Glans, P. Skytt, N. Wassdahl, J. Nordgren, Y. Luo, H. Ågren, Y. Ma, T. Warwick, P. Heinmann, E. Rotenberg, and J. D. Denlinger, *Phys. Rev. B* **52**, 10681 (1995).
2. P. Cowan, in *Resonant Anomalous X-ray Scattering: Theory and Applications*, ed. by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fisher, North-Holland, Amsterdam (1994), p. 449.
3. Z. F. Liu, G. M. Bancroft, K. H. Tan, and M. Schachter, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 621 (1994).
4. S. Aksela, E. Kukk, H. Aksela, and S. Svensson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2917 (1995).
5. F. Gel'mukhanov and H. Ågren, *Phys. Rev. A* **49**, 4378 (1994).
6. Y. Luo, H. Ågren, and F. Gel'mukhanov, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 4169 (1995).
7. Y. Luo, H. Ågren, F. Gel'mukhanov, J.-H. Guo, P. Skytt, N. Wassdahl, and J. Nordgren, *Phys. Rev. B* **52**, 14479 (1995).
8. P. Glans, K. Gunnelin, P. Skytt, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, H. Ågren, and F. Gel'mukhanov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2448 (1996).
9. P. Glans, P. Skytt, K. Gunnelin, J.-H. Guo, and J. Nordgren, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **82**, 193 (1996).
10. Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, Н. А. Шкляева, *ЖЭТФ* **69**, 1971 (1975).
11. Ф. Х. Гельмуханов, Л. Н. Мазалов, Н. А. Шкляева, *ЖЭТФ* **71**, 960 (1976).
12. F. Gel'mukhanov and H. Ågren, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **29**, 2751 (1996).
13. Y. Ma, *Phys. Rev. B* **49**, 5799 (1994).
14. P. Skytt, J.-H. Guo, N. Wassdahl, J. Nordgren, Y. Luo, and H. Ågren, *Phys. Rev. A* **52**, 357 (1995).
15. P. Skytt, P. Glans, J.-H. Guo, K. Gunnelin, C. Sätthé, J. Nordgren, F. Gel'mukhanov, A. Cesar, and H. Ågren, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5035 (1996).
16. A. Cesar, F. Gel'mukhanov, Y. Luo, H. Ågren, P. Skytt, P. Glans, J.-H. Guo, K. Gunnelin, and J. Nordgren, *J. Chem. Phys.* **106**, 3439 (1997).
17. L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **103**, 562 (1995).
18. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Наука, Москва (1989), с. 255.
19. F. Gel'mukhanov and H. Ågren, *Phys. Lett. A* **193**, 375 (1994).
20. G. B. Armen and H. Wang, *Phys. Rev. A* **51**, 1241 (1995).
21. F. Gel'mukhanov and H. Ågren, *Phys. Rev. A* **54**, 3960 (1996).
22. R. Englman, *The Jahn-Teller Effect*, Wiley, New York (1972).
23. F. Gel'mukhanov, H. Ågren, M. Neeb, J.-E. Rubensson, and A. Bringer, *Phys. Lett. A* **211**, 101 (1996).
24. H. Bateman and A. Erdelyi, *Higher Transcendental Functions*, Mc Graw-Hill Book Company, N. Y. (1953), Vol. 2.
25. F. Gel'mukhanov, L. N. Mazalov, and A. V. Kondratenko, *Chem. Phys. Lett.* **46**, 133 (1977).