

РОСЖЕЛДОР
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ростовский государственный университет путей сообщения»
(ФГБОУ ВО РГУПС)

На правах рукописи

ИКОЕВА Кетино Хазбиевна

КОМПТОНОВСКОЕ РАССЕЯНИЕ ФОТОНА
ЭЛЕКТРОНАМИ АТОМА, АТОМНОГО ИОНА И ЛИНЕЙНОЙ
МОЛЕКУЛЫ

Специальность:

01.04.05 – оптика

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физ.-мат. наук, профессор
НАДОЛИНСКИЙ А.М.

Ростов–на–Дону – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

	Введение	3
	Глава 1. Нерезонансное комптоновское рассеяние фотона многоэлектронными системами (результаты исследований)	13
1.1.	Теоретическое описание процесса рассеяния	14
1.1.1.	Импульсное приближение	18
1.1.2.	Приближение некогерентной функции рассеяния	23
1.2.	Результаты измерений и расчетов характеристик комптоновского рассеяния	25
	Глава 2. Нерезонансное комптоновское рассеяние фотона электронами атома и атомного иона	32
2.1.	Аналитическое описание структуры дважды дифференциального сечения комптоновского рассеяния	34
2.2.	Нерезонансное комптоновское рассеяние электромагнитного излучения электронами атома с d -симметрией в остове	41
2.3.	Нерезонансное комптоновское рассеяние электромагнитного излучения атомными электронами Ni-подобного иона	54
2.4.	Эффект межоболочечных корреляций при комптоновском рассеянии фотона электронами атома	68
	Глава 3. Процесс нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами линейной молекулы	86
3.1.	Теоретическое описание процесса комптоновского рассеяния	87
3.2.	Результаты исследования процесса рассеяния	96
	Заключение	107
	Список литературы	111

Введение

Диссертация посвящена теоретическому исследованию нелинейного процесса *нерезонансного комптоновского* рассеяния электромагнитного излучения электронами атома, атомного иона и линейной молекулы, когда энергия падающего на свободную многоэлектронную систему излучения превышает энергии порогов ионизации её оболочек. Для решения этой задачи в диссертации развиты соответствующая нерелятивистская квантовая теория и методы расчета спектральных характеристик комптоновского рассеяния.

1.1. Актуальность исследования.

Теоретические исследования фундаментальных нелинейных процессов взаимодействия электромагнитного излучения с веществом широко востребованы современной физикой. К таковым относится исследование нелинейного процесса *нерезонансного комптоновского* рассеяния электромагнитного излучения малых длин волн (от вакуумного ультрафиолетового до гамма–диапазона) электронами таких систем как атомы, их ионы или молекулы.

Вплоть до настоящего времени при расчетах электронно–энергетической структуры рассеивающих многоэлектронных систем и спектральных характеристик процесса *нерезонансного комптоновского* рассеяния обычно используют различные модификации импульсного приближения и приближения некогерентной функции рассеяния [1–3]. Одно из базовых допущений этих приближений сводится к требованию представления волновой функции фотоэлектрона в *сплошном* спектре энергий в виде *плоской волны* [1]. Как результат, традиционно используемые приближения “игнорируют” не только наличие бесконечной l –мультипольности физически различных одноэлектронных состояний процесса рассеяния, но не учитывают и фазу рассеяния. Это обстоятельство, в свою очередь, означает пренебрежение одним из важных

многоэлектронных эффектов, определяющих, как абсолютные значения спектральных характеристик, так и структуру и форму спектра рассеяния – эффекта монополюной (радиальной) перестройки электронных оболочек рассеивающей системы при возникновении остовных вакансий [4]. Более того, в рамках импульсного приближения для корректного описания и интерпретации процесса комптоновского рассеяния необходимо соблюдение неравенства [5] $I_{nl}(\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)^{-1} \ll 1$ – условия применимости данного приближения. Здесь I_{nl} – энергии порогов ионизации электронных оболочек, $\hbar = h/2\pi$, ω_1 (ω_2) – круговая частота падающего (рассеянного) фотонов. Это условие формально тождественно исключению из описания процесса рассеяния значений энергий порогов ионизации. В свою очередь, это приводит к значительной переоценке парциальных вкладов электронных оболочек в сечения рассеяния, прежде всего, в области формирования максимумов комптоновских профилей.

Таким образом, необходимость разработки методов расчета характеристик нелинейного процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения многоэлектронными системами *вне* рамок вышеуказанных приближений – одна из *актуальных* задач современной оптики не только для корректной интерпретации результатов уже существующих экспериментов, но и для их прогнозирования.

1.2. Цели и задачи диссертационной работы.

Основной целью диссертации является теоретическое описание и интерпретация спектров нерезонансного комптоновского рассеяния – рассеяния электромагнитного излучения электронами многочастичных систем, при условии, что энергия падающего на систему излучения значительно превышает энергию порогов ионизации её электронных оболочек. Для осуществления указанной цели в диссертации были поставлены следующие *основные* задачи исследований:

1. Выявить роль эффектов монопольной (радиальной) перестройки электронных оболочек и межоболочечных корреляций при нерезонансном комптоновском рассеянии электромагнитного излучения электронами свободного атома;
2. Описать направленность изменений, порядок и закономерности формирования структуры спектров нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения при переходе от нейтрального атома к положительным ионам его изоэлектронной последовательностям;
3. Установить индивидуальные (по симметрии возбуждения/ионизации) роли ориентационных эффектов при нерезонансном комптоновском рассеянии электромагнитного излучения электронами линейной молекулы.

1.3. Выбор объектов исследования.

В качестве объектов исследования выбраны системы с 1S_0 термом основного состояния – атомы Zn и Ar, ряд никелеподобных (Zn^{2+} , Kr^{8+} и Mo^{14+}) атомных ионов с d -симметрией в остове и линейная неоноподобная молекула фтороводорода HF.

Выбор в качестве объекта исследования атома Zn обусловлен тем обстоятельством, что цинк – это простейший элемент системы Д.И.Менделеева с полностью заполненной $3d$ -оболочкой в основном состоянии. Выбор атома Ar, обладающего сферической симметрией основного состояния, обусловлен тем, что его исследование позволило выделить роль *многоэлектронных эффектов* в исследуемых в диссертации процессах рассеяния без учета влияния, прежде всего, коллективных эффектов, наблюдаемых в конденсированных средах.

Образование из атома в результате потери внешних оболочек положительных многозарядных *ионов* (катионов) сопровождается существенным изменением электростатического поля, что дает возможность получения дополнительной информации о динамике многоэлектронных

эффектов в процессе рассеяния. Исследование процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами молекулы позволяет исследовать генезис указанных эффектов при несферичности многоэлектронной системы.

Предметом исследования выступили, прежде всего, спектральные характеристики выше перечисленных объектов.

1.4. Методологическая и теоретическая основа исследования.

При решении каждой из задач диссертации ставилось требование получить абсолютные (а не относительные) значения и формы исследуемых дифференциальных сечений рассеяния. Такая методология позволяет не только провести детальное сравнение с результатами существующих экспериментов, но и дать теоретическое предсказание для проведения новых экспериментов. Более того, такой подход позволяет исследовать и область применимости нерелятивистской квантовой механики при теоретическом описании процессов рассеяния. Для описания волновых функций и матричных элементов операторов переходов (рассеяния) использованы методы теории неортогональных орбиталей, теории неприводимых тензорных операторов, теории многих тел в рамках нерелятивистской квантовой теории возмущений. Радиальные части волновых функций одночастичных состояний получены численным решением системы одноэлектронных уравнений Хартри–Фока.

1.5. Научная новизна.

Научная новизна основных результатов и выводов, лежащих в основе положений, вынесенных на защиту диссертации, обусловлена тем, что:

1. Впервые установлена роль эффектов монополюльной (радиальной) перестройки электронных оболочек и межоболочечных корреляций в становлении абсолютных значений, структуры и формы сечения

нелинейного процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами свободного атома.

2. Впервые дано количественное описание и физическая интерпретация *генезиса* спектра процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения при переходе от нейтрального атома к ионам его изоэлектронной последовательности.
3. Впервые в спектрах нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами свободной молекулы установлен *ориентационный* эффект при изменении пространственного положения оси молекулы.

1.6. Научная и практическая ценность.

Вклад данной работы в развитие рассмотренной в диссертации области исследований процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения многоэлектронной системой выражается в следующем.

Показанная некорректность физических допущений многих модификаций импульсного приближения и приближения некогерентной функции рассеяния при описании и интерпретации экспериментальных спектров комптоновского рассеяния должна стимулировать разработку новых методов прецизионного описания данного процесса.

Выявленный факт существования ориентационного эффекта в спектрах нерезонансного комптоновского рассеяния фотона электронами линейной молекулы важен для решения задач синтеза, анализа и контроля ориентированных в пространстве многоэлектронных систем.

Практическая значимость диссертации состоит в следующем. Полученные в диссертации результаты найдут свои приложения при детальной интерпретации результатов исследований, например, с рентгеновским лазером [6], в области исследований управляемого

термоядерного синтеза [7], астрофизике [8], при синтезе и изучении новых биологически важных соединений [9], их реакционной способности, решении задач медицинской диагностики [10]. Это, несомненно, может быть реализовано в силу как существенного продвижения в области развития аналитическим и численных методов расчета, так и неуклонного возрастания возможностей средств вычислений.

1.7. Положения, выносимые на защиту:

1. Процесс нерезонансного комптоновского рассеяния фотона электронами атома с d -симметрией в остове сопровождается образованием различных состояний непрерывного спектра энергий бесконечного набора l -симметрий. Значения лидирующих в процессе рассеяния l -симметрий определяются соответствующими диапазонами угла рассеяния и энергии падающих фотонов.
2. С увеличением заряда ядер Ni-подобных ионов с d -симметрией в остове интегральная интенсивность нерезонансного комптоновского рассеяния перераспределяется:
 - в длинноволновую по энергии рассеянного фотона область спектра рассеяния и
 - в область энергий резонансного неупругого комбинационного рассеяния.
3. В процессе нерезонансного комптоновского рассеяния изменение энергии фотона, падающего на атом Ag, сопровождается изменением величины относительного вклада парциальных l -симметрий электронов непрерывного спектра. При этом, эффект межоболочечных корреляций разнонаправленно влияет на величины парциальных сечений рассеяния по $3s\epsilon l$ каналу рассеяния.

4. Изменение положения оси молекулы HF относительно плоскости рассеяния сопровождается сильным ориентационным эффектом в спектрах нерезонансного комптоновского рассеяния фотона электронами молекулы.

1.8. Личный вклад автора.

Лично автором проведено численное моделирование процессов нерезонансного комптоновского рассеяния, вывод соотношений, описывающих влияние многоэлектронных эффектов на форму и абсолютные величины дважды дифференциального сечения контактного неупругого рассеяния, написан ряд сервисных компьютерных программ и выполнено большинство конкретных расчетов спектров нерезонансного комптоновского рассеяния.

Выбор темы исследования, постановка задач, анализ и обсуждение полученных в диссертации результатов, формулирование положений, выносимых на защиту, осуществлялись совместно с научным руководителем д-ром физ.-мат. наук Надолинским А.М. и при научных консультациях д-ра физ.-мат. наук Хоперского А.Н.

1.9. Апробация работы.

Результаты исследований нелинейного процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атома, положительного иона его изоэлектронной последовательности и линейной молекулы, выполненных в диссертации, опубликованы в 13 работах, включая 10 журнальных статей в российских и зарубежных рецензируемых журналах [49,82,126–133], в том числе 10 статей из списка ВАК. Также основные результаты исследований доложены и опубликованы в материалах следующих конференций:

1. Всероссийская конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток, Россия, 2010).

2. X Международная научно-практическая конференция "European research: innovation in science, education and technology" (Москва, Россия, 23-24 ноября 2015).
3. XXXV Международная научно-практическая конференция "Научная дискуссия: вопросы математики, физики, химии, биологии". Секция 3.5 Оптика (Москва, Россия, 26 ноября 2015).

1.10. Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из Введения, 3–х глав, Заключения, изложена на 124 страницах, включает 23 рисунка, 7 таблиц и библиографию из 133 наименований.

1.10. Основное содержание диссертации

В диссертационной работе изложены результаты проведенных теоретических расчетов и интерпретации процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами свободного атома, положительного атомного иона изоэлектронной последовательности и линейной молекулы в диапазонах энергий, значительно превышающих области рентгеновской эмиссии для исследованных многоэлектронных систем.

Во **Введении** дано обоснование актуальности темы исследований, сформулирована основная цель диссертации и поставлены задачи исследований, сформулированы научные положения и результаты, выносимые на защиту, охарактеризована научная новизна и практическая ценность результатов, полученных в диссертации.

В **Первой главе** представлен краткий обзор литературных работ, посвященных экспериментальным и теоретическим исследованиям процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения многоэлектронными системами. Основная цель обзора – охарактеризовать

существующее к настоящему времени состояние исследований процесса и продемонстрировать актуальность решаемых в диссертации задач. Особое внимание уделено моделям теоретического описания процесса в диапазонах энергий, когда энергия фотона, падающего на многоэлектронную систему, существенно превышает значения $\hbar\omega_I$ – энергий порогов ионизации её электронных оболочек. Анализ существующих в литературе результатов исследований привёл к выводу: для избавления от физических некорректных допущений (присущих вышеуказанным приближениям) при описании и интерпретации экспериментальных спектров требуется разработка новых методов расчета спектральных характеристик процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения многоэлектронными системами – атомом, атомным ионом (изоэлектронной последовательности) и молекулой.

Во **Второй** главе диссертации на примере свободного атома Zn развит вариант нерелятивистской квантовой теории и соответствующих методов расчета спектров комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами свободного многоэлектронного атома с 1S_0 термом основного состояния и d –симметрией в остове. Рассмотрено влияние многоэлектронных эффектов монополярной (*радиальной*) релаксации электронных оболочек в поле возникающих остовных вакансий, *межоболочечных корреляций* (атом Ar) на вероятность процесса рассеяния. Полученные в диссертации результаты расчетов хорошо согласуются с результатами экспериментов, исследованных в работах [11] (2004, Singh P.P. *et al*) и [12] (2002, Kumar S. *et al*), по исследованию процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атома. Разработанные методы расчета применены далее к описанию процесса рассеяния электромагнитного излучения электронами многозарядного положительного *атомного иона*. Отметим, что теоретические исследования процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения атомным ионом изоэлектронной последовательности в литературе к настоящему времени

отсутствуют. Впервые такие исследования проведены в нашей диссертации – для никелеподобных (Zn^{2+} , Kr^{8+} , Mo^{14+}) атомных ионов теоретически исследована угловая и энергетическая зависимость дважды дифференциальных сечений комптоновского рассеяния электромагнитного излучения.

В **Третьей** главе диссертации впервые на примере молекулы фтороводорода HF дано развитие нерелятивистской квантовой теории и методов расчета спектров нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами свободной линейной молекулы с $^1\Sigma$ термом основного состояния. Вне рамок импульсного приближения проведены расчеты дважды дифференциальных сечений нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами оболочек молекулы HF вне областей рентгеновской эмиссии.

В **Заключении** представлена сводка основных результатов и выводов, полученных в диссертации.

Глава 1. Нерезонансное комптоновское рассеяние фотона многоэлектронными системами (результаты исследований)

Теория процесса рассеяния электромагнитного излучения *свободным* (слабо связанным) электроном берёт свое начало с пионерской работы [13], вышедшей в начале XX века. В честь её автора Артура Х. Комптона, получила свое название теория, разработанная впоследствии на её базе, в рамках квантового рассмотрения задачи неупругого рассеяния фотона *связанными* электронами многоэлектронных систем – атомов, молекул и их ионов. Литературный поиск, выполненный автором, показал, что за период с 2008 по настоящий 2018 год, количество статей с ключевыми словами «нерезонансное комптоновское рассеяние», проиндексированных базой данных Web of Science, составило около 3250. Столь значительный интерес к исследованию нелинейного процесса нерезонансного комптоновского рассеяния многоэлектронными системами обусловлен, прежде всего, тем, что вплоть по настоящее время данный процесс остается теоретически и экспериментально слабо изученным эффектом. Однако, именно в этих диапазонах энергий рассеиваемого фотона следует ожидать сильных нарушений монотонности сечений процесса. Это обстоятельство, в свою очередь, определяет возможность получения богатой информации о физической структуре рассеивающих систем, их спектральных характеристиках, о природе и роли многочастичных эффектов, сопровождающих рождение конечных состояний рассеяния.

В данной Главе диссертации мы приводим краткий обзор экспериментальных и теоретических результатов, полученных к настоящему времени в спектроскопии процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения многоэлектронными системами. Основная цель данного обзора – охарактеризовать существующее к настоящему времени состояние исследований и продемонстрировать на его основе актуальность решаемых в диссертации задач. Отметим, что указанные

ниже в настоящем обзоре литературные источники ни в коей мере не претендуют на его полноту.

1.1. Теоретическое описание процесса рассеяния

Предваряя обзор теоретических и экспериментальных результатов, полученных к настоящему времени в спектроскопии нерезонансного комптоновского рассеяния фотона многоэлектронной системой, дадим краткое описание основных современных теоретических методов расчета. Отметим, что в процессе рассеяния *рентгеновского* излучения практически участвуют лишь *электронные* оболочки атома. Рассеяние, в частности, ядром и нуклонами ядра начинает проявляться лишь в γ -диапазоне (излучение с длиной волны $\lambda < 10^{-5}$ нм) – в рентгеновском диапазоне им можно пренебречь.

При энергии падающего на многоэлектронный атом фотона, значительно превышающей энергию порогов ионизации его оболочек, наряду с ненулевой вероятностью возвращения атома в свое исходное основное состояние (упругое томсоновское и рэлеевское рассеяние [14]), конечным состоянием процесса также может оказаться и состояние «атомный остаток \oplus электрон (в *непрерывном* спектре)». В итоге: вне областей рентгеновской эмиссии в сечениях рассеяния возникают структуры, обусловленные *контактным* типом *неупругого* рассеяния. Отметим, что контактную часть амплитуды неупругого рассеяния в литературе традиционно называют *томпсоновской* амплитудой [15].

В рамках нерелятивистского приближения (для оператора перехода и волновых функций состояний рассеяния) амплитуда вероятности контактного рассеяния рассматривается (например, в различных модификациях импульсного приближения [1,5,16]) как матричный элемент *квадратичных* по электромагнитному полю слагаемых \hat{Q}_C -оператора

контактного перехода в полном гамильтониане взаимодействия электронов атома (иона) с внешним электромагнитным полем [17]:

$$\hat{Q}_C = \frac{1}{2m_e} (e/c)^2 \sum_{i=1}^N (\vec{A}_i \cdot \vec{A}_i). \quad (1.1)$$

Здесь c – скорость света в вакууме, e – заряд электрона и m_e – его масса, N – полное число электронов в невозмущенном атоме. $\vec{A}_i \equiv \vec{A}(0_i, \vec{r})$ – оператор (в технике вторичного квантования) электромагнитного поля в момент времени $t = 0$ и \vec{r}_i – радиус–вектор i -го электрона атома (иона).

Как впервые было показано авторами работы [18], в рамках квантовой электродинамики выражение для \hat{Q}_C -оператора (1.1) возникает в нерелятивистском пределе ($|\varepsilon - m_e c^2| \ll m_e c^2$, ε – энергия электрона) для преобразующегося в уравнение Паули релятивистского уравнения Дирака, с полным гамильтонианом системы, содержащим оператор $(\vec{p}_i - (e/c)\vec{A}_i)^2 / 2m_e$, где \vec{p}_i – оператор импульса i -электрона атома.

Отметим, что в данной диссертации процессы поглощения и неупругого резонансного рассеяния фотона электронами атома (иона) через его виртуальные состояния возбуждения/ионизации (различной кратности) и определяемые линейными по полю слагаемыми $\hat{Q} = \frac{e}{m_e c} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i \cdot \vec{A}_i)$ полного гамильтониана квантовой системы «атом \oplus фотон» не рассматривались.

Основанием тому служит тот факт, что рассматриваемые нами энергии рассеянного фотона намного превосходят энергии K -порогов ионизации атомов ($\hbar\omega \gg I_{1s}$). В этом случае, вклады от линейных по электромагнитному полю амплитуд в рассеяние, резонирующие лишь при $\hbar\omega \cong I_{1s}$, становятся пренебрежимо малыми [см., например, Surić T., Bergstrom P.M. (Jr.), Pisk K. and Pratt R.H., Phys. Rev. Lett. V. **67**. No 2. P. 189 (1991); Bergstrom P.M. (Jr.), Surić T., Pisk K. and Pratt R.H., Phys. Rev. A V. **48**. No 2.

P. 1134 (1993); Kaliman Z., Suriç T., Pisk K. and Pratt R.H., Phys. Rev. A V. 57. No 4. P. 2683 (1998); Carney J.P.J. and Pratt R.H., Phys. Rev. A V. 62. 012705 (2000)].

Также важно отметить следующее. При проведении *всех* исследований процесса нерезонансного комптоновского рассеяния, представленных ниже в диссертации, мы не рассматривали состояния рассеяния, аналогичные так называемым «стоксовским, красным спутникам» (терминология *комбинационного рассеяния света* [19]), предполагая, что многоэлектронные системы, вступая во взаимодействие с электромагнитным излучением, *apriori* находятся в основном, невозмущенном состоянии.

Процесс *контактного* неупругого рассеяния линейно поляризованного (перпендикулярно плоскости рассеяния) фотона электронами атома представим в виде:

$$\hbar\omega_1 + [0, T_1] \rightarrow n_1 l_1^{N_1-1} \varepsilon l (T_2) + \hbar\omega_2, \quad l = 0, 1, \dots, \infty, \quad (1.2)$$

где падающий на свободный атом фотон энергии $\hbar\omega_1$ поглощается *связанным* электроном $n_1 l_1$ -оболочки атома (T_1 -терм *основного* состояния) и при переходе атома в *конечное* (ионизированное) состояние (в $n_1 l_1$ -оболочке – вакансия, εl -электрон – в сплошном спектре и вся многоэлектронная система в T_2 -терме) происходит испускание (*рассеяние*) фотона с энергией $\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1$.

В (1.2) \hbar – постоянная Планка, ω_1 (ω_2) – круговые частоты падающего (рассеянного) фотона, $[0]$ – конфигурация основного состояния атома, n_1 – главное и l_1 – орбитальное квантовое число электрона и N_1 – число

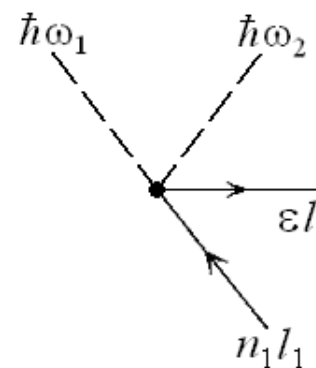


Рис. 1.1

Амплитуда вероятности контактного (*Комптоновского*) рассеяния фотона свободным атомом в представлении диаграммы Фейнмана [20] первого порядка теории возмущений.

заполнения рассеивающей $n_1 l_1$ -оболочки.

“Контактность” в процессе рассеяния *иллюстрируется* (см. Рис. 1.1) тем, что в формализме диаграмм Фейнмана квантовой теории многих тел [20] для амплитуды вероятности процесса комптоновского рассеяния в вершине взаимодействия многоэлектронного атома с фотоном сходятся четыре линии (Рис. 1.1) – две фотонные ($\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$), вакансии атомного остатка ($n_1 l_1$) и электрона (εl) *сплошного* спектра. При этом важно отметить: поскольку операторы поля $\hbar\omega_1$ - и $\hbar\omega_2$ -фотонов в случае контактного перехода определены в *одной* пространственно-временной точке, обменные по фотону процессы при комптоновском рассеянии отсутствуют.

При исследовании процесса неупругого рассеяния используют понятие *дважды дифференциального сечения*, характеризующего вероятность взаимодействия фотона с атомом при их столкновении [5,21]:

$$\frac{d^2\sigma(\theta, \varphi)}{d\Omega d(\hbar\omega_2)} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) |Q|^2 \quad (1.3)$$

и определяют как отношение количества рассеянных фотонов в элемент телесного (*пространственного*) угла $d\Omega$ (угла вылета рассеянного фотона) в направлении, характеризуемом θ -полярным ($\theta \in [0; \pi]$) и φ -азимутальным ($\varphi \in [0; 2\pi]$) углами, и имеющих энергию в диапазоне $\hbar[(\omega_2 + d\omega_2) - \omega_2]$, к количеству падающих на атом фотонов с энергией $\hbar\omega_1$. В (1.3) $r_0 = 2,818 \cdot 10^{-15}$ м – классический радиус электрона и Q – амплитуда вероятности процесса неупругого рассеяния.

Отметим, что структура выражения (1.3) подразумевает суммирование/интегрирование по всем возможным конечным состояниям процесса рассеяния, их термам, а также по спектральным функциям спектрометра, регистрирующего рассеянный $\hbar\omega_2$ фотон.

Как отмечено во Введении к диссертации, при квантовомеханическом описании процесса нерезонансного *контактного* неупругого рассеяния

фотона многоэлектронными системами, традиционно применяют схемы импульсного приближения и (или) приближения некогерентной функции рассеяния, а также их различные модификации [1–3]. Нерелятивистские варианты этих схем описания процесса неупругого *контактного* рассеяния будут упоминаться в последующих главах диссертации, поэтому ниже дадим их описание более подробно.

1.1.1. Импульсное приближение

В отличие от широко используемого в теории рассеяния *массивных* частиц тем или иным центральным потенциалом (например, рассеяние электрона ядром атома) *борновского приближения* [см., например, Давыдов А.С. *Квантовая механика* М.: Наука, 1973, 704 с.] – волновые функции начального и конечного состояния рассеиваемой частицы описываются в приближении плоской волны, при комптоновском рассеянии электрон сплошного спектра *рождается* в конечном состоянии рассеяния в результате взаимодействия атомной системы с электромагнитным полем. Волновая функция такого электрона в импульсном приближении по *анalogии* с борновским приближением также описывается плоской волной. Однако, в силу отличия самих физических процессов, импульсное приближение обретает самостоятельный статус.

Важно отметить, что схема импульсного приближения получила широкое распространение в литературе благодаря успешному теоретическому описанию контактного рассеяния в γ -диапазоне энергий падающих на квантовую систему фотонов [1]. При этом, формально математически данное приближение следует из общего выражения для Q – амплитуды вероятности процесса контактного рассеяния фотона электронами атома:

$$Q = (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) C(\theta, \omega_1, \omega_2), \quad (1.4)$$

не учитывающей, в частности, аномально-дисперсионные слагаемые Крамерса-Гейзенберга-Уоллера [16,21–23]. В выражении (1.4) в нерелятивистском приближении для волновых функций состояний многоэлектронного атома контактная часть амплитуды вероятности процесса неупругого рассеяния фотона принимает вид:

$$C(\theta, \omega_1, \omega_2) = \langle 0 | \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) | m \rangle, \quad (1.5)$$

$$k = |\vec{k}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_2| = \frac{\omega_1}{c} \sqrt{1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta}, \quad \beta = \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (1.6)$$

В случае неупругого рассеяния фотона электронами атома закон сохранения энергии имеет вид:

$$\omega_1 + [0] = E_m + \omega_2, \quad (1.7)$$

где $[0]$ – энергия невозмущенного состояния атома и E_m – энергия системы «атомный остаток \oplus фотоэлектрон» в конечном состоянии рассеяния.

В выражениях (1.4) - (1.7) принята *атомная система* единиц ($e = \hbar = m_e = 1$) и определено: \vec{e}_1 – единичный вектор поляризации падающего на атом (генерируемого) и \vec{e}_2 – рассеянного им (регистрируемого) фотона; $|0\rangle$ – волновая функция основного (начального) состояния атома, $|m\rangle$ – волновая функция конечного состояния рассеяния; \vec{k} – вектор переданного атому импульса (*вектор рассеяния*), \vec{r}_j – радиус-вектор j -го электрона атома, \vec{k}_1 и \vec{k}_2 – волновые векторы, соответственно, падающего и рассеянного фотонов, θ – угол между векторами \vec{k}_1 и \vec{k}_2 (*угол рассеяния*).

Таким образом, выражение для дважды дифференциального сечения процесса контактного неупругого рассеяния приобретает вид:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2 \left| \langle 0 | \sum_{j=1}^N \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) | m \rangle \right|^2. \quad (1.8)$$

Именно в (1.8) и возникает необходимость выбора того или иного приближения аналитического представления амплитуды вероятности процесса. В импульсном приближении выбор таков:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2 \mathcal{S} \int_m |\langle 0 | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_j) | m\vec{q}_2 \rangle|^2 \times \delta \left(E_0 - E_m + \omega_1 - \omega_2 - \frac{q_2^2}{2} \right) d\vec{q}_2, \quad (1.9)$$

где \vec{q}_2 – волновой вектор электрона сплошного спектра, соответствующий фиксированному m -каналу конечного состояния контактного рассеяния. Символ \mathcal{S} в (1.9) означает суммирование/интегрирование по всем каналам конечного состояния рассеяния.

Согласно выражению (1.9) для дважды дифференциального сечения в схеме импульсного приближения принимаются следующие допущения:

- 1) волновая функция фотоэлектрона сплошного спектра (в нашем случае – комптоновского электрона) принимается в виде *плоской волны*:

$$\psi_{q_2}(r) = (2\pi)^{-2/3} \exp(i\vec{q}_2 \cdot \vec{r}), \quad (1.10)$$

в итоге чего, *не* фиксируется её l -симметрия и фаза, а следовательно, игнорирование важнейшим многочастичный эффект – эффектом радиальной релаксации (перестройки) атомного остатка в поле образующейся $n_1 l_1$ -вакансии.

- 2) атомные электроны рассеивают электромагнитное излучение совершенно *независимо* друг от друга и, как результат этого допущения, игнорирование эффектами конфигурационного смешивания и в начальном, и в конечных состояниях рассеяния;
- 3) в обобщенной δ -функции Дирака, требующей в процессе рассеянии соблюдения закона сохранения энергии, пренебрегается величиной $I_{nl}(\omega_1 - \omega_2)^{-1}$ (I_{nl} – энергия порога ионизации nl -оболочки остова), что

является крайне некорректной математической операцией, в результате которой физические величины I_{nl} исключаются из рассмотрения.

Одноэлектронный матричный элемент оператора $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r})$ контактного перехода относительно функции фотоэлектрона (1.10) определен в виде:

$$\langle \vec{q}_2 | \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) | a \rangle = (2\pi)^{-\frac{2}{3}} \int \psi_a(\vec{r}) \exp(i(\vec{k} - \vec{q}_2) \cdot \vec{r}) dr, \quad (1.11)$$

где, в следствие закона сохранения импульса, выражение $\vec{k} - \vec{q}_2$ оказывается равным \vec{q}_1 импульсу атомного электрона в его начальном состоянии а правая часть выражения (1.11) представляет собой волновую функцию основного (связанного, $a \leq f$, f – уровень Ферми – совокупность квантовых чисел валентной атомной оболочки) электрона в импульсном представлении:

$$u_a(\vec{q}) = (2\pi)^{-\frac{2}{3}} \int \psi_a(\vec{r}) \exp(-i\vec{q} \cdot \vec{r}) dr. \quad (1.12)$$

При интегрировании в импульсном пространстве выражения (1.11) по \vec{q}_1 импульсу δ -функция, входящая в (1.11), накладывает ограничение на интегрирование плоскостью, перпендикулярной переданному импульсу. В предположении малости по сравнению с \vec{k} вектора \vec{q}_1 из (1.9) имеем:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2 \sum_a \int |u_a(\vec{q}_1)|^2 \delta(\omega_1 - \omega_2 - \vec{q}_1 \cdot \vec{k}) d\vec{q}_1. \quad (1.13)$$

Полученное, таким образом, в схеме импульсного приближения окончательное выражение для дважды дифференциального сечения контактного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атома в *нерелятивистской форме* записывают в виде:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = r_0^2 (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) \frac{1}{k} J(\mu), \quad (1.14)$$

где $J(\mu)$ – так называемая функция *комптоновского профиля* – функция распределения волновых векторов электронов в атоме-рассеивателе. Она представляет собой сумму функций распределения отдельных электронов атома. В (1.14) μ – проекция волнового вектора основного электрона атома на направление переданного фотоном импульса, определяемая соотношением:

$$\mu = \frac{1}{k}(\omega_1 - \omega_2) - \frac{1}{2}k. \quad (1.15)$$

Для свободного атома с полностью заполненными оболочками функция $J(\mu)$ имеет вид:

$$J(\mu) = \sum_{nl \leq f} N_{nl} J_{nl}(\mu), \quad J_{nl}(\mu) = \frac{1}{2} \int_{|\mu|}^{\infty} |u_{nl}(q)|^2 q dq, \quad (1.16)$$

$$u_{nl}(q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} P_{nl}(r) j_l(qr) r dr, \quad q = |\vec{q}|, \quad (1.17)$$

где определено: $J_{nl}(\mu)$ – функция распределения волновых векторов электронов nl -оболочки атома-рассеивателя, $P_{nl}(r)$ – радиальная часть волновой функции электрона соответствующей nl -оболочки и $j_l(qr)$ – сферическая функция Бесселя первого рода порядка l .

Таким образом, в схеме импульсного приближения (как и его модификаций) не учитывается:

- 1) факт того, что волновая функция комптоновского электрона непрерывного спектра энергий должна описываться не плоской волной вида (1.10), а волновой функцией, определенной, например, решением системы интегро-дифференциальных уравнений самосогласованного поля Хартри–Фока;
- 2) факт существования *бесконечного* (и счетного) набора nl -симметрий комптоновского электрона непрерывного спектра энергий;
- 3) бесконечный набор состояний перехода (возбуждений) основного

электрона в *дискретный* спектр энергий комптоновского электрона;

4) существенно отличающиеся величины энергетических положений порогов ионизации основных оболочек атома;

5) широкий спектр многоэлектронных эффектов, в значительной мере определяющих как теоретические абсолютные значения сечений, так и структуру спектров нерезонансного комптоновского рассеяния.

1.1.2 Приближение некогерентной функции рассеяния.

В этом приближении *однократно* дифференциальное сечение процесса контактного неупругого рассеяния фотона атомными электронами в направлении θ —угла рассеяния имеет вид [5,24,25]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{КНТ}} \cdot S(x, Z), \quad (1.18)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{КНТ}} = \frac{r_0^2}{2} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 \left(\frac{\omega_1}{\omega_2} + \frac{\omega_2}{\omega_1} - \sin^2 \theta \right). \quad (1.19)$$

Выражение (1.19) получило название *формулы Клейна-Нишины-Тамма (КНТ)* для сечения комптоновского рассеяния *неполяризованного* ω_1 —фотона *свободным* электроном с условием *связи* (формула Комптона [13]):

$$\omega_2 = \omega_1 \cdot f(\omega_1, \theta),$$

$$f(\omega_1, \theta) = [1 + (\omega_1 / \omega_C)(1 - \cos \theta)]^{-1},$$

$$\omega_C = 2\pi c / \lambda_C \text{ и } \lambda_C = 0.0243 \text{ \AA}.$$

Учитывающая *многоэлектронную* структуру атома $S(x, Z)$ —функция некогерентного рассеяния в (1.18) определена следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} S(x, Z) = \int_0^\infty \left| \langle \varepsilon | \sum_{i=1}^Z \exp(i\vec{k}_i \cdot \vec{r}_i) | 0 \rangle \right|^2 d\varepsilon, \\ x \sim \frac{1}{\lambda} \sin(\theta/2), \end{array} \right. \quad (1.20)$$

где Z – заряд ядра рассеивающего атома, $|\varepsilon\rangle$ – электронная конфигурация конечного состояния процесса рассеяния, ε – энергия комптоновского электрона непрерывного спектра, $|0\rangle$ – электронная конфигурация невозмущенного атома-рассеивателя и λ – длина волны падающего на атом излучения.

В рамках данной схемы описания контактного неупругого рассеяния определены следующие допущения:

- 1) некогерентную $S(x, Z)$ функцию рассеяния из (1.20) рассчитывают лишь при условии $\omega_2 = \omega_1$, тогда как для эффектов нормального ($\omega_2 < \omega_1$) и аномального ($\omega_2 > \omega_1$) комптоновского рассеяния $\omega_2 \neq \omega_1$;
- 2) при построении некогерентной $S(x, Z)$ функции полагают, что $|\varepsilon\rangle$ -состояния образуют *полный* ортонормированный набор. Данное допущение математически совершенно некорректно в силу отбрасывания рассматриваемым приближением состояний дискретного спектра комптоновского электрона;
- 3) формула Клейна–Нишины–Тамма (1.19) получена для рассеяния фотона покоящимся (до рассеяния импульс электрона равен нулю) *свободным* электроном, что также некорректно, так электроны всех, рассматриваемых нами систем, не являются таковыми.

1.2. Результаты расчетов и измерений спектральных характеристик процесса комптоновского рассеяния

В данно разделе диссертации дадим кратекый обзор экспериментальных и теоретических результатов, полученных к настоящему времени в спектроскопии нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения многоэлектронными системами.

Указанные исследования (в частности, относительно недавние экспериментальные [26–28] и теоретические [29,30] работы (см. также обзоры [5,31])) нелинейного процесса контактного неупругого рассеяния фотона электронами квантовых систем проведены для энергий падающего фотона, *намного превышающих* энергии порогов ионизации их электронных оболочек.

Теоретическое описание контактной части процесса неупругого рассеяния традиционно реализуется с помощью двух основных вышеуказанных схем: в рамках приближения некогерентной функции рассеяния и импульсного приближения. Из большого массива опубликованных литературных работ нами отобраны теоретические работы, выполненные в *нерелятивистском* приближении (нерелятивистский гамильтониан взаимодействия $Q_C \sim (\hat{A} \cdot \hat{A})$ (1.1) и волновые функции электронов рассматриваемых атомов-рассеивателей, прежде всего, решения в рамках метода самосогласованного поля по схеме Хартри-Фока. Причина именно такого выбора – собственно задача нашей диссертации: развитие нерелятивистской теории контактного комптоновского рассеяния *вне* рамок импульсного приближения и приближения некогерентной функции рассеяния.

Ниже дадим обзор работ данного процесса, выполненных в рамках импульсного приближения [4,16] и его модификаций [2,3,18,20].

Стандартная теория импульсного приближения для описания нерезонансного комптоновского рассеяния была сформулирована в работе

[1] (1970, Eisenberger P., Platzmann P.M.). Точность расчетов, даваемого импульсным приближением, в указанной работе оценивается сравнением с “точными” расчетами процесса рассеяния фотона *водородоподобными* квантовыми системами. Получены экспериментальные результаты для контактного рассеяния фотона электронами атома гелия (He). Авторы показывают, что расчет в рамках импульсного приближения дает достаточно корректные результаты (величина дважды дифференциального сечения рассеяния) лишь для *слабо связанных* электронов и более точный расчет может быть необходим лишь для учёта вкладов, даваемых в комптоновское рассеяние глубокими, сильно связанными с ядром атома электронами. Результаты анализа экспериментальных данных в схеме импульсного приближения позволил авторам утверждать, что импульсное распределение для *слабо связанных* электронов атома гелия относительно хорошо согласуется с импульсным распределением, полученным в работе [32] (1974, Clementi E., Roetti C.) с использованием *хартри–фоковских* волновых функций. Однако, для трехкратно дифференциальных сечений это согласие, увы, не наблюдается.

В работе [16] (1975, Biggs F. *et al*) приведены величины $J_{nl}(Q)$ –орбитальных и $J(Q)$ –полных атомных комптоновских профилей для всех известных химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева. При выполнении численных расчетов для легких атомов с зарядом ядра $1 \leq Z \leq 36$ авторы использовали *нерелятивистские* одноэлектронные волновые функции одноконфигурационного приближения Хартри–Фока, а для атомов с зарядом ядра $36 \leq Z \leq 102$ *релятивистские* волновые функции, полученные в рамках приближения Дирака–Хартри–Фока. Для «пограничного» атома криптона ^{36}Kr величины комптоновских профилей рассчитаны как в нерелятивистском, так и в релятивистском приближении (Рис. 1.2). Заметим, что *максимальное* превышение величины $J(Q)$ в нерелятивистском приближении для атома Kr составляет 0.69 % над

релятивистским (для значения $Q = 0.0$ – см. вставку на Рис. 1.2). Везде далее, начиная со значения $Q = 0.8$, величины комптоновских профилей для атома Kr совпадают.

Релятивистский вариант импульсного приближения был разработан в работе [33] (1975, Ribberfors R.). В работе [34] (1988, Holm) в рамках схемы импульсного приближения исследовано *релятивистское* однократное дифференциальное сечение нерезонансного комптоновского рассеяния, даваемое полностью заполненными оболочками на связанных электронах (1S_0 -терм). Полученное автором выражение для дифференциального сечения

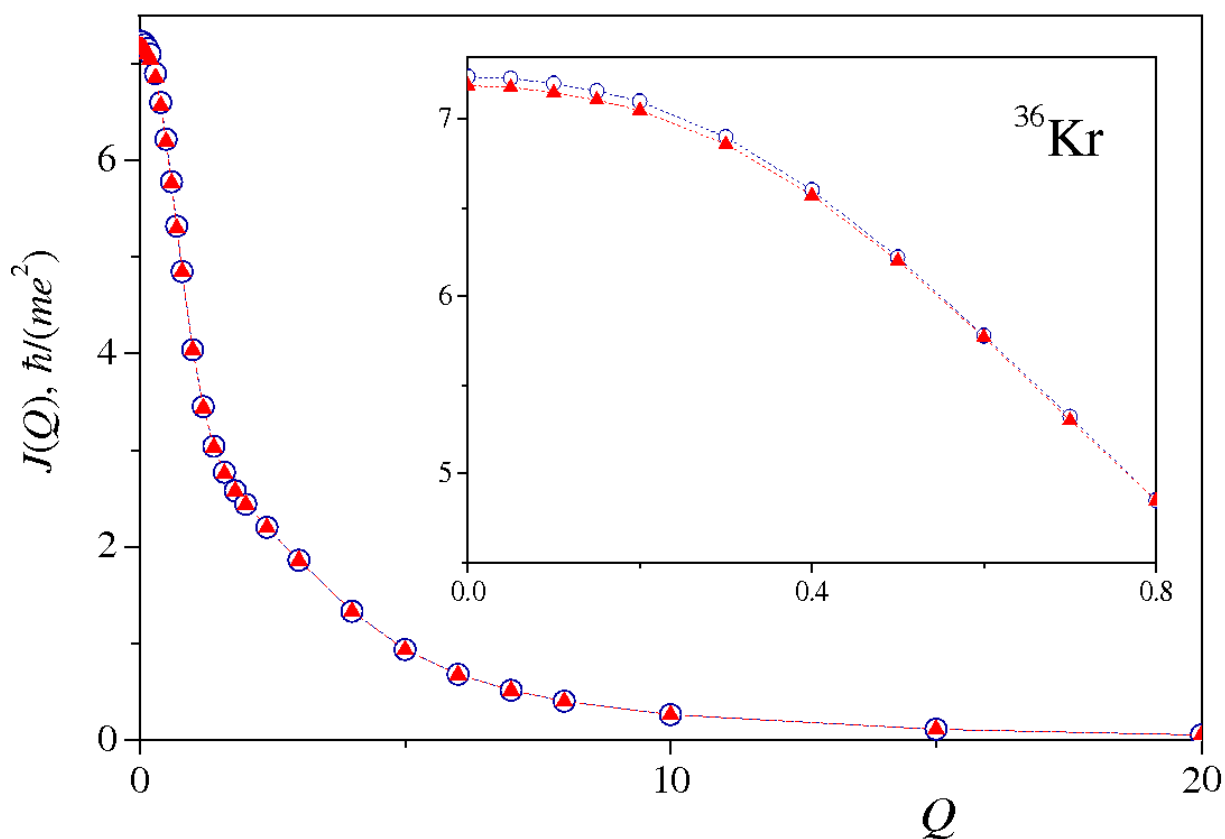


Рис. 1.2

Величины $J(Q)$ – полных атомных комптоновских профилей работы [16], рассчитанные для атома криптона Kr ($Z = 36$). $Q = -(\vec{k} \cdot \vec{p})/k$ – проекция волнового \vec{k} – вектора основного электрона атома на направление \vec{p} – импульса фотона до столкновения с атомом. Значения Q табулированы в единицах me^2/\hbar . Светлый кружок – расчет в *нерелятивистском* и тёмный треугольник – в *релятивистском* приближении.

сравнивается с выражением, полученным Рибберфорсом [33]. В итоге показано, что вблизи комптоновской линии оба варианта импульсного приближения приводят к незначительному отличию между ними (абсолютные величины дифференциальных сечений рассеяния полученных Хольмом несколько меньше, чем у Рибберфорса).

Спустя год, в уже совместной работе обоих указанных авторов [35] (1989, Holm P., Ribberfors R.) в схеме импульсного приближения обсуждена поправка к *нерелятивистскому* дважды дифференциальному сечению контактного рассеяния. Авторами построено аналитическое выражение для первой поправки, объясняющей наблюдаемую в эксперименте асимметрию комптоновского профиля. Параметры асимметрии профиля вычислены для свободных атомов бериллия (Be) и алюминия (Al). Для атома Al получено достаточно хорошее согласие с результатами эксперимента.

В научной группе профессора Р. Пратта (университет Питсбурга, США) для описания нерезонансного контактного комптоновского рассеяния в приближении независимых частиц был развит релятивистский формализм с применением S -матрицы второго порядка квантовой электродинамики *без* применения импульсного приближения – работы [36] (1991, Surić T. *et al*) и [37] (1993, Bergstrom P.M. *et al*). Здесь исследовались дважды дифференциальные сечения рассеяния как неполяризованного, так и поляризованного излучения на *связанных* электронах атома как функция от энергий рассеянных-фотонов и θ -углов рассеяния в самосогласованных атомных потенциалах. Дальнейшее интегрирование (по $\hbar\omega_2$ энергии рассеянного фотона) полученных дважды дифференциальных сечений позволило авторам провести сравнительный анализ абсолютных величин *однократных* дифференциальных сечений с результатами, полученными в рамках приближения некогерентной функции рассеяния. Расхождения оказались значительными, и, особенно, при малых энергиях падающего $\hbar\omega_1$ -фотона, рассеивающегося электронами глубоких $1s$ -оболочек *легких* атомов.

Результаты этих исследований привели их авторов к следующим *основным* выводам:

- Схему импульсного приближения *не следует* считать первым членом в стандартном разложении однократного дифференциального сечения рассеяния в функциональный ряд теории возмущений.
- Предположения, сделанные Эйзенбергером и Платцманном [1] о верности схемы импульсного приближения (*качественно* согласующегося с экспериментом) – ошибочны.
- Симметричные и антисимметричные отклонения от *сдвинутого* комптоновского профиля достаточно малы (за исключением глубоких оболочек легких атомов ($Z \leq 36$)).
- Схема импульсного приближения является более обоснованным приближением для дважды дифференциальных сечений, нежели для трехкратно дифференциальных сечений – *правило сумм* действительно только для дважды дифференциального сечения.
- Релятивистские эффекты, проявляющиеся в процессе комптоновского рассеяния, следует рассматривать лишь с точки зрения обычных кинематических поправок к *нерелятивистскому* импульсному приближению, как и применение релятивистской плотности заряда для электронов *глубоких* оболочек *тяжелых* элементов. Здесь следует иметь ввиду, что при достаточно *больших* значениях зарядов ядер релятивистские поправки к расчетам в рамках импульсного приближения сохраняются в области комптоновских пиков даже при *ультрарелятивистских* энергиях (поправка имеет величину порядка 15%).

В работе авторов [26] (1998, Jung M. *et al*) выполнены экспериментальные исследования дифференциальных сечений рассеяния атомами благородных газов He и Ne. Область сканирования по энергии падающих фотонов – от 11 до 22 кэВ. Анализ результатов полученных авторами позволил им констатировать: для корректного описания процесса

рассеяния фотона электронами легких атомов необходим учет нелокального обмена, корреляции электронов и динамических эффектов. Более того, авторы заключают, что ни одна из известных к настоящему времени теорий не является достаточной для корректного описания и интерпретации указанного процесса.

В работе авторов [38] (2002, Rao D.V. *et al*) в рамках *релятивистского* импульсного приближения даны оценки вклада Доплеровского уширения в форму комптоновских профилей для элементов $1 \leq Z \leq 100$ при энергиях падающих рентгеновских и γ -квантов в диапазоне энергий 1 кэВ ÷ 100 МэВ. Для ряда элементов, имеющих биологически важное значение (H, C, N, O, P, S, K, Ca) проведена оценка Доплеровского уширения комптоновских линий для ряда энергий падающего фотона (17.44, 22.1, 58.83 и 60 кэВ) и углов рассеяния $1^\circ \div 180^\circ$ с использованием *нерелятивистской* формулы.

В работе [2] (2006, Surić T.) при расчете дважды дифференциальных сечений процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атома дано обсуждение нового подхода: стандартное импульсное приближение должно быть обобщено к возможности учета корреляций и поправок нелокального обмена вне схемы приближения независимых частиц, а также учета динамических эффектов. Автор предполагает, что обычное, “традиционно-стандартное” импульсное приближение является всего лишь частным случаем более общего приближения, в рамках которого все электроны атома-рассеивателя «связаны с некоторым распределением состояний в приближении независимых частиц» [2].

С целью завершения этого предельно краткого Раздела ограничимся упоминанием обзорной работы [3] (2010, Pratt R.H. *et al*). Начальным предметом рассмотрения данного обзора является стандартная теория комптоновского рассеяния фотона *свободными* электронами. Далее авторами рассматривается теория комптоновского рассеяния уже *связанными*

электронами атома, описываются последние полученные данные исследований процесса, требующие поправок к традиционным теоретическим подходам, прогнозируется характер их возможных последствий для соответствующего эксперимента.

В Разделе 1.1.2 диссертации было показано, что приближение некогерентной функции рассеяния определено для описания *однократно* дифференциального сечения процесса комптоновского рассеяния. Это приближение (по своим «возможностям») практически воспроизводит результаты рассмотренного ранее импульсного приближения. Из большого числа опубликованных к настоящему времени в научной литературе работ укажем основные теоретические работы [39–43], выполненные в рамках нерелятивистского приближения некогерентной функции рассеяния и его нерелятивистских модификаций [44,45]. Но, поскольку результаты, представленные в нашей диссертации, сравниваются лишь с результатами, полученными в рамках импульсного приближения, мы не даем описания результатов выше указанных работ.

Теоретические исследования общей аналитической структуры нелинейного процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения линейной молекулой *вне* рамок схемы импульсного приближения в литературе к настоящему времени отсутствуют. В 3-й Главе диссертации мы проводим первые такие исследования.

Подведем итог. Анализ результатов исследований процесса нерезонансного комптоновского рассеяния фотона многоэлектронными системами, представленный в данном Разделе диссертации приводит к *главному* выводу: для корректного аналитического описания экспериментальных спектров необходим выход за рамки традиционно используемых приближений и, таким образом, оставаясь в рамках *нерелятивистской* теории, разработать новые аналитические и численные методы описания указанного процесса.

Глава 2. Нерезонансное комптоновское рассеяние фотона электронами атома и атомного иона

Как отмечено в Главе 1 диссертации, вплоть до настоящего времени круг экспериментальных и теоретических исследований *внеэмиссионных* рентгеновских областей сечения процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения атомами, ионами и молекулами в основном ограничен рамками схемы импульсного приближения. Эти области, как будет установлено в следующих разделах, обнаруживают сложную *немонотонную* структуру сечений рассеяния и, следовательно, они несут уникальную информацию об изучаемой многоэлектронной системе, например, о природе и роли многоэлектронных эффектов, сопровождающих процесс рассеяния, а также об их квантовой интерференции.

Импульсное приближение, широко используемое в литературе для теоретического описания комптоновского рассеяния фотона электронами атома (иона) определено при условии $qa_0 / Z \gg 1$ [2,5]. Здесь Z – заряд ядра атома (атомного иона), q – модуль вектора импульса переданного атому (иону) и a_0 – боровский радиус. Наложение столь сильного ограничения приводит формально к *неприменимости* импульсного приближения в интенсивно исследуемых современной спектроскопией диапазонах энергий рассеиваемого фотона. В частности, для Ni-подобных ионов Zn^{2+} , Kr^{8+} и Mo^{14+} при исследуемом в Разделе 2.2 диссертации значении угла рассеяния 90° и энергии генерирующего фотона 25 кэВ параметр η оказался равным 0.32, 0.26 и 0.23 соответственно.

В данной Главе диссертации вне схем приближения некогерентной функции и импульсного приближения рассеяния представлен метод расчета спектров *контактного* комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атома и атомного иона с 1S_0 -термами в их основном состоянии.

Раздел 2.1 посвящен установлению аналитической структуры для расчета дважды дифференциального сечения нерезонансного комптоновского рассеяния фотона электронами системы с d -симметрией в остова и 1S_0 -термом её основного состояния.

В Разделе 2.2., используя сформулированные в Разделе 2.1 методы, выполнен расчет абсолютных величин и формы дважды дифференциального сечения процесса нерезонансного комптоновского рассеяния фотона электронами атома Zn – элемента с полностью заполненной $3d$ -оболочкой в его основном состоянии. При расчетах учтен многоэлектронный эффект радиальной релаксации оболочек в поле остовных вакансий, а также эффекты упругого (рэлеевского и томсоновского) рассеяния.

В Разделе 2.3 представлены результаты первого аналитического исследования нелинейного процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами многозарядного атомного иона с d -симметрией валентной оболочки остова. Расчеты проведены для изоэлектронного ряда никелеподобных положительных ионов (Zn^{2+} , Kr^{8+} , Mo^{14+}). Волновые функции как начального, так и конечного состояния процесса рассеяния получены в рамках *одноконфигурационного* приближения Хартри–Фока.

В Разделе 2.4, на примере свободного атома ^{18}Ar , в рамках метода смешивания конфигураций [17] развит алгоритм расчета, позволяющий исследовать влияние эффекта межоболочечных корреляций как форму спектра нерезонансного комптоновского рассеяния, так и на абсолютные значения дважды дифференциального сечения в диапазонах энергий, значительно превышающих энергии порогов ионизации электронных оболочек атома аргона.

2.1. Аналитическое описание структуры дважды дифференциального сечения Комптоновского рассеяния

В процессе неупругого рассеяния фотона электронами атома некоторая совокупность конечных состояний рассеяния (не учитываемых *аномально-дисперсионной* частью полной амплитуды вероятности рассеяния) является результатом *контактного* рассеяния. Процесс такого контактного (по оператору взаимодействия \hat{Q}_C (1.1)) нерезонансного комптоновского рассеяния (вне областей образования, например, $K\alpha_{1,2}$ -резонансных комптоновских структур спектра фотоэмиссии) фотона электронами атома будем рассматривать *вне* схем различных модификаций приближения некогерентной функции рассеяния и импульсного приближения.

В Разделе 1.1 диссертации было показано, что рассеяние фотона представляет собой *двухфотонный* процесс: один фотон с энергией $\hbar\omega_1$, волновым вектором \vec{k}_1 и поляризацией \vec{e}_1 исчезает, а другой фотон ($\hbar\omega_2$, \vec{k}_2 , \vec{e}_2) возникает. Таким образом, процесс нерезонансного контактного рассеяния электромагнитного излучения атомными электронами представляется в виде:

$$\hbar\omega_1 + n_1 l_1^{N_1}(T) \rightarrow n_1 l_1^{N_1-1}(T_1) \varepsilon l(T') + \hbar\omega_2, \quad l = 0, 1, \dots, \infty, \quad (2.1)$$

$$T \equiv LSJ, \quad n_1 l_1 \leq f, \quad \varepsilon l > f.$$

Здесь N_1 – число электронов в невозмущенном атоме; T , T_1 и T' – термы соответственно основного, промежуточного (*метастабильного*) и конечного состояний рассеивающего атома. Волновые функции состояний рассеяния в (2.1) получены в схеме LS -связи в нерелятивистском одноконфигурационном приближении Хартри-Фока.

Рассмотрим (Рис. 2.1) схему эксперимента по нерезонансному комптоновскому рассеянию при условии, что вектор поляризации и падающего (\vec{e}_1) на атом и рассеянного (\vec{e}_2) фотона перпендикулярны (\perp)

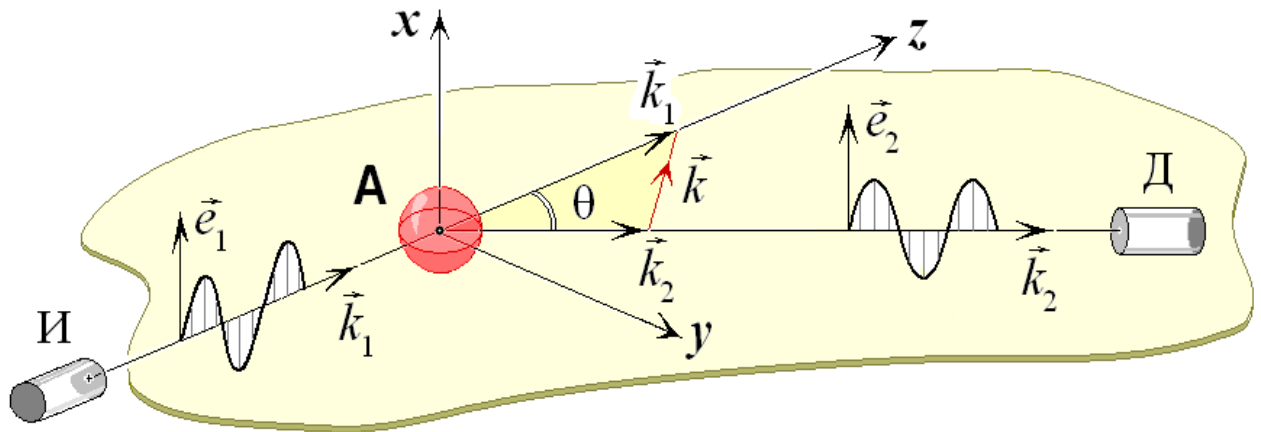


Рис. 2.1

Ориентация \vec{e}_1 -вектора поляризации падающего на атом и \vec{e}_2 -вектора поляризации рассеянного атомом фотонов в схеме эксперимента по контактному комптоновскому рассеянию относительно плоскости рассеяния. Здесь: И – источник падающих (генерируемых) фотонов, Д – детектор рассеянных (регистрируемых) фотонов, **А** – рассеивающий атом, \vec{k}_1 и \vec{k}_2 – волновые векторы падающего и рассеянного фотонов соответственно, θ – угол рассеяния.

плоскости рассеяния: $(\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2 = 1$. Эту плоскость определим как плоскость, проходящую через \vec{k}_1 -волновой вектор падающего и \vec{k}_2 -вектор рассеянного фотонов.

Результирующее дважды дифференциальное сечение нерезонансного комптоновского рассеяния фотона электронами атома получим суммированием дважды дифференциальных сечений $\sigma_{n_1 l_1}$, даваемых *всеми* оболочками рассеивающего атома:

$$\sigma = \sum_{n_1 l_1 \leq f} \sigma_{n_1 l_1}. \quad (2.2)$$

Тогда, в рамках первого порядка квантовомеханической теории возмущений по квадратичному оператору контактного перехода полученное *вне* схем приближения некогерентной функции рассеяния и импульсного приближения в работе авторов [46] общая структура выражения для дважды

дифференциального сечения нерезонансного комптоновского рассеяния электронами атомной n_1l_1 -оболочки в атомной системе единиц приводим к виду:

$$\sigma_{n_1l_1} \equiv \frac{d^2\sigma^{(n_1l_1)}}{d\omega_2 d\Omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right) (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2 \int_0^\infty H_{n_1l_1} G_{n_1l_1} d\varepsilon. \quad (2.3)$$

Здесь вероятность контактного комптоновского рассеяния n_1l_1 -оболочкой атома (атомного иона) определяется выражением (J – полный момент основного состояния атома (иона)):

$$H_{n_1l_1} = [J]^{-1} \sum_{T_1 T'} \sum_{M M'} |W|^2, \quad (2.4)$$

$$W = \sum_{k=1}^N \langle A, M | \exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r}_k)] | B, M' \rangle, \quad (2.5)$$

$$A = n_1l_1^{N_1}(T), \quad B = n_1l_1^{N_1-1}(T_1)\varepsilon l(T'), \quad l = 0, 1, \dots, \infty. \quad (2.6)$$

В выражении (2.3) записана $G_{n_1l_1}$ – инструментальная (экспериментально фиксируемая функция распределения по энергии рассеянного атомом (ионом) электромагнитного излучения) функция Гаусса-Лапласа, определяемая формулой:

$$G_{n_1l_1} = \frac{1}{\gamma_b \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{\varepsilon - \Delta_{n_1l_1}}{\gamma_b} \right)^2 \right\}. \quad (2.7)$$

где $\gamma_b = \Gamma_{beam} / 2\sqrt{\ln 2}$, Γ_{beam} – ширина на половине максимума инструментальной функции Гаусса-Лапласа $G_{n_1l_1}$; $\Delta_{n_1l_1} = \omega_1 - \omega_2 - I_{n_1l_1}$, $I_{n_1l_1}$ – энергии порогов ионизации соответствующих n_1l_1 -оболочек атома (иона). Здесь вспомним, что в рамках импульсного приближения значения энергий порогов ионизации отдельных оболочек атома *исключены* из описания процесса. В последующих разделах диссертации будет показано, что это допущение, в свою очередь, приводит к существенной *переоценке* вкладов

оболочек в вероятность рассеяния. Действительно, при значениях энергий $\hbar\omega_2 > \hbar\omega_1 - I_{n_1 l_1}$ оболочки атома ионизируются лишь виртуально. В итоге, в указанных областях энергий рассеянного фотона вклад $n_1 l_1$ оболочек атома в величину вероятности рассеяния становится практически исчезающим.

Следуя методам теории неприводимых тензорных операторов [21], установим структуру величины $H_{n_1 l_1}$ из выражения (2.4), отразив детально все этапы этого построения.

Экспоненту в выражении (2.5) представим в виде двойного функционального ряда по произведениям сферических функций:

$$\exp[i(\vec{q} \cdot \vec{r}_k)] = \sum_{t=0}^{\infty} \sum_{m=-t}^t i^t (-1)^m [t] j_t(qr_k) C_{-m}^{(t)}(\vec{q}) C_m^{(t)}(\vec{r}_k), \quad (2.8)$$

$$C_m^{(t)}(\vec{a}) = \left(\frac{4\pi}{[t]} \right)^{1/2} Y_{tm}(\theta_a, \varphi_a), \quad (2.9)$$

$$j_t(x) = \frac{1}{2^{t+1} t!} x^t \int_{-1}^{+1} (1-y^2)^t \cos(xy) dy, \quad (2.10)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} j_l(x) = \delta_{l0}, \quad \lim_{x \rightarrow \infty} j_l(x) = 0.$$

Здесь обозначено: q – модуль вектора переданного атому импульса (модуль вектора рассеяния), $r_k = |\vec{r}_k|$, j_t – сферическая функция Бесселя первого рода порядка t , $[t] = 2t + 1$, Y_{tm} – сферическая функция и θ_a и φ_a – сферические углы вектора \vec{a} . Выражение для q – модуль вектора рассеяния имеет вид:

$$q = |\vec{q}| = \frac{\omega_1}{c} (1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta)^{1/2}, \quad \beta = \frac{\omega_2}{\omega_1}. \quad (2.11)$$

С учетом теоремы Вигнера-Эккарта,

$$\langle A, M | Q_m^{(t)} | B, M' \rangle = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & t & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix} (A \| Q^{(t)} \| B), \quad (2.12)$$

для $Q_m^{(t)}$ –матричного элемента оператора (по мультипольности t) имеем:

$$Q_m^{(t)} = \sum_{k=1}^N C_m^{(t)}(\vec{r}_k) j_t(qr_k). \quad (2.13)$$

Также учтем условие ортогональности $3j$ –символов Вигнера теорему сложения сферических функций

$$\sum_{MM'} [t] \begin{pmatrix} J' & t & J \\ -M' & m & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & t' & J \\ -M' & m' & M \end{pmatrix} = \delta_{tt'} \delta_{mm'}, \quad (2.14)$$

$$\sum_{m=-t}^t |C_m^{(t)}(\vec{q})|^2 = 1. \quad (2.15)$$

В (2.14) $\delta_{tt'}$ – символ Кронекера–Вейерштрасса.

Таким образом, с учетом выражений (2.8)–(2.15) для вероятности контактного рассеяния фотона $n_1 l_1$ –оболочкой атома (2.4) получаем:

$$H_{n_1 l_1} = [J]^{-1} \sum_{T_1 T'} \sum_{t=0}^{\infty} [t] \left| (A \| Q^{(t)} \| B) \right|^2. \quad (2.16)$$

Отметим, что в формуле (2.12) в схеме нормальной LS –связи и стандартной системе фаз дано определение приведенному матричному элементу [47]:

$$(A \| Q^{(t)} \| B) = (-1)^{l+L_1-S-J'} \delta_{SS'} \sqrt{N_1 [L, L', J, J']} (l_1^{N_1} LS \| l_1^{N_1-1} (L_1 S_1) l_1) \cdot \left. \begin{matrix} \left\{ \begin{matrix} l_1 & L & L_1 \\ L' & l & t \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & J & S \\ J' & L' & t \end{matrix} \right\} \end{matrix} \right\} (l_1 \| C^{(t)} \| l) R_t(n_1 l_1, \varepsilon l). \quad (2.17)$$

Наличие множителя $\delta_{SS'}$ в выражении (2.17) фиксирует сохранение полного спина атома в процессе комптоновского рассеяния.

При переходе электрона из $n_1 l_1$ –оболочки атомного остова в конечное состояние рассеяния непрерывного спектра энергий амплитуда вероятности *контактного* перехода определяется матричным элементом j_t –функции Бесселя:

$$R_t(n_1 l_1, \varepsilon l) = \int_0^{\infty} P_{n_1 l_1}(r) j_t(qr) P_{\varepsilon l}(r) dr. \quad (2.18)$$

Здесь: P_{nl} – радиальная часть волновой функции nl -электрона. Волновые функции n_1l_1 -электронов ($n_1l_1 \leq f$) определены решением нерелятивистских уравнений самосогласованного поля Хартри-Фока [21] для конфигурации $n_1l_1^{N_1}$. Аналогично, волновые функции εl электронов непрерывного спектра энергий (в поле n_1l_1 -вакансии) также определены решением уравнений Хартри-Фока для конфигурации $n_1l_1^{N_1-1}\varepsilon l$.

Отметим, что изменение хартри-фоковских потенциалов атомного остатка в результате появлений n_1l_1 -вакансий приводит к многоэлектронному эффекту монополярной перестройки (радиальной релаксации) к ядру остовных одноэлектронных состояний конфигурации $n_1l_1^{N_1-1}\varepsilon l$ и, в итоге, к делокализации состояний непрерывного спектра энергий. Методы учета (методами теории неортогональных орбиталей [47]) соответствующих модификаций радиальных частей амплитуд вероятности перехода (2.18) даны в работах [46,48,49].

Подставим выражение (2.17) в (2.16), проводя суммирование по термам. Используем формулу суммирования $6j$ -коэффициентов:

$$\sum_x [x, c] \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & x \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} a & b & c' \\ d & e & x \end{Bmatrix} = \delta_{cc'} \{abc\} \{dec\}, \quad (2.19)$$

учитываем их инвариантность:

$$\begin{Bmatrix} l_1 & L & L_1 \\ L' & l & t \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} L_1 & L & l_1 \\ t & l & L' \end{Bmatrix}, \quad (2.20)$$

и ортогональность генеалогических коэффициентов:

$$\sum_{L_1 S_1} \{L_1 L l_1\} (l_1^{N_1} LS \parallel l_1^{N_1-1} (L_1 S_1) l_1) = 1, \quad (2.21)$$

где скобки $\{ \}$ – символ *триадного* условия.

В результате, с учетом выражений (2.19)–(2.21) из (2.16) для вероятности контактного комптоновского рассеяния фотона атомной $n_1 l_1$ –оболочкой, окончательно получаем:

$$H_{n_1 l_1} = \frac{N_1}{[l_1]} \sum_{t=0}^{\infty} [t] \{t l l_1\} (l_1 \| C^{(t)} \| l)^2 R_t^2(n_1 l_1, \varepsilon l). \quad (2.22)$$

Отметим, триадное условие $\{t l l_1\}$ входящее в полученное выражение, означает выполнение неравенства: $|l - l_1| \leq t \leq l + l_1$ и также выполняется равенство $l + l_1 + t = 2g$, где величина g – целое число. Отметим, что формально выражение (2.22) не содержит явно зависимости величины $H_{n_1 l_1}$ от квантовых чисел терма начального состояния рассеивающего атома. Однако фактически числами l_1 и N_1 данный терм определен (эмпирическим правилом Хунда [50]).

В итоге, выражение для дважды дифференциального сечения нерезонансного комптоновского рассеяния электронами атомной $n_1 l_1$ –оболочки (2.3) с учетом структуры (2.22) и приводит к аналитическому представлению для искомого сечения процесса (2.1) рассеяния электромагнитного излучения атомными. Здесь важно заметить, что непосредственно прямой расчет структур (2.16) и (2.17) также приведёт к искомому результату (2.22). Но такой путь сопряжен с достаточно трудоёмкими и громоздкими вычислениями вследствие появления, прежде всего, широкой иерархии термов.

2.2. Нерезонансное комптоновское рассеяние электромагнитного излучения электронами атома с d -симметрией в остове

В данном Разделе, используя результаты предыдущего Раздела 2.1, теории ниже мы проводим первое теоретическое исследование нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения атомными электронами вне упомянутых в предыдущих главах приближений. На примере свободного атома цинка исследуем становление абсолютных величин и формы дважды дифференциального сечения процесса комптоновского рассеяния электронами свободного атома с d -симметрией в его остове [51].

Выбор именно этого объекта исследований обусловлен, прежде всего тем, что атом цинка – это простейший элемент системы Д.И. Менделеева с 1S_0 -термом основного состояния и, более того, с *полностью заполненной* $3d$ -оболочкой.

Нелинейный процесс контактного нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения атомным электроном n_1l_1 -оболочки с 1S_0 -термом основного состояния атома представим в виде:

$$\hbar\omega_1 + [0] \rightarrow n_1l_1^{4l_1+1} \varepsilon l(^1L_J) + \hbar\omega_2, \quad l = 0, 1, \dots, \infty. \quad (2.23)$$

Здесь в схеме LS -связи определен результирующий терм 1L_J ($J = L$) n_1l_1 -оболочки остова и ионизированного εl -электрона сплошного спектра энергий, $[0] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ – условно обозначена конфигурация основного состояния атома цинка (заряд ядра $Z = 30$). В выражении (2.23) и далее по тексту мы не указываем *заполненные* оболочки атома.

Дважды дифференциальные сечения (2.3) процесса нерезонансного комптоновского рассеяния линейно поляризованного (\perp) фотона

электронами ns ($n = 1, 2, 3, 4$) и np ($n = 2, 3$) и $3d$ оболочек данного атома принимают (также в атомной системе единиц), соответственно, вид:

- для каналов $ns \rightarrow \varepsilon l$ контактного неупругого рассеяния:

$$\sigma_{ns,\perp} = 2r_0^2 \beta \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} M_l G_{ns} d\varepsilon, \quad (2.24)$$

$$M_l = (2l+1)R_l^2(ns, \varepsilon l), \quad (2.25)$$

$$R_l(ns, \varepsilon l) = \int_0^{\infty} P_{ns}(r) j_l(qr) P_{\varepsilon l}(r) dr, \quad (2.26)$$

$$G_{ns} = \frac{1}{\gamma_b \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{\varepsilon - \Delta_{ns}}{\gamma_b} \right)^2 \right\}, \quad (2.27)$$

$$q = \frac{\omega_1}{c} \sqrt{1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta}. \quad (2.28)$$

- Для канала $np \rightarrow \varepsilon l$:

$$\sigma_{np,\perp} = 6r_0^2 \beta \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} L_l G_{np} d\varepsilon, \quad (2.29)$$

$$L_l = (l+1)[R_l^2(np, \varepsilon(l+1)) + R_{l+1}^2(np, \varepsilon l)], \quad (2.30)$$

$$R_l(np, \varepsilon l_2) = \int_0^{\infty} P_{np}(r) j_l(qr) P_{\varepsilon l_2}(r) dr. \quad (2.31)$$

- Для канала $3d \rightarrow \varepsilon l$ конкретизация общего аналитического результата теории [46] приводит к выражению:

$$\sigma_{3d,\perp} = r_0^2 \beta \int_0^{\infty} \left(Q + \sum_{l=2}^{\infty} Q_l \right) G_{3d} d\varepsilon, \quad (2.32)$$

$$Q = 10R_2^2(3d, \varepsilon s) + 12R_1^2(3d, \varepsilon p) + 18R_3^2(3d, \varepsilon p), \quad (2.33)$$

$$Q_l = a_l R_{l-2}^2(3d, \varepsilon l) + b_l R_l^2(3d, \varepsilon l) + c_l R_{l+2}^2(3d, \varepsilon l), \quad (2.34)$$

$$a_l = 15 \frac{l(l-1)}{(2l-1)}, \quad b_l = 10 \frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l-1)(2l+3)}, \quad c_l = 15 \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)}.$$

В выражениях для дважды дифференциальные сечений (2.24), (2.29) и (2.32) введено сокращенное обозначение: $d^2\sigma_{\perp}^{(nl)} / d\omega_2 d\Omega \equiv \sigma_{nl,\perp}$.

Напомним, что переход в конечное состояние рассеяния $n_1 l_1^{4l_1+1} \varepsilon l$ сопровождается многоэлектронным эффектом радиальной релаксации (монопольной перестройки) волновых функций электронов как атомного остатка, так и возбужденных состояний атома в самосогласованном хартри-фоковском поле возникающих основных $n_1 l_1$ -вакансий. Действительно, возникновение $n_1 l_1$ -вакансии в остова атома приводит к заметному смещению электронной плотности оболочек к ядру, следствием чего является дополнительная делокализация волновой функции εl -фотоэлектрона непрерывного спектра энергий. Проявляется эта делокализация в уменьшении величины амплитуды вероятности процесса рассеяния. Этот эффект учтен нами методами теории неортогональных орбиталей [52,53]. Так, например, в случае реализации рассеяния по каналу $3p \rightarrow \varepsilon d$ амплитуды вероятности соответствующего перехода $R_1(3p, \varepsilon d)$ из (2.30) модифицируются надлежащим образом:

$$R_1(3p, \varepsilon d) \rightarrow N_{3p} \left(R_1(3p_0, \varepsilon d_+) - R_1(3p_0, 3d_+) \frac{\langle 3d_0 | \varepsilon d_+ \rangle}{\langle 3d_0 | 3d_+ \rangle} \right), \quad (2.35)$$

$$\langle 3d_0 | 3d_+ \rangle = \int_0^{\infty} P_{3d_0}(r) P_{3d_+}(r) dr. \quad (2.36)$$

Здесь N_{3p} – произведение интегралов перекрытия радиальных частей волновых функций атомных электронов основного и ионизированного состояний остова, не участвующих в процессе контактного перехода. Отметим, что необходимые радиальные части волновых функций атомных электронов nl_0 получены решением системы уравнений самосогласованного поля Хартри–Фока для конфигурации основного (индекс “0”) состояния атома, тогда как соответствующие радиальные части волновых функций

электронов nl_+ и εd_+ получены нами соответственно в хартри–фоковском поле конфигурации $3p_+^5 ({}^2P)$ (в поле с вакансией в $3p$ -оболочке – индекс “+”).

Отметим, что в приближении игнорирования эффекта радиальной релаксации электронных оболочек атома амплитуда (2.35) принимает вид:

$$R_1(3p, \varepsilon d) \rightarrow \langle 3p_0 | j_l | \varepsilon d_0 \rangle, \quad (2.37)$$

где радиальная часть волновой функции возбужденного εd_0 -электрона получена в поле $3p_0^{-1}$ «замороженной» конфигурации.

С целью исследования энергетической и угловой зависимости величин *однократно* дифференциальных сечений процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атома проинтегрируем выражения (2.24), (2.29) и (2.32) для дважды дифференциальных сечений по ω_2 энергиям рассеянного фотона и, далее, просуммируем по всем оболочкам атомного остова:

$$\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} = \sum_{n_1 l_1 \leq f} \int_0^{\alpha} \frac{d^2 \sigma_{\perp}^{(n_1 l_1)}}{d\omega_2 d\Omega} d\omega_2 \equiv \sigma_{\perp}. \quad (2.38)$$

Здесь определен верхний предел интегрирования $\alpha = \omega_1 - I_{n_1 l_1}$. Значение предела фиксируем законом сохранения энергии в процессе комптоновского рассеяния (2.23).

С целью оценки влияния многоэлектронного эффекта радиальной релаксации (*PP*) на теоретические величины однократного дифференциального сечения рассеяния введём *функцию радиальных корреляций*:

$$\Delta = (1 - \sigma_{\perp}^{PP} / \sigma_{\perp}) \cdot 100\%. \quad (2.39)$$

Здесь определено: σ_{\perp}^{PP} – однократное дифференциальное сечение из (2.38), рассчитанное с учетом указанного эффекта в хартри–фоковском поле

вакансий в остоле атома и σ_{\perp} – также однократное дифференциальное сечение (2.38), но рассчитанное без учета эффекта радиальной релаксации.

Также при расчетах учтены процессы *упругого* (томсоновского и рэлеевского ($\omega_2 = \omega_1$) рассеяния линейно поляризованного излучения атомными электронами, описываемые (в схеме описанного выше эксперимента) дифференциальным сечением [39,54]:

$$\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} = r_0^2 \left| F + \sum_{n_1 l_1 \leq f} M_{n_1 l_1} \right|^2 \equiv \sigma_{\perp}. \quad (2.40)$$

Здесь определены: F – атомный формфактор (структурная функция) атома-рассеивателя и $M_{n_1 l_1}$ – аномально-дисперсионные слагаемые Крамерса-Гейзенберга-Уоллера в дипольном ($\vec{k} \cdot \vec{r}_j \ll 1$) приближении для амплитуд вероятности процесса упругого рэлеевского рассеяния.

Результаты расчетов.

Расчеты выполнены для величин энергий падающего на свободный атом Zn фотона 14.93 кэВ ($K\alpha$ -линия атома иттрия ^{39}Y) и 22.10 ($K\alpha$ -линия атома серебра ^{47}Ag) и значений углов рассеяния 141° и 133° – именно при таких параметрах выполнен эксперимент в работах авторов [11,12]. Полученные результаты представлены в Таблицах 2.1, 2.2 и на Рисунках 2.2, 2.3 и 2.4. Для ширин инструментальных функций Гаусса Гаусса-Лапласа принята экспериментальная величина $\Gamma_{beam} = 180$ эВ. Такое значение существенно меньше значений ширин рассчитанных комптоновских профилей (~ 2 кэВ, Рис. 2.2, 2.4) но намного превышает ширины диапазонов $\Delta\omega$ появления наиболее интенсивных резонансных линий комбинационного рассеяния – прототипов линий M_{23} ($\Delta\omega \sim 20$ эВ [55]) и M_{45} ($\Delta\omega \sim 10$ эВ [56]), возникающих в спектре *фотопоглощения* атома цинка.

Это обстоятельство и позволяет нам при описании нерезонансного комптоновского рассеяния ограничиться учетом в процесс (2.23) лишь непрерывным спектром энергий конечных состояний процесса. Тем более,

что указанные резонансы “подавлены” в $\Gamma_{beam}/\Gamma_{n_1l_1}$ раз, при, например, естественной ширине распада $3p$ -вакансии $\Gamma_{3p} \cong 2.1$ эВ [57]. При расчетах мы также не учитывали влияние эффекта *спин-орбитального* расщепления $2p_{1/2,3/2}$, $3p_{1/2,3/2}$ и $3d_{3/2,5/2}$ -оболочек атома (постоянные расщепления $\delta_{SO} \sim 22.9$ ($2p$), 2.6 ($3p$) и 0.8 ($3d$) эВ [21]).

Необходимые для расчета значений $\Delta_{n_1l_1}$ в выражениях (2.24), (2.29) и (2.32) величины энергий порогов ионизации атомных n_1l_1 -оболочек, нами взяты экспериментальные данные, приведенные в работах [21,58]. Именно: $I_{n_1l_1}$ (в эВ) = 9660.7 ($1s$), 1196.7 ($2s$), 1033.6 ($2p$), 141.0 ($3s$), 97.4 ($3p$), 11.6 ($3d$), 9.4 ($4s$). Для состояний $p_{1/2,3/2}$ и $d_{3/2,5/2}$ взяты их средние значения. При суммировании по l -гармоникам в сечениях рассеяния (2.24), (2.29) и (2.32) учтены гармоники от 0 до 20. Наш расчет показал, что учет высоких ($l > 20$) гармоник не более чем на 0.1 % изменяет результаты расчета.

На Рисунке 2.2 показаны доминирующие парциальные вклады в сечение процесса комптоновского рассеяния от $4s$ -валентной и $3s$ -, $3p$ - и $3d$ -субвалентных оболочек атома. Рисунок демонстрирует, что, основной вклад в вероятность процесса рассеяния вносит *многоэлектронная* $3d$ -субвалентная оболочка. С увеличением $\hbar\omega_1$ -энергии падающего на атом излучения абсолютные значения вкладов уменьшаются, комптоновские профили заметно расширяются и при этом их максимумы перемещаются в длинноволновую по $\hbar\omega_2$ -энергии рассеянного фотона часть спектра рассеяния (также см. Рис. 2.4). Полученный нами результат *воспроизводит* известный и описанный в литературе результат [5,13] о направленности и эволюции эффекта комптоновского рассеяния атомными электронами.

Результаты расчетов, представленные на Рисунке 2.3, позволяют утверждать, что с возрастанием номера рассеивающей n_1l_1 -оболочки (при

фиксированных значениях угла рассеяния θ и $\hbar\omega_1$ энергии падающего на атом излучения) увеличивается мультипольность рассеяния. Так в случае рассеяния электронами *глубокой* $2s$ -оболочки видим (Рис. 2.3а), что гармоники с $l > 6$ уже “отмирают”, практически не давая вклада в сечение процесса. При этом, для корректного описания процесса рассеяния *субвалентной* $3d$ -оболочкой (Рис. 2.3б) необходим учет гармоник со значениями l вплоть до $l = 25$. Не менее важным является следующий полученный результат. Как с возрастанием $\hbar\omega_1$ энергии падающего на атом излучения, так и с ростом θ угла рассеяния и процесс нерезонансного Комтоновского рассеяния становится все более мультипольным – вероятность данного процесса существенно перераспределяется по все большему количеству l -гармоник (см. данные в Табл. 2.1 на примере рассеяния по каналу $3s \rightarrow \varepsilon l$). Такой результат был установлен ранее в формализме приближения обобщенных сил осцилляторов при изучении процесса неупругого рассеяния атомного электрона [59,60] и в нашей диссертации установлен для процесса комптоновского рассеяния фотонов атомными электронами в случае атома с d -симметрией.

Рис. 2.4 представляет эволюция полного сечения процесса рассеяния электромагнитного излучения электронами атома цинка:

$$\sigma_{\perp} = \sum_{n_l l \leq f} \sigma_{n_l l, \perp} + \sigma_{\perp}^{TR}, \quad (2.41)$$

$$\sigma_{\perp}^{TR} = \frac{d\sigma_{\perp}^{TR}}{d\Omega} \frac{1}{\gamma_b \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{\omega_1 - \omega_2}{\gamma_b} \right)^2 \right\}. \quad (2.42)$$

В выражении (2.42) дифференциальные сечения процессов *упругого* ($\omega_2 = \omega_1$) томсоновского (T) и рэлеевского (R) рассеяния фотона атомными электронами $d\sigma_{\perp}^{TR} / d\Omega$ рассчитаны с учетом многоэлектронных эффектов разного типа методами, развитыми в работе [54]. На Рисунке также проведено сравнение результатов наших расчетов с результатами в рамках

импульсного приближения (использованы данные работы [16] для комптоновских профилей оболочек остова). Рисунок демонстрирует, что результаты импульсного приближения качественно, но не количественно согласуются с результатами теории нашей диссертации. Однако отметим, что для исследованных областей энергий падающих фотонов и углов рассеяния импульсное приближение не является формально математически корректным.

С целью проверки надежности результатов, предсказываемых теорией, развиваемой в нашей диссертации в Табл. 2.2 представлено сравнение результатов наших расчетов с результатами экспериментов [11,12] по измерению *абсолютной* величин *однократно* дифференциальных сечений нерезонансного комптоновского рассеяния излучения электронами атома цинка:

$$\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} = \sum_{n_1 l_1 \leq f} \int_0^{\alpha} \sigma_{n_1 l_1, \perp} d\omega_2 \equiv \sigma_{\perp}(\omega_1, \theta). \quad (2.43)$$

В выражении (2.43) $\alpha = \omega_1 - I_{n_1 l_1}$ (энергия порога обрыва комптоновского профиля при энергии электрона непрерывного спектра $\varepsilon = 0$ для $n_1 l_1$ -оболочки атома) и проведено суммирование/интегрирование по сечениям процесса рассеяния (2.24), (2.29) и (2.32). Констатируем достаточно хорошее согласие результатов нашей теории с экспериментами (величина отличия составляет $\cong 2-4\%$).

По итогам проведенных исследований, представленных в Таблицах 2.1 и 2.2 и на Рисунках 2.1, 2.3, сформулируем основные результаты данного раздела.

Показано, что в исследованных диапазонах энергий электромагнитного излучения основной вклад в вероятность процесса комптоновского рассеяния электронами свободного атома Zn вносит *многоэлектронная 3d-оболочка* атома. С увеличением энергии падающего излучения абсолютные величины парциальных вкладов как валентной, так и субвалентных оболочек атома

уменьшаются. При этом комптоновские профили заметно расширяются, а их максимумы перемещаются в длинноволновую по $\hbar\omega_2$ энергии рассеянного фотона часть спектра рассеяния.

Важным представляется тот результат, что, как с увеличением энергии падающего на атом излучения, так и с возрастанием угла рассеяния процесс неупругого рассеяния становится все более *мультипольным* – вероятность комптоновского рассеяния существенно перераспределяется по все большему количеству “подключающихся” гармоник. В итоге, эффективное участие в процессе рассеяния каждого парциального канала $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ ($l = 0, 1, \dots, \infty$) принципиально определяет как величину, так и направленность перераспределения амплитуды вероятности процесса нерезонансного комптоновского рассеяния фотона атомными электронами.

Также показано, что результаты, даваемые импульсным приближением лишь качественно согласуются с результатом теории диссертации.

Отметим, что иложенные в данном Разделе диссертации результаты теоретических исследований и расчетов опубликованы нами в работах [49,128].

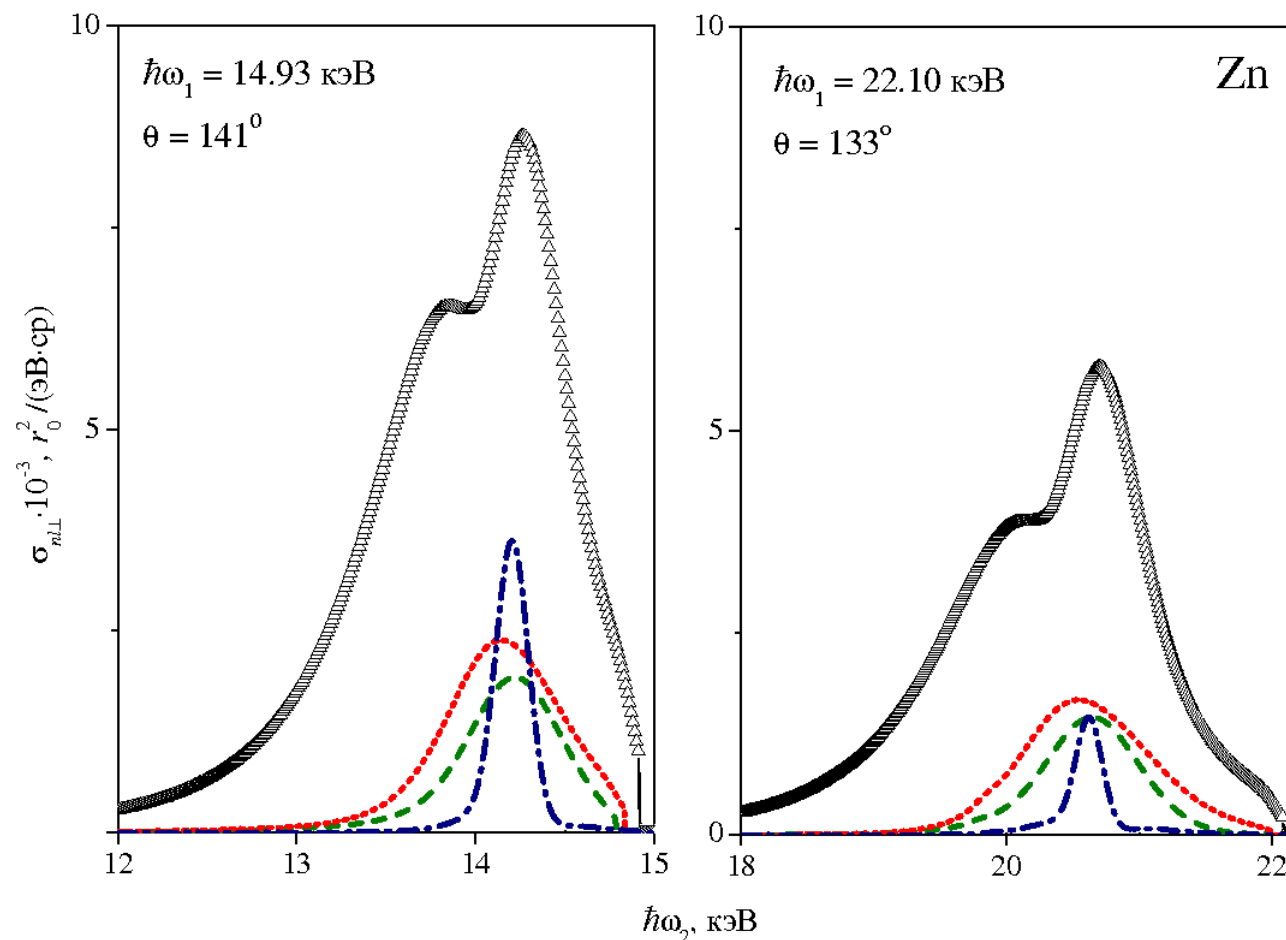


Рис. 2.2

$\sigma_{nl,\perp}$ – парциальные вклады $4s$ -валентной (штрих-пунктир) и $3s$ (штрих), $3p$ (пунктир), $3d$ -субвалентных (светлые треугольники) оболочек остова в дважды дифференциальное сечение процесса нерезонансного комптоновского рассеяния линейно-поляризованного излучения электронами атома Zn. $\sigma_{nl,\perp}$ – см. (2.24), (2.29) и (2.32); учтены эффекты радиальной релаксации в поле n_1l_1 -вакансий. $\Gamma_{beam} = 180$ эВ [39,40].

Таблица 2.1. Вклады лидирующих l -гармоник по парциальному $3s \rightarrow \varepsilon l$ каналу нерезонансного комптоновского рассеяния линейно поляризованного фотона электронами атома Zn в зависимости от величины $\hbar\omega_1$ –энергии падающего на атом фотона и θ –угла рассеяния ($\Gamma_{beam} = 180$ эВ [11,12]).

l	$\mu^*, \%$		
	$\hbar\omega_1 = 14.93$ кэВ		$\hbar\omega_1 = 22.10$ кэВ
	$\theta = 90^\circ$	$\theta = 141^\circ$	$\theta = 90^\circ$
0	4	2	1
1	8	3	2
2	15	10	9
3	44	32	29
4	19	27	26
5	6	16	21
6	2	5	8
Σ	98	95	96

*) $\mu(\%) = (\sigma_{3s,\perp}^{(l)} / \sigma_{3s,\perp}) \cdot 100$ (%), где $\sigma_{3s,\perp}^{(l)}$ – сечение рассеяния (2.24) для l –гармоник в области формирования максимума комптоновского профиля.

Таблица 2.2. Результаты расчета *однократно* дифференциального сечения рассеяния (2.43) в сравнении с результатами экспериментов [11] и [12]. $\Gamma_{beam} = 180$ эВ.

$\hbar\omega_1$, кэВ	θ , град	$\sigma_{\perp}(\omega_1, \theta)$, барн/ср		
		Теория диссертации	[11]	[12]
14.93	141	1.403	1.266±0.089	
22.10	133	1.279		1.220±0.060

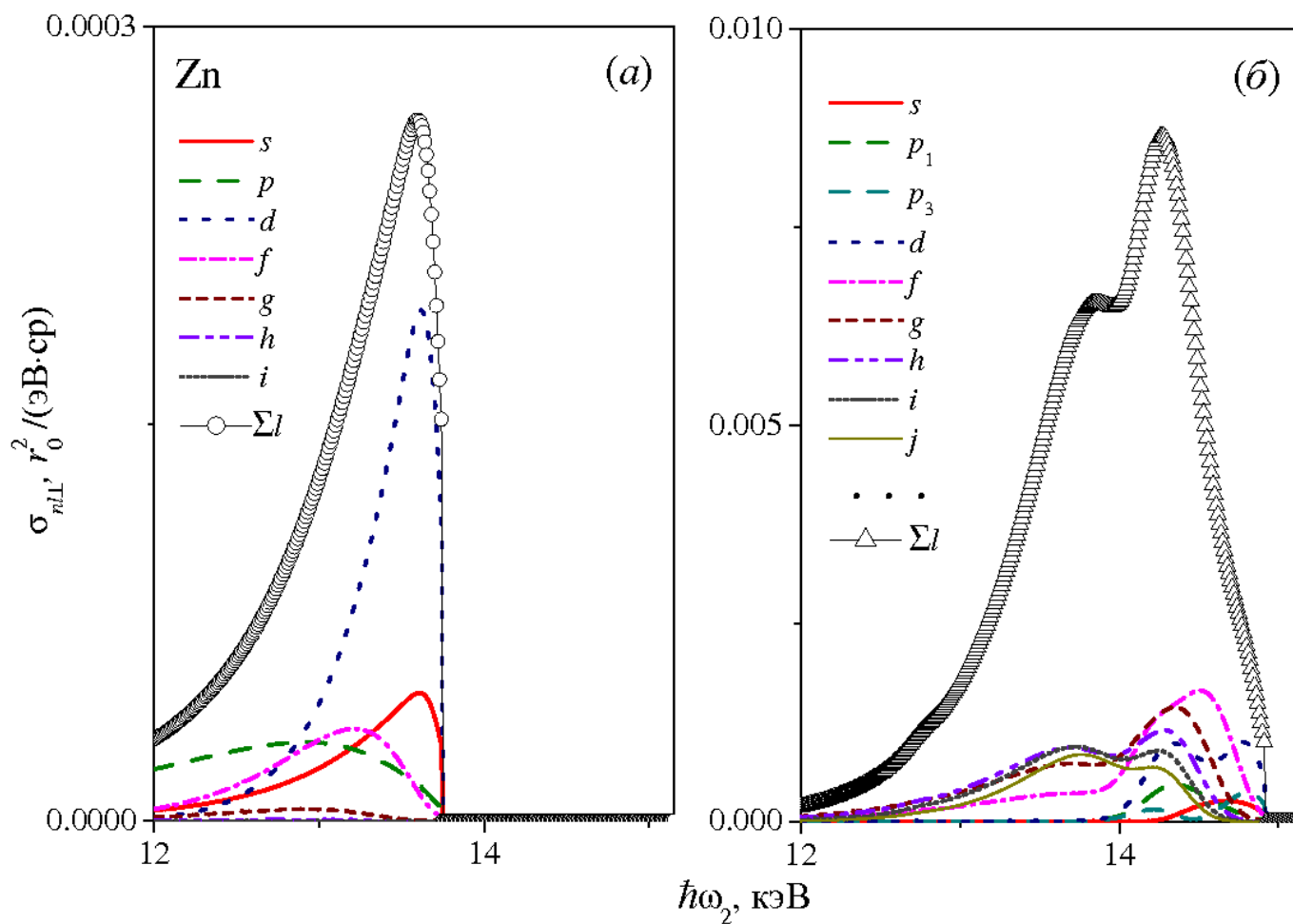


Рис. 2.3

Мультиплетная структура *дважды* дифференциальных сечений рассеяния линейно-поляризованного излучения электронами *2s*-глубокой (а) и *3d*-субвалентной оболочки (б) (см. Рис. 2.2) атома Zn. $\hbar\omega_1 = 14.93$ кэВ и $\theta = 141^\circ$. Показаны парциальные вклады l -гармоник рассеяния.

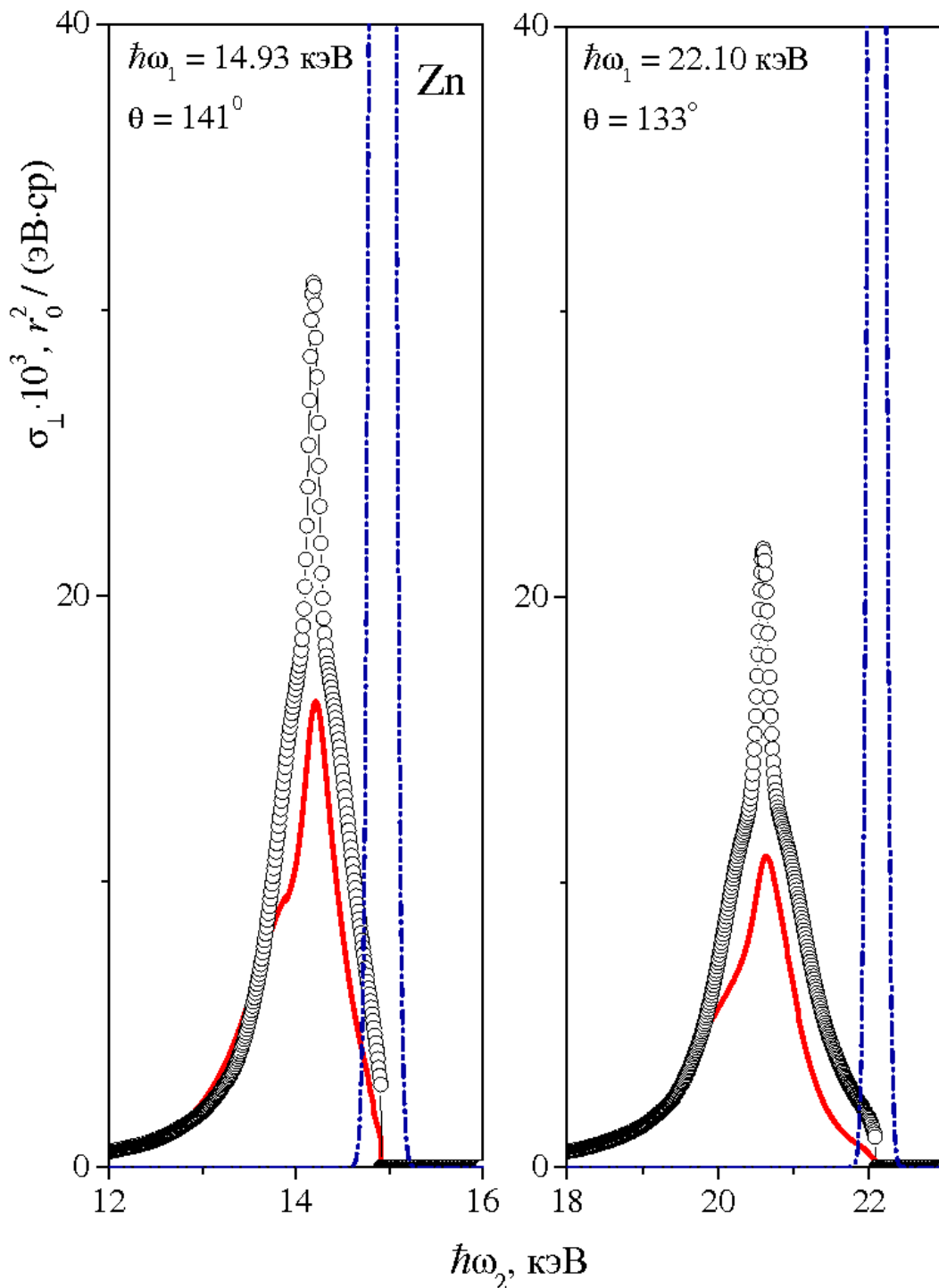


Рис. 2.4

Полные сечения процесса рассеяния фотона электронами атома Zn. Теория диссертации: нерезонансное комptonовское рассеяние – сплошная кривая, томсоновское и рэлеевское рассеяние – штрих-пунктир (в максимумах линий $\sigma_{\perp} = 0.257 r_0^2 / (\text{эВ}\cdot\text{ср})$ для $\hbar\omega_1 = 14.93$ кэВ и $0.150 r_0^2 / (\text{эВ}\cdot\text{ср})$ для $\hbar\omega_1 = 22.10$ кэВ), Светлый кружок – результат в рамках импульсного приближения (по данным работы [16]). $\Gamma_{beam} = 180$ эВ.

2.3. Нерезонансное комптоновское рассеяние электромагнитного излучения атомными электронами Ni-подобного иона

В предыдущих разделах данной главы изложены квантовомеханические методы расчета абсолютных значений и формы дважды дифференциального сечения процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения атомными электронами с d -симметрией оболочки атома вне диапазона рентгеновской эмиссии. Цель данного Раздела – обобщить методы этих разделов на случай описания процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами многозарядного положительного иона с d -симметрией валентной оболочки. Объектаи исследований выбрана *изоэлектронная* последовательность Ni-подобных атомных ионов Zn^{2+} ($Z = 30$), Kr^{8+} ($Z = 36$) и Mo^{14+} ($Z = 42$) с конфигурацией основного состояния $[0] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} ({}^1S_0)$.

Отметим, что в работах авторов [46,61,62] теория процесса нерезонансного комптоновского рассеяния применена для расчетов абсолютных величин и формы сечений рассеяния электромагнитного излучения электронами атома ${}^{10}Ne$ и, соответствующими, атомными *неоноподобными* ионами (Si^{4+} , Ar^{8+}) – без d -симметрии в осто́ве.

2.3.1 Описание процесса рассеяния

Построение структуры дважды дифференциального сечения процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атомного иона аналогично таковому для атома. Представим процесс рассеяния линейно-поляризованного (перпендикулярно плоскости рассеяния) электромагнитного излучения $n_1 l_1$ оболочкой электронами атомного иона с 1S_0 термом основного состояния в виде:

$$\hbar\omega_1 + [0] \rightarrow n_1 l_1^{4l_1+1} \varepsilon l({}^1L_J) + \hbar\omega_2, \quad l = 0, 1, \dots, \infty, \quad (2.44)$$

где $n_1 l_1 \leq f$ и $\varepsilon l > f$, ω_1 и ω_2 – циклическая частота падающего и рассеянного фотонов, соответственно, причем $\omega_2 < \omega_1$. В схеме LS –связи определены – результирующий 1L_J терм ($J = L$) открытой $n_1 l_1$ оболочки атома и комптоновского εl электрона непрерывного спектра. В выражении (2.44) и далее мы не записываем заполненные оболочки иона.

В этом случае дважды дифференциальное сечение процесса нерезонансного комптоновского рассеяния излучения электронами ns ($n = 1, 2, 3$), np ($n = 2, 3$) и $3d$ –оболочек Ni-подобного иона (в атомной системе единиц) принимает вид [46]:

- Для $ns \rightarrow \varepsilon l$ канала контактного рассеяния:

$$\sigma_{ns,\perp} = 2r_0^2 \beta \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} M_l G_{ns} d\varepsilon, \quad (2.45)$$

$$M_l = (2l + 1) R_l^2(ns, \varepsilon l), \quad (2.46)$$

$$R_l(ns, \varepsilon l) = \int_0^{\infty} P_{ns}(r) j_l(qr) P_{\varepsilon l}(r) dr, \quad (2.47)$$

$$G_{ns} = \frac{1}{\gamma_b \sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{\varepsilon - \Delta_{ns}}{\gamma_b} \right)^2 \right\}, \quad (2.48)$$

$$q = \frac{\omega_1}{c} \sqrt{1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta}. \quad (2.49)$$

- Для канала $np \rightarrow \varepsilon l$:

$$\sigma_{np,\perp} = 6r_0^2 \beta \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} L_l G_{np} d\varepsilon, \quad (2.50)$$

$$L_l = (l + 1) [R_l^2(np, \varepsilon(l + 1)) + R_{l+1}^2(np, \varepsilon l)], \quad (2.51)$$

$$R_l(np, \varepsilon l_2) = \int_0^{\infty} P_{np}(r) j_l(qr) P_{\varepsilon l_2}(r) dr. \quad (2.52)$$

- Для канала $3d \rightarrow \varepsilon l$:

$$\sigma_{3d,\perp} = r_0^2 \beta \int_0^\infty (Q + \sum_{l=2}^\infty Q_l) G_{3d} d\varepsilon, \quad (2.53)$$

$$Q = 10R_2^2(3d, \varepsilon s) + 12R_1^2(3d, \varepsilon p) + 18R_3^2(3d, \varepsilon p), \quad (2.54)$$

$$Q_l = a_l R_{l-2}^2(3d, \varepsilon l) + b_l R_l^2(3d, \varepsilon l) + c_l R_{l+2}^2(3d, \varepsilon l), \quad (2.55)$$

$$a_l = 15 \frac{l(l-1)}{(2l-1)}, \quad b_l = 10 \frac{l(l+1)(2l+1)}{(2l-1)(2l+3)}, \quad c_l = 15 \frac{(l+1)(l+2)}{(2l+3)}.$$

В выражениях (2.45) – (2.55) обозначено: $d^2 \sigma_{\perp}^{(nl)} / d\omega_2 d\Omega \equiv \sigma_{nl,\perp}$ и определено: $P_{\varepsilon l}$ – радиальная часть волновой функции εl -электрона; j_l – сферическая функция Бесселя первого рода порядка l , q – модуль переданного иону импульса (модуль вектора рассеяния); $\Delta_{nl} = \omega_1 - \omega_2 - I_{nl}$, I_{nl} – энергия порога ионизации nl оболочки иона. Отметим здесь, что мы воспроизводим формулы (2.23) – (2.34) с целью полноты изложения Раздела 2.3.

Как и в случае нейтрального атома, появление в многоэлектронном ионном остове $n_1 l_1$ вакансии сопровождается эффектом монополярной перестройки (радиальной релаксации) к ядру оболочек остова и, в результате, дополнительной делокализацией возбужденных состояний в поле этой вакансии. Так, например, в случае рассеяния по $3p \rightarrow \varepsilon d$ каналу в (2.44) для амплитуд вероятности перехода $R_{1,3}(3p, \varepsilon d)$ в (2.51) будем иметь следующую их модификацию:

$$R_{1,3}(3p, \varepsilon d) \rightarrow N_{3p} \left(R_{1,3}(3p_0, \varepsilon d_+) - R_{1,3}(3p_0, 3d_+) \frac{\langle 3d_0 | \varepsilon d_+ \rangle}{\langle 3d_0 | 3d_+ \rangle} \right), \quad (2.56)$$

$$\langle 3d_0 | 3d_+ \rangle = \int_0^\infty P_{3d_0}(r) P_{3d_+}(r) dr. \quad (2.57)$$

Здесь: N_{3p} – произведение интегралов ортогональности (перекрывания) радиальных частей волновых функций основного и возбужденного состояния

иона, не участвующих в данном переходе. Радиальные части волновых функций nl_0 (индекс “0”) электронов получены решением в поле конфигурации основного состояния иона. Радиальные части волновых функций основных nl_+ и комптоновских ϵd_+ электронов (индекс “+”) получены аналогично в хартри-фоковском поле, но для конфигурации $3p_+^5(^2P)$, т.е. в поле $3p$ -вакансии иона.

Результаты расчета

Расчеты выполнены для энергии падающего на ион излучения $\omega_1 = 25$ кэВ и величине угла рассеяния $\theta = 90^\circ$. Для параметра Γ_{beam} взято значение 5 эВ. Выбор именно такого значения параметра соответствует уровню спектральных разрешений (по энергиям рассеянного ω_2 фотона) в современных экспериментах по изучению процесса нерезонансного комптоновского рассеяния фотона многоэлектронными системами [63]. Отметим, что достигнутый куда более высокий уровень спектрального разрешения в недавнем эксперименте [64] $\Gamma_{beam} \sim 70$ мэВ. Однако и это разрешение пока ещё не позволяет наблюдать резонансные комбинационные структуры сечения рассеяния (аналоги линий M_{45} -спектра фотопоглощения Ni-подобного иона) перед томсоновской (контактное) и рэлеевской (аномально-дисперсионное) линиями упругого ($\omega_2 = \omega_1$) рассеяния фотонов электронами изучаемых ионов. Действительно, соответствующие резонансы рассеяния подавлены примерно в $\Gamma_{beam} / \Gamma_{n_1 l_1}$ раз, где, к примеру, значение естественной ширины распада вакансии в валентной $3d$ оболочке иона должна быть заведомо меньше величины $\Gamma_{3d} \sim 10^{-3}$ эВ (оценка по данным работы [65]) для атома Zn. Это обстоятельство и позволяет нам ограничиться учетом в процессе (2.44) лишь непрерывного спектра конечных состояний. Также мы пренебрегли эффектами спин-орбитального расщепления $2p_{1/2, 3/2}$,

$3p_{1/2,3/2}$ и $3d_{3/2,5/2}$ электронных оболочек иона. Это приближение допустимо в силу того, что, например, константы спин–орбитального расщепления $3p_{1/2,3/2}$ и $3d_{3/2,5/2}$ оболочек в атоме Мо δ_{SO} (эВ) = 18.159 ($3p$), 3.508 ($3d$) малы по сравнению с энергетической протяженностью (~ 4 кэВ, Рис. 2.5) комптоновского профиля и незначительно увеличиваются до величин 18.222 и 3.534 эВ при переходе к иону Мо⁶⁺ [66]. При расчете параметров $\Delta_{n_1l_1}$ в выражениях (2.45), (2.50) и (2.53) приняты нерелятивистские значения величин энергий порогов ионизации n_1l_1 оболочек остова, рассчитанные в диссертации (Табл. 2.3). При суммировании по гармоникам во всех сечениях рассеяния из выражений (2.45), (2.50) и (2.53) нами учтены значения $0 \leq l \leq 25$. Наши исследования показали, что учет высоких ($l > 25$) гармоник не более чем на 0.1 % изменяет результаты расчета.

Результаты данного Раздела представлены нами в Таблицах 2.3 –2.5 и на Рисунках 2.4 – 2.6.

Таблица 2.3. Нерелятивистские величины энергий порогов ионизации ($I_{n_1l_1}$) оболочек остова ионов Zn²⁺ (*a*), Kr⁸⁺ (*б*) и Mo¹⁴⁺ (*в*)

n_1l_1	$I_{n_1l_1}$, эВ		
	<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
1s	9587.00	14247.94	19895.33
2s	1203.62	2017.78	3087.35
2p	1053.87	1828.43	2857.41
3s	167.99	423.97	796.72
3p	119.68	355.65	707.33
3d	37.48	233.15	545.26

Таблица 2.4. Рассчитанные значения средних радиусов ($\langle r_{n_1 l_1} \rangle$) субвалентных и валентной оболочек остова ионов Zn^{2+} (а), Kr^{8+} (б) и Mo^{14+} (в).

$n_1 l_1$	$\langle r_{n_1 l_1} \rangle$, а.е.		
	а	б	в
3s	0.692	0.536	0.430
3p	0.719	0.539	0.424
3d	0.859	0.538	0.396

Таблица 2.5^{*)}. Результаты расчетов *однократно* дифференциальных сечений (2.58) процесса рассеяния для нейтрального атома Zn в сравнении с результатами экспериментов работ [11] и [12]. $\Gamma_{beam} = 180$ эВ.

$\hbar\omega_1$, кэВ	θ , град.	$d\sigma_{\perp} / d\Omega$, барн/ср.		
		диссертация	[11]	[12]
14.93	141	1.403	1.266±0.089	
22.10	133	1.279		1.220±0.060

^{*)} Здесь воспроизведена Табл. 2.2 с целью полноты и замкнутости изложения Раздела 2.3.

На Рисунке 2.5 показаны основные парциальные вклады в сечение процесса нерезонансного комптоновского рассеяния от $3s$ - и $3p$ -субвалентных и $3d$ -валентной оболочек. Получено, что в случае Ni-подобного иона, основной вклад в вероятность процесса комптоновского рассеяния вносит *многоэлектронная* $3d$ -оболочка ионов. С увеличением зарядов ядер ионов комптоновские профили расширяются, а абсолютные величины максимумов их вкладов уменьшаются. В самом деле, с ростом заряда ядра ионов средние радиусы $n_1 l_1$ оболочек остова уменьшаются (Табл. 2.4), а εl состояния *сплошного* спектра всё более *делокализируются*. Как результат, уменьшаются величины амплитуд вероятности $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ переходов в (2.46), (2.51), (2.54) и (2.55). При этом (см. Рис. 2.7), уменьшение сечения рассеяния по лидирующим $l \sim 1-4$ гармоникам в каждом из $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ каналов перехода сопровождается её перераспределением (*a*) на высокие гармоники (уширение комптоновских профилей) и (*b*) в расширяющуюся (см. Табл. 2.3) область «*тени*» – область энергий процесса резонансного комбинационного рассеяния между линией упругого томсоновского и рэлеевского рассеяния и порогом “обрыва” комптоновского профиля ($\omega_2 \cong \omega_1 - I_{3d}$). Последнее утверждение следует из результатов расчета *интегральной* интенсивности нерезонансного комптоновского рассеяния фотона электронами исследуемых ионов:

$$\frac{d\sigma_{\perp}}{d\Omega} = \sum_{n_1 l_1 \leq f} \int_0^{\infty} \sigma_{n_1 l_1, \perp} d\omega_2. \quad (2.58)$$

Так, например, при переходе от Zn^{2+} к Mo^{14+} величина дифференциального сечения рассеяния (2.58) при $\omega_1 = 25$ кэВ, $\theta = 90^\circ$ и $\Gamma_{beam} = 5$ эВ уменьшается на $\sim 22\%$ и соответствующая интенсивность нерезонансного комптоновского рассеяния перераспределяется в область «*тени*».

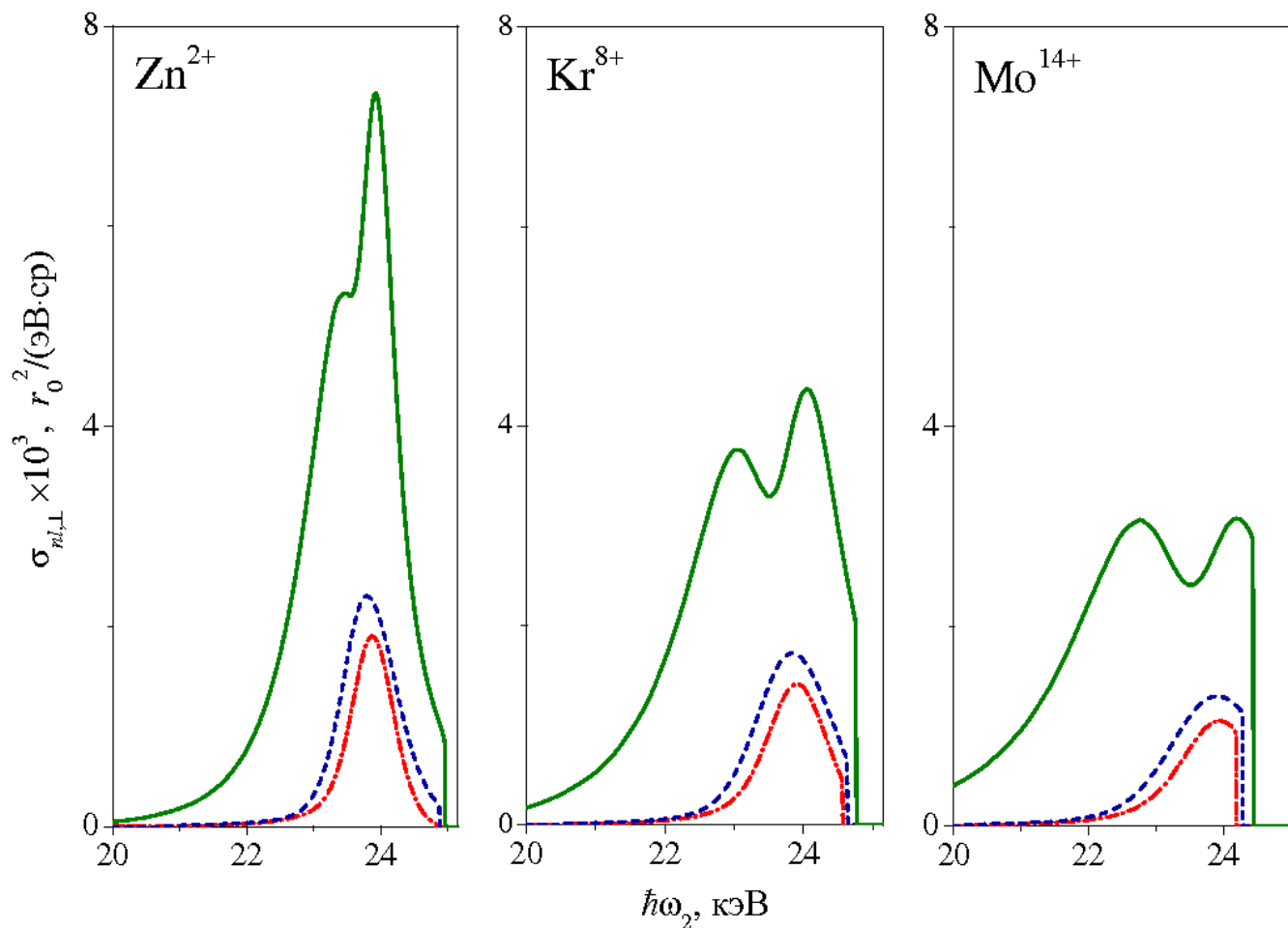


Рис. 2.5

Основные парциальные вклады $3s$ (штрих-пунктир) и $3p$ (штрих) субвалентных и $3d$ (сплошная кривая) валентной оболочек ионов в дважды дифференциальное сечение процесса нерезонансного комptonовского рассеяния линейно-поляризованного (\perp) фотона электронами Ni-подобных ионов Zn^{2+} , Kr^{8+} и Mo^{14+} . $\sigma_{nl,\perp}$ – см., соответственно, выражения (2.45), (2.50) и (2.53). $\hbar\omega_1 = 25$ кэВ, $\theta = 90^\circ$, $\Gamma_{beam} = 5$ эВ. При расчетах учтены эффекты монопольной перестройки в поле ионных вакансий.

Рисунок 2.6 представляет результаты расчета величин *относительных* вкладов l гармоник $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ канала перехода в суммарное сечение нерезонансного комптоновского рассеяния фотона $n_1 l_1$ оболочкой исследуемых ионов:

$$\mu = (\sigma_{n_1 l_1, \perp}^{(l)} / \sigma_{n_1 l_1, \perp}) \cdot 100 (\%). \quad (2.59)$$

В (2.59) $\sigma_{n_1 l_1, \perp}^{(l)}$ – см. выражения (2.50) ($n_1 l_1 = 3p$) и (2.53) ($n_1 l_1 = 3d$) при фиксированном значении l -гармоники перехода и значении ω_2 энергии рассеянного фотона в максимуме комптоновского профиля. Рисунок показывает, что с ростом заряда ядер ионов по $3p$ ($3d$) $\rightarrow \varepsilon l$ каналам процесса рассеяния (аналогичные данные для $1s$, $2s$, $2p$ и $3s$ оболочек не приводим) происходит *концентрация лидирующих гармоник* в область значений, близких к $l = 3$. Действительно, с ростом заряда ядер ионов при неизменных значениях ω_1 энергии и θ угла рассеяния *высокомультимольные* функции Бесселя (Рис. 2.8) в выражениях (2.50) и (2.53) всё более “отключаются” от участия в процессе рассеяния в силу своей локализации на больших значениях радиальной переменной r .

На Рис. 2.7 приведены результаты исследований полных дважды дифференциальных сечений процесса нерезонансного комптоновского (K) рассеяния электронами исследуемых ионов:

$$\sigma_{\perp}^K = \sum_{n_1 l_1 \leq f} \sigma_{n_1 l_1, \perp}. \quad (2.60)$$

Во избежание загромождения Рис. 2.7 вклад в сечение (2.60) процессов *упругого* рассеяния фотонов ионами на рисунке не приведен. Рисунок демонстрирует, что с ростом заряда ядер ионов максимумы профилей уменьшаются, профили расширяются и увеличивается энергетическая протяженность области «тени». “Ступенчатая” структура сечений рассеяния для принятого значения величины спектрального разрешения $\Gamma_{beam} = 5$ эВ

отражает положение соответствующих порогов обрывов парциальных комптоновских профилей $\omega_2 \cong \omega_1 - I_{n_1 l_1}$ (см. Табл. 2.3).

Отметим, что как теоретические, так и экспериментальные исследования процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами Ni-подобных ионов Zn^{2+} , Kr^{8+} и Mo^{14+} в литературе *отсутствуют*. Поэтому, с целью *тестирования* надежности результатов теории развиваемой в данном разделе диссертации в Табл. 2.5 проведено сравнение результатов диссертации с результатами эксперимента работ [11] и [12] по измерению *абсолютных* величин *однократного* дифференциального сечения процесса рассеяния (2.58) для атома Zn. Видим достаточно хорошее согласие теории диссертации с экспериментом.

Подведем итоги проведенного исследования процесса Комтоновского рассеяния фотона электронами никелеподобного атомного иона с d симметрией в остоле. Прежде всего констатируем, что установленный ранее [67,68] и подтверждаемый в нашей диссертации эффект существенной мультипольности парциальных $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ ($l = 0, 1, \dots, \infty$) каналов рассеяния не учитывается в рамках импульсного приближения, но существенно определяет абсолютные значения и направление *перераспределения* вероятности процесса неупругого комптоновского рассеяния электронами атомного иона. При этом установлено, что:

- с увеличением заряда ядра Ni-подобного иона при фиксированных значениях ω_1 и θ происходит концентрация лидирующих l гармоник по всем *основным* $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ каналам рассеяния в окрестности значений, близких к $l = 3$;

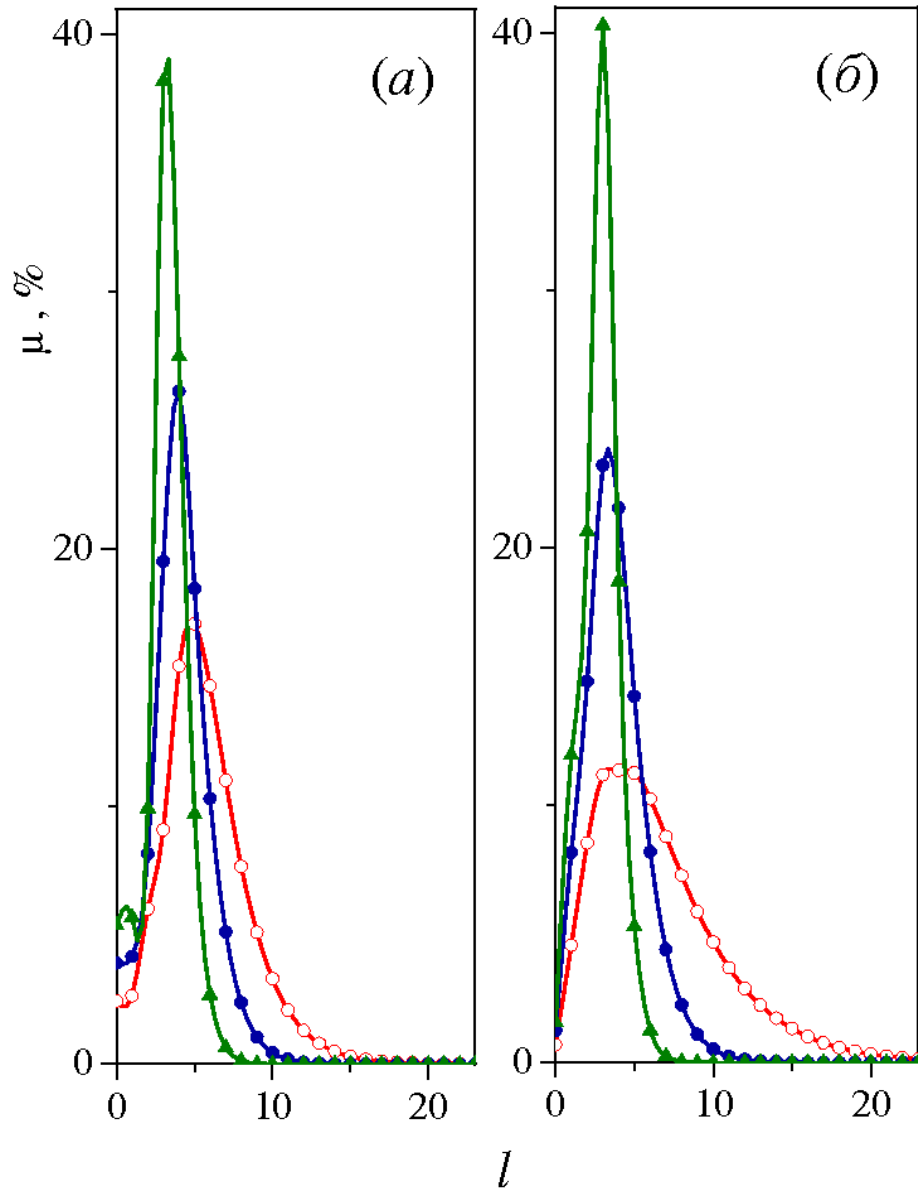


Рис. 2.6

Относительные вклады l гармоник $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ канала перехода в суммарное сечение прцесса нерезонансного Комптоновского рассеяния линейно-поляризованного (\perp) фотона электронами: $n_1 l_1 = 3p$ (а) и $n_1 l_1 = 3d$ (б) оболочек остова Ni-подобных ионов Zn^{2+} (светлый кружок), Kr^{8+} (тёмный кружок) и Mo^{14+} (тёмный квадрат). μ – см. выражение (2.59). Для наглядности дискретные значения величины μ соединены сплошной кривой. $\hbar\omega_1 = 25$ кэВ, $\theta = 90^\circ$, $\Gamma_{beam} = 5$ эВ.

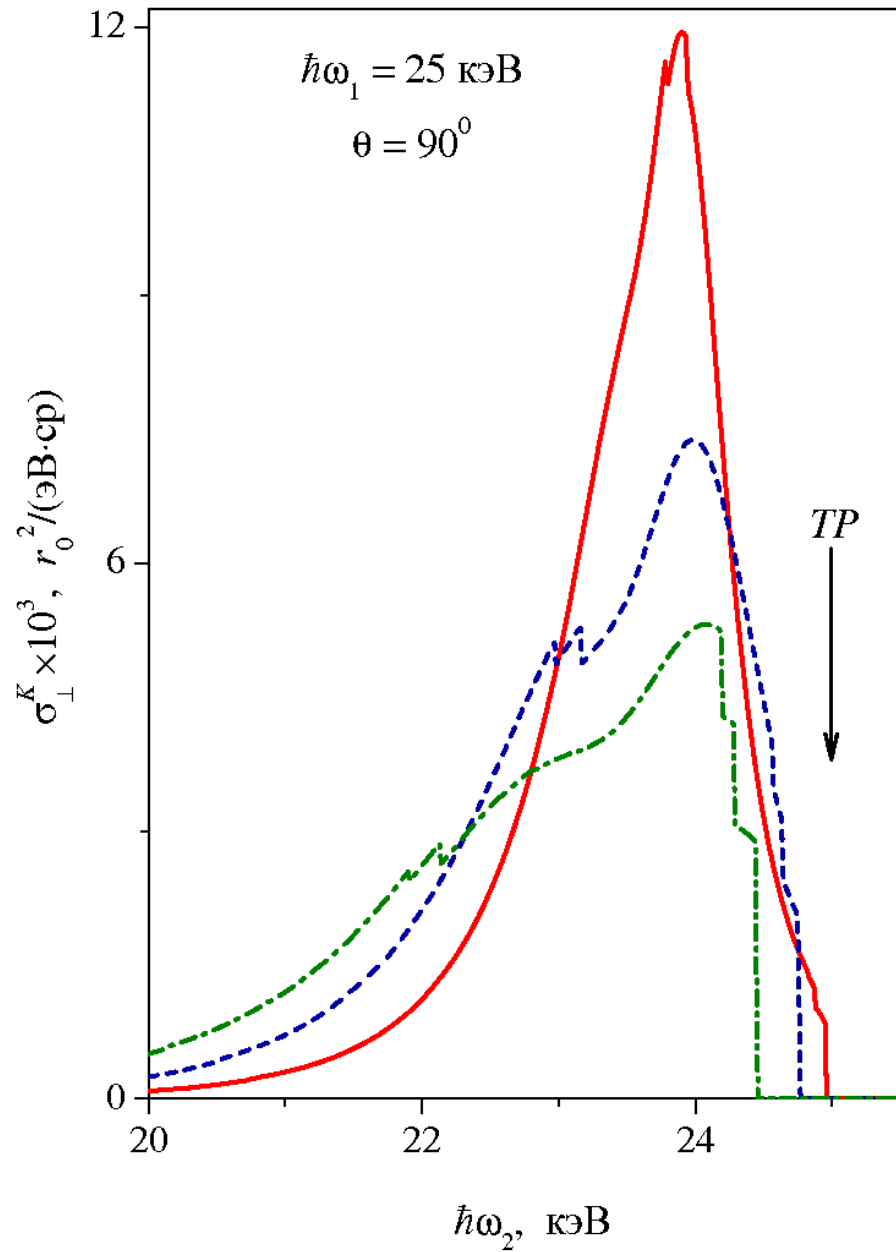


Рис. 2.7

Полное (см. выражение (2.60)) дважды дифференциальных сечений процесса нерезонансного Комптоновского рассеяния линейно-поляризованного (\perp) фотона электронами Ni-подобных атомных ионов Zn^{2+} (сплошная кривая), Kr^{8+} (пунктир) и Mo^{14+} (штрих-пунктир). Стрелкой указано энергетическое положение линии *упругого* рэлеевского (*P*) и томсоновского (*T*) рассеяния. Учтены эффекты монопольной перестройки в полях остовных вакансий. $\Gamma_{beam} = 5 \text{ эВ}$.

- с увеличением заряда ядра Ni-подобного иона интегральная интенсивность нерезонансного комптоновского рассеяния перераспределяется (а) в длинноволновую область спектра рассеяния по энергии рассеянного фотона и (б) в ещё не доступную (по уровню спектрального разрешения) современному эксперименту диапазон энергий *резонансного* комбинационного рассеяния перед линией упругого рэлеевского и томсоновского рассеяния.

Можно предположить, что будущие эксперименты по рассеянию фотона электронами атомного иона позволят с высокой точностью (погрешность измерения сечения рассеяния уже в современном эксперименте составляет величину порядка $\sim 10\%$ [69]) измерить абсолютные значения и форму дважды дифференциального сечения процесса рассеяния фотонов электронами Ni-подобного атомного иона и подтвердить вполне ожидаемый факт лидирующей роли d симметрии остова в формировании вероятности неупругого комптоновского рассеяния в области энергий рассеянного фотона $\omega_2 \leq \omega_1 - I_{3d}$.

Отметим, что иложенные в данном Разделе диссертации квантовомеханические методы и соответствующие им результаты расчетов опубликованы нами в работе [130].

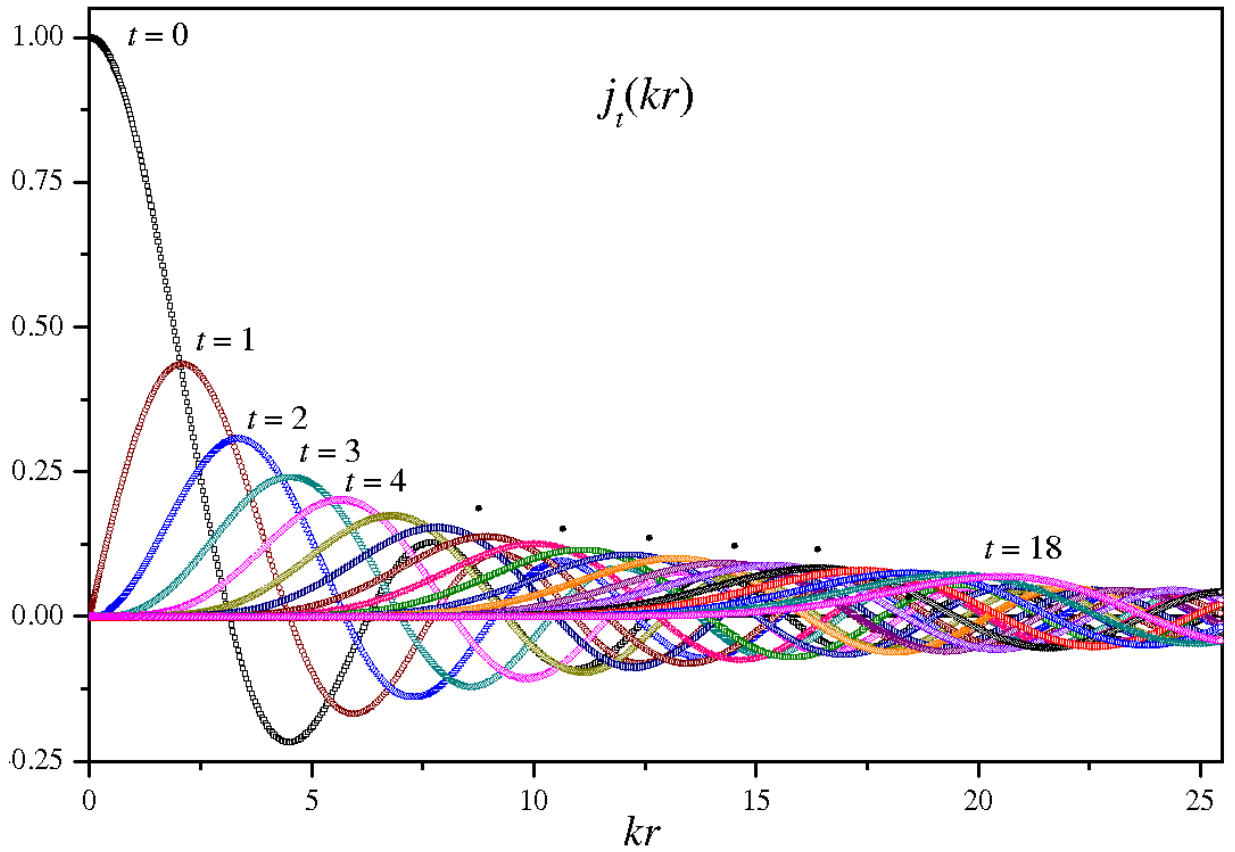


Рис. 2.8

Мультипольная зависимость сферических функций Бесселя, рассчитанных для $t \in [0;18]$ и безразмерного параметра $kr \in [0;25]$. Расчет проведен на примере фиксированной энергии $\hbar\omega_1 = 25$ кэВ фотона, падающего на атомный ион Mo^{14+} . Угол рассеяния $\theta = 90^\circ$.

2.4. Эффект межоболочечных корреляций при нерезонансном комптоновском рассеянии электромагнитного излучения электронами атома

При описании квантовых многоэлектронных систем принципиально необходим учет многих физических явлений: квантовые эффекты неопределенности координат и импульсов электронов, взаимодействия электронов друг с другом, их взаимодействия с полем ядра, релятивистские эффекты за счет ускорения вблизи ядра, взаимодействие спинов и другие эффекты. Однако в настоящее время одновременный учет всех этих явлений невозможен. По этой причине при описании многоэлектронных систем, используют ту или иную иерархию математических моделей, которая учитывает наиболее важные в данном, конкретном исследовании эффекты.

Представленные в Разделах 2.2.1 и 2.2.2 результаты исследований были проведены в рамках *одноконфигурационного* приближения Хартри-Фока. Важно отметить следующее. Как известно [70], если даже расчет структуры атома, проведенный в рамках метода самосогласованного поля по схеме Хартри-Фока, выполнен корректно, то полученная энергия системы отличается от истинной. И факт этот обусловлен пренебрежением в этом методе прямым и обменным электрон–электронным взаимодействием между электронами широкой серии виртуальных конфигураций (*электронной корреляцией*). Напомним, что поправки к энергии, связанные с учетом корреляций электронов, представляют собой *энергию корреляции* – понижения потенциальной энергии межэлектронного отталкивания за счет стремления электронов при движении в атоме избегать приближения друг к другу на близкие расстояния.

В теории атомных спектров атомов установленным является факт [4,21]: в процессе возбуждения/ионизации *малоэлектронной* субвалентной атомной оболочки проявляется многоэлектронный эффект *корреляционной связи* оболочки с соседними *многоэлектронными* оболочками данного атома.

Детально указанный эффект изучен для процесса рассеяния электрона (как и других частиц, обладающих электрическим зарядом) многоэлектронными системами в рамках формализмов приближения случайных фаз с обменом и плотности обобщенных сил осцилляторов [4,59–61,67,68,71,72]. В работе авторов [46] предложена квантовомеханическая теория описания процесса контактного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения атомными электронами *вне* схем импульсного приближения и приближения некогерентной функции рассеяния и изучена роль *эффектов монополярной перестройки*.

В данном Разделе мы решаем две задачи:

1) в рамках теории и методов работы [46] обобщить её математический формализм с целью учета *эффектов межоболочечных корреляций* при описании процесса нерезонансного комптоновского рассеяния фотона атомными электронами и

2) исследовать степень влияния данного эффекта на абсолютные значения и форму дважды дифференциального сечения нерезонансного комптоновского рассеяния в далекой запороговой ($\hbar\omega_1 > I_{1s}$) области спектра. При этом заметим, что лидирующий вклад в процесс рассеяния при указанных энергиях падающего фотона вносят субвалентные и валентные оболочки атома-рассеивателя [16,73].

Объектом исследования нами выбран свободный атом аргона ^{18}Ar . Этот выбор обусловлен следующими причинами. Во-первых, атом Ar – представляет собой относительно простую многоэлектронную квантовую систему с 1S_0 -термом основного состояния (конфигурация: $[0] = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$). И во-вторых: проведенные ранее экспериментальные [75,76] и теоретические [74] исследования показали принципиально важное значение эффекта межоболочечных корреляций в

процессе формирования припороговой структуры сечений фотоионизации $3s$ –субвалентной оболочки данного атома аргона.

В данном Разделе развитые методы учета эффекта межоболочечных корреляций (в представлении смешивания конфигураций) в процессе нерезонансного комптоновском рассеянии электромагнитного излучения электронами атома имеет общий характер. Действительно, при соответствующей конкретизации атомных термов как начального, так и конечных состояний рассеяния, а также смешиваемых конфигураций в амплитудах вероятности переходов, данный метод не ограничен тем или иным химическим элементом системы Д.И. Менделеева, а также тем или иным ионом его изоэлектронной последовательности.

Пусть процесс нерезонансного комптоновского рассеяния *неполяризованного* излучения электроном n_1l_1 -оболочки атома Ar происходит по каналу:

$$\hbar\omega_1 + [0] \rightarrow n_1l_1^{4l_1+1} \varepsilon l(^1L_J) + \hbar\omega_2, \quad (2.61)$$

где в схеме LS -связи определен результирующий 1L_J -терм ($J = L$) n_1l_1 атомной оболочки остова и возбужденного εl -электрона *непрерывного* спектра. При этом равенство величин полного и орбитального моментов с 1S_0 -термом основного состояния атома означает, что процесс рассеяния происходит с сохранением величины полного спина рассеивающей подсистемы ($\Delta S = 0$).

Заметим, что субвалентная $3s$ - и валентная $3p$ -оболочка атома Ar энергетически и пространственно сильно отделены от его глубоких $1s$ -, $2s$ - и $2p$ -оболочек (так, например, $I_{2p} - I_{3p} \cong 235$ эВ и $\bar{r}_{2p} - \bar{r}_{3p} \cong 1,288$ а.е.). Поэтому мы можем пренебречь корреляционным влиянием внешних $3s$ - и $3p$ -оболочек на глубокие оболочки атома. В итоге, волновые функции конечных состояний процесса рассеяния $n\varepsilon l$ ($n = 1, 2$) мы рассматриваем в *одноконфигурационном* приближении. В этом случае (в атомной системе

единиц) структуры дважды дифференциального сечения процесса нерезонансного комптоновского рассеяния *неполяризованного* излучения электронами ns – ($n = 1, 2$) и $2p$ –оболочек свободного атома Ag принимают вид:

- для канала $ns \rightarrow \varepsilon l$ контактного перехода ($n = 1, 2$) имеем:

$$\sigma_{ns} = \alpha\beta \int_0^{\infty} M(\varepsilon) G_{ns}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.62)$$

$$M(\varepsilon) = \sum_{l=0}^{\infty} [l] R_l^2(ns, \varepsilon l), \quad (2.63)$$

$$R_l(ns, \varepsilon l) = \int_0^{\infty} P_{ns}(r) j_l(qr) P_{\varepsilon l}(r) dr, \quad (2.64)$$

$$G_{ns}(\varepsilon) = \frac{1}{\gamma_b \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\varepsilon - \Delta_{ns}}{\gamma_b}\right)^2\right], \quad (2.65)$$

$$q = \frac{\omega_1}{c} \sqrt{1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta}. \quad (2.66)$$

- для канала $2p \rightarrow \varepsilon l$:

$$\sigma_{2p} = 3\alpha\beta \int_0^{\infty} L(\varepsilon) G_{2p}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.67)$$

$$L(\varepsilon) = \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) [R_l^2(2p, \varepsilon(l+1)) + R_{l+1}^2(2p, \varepsilon l)], \quad (2.68)$$

$$R_l(2p, \varepsilon l_2) = \int_0^{\infty} P_{2p}(r) j_{l_1}(qr) P_{\varepsilon l_2}(r) dr. \quad (2.69)$$

В выражениях (2.62) и (2.67) для компактности записи формул введены обозначения:

$$d^2\sigma^{(nl)} / d\omega_2 d\Omega \equiv \sigma_{nl} \text{ и } \alpha = 2\xi r_0^2.$$

Все величины, входящие в выражения (2.62) и (2.67), определены нами ранее в предшествующих разделах. При этом необходимо отметить, что в

случае рассеяния *линейно поляризованного* излучения, полученные в данном Разделе структуры модифицируются заменой в соответствующих выражениях для сечений поляризационного множителя:

$$\xi = (1 + \cos^2 \theta) / 2 \text{ на } (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2,$$

где θ – угол между волновыми векторами падающего и рассеянного фотонов (угол рассеяния), \vec{e}_1 и \vec{e}_2 – вектор поляризации падающего и рассеянного фотонов, соответственно.

При энергиях падающих на атом Ar фотонов $\omega_1 = 5$ и 10 кэВ нами установлено, что вероятность прямого перехода в конечное $3p^5 \varepsilon l$ –состояние практически в 3 раза превысила вероятность перехода в *промежуточное виртуальное* $3s \varepsilon l'$ состояние процесса рассеяния. Данное обстоятельство позволило пренебречь учетом корреляционного влиянием внутренней $3s$ –оболочки атома на его внешнюю $3p$ –оболочку. В итоге, волновую функцию $3p^5 \varepsilon l$ конечного состояния процесса рассеяния рассматриваем в одноконфигурационном приближении Хартри-Фока и тогда дважды дифференциальное сечение процесса комптоновского рассеяния *неполяризованного* излучения внешней $3p$ –оболочкой приобретает вид (2.67) с формальной заменой $2p$ –оболочки на $3p$.

Эффект *обратного* корреляционного влияния на *малоэлектронную* $3s$ –оболочку атома со стороны *многоэлектронной* $3p$ –оболочки учтем в первом порядке теории возмущений. Волновую функцию конечного состояния процесса будем строить в *представлении смешивания конфигураций*:

$$\phi_l = |3s \varepsilon l\rangle + \int_0^\infty Q_l \frac{dx}{z + i\lambda}, \quad (2.70)$$

$$Q_l = (-1)^l \sum_{l'=l \pm 1} V_{ll'} |3p^5 x l'\rangle, \quad (2.71)$$

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{z + i\lambda} = \mathcal{P} \frac{1}{z} - i\pi \delta(z). \quad (2.72)$$

Отметим, что при значении $l = 0$ сумма в выражении (2.71) содержит только слагаемое со значением $l' = 1$. В выражениях (2.70) и (2.72) определены величины: $z = x_0 - x$, $x_0 = \omega_1 - \omega_2 - I_{3p}$ – «блуждающий полюс» подынтегральной функции и обозначено: δ – обобщенная дельта-функция Дирака и \mathbf{P} – символ главного значения интеграла в смысле Коши.

Матричный элемент \hat{H} –оператора электростатического смешивания соответствующих конфигураций ($T_i \equiv L_i S_i$) в выражении (2.71)

$$C_1 = l_1^{N_1-1} l_2^{N_2} (l_3^{N_3}, T_3), T, \quad (2.73)$$

$$C_2 = (l_1^{N_1} l_2^{N_2-1} (l_3^{N_3-1}, T_3'), T_0) x l', T, \quad (2.74)$$

определен в схеме LS –связи и в рамках стандартной системы фаз конкретизацией результатов работ [21,47] (теория неприводимых тензорных операторов) для $V = \langle C_1 | \hat{H} | C_2 \rangle$. В рассматриваемом нами случае, при значениях $l_1 = 0$, $l_2 = 1$, $l_3 = l$, $N_1 = 2$, $N_2 = 6$, $N_3 = 1$ и $T = l$ с учетом выражений (2.73) и (2.74) получаем:

$$V_{ll'} = a_{ll'} F_1(3p\epsilon l; 3sxl') + b_{ll'} G_l(3p\epsilon l; xl'3s), \quad (2.75)$$

$$a_{ll'} = (-1)^g \sqrt{\frac{\max(l, l')}{3[l]}}, \quad (2.76)$$

$$b_{ll'} = \frac{2}{[l]} (1 \| C^{(l)} \| l'). \quad (2.77)$$

В выражениях (2.75) – (2.77) F_1 и G_l – определены, соответственно *прямой* и *обменный* интеграл электростатического смешивания, $[l] = 2l + 1$, $l + l' + 1 = 2g$ – целое число и выполнено триадное условие $\{ll'1\}$. При этом, для значений $l = 1$ и $l' = g = 2$ при смешивании конфигураций $3s\epsilon p$ и $3p^5 x d$ из выражений (2.76) и (2.77) следует хорошо известный [4,72]

результат в теории M_1 –фотоионизации атомов с 1S_0 –термом их основного состояния: $a_{12} = \sqrt{2}/3$ и $b_{12} = -2\sqrt{2}/3$.

Таким образом, структура дважды дифференциального сечения нерезонансного комптоновского рассеяния неполяризованного излучения электронами $3s$ –оболочки атома Ar с учетом многоэлектронного *эффекта межоболочечных корреляций* приобретает вид:

$$\sigma_{3s} = \alpha\beta \int_0^{\infty} A(\varepsilon) G_{3s}(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.78)$$

$$A(\varepsilon) = \sum_{l=0}^{\infty} [l] |R_l(3s, \varepsilon l) + D_l|^2, \quad (2.79)$$

$$D_l = \int_0^{\infty} \psi_l \frac{dx}{z + i\lambda}, \quad (2.80)$$

$$\psi_l = \sum_{l'=l\pm 1} (1 \| C^{(l)} \| l') V_{ll'} R_l(3p, xl'). \quad (2.81)$$

Результаты расчета.

Исследования о степени влияния эффекта межоболочечных корреляций на абсолютные величины и форму спектра комптоновского рассеяния выполнены нами для двух значений энергии падающего на атом Ar излучения: $\hbar\omega_1 = 5$ и 10 кэВ. Ширина инструментальной функции Гаусса-Лапласа, использованная при расчетах спектров, составила величину $\Gamma_{beam} = 25$ эВ – характерное, для современных экспериментов по комптоновскому рассеянию, значение [63]. Данное значение параметра много меньше значений ширин рассчитанных комптоновских профилей (200 – 400 эВ) и, в таком случае, информация о влиянии эффекта межоболочечных корреляций на сечения процесса практически не искажена вследствие относительно малой величины Γ_{beam} . Однако с другой стороны, принятое нами значение Γ_{beam} нами превышает ширины диапазонов энергий ($\Delta\omega$)

возникновения *резонансных* линий рассеяния – аналогов резонансных линий M_1 ($\Delta\omega \approx 20$ эВ [77]) и M_{23} ($\Delta\omega \sim 10^{-16}$ эВ [78]) в спектрах фотопоглощения атома Ar. Этот факт дает возможность ограничиться в расчетах учетом в выражении (2.61) только непрерывного спектра конечных состояний процесса. Данное ограничение тем более допустимо, что линии соответствующих резонансов оказываются подавленными в $\Gamma_{beam}/\Gamma_{nl}$ раз, где величины естественных ширин распада вакансий имеют значения: Γ_{nl} [эВ] = 0.136 ($2p$), 0.137 ($3s$), $\sim 10^{-17}$ ($3p$). Также, ввиду малости, мы пренебрегли эффектами *спин-орбитального расщепления* внешней $3p_{1/2,3/2}$ -оболочки остова (постоянная расщепления $\delta_{SO} \approx 0.18$ эВ [21]). При расчетах параметров Δ_{nl} в соответствующих функциях Гаусса–Лапласа для энергий порогов ионизации оболочек атома нами использованы экспериментальные значения работ [21,58]: I_{nl} [эВ] = 3206.14 ($1s$), 326.32 ($2s$), 249.52 ($2p$), 29.24 ($3s$), 15.85 ($3p$). Для $2p_{1/2,3/2}$ - и $3p_{1/2,3/2}$ -оболочек остова взяты их средние значения энергий порогов ионизации.

При вычислении главного значения несобственного интеграла в выражении (2.80) мы использовали *параболическую* интерполяцию числителя подынтегральной функции на конечном отрезке $[a,b]$, $a = x_0 - \mu$, $b = x_0 + \mu$, $\mu \sim (I_{3s} - I_{3p}) \cdot 10^{-2}$. В этом случае получаем:

$$P \int_0^{\infty} \varphi dx \rightarrow f(a) - f(b) + \left(\int_0^{x_0-\mu} + \int_{x_0+\mu}^{\infty} \right) \varphi dx, \quad (2.82)$$

$$\varphi = f(x)(x_0 - x)^{-1}. \quad (2.83)$$

Выбор значения μ в выражении (2.82) определен компьютерным экспериментом: на конечном интервале $[a,b]$ необходимо воспроизведение функции $f(x)$ (выбор μ_1), а изменения значения параметра μ *не должно* приводить к изменению значения интеграла (выбор $\mu \leq \mu_1$). Таким образом,

при условии $\mu \rightarrow 0$ восстанавливается представление главного значения интеграла в (2.80) в смысле Коши. В следствие сингулярной структуры функции φ из (2.83) эффекты электростатического смешивания конфигураций $3s\varepsilon l$ и $3p^5xl'$ наиболее сильно проявляются при относительно *малых* значениях энергий εl и xl' электронов непрерывного спектра энергий.

Расчет сечений комптоновского рассеяния по каналам (2.62), (2.67) и (2.78) выполнен с учетом гармоник $0 \leq l \leq 25$. Наше исследование показало, что учет старших ($l > 25$) гармоник не более чем на 0.1 % изменяет полученные результаты. Данное утверждение иллюстрирует Таблица 2.6, в которой по каналам рассеяния $3s\varepsilon l$ и $3p^5xl'$ приведены относительные вклады l -гармоник в зависимости от энергии падающего на атом излучения. Получено, что с ростом ω_1 энергии фотона процесс нерезонансного комптоновского рассеяния становится *более мультипольным*. Именно: к процессу рассеяния подключаются все гармоники со всё более высокими значениями l , т.е. с увеличением величины q в выражении (2.66) вносить вклад начинают $j_l(qr)$ -функции Бесселя, соответствующие высоким l -гармоникам. Как результат, в суммах (2.79) по l -гармоникам для канала рассеяния $3s\varepsilon l$ старшие гармоники со значениями $l > 10$ практически исчезают по сравнению с гармониками со значениями $l \leq 10$. По этой причине корреляционный интеграл D_l из (2.80) рассчитан нами лишь для гармоник со значениями лишь до $l = 10$ (для $l > 10$ принято $D_l = 0$). На Рисунке 2.9: Результаты расчета функций межоболочечных корреляций представлены

$$\rho = [(\sigma^{MK} - \sigma^{\ddot{O}\ddot{O}}) / \sigma_{\max}^{\ddot{O}\ddot{O}}] \cdot 100\%, \quad (2.84)$$

$$\sigma = \sum_{nl \leq f} \sigma_{nl}. \quad (2.85)$$

В выражении (2.84) определено: $X\Phi$ – полное сечение комптоновского рассеяния (2.85), полученное в рамках одноконфигурационного приближения Хартри–Фока; индекс «max» – фиксирует максимальное (при конкретном θ угле рассеяния) значение полного сечения процесса; индекс MK означает, что в полном сечении по каналу $3s\epsilon l$ рассеяния учтен (по формулам (2.80) и (2.81)) эффект межоболочечных корреляций. Соответствующие графики ρ –функций межоболочечных корреляций представлены Рисунке 2.9. Полученные результаты демонстрируют два следующих эффекта.

1) Первый эффект: при значении энергии падающего на атом Ag излучения $\omega_1 = 5$ кэВ эффект межоболочечных корреляций приводит к перераспределению $X\Phi$ –сечений процесса в область энергий возникновения максимумов и соответствующих порогов «обрыва» комптоновских профилей. По величине это перераспределение оказалось равным $\sim 3\%$. При этом выяснилось, что с возрастанием энергии ω_1 падающего на атом излучения влияние эффекта межоболочечных корреляций существенно *уменьшается* (до 1%), а характер перераспределения интенсивности процесса усложняется. Это обстоятельство, на наш взгляд, обусловлено, в первую очередь, тем, что в процесс рассеяния включаются всё более высокие l –гармоники.

2) Второй эффект: с увеличением как энергии ω_1 падающего на атом излучения, так и θ угла рассеяния, границы области влияния эффекта межоболочечных корреляций *расширяются*. Отметим, что этот эффект воспроизводит хорошо известный результат [5,21], что с возрастанием энергии падающего на атом излучения и углов рассеяния наблюдается расширение комптоновских профилей.

Следует заметить, что установленная нами незначительность величина влияния эффектов межоболочечных корреляций на абсолютные значения полного сечения (2.85) обусловлена 2–мя обстоятельствами:

1) При значениях энергий $\omega_1 = 5$ и 10 кэВ влияние данного эффекта по каналу рассеяния $3s\varepsilon l$ эффективно «подавляется» существенно большими величинами сечения по каналу рассеяния $3p^5xl'$;

2) Эффект межоболочечных корреляций в l -парциальных каналах рассеяния $3s\varepsilon l$ практически на порядок достигает больших значений. Например, при энергии излучения $\omega_1 = 10$ кэВ и угле рассеяния $\theta = 90^\circ$ (см. Рис. 2.10) учет данного эффекта в области формирования максимумов парциальных профилей примерно на 20 % понижает Хартри–Фоковское сечение для гармоники $l = 1$ и примерно на 12 % повышает Хартри–Фоковское сечение для гармоники $l = 3$. Как результат: и “разнонаправленность” влияния эффекта корреляций и распределение по всё возрастающему числу l -гармоник интенсивности процесса дополнительно «гасят» эффект изменения Хартри–Фоковского сечения по $3s\varepsilon l$ -каналу процесса комптоновского рассеяния.

Сравнение результатов расчета полного сечения (2.82) процесса рассеяния с результатами расчета в схеме импульсного приближения, полученными нами по табулированным данным работы [16] представлено Рис. 2.11. На Рис. 2.12 для $2s \rightarrow \varepsilon l$ и $3s \rightarrow \varepsilon l$ парциальных каналов ($l \in [0; \infty)$) процесса рассеяния представлены результаты расчета мультипольной структуры (см. формулы (2.63) и (2.79)) дважды дифференциальных сечений комптоновского рассеяния.

Отметим, что на Рисунке 2.11 дважды дифференциальные сечения процессов *упругого* томсоновского и рэлеевского рассеяний [39] рассчитаны нами методами работы авторов [79] с учетом широкого спектра многоэлектронных эффектов.

Таблица 2.6. Относительные величины вкладов l -гармоник в дважды дифференциальное сечение процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами атома Ag по каналам рассеяния $3s\varepsilon l$ и $3p^5\varepsilon l$. $\theta = 90^\circ$, $\Gamma_{beam} = 25$ эВ.

$\hbar\omega_1$, кэВ	l	η_{sl}^* , %	η_{pl} , %
5	0	6	2
	1	22	13
	2	61	50
	3	7	23
	4	2	9
Σ		98	97
10	0	2	1
	1	9	9
	2	13	11
	3	30	25
	4	25	31
	5	14	16
	6	6	5
Σ		99	98

*) $\eta_{sl} = (\sigma_{3s}^{(l)} / \sigma_{3s}) \cdot 100$ %, где $\sigma_{3s}^{(l)}$ – максимальная величина сечения рассеяния (2.78) для зафиксированной l -гармоники из (2.79) и σ_{3s} – максимальная величина сечения рассеяния из (2.78).

Сравнение результатов расчета абсолютных значений дважды дифференциальных сечений процесса рассеяния *неполяризованного* излучения электронами атома Ar в рамках теории нашей диссертации и импульсного приближения, показанных на Рис. 2.11 однозначно устанавливает: расчет в схеме импульсного приближения дает лишь качественное согласие с результатами нашей теории. *Традиционно* наблюдаемое превышение результатов импульсного приближения в области формирования максимумов комптоновских профилей составляет величину $\sim 25\%$.

Отметим, что исследование процесса рассеяния фотона атомными электронами в условиях высокой точности современных экспериментов (погрешность в измерении сечений $\sim 2\%$ [26]) тем не менее, всё еще не позволяет «наблюдать» проявление эффекта межоболочечных корреляций – при экспериментальном спектральном разрешении $\Gamma_{beam} = 25$ эВ его величина не превышает значения 1% . Это означает, что одноконфигурационное приближение Хартри–Фока при существующих в настоящее время погрешностях измерений сечения рассеяния остается достаточно надежным способом расчета абсолютных величин и формы сечений процесса комптоновского рассеяния электромагнитного излучения атомными электронами.

Отметим, что иложенные в данном Разделе результаты проведенных исследований опубликованы нами в работах [82,129].

Подводя итоги данного Раздела вспомним, что импульсное приближение определено базовым условием: $\xi = qa_0 / Z \gg 1$. В случае рассмотренного нами в качестве объекта исследований атома аргона ($Z = 18$) для ξ -критерия применимости импульсного приближения имеем:

$$\xi(\beta, \theta) = 1.49 \cdot 10^{-4} \hbar \omega_1 [\hat{y} \hat{A}] \sqrt{1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta} . \quad (2.86)$$

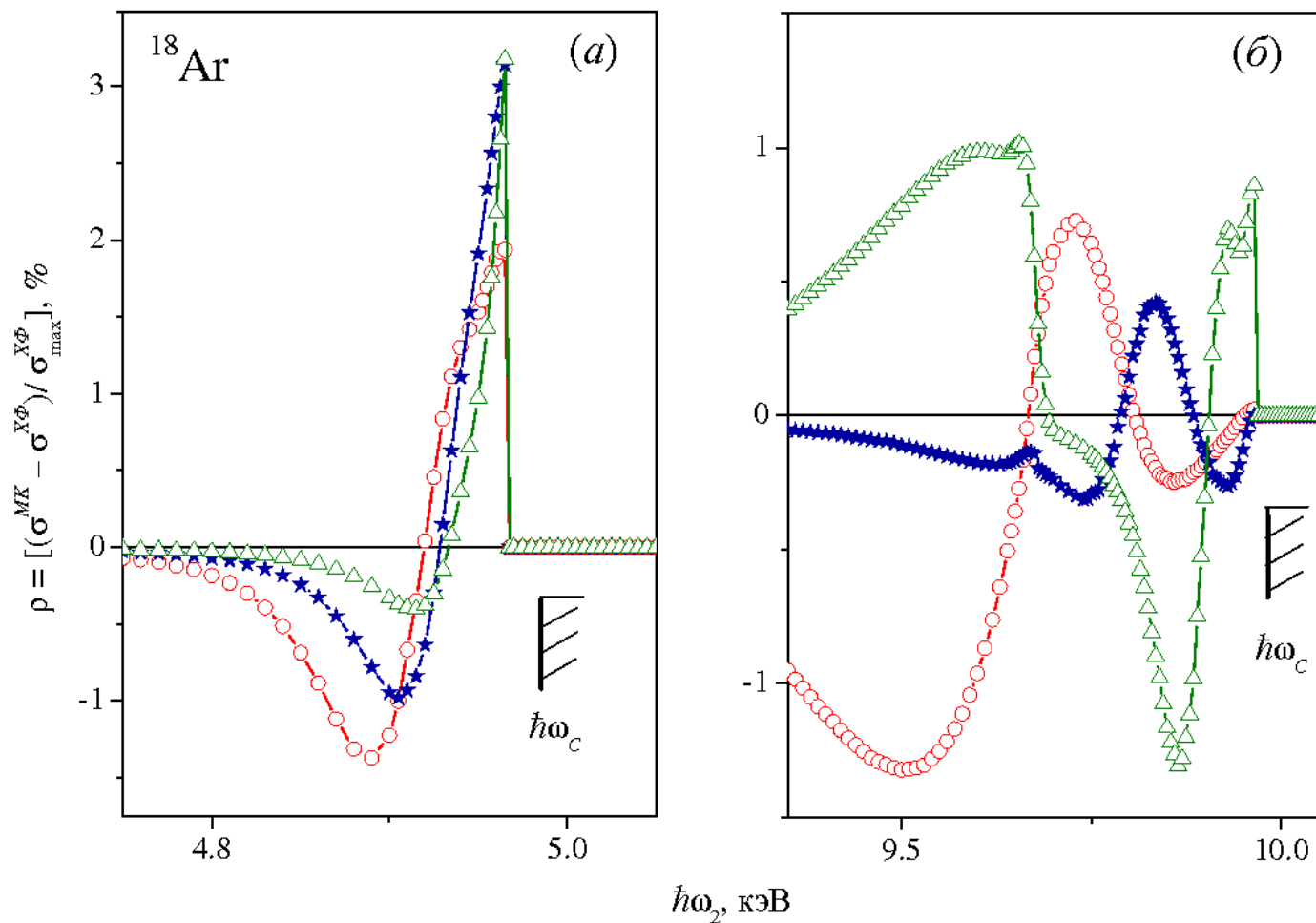


Рис. 2.9

Функции межоболочечных корреляций из (2.84) для свободного атома Ar. Энергия падающих фотонов $\hbar\omega_1 = 5$ (a) и 10 (б) кэВ, величина ширины спектрального разрешения $\Gamma_{beam} = 25$ эВ. Углы рассеяния: 60° – O–кривая, 90° – ★–кривая и 120° – Δ -кривая. Энергия порога обрыва комptonовского профиля $\hbar\omega_C = \hbar\omega_1 - I_{3p}$.

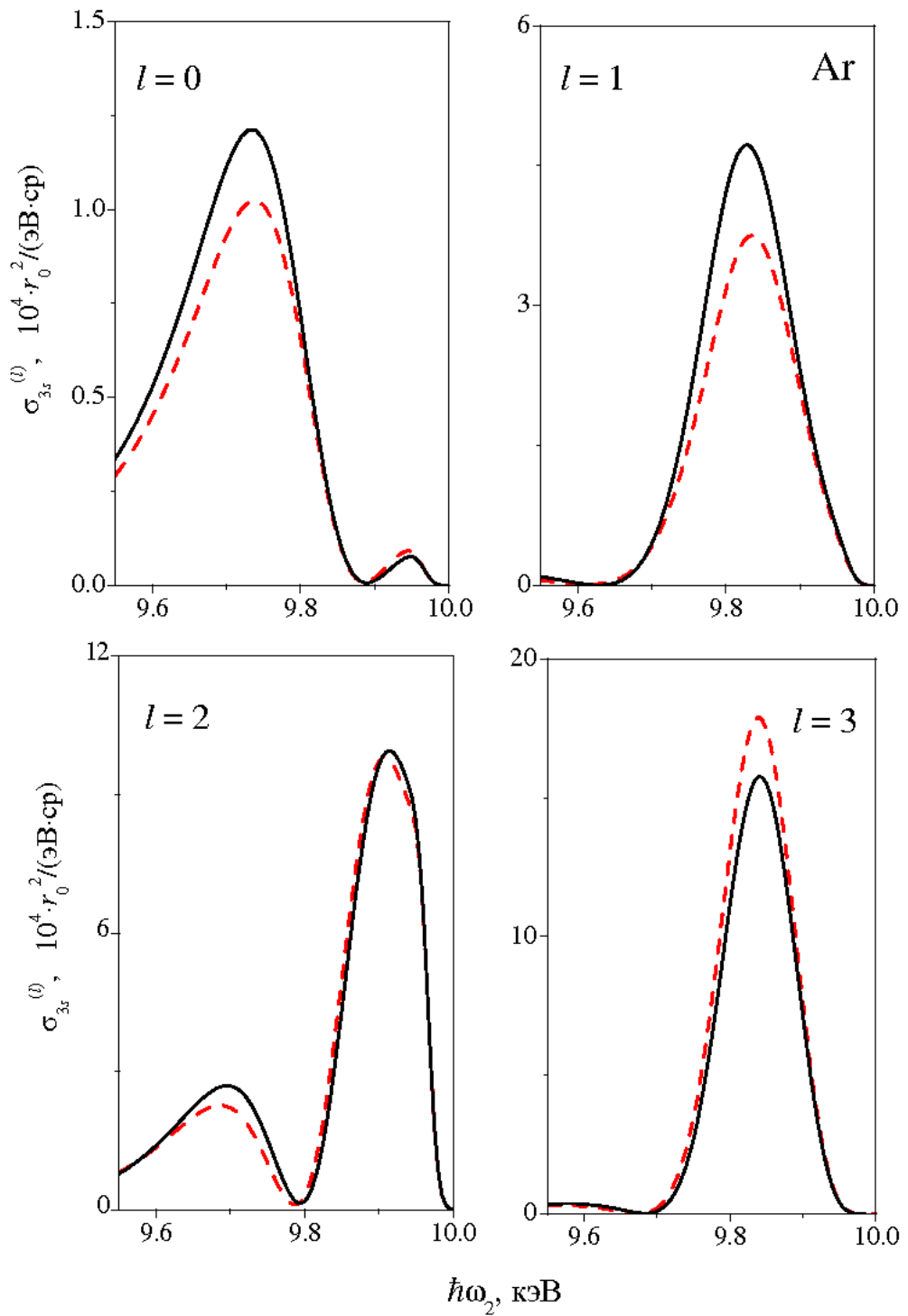


Рис. 2.10

Эволюция дважды дифференциальных сечений комптоновского рассеяния *неполяризованного* излучения электронами атома Ar обусловленная увеличением числа учитываемых гармоник в частичном $3s\varepsilon l$ -канале рассеяния. *Одноконфигурационное* приближение Хартри-Фока – сплошные кривые; учтены межоболочечные корреляции – штрих. $\hbar\omega_1 = 10$ кэВ, $\theta = 90^\circ$ и $\Gamma_{beam} = 25$ эВ.

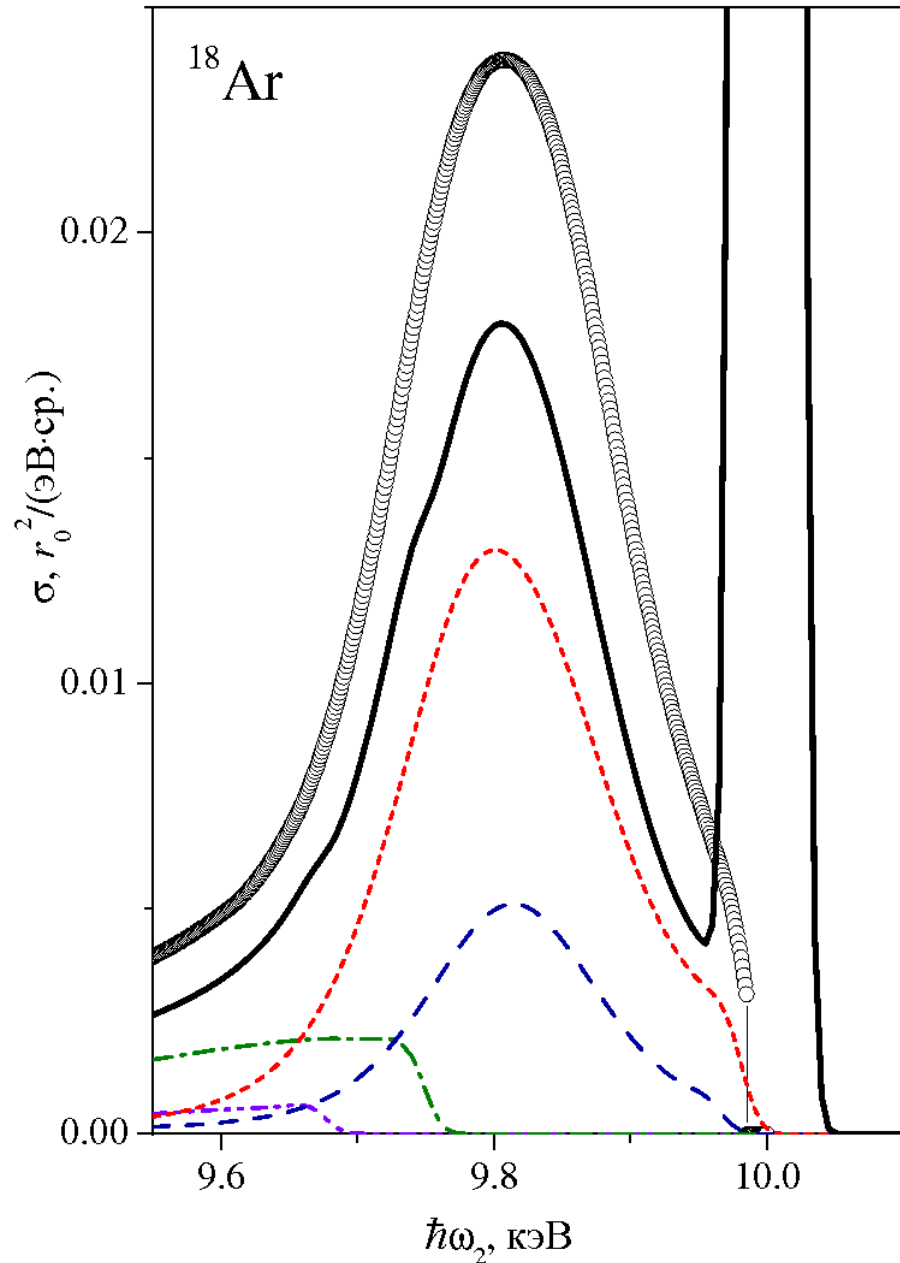


Рис. 2.11

Дважды дифференциальные сечения процесса комптоновского рассеяния *неполяризованного* излучения электронами атома Ar. Теория диссертации: две точки-тире, точка-тире, штрих и короткий штрих – вклады в комптоновское рассеяние $2s \rightarrow \epsilon l$, $2p \rightarrow \epsilon l$, $3s \rightarrow \epsilon l$ и $3p \rightarrow \epsilon l$ каналам, соответственно; точки – вклад; сплошная кривая – *полное* (с учетом рэлеевского и томсоновского рассеяний) сечение рассеяния с учетом эффектов межоболочечных корреляций ($\sigma_{\max}^{TP} = 1.01 r_0^2 / (\text{эВ} \cdot \text{ср})$). Результат диссертации в схеме *импульсного* приближения (по табулированным данным работы [16]) представлен светлыми кружками. $\hbar\omega_1 = 10$ кэВ, $\theta = 90^\circ$ и $\Gamma_{beam} = 25$ эВ.

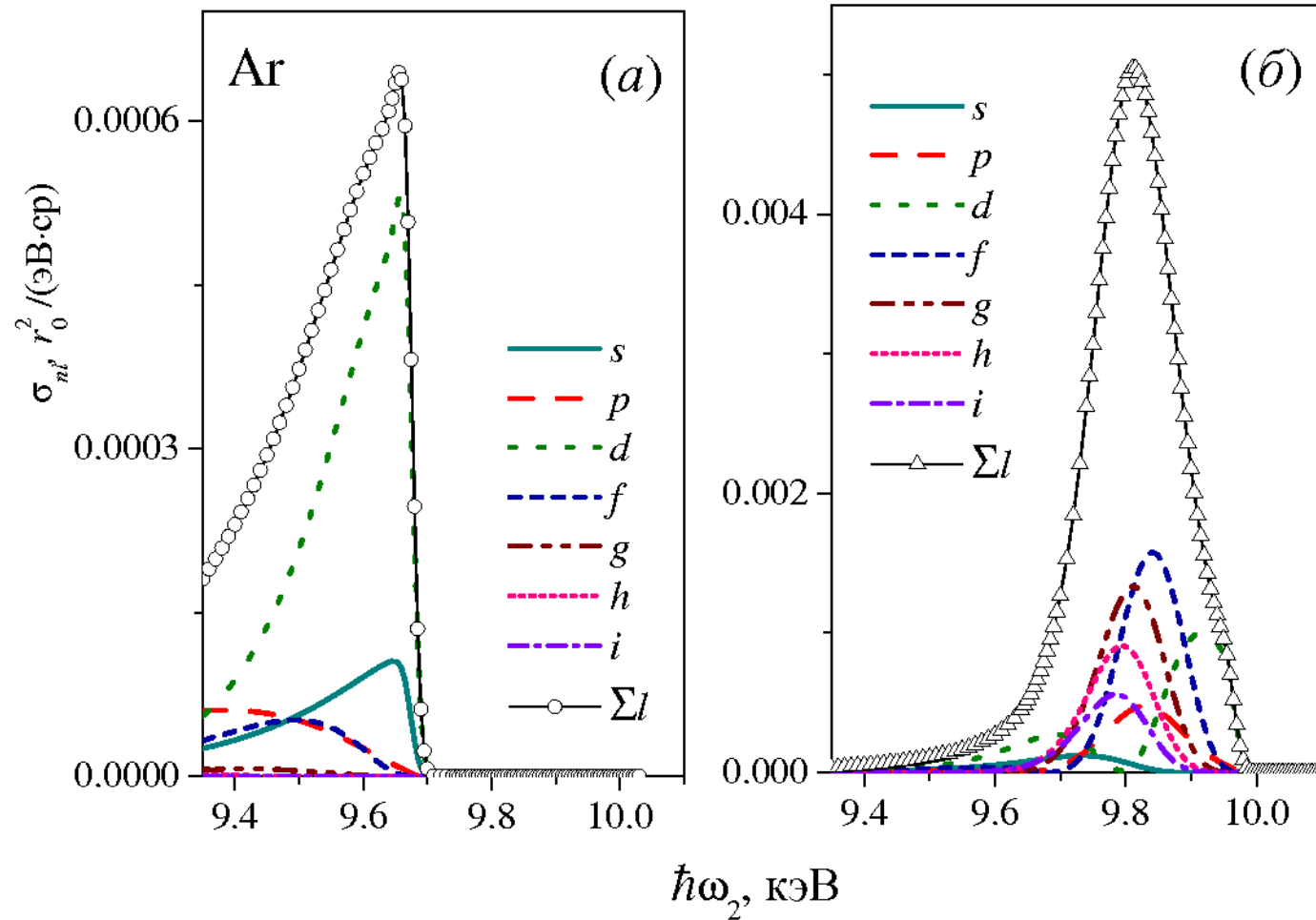


Рис. 2.12

Мультиплетная структура дважды дифференциальных сечений процесса рассеяния неполяризованного излучения электронами глубокой $2s$ (а) и субвалентной $3s$ -оболочки (б) (см. Рис. 2.11) атома Ar. $\hbar\omega_1 = 10$ кэВ и $\theta = 90^\circ$,

Графическая зависимость ξ -критерия (2.86) для атома Ar в исследуемых нами в данном Разделе диапазонах энергий $\hbar\omega_1$ -падающего и $\hbar\omega_2$ -рассеянного фотонов и угле рассеяния $\theta = 90^\circ$ показана на Рис. 2.13. Рисунок демонстрирует: формально математически мы находимся в области *НЕприменимости* импульсного приближения.

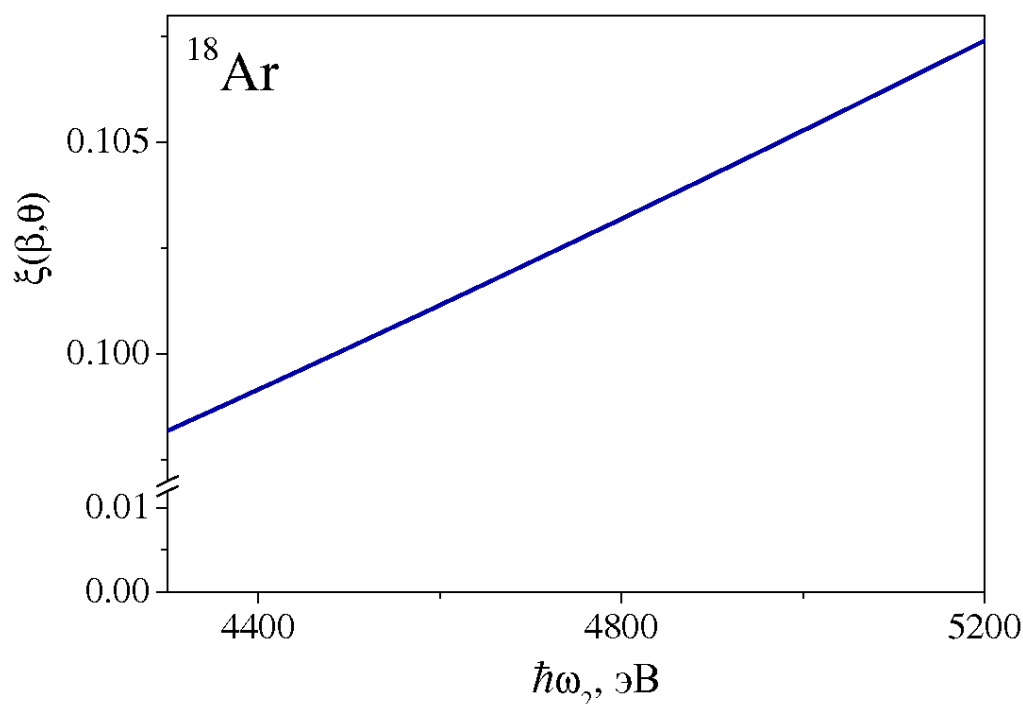


Рис. 2.13

График зависимости $\xi(\beta, \theta)$ -критерия применимости (2.86) импульсного приближения, рассчитанный для атома Ar при энергии падающего фотона $\hbar\omega_1 = 5$ кэВ. $\hbar\omega_2$ -энергия рассеянного электронами фотона и угол рассеяния $\theta = 90^\circ$.

Глава 3. Процесс нерезонансного комптоновского рассеяния

электромагнитного излучения электронами линейной молекулы

В данной Главе диссертации вне схемы импульсного приближения проведено исследование процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами *линейной молекулы* с учетом многочастичных и *ориентационных* эффектов [81–84]. Объектом исследования выбрана *неоноподобная* молекула фтороводорода HF.

С созданием современных источников перестраиваемого по частоте жесткого рентгеновского излучения (рентгеновский лазер на свободных электронах [85–87], схемы реализации процесса обратного комптоновского рассеяния фотона высокоэнергетическим пучком свободных электронов [88,89]) открывается возможность с высоким спектральным разрешением исследования фундаментальных *нелинейных* процессов взаимодействия электромагнитного излучения с многоэлектронной системой. К таким процессам, в частности, наряду с процессами упругого [54,90,91] и резонансного неупругого [81,92–95] рассеяния, относится процесс нерезонансного неупругого (комптоновского) рассеяния фотона электронами молекулы в газовой фазе. Результаты таких исследований дают информацию о структуре, динамике и спектральных характеристиках молекул и широко востребованы, в частности, в теории конденсированных сред [96], астрофизике [97] и медицине [10].

Экспериментальные исследования этого процесса (измерены комптоновские профили валентных молекулярных орбиталей молекул H_2 , N_2 , O_2) выполнены для фиксированных энергий падающего на атом фотона ($K_{\alpha_2} - Mo$, $\hbar\omega_1 = 17.374$ кэВ; $K_{\alpha_1} - Ag$, $\hbar\omega_1 = 22.163$ кэВ) около 50-ти лет назад [98,99]. Интерпретация результатов этих экспериментов была дана в схеме *импульсного* приближения [1].

Как показано в предыдущих разделах диссертации импульсное приближение при описании дважды дифференциального сечения комптоновского рассеяния ограничено критерием его применимости:

$ka_0 / Z \equiv \xi \geq 1$, где k – переданный падающим фотоном рассеивающей системе импульс и Z – суммарный заряд атомных ядер, в данном случае, молекулярной системы. И если при $\hbar\omega_1 = 22.163$ кэВ и угле рассеяния $\theta = 90^\circ$ в работах [98,99] величина ξ принимает значения 4.2 (H_2), 0.6 (N_2) и 0.5 (O_2), то в других широких диапазонах энергий рассеиваемого фотона и углов рассеяния указанный критерий *сильно нарушается*. Так, для молекулы HF, исследуемой в нашей диссертации, при энергии падающего излучения $\hbar\omega_1$ от 0.5 до 3.0 кэВ и наблюдаемом угле рассеяния $\theta = 90^\circ$ имеем значения величины ξ от 0.019 до 0.114. Как результат, математический формализм импульсного приближения становится неприемлимым и необходимо построение *новых* квантовомеханических методов расчета процесса комптоновского рассеяния фотона электронами молекулы. При этом эти методы должны быть свободны от каких-либо критериев применимости, за исключением лишь выбора своего релятивистского или нерелятивистского варианта и порядка теории возмущений.

3.1. Теоретическое описание процесса комптоновского рассеяния

В данном Разделе в рамках *одноцентрового* [100] *нерелятивистского* описания молекулярных орбиталей (МО) проведено развитие методов расчета дважды дифференциального сечения процесса нерезонансного комптоновского рассеяния.

Структуру дважды дифференциального сечения процесса комптоновского рассеяния падающего фотона (с энергией $\hbar\omega_1$) электронами линейной молекулы установим для процесса рассеяния вида:

$$\hbar\omega_1 + A \rightarrow B + \hbar\omega_2, \quad (3.1)$$

где A – начальное и B – конечное состояние рассеивающей молекулы и $\hbar\omega_2$ – энергия фотона рассеянного её электроном.

Волновые функции как начального, так и конечного состояния молекулы построим в однодетерминантном представлении Слейтера:

$$|A\rangle = (N!)^{-1/2} \det \| a_i \|, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.2)$$

$$|B\rangle = (N!)^{-1/2} \det \| a_{i-1}, b \| . \quad (3.3)$$

В выражениях (3.2) и (3.3) волновые функции молекулярных орбиталей (МО) начального ($|n\chi\mu^a\rangle \equiv |a\rangle$, $a \leq F$, F – уровень Ферми – совокупность квантовых чисел валентной МО, N – число МО в молекуле) и возбужденного ($|\varepsilon\chi\mu^b\rangle \equiv |b\rangle$, $b > F$) состояний молекулы запишем в приближении одноцентрового представления:

$$|a\rangle = \frac{1}{r} \sum_{l_1=0}^{\infty} \alpha_{al_1} P_{l_1}^a(r) Y_{l_1\mu^a}(\theta_r, \varphi_r), \quad (3.4)$$

$$|b\rangle = \frac{1}{r} \sum_{l_2=0}^{\infty} \alpha_{bl_2} P_{l_2}^b(r) Y_{l_2\mu^b}(\theta_r, \varphi_r). \quad (3.5)$$

Здесь n – главное квантовое число, нумерующее состояния χ –симметрии МО, ε – энергия комптоновской МО сплошного спектра, α_l – коэффициенты участия P_l – радиальных частей базисных волновых функций l –симметрии, μ – проекция ($\mu = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$) на ось квантования полного момента состояния МО, $Y_{l\mu}$ – сферическая гармоника, θ_r , (φ_r) – полярный (азимутальный) угол \vec{r} –радиуса-вектора МО в сферической системе координат с осью OZ как осью квантования и $r = |\vec{r}|$.

Выражение для амплитуды вероятности процесса комптоновского рассеяния (3.1) найдём как матричный элемент нелинейного по электромагнитному полю оператора контактного взаимодействия \hat{Q}_C (1.1) по полным волновым функциям из (3.2) и (3.3). Напомним, что понятие «контактности» взаимодействия означает, что два оператора

электромагнитного поля и волновые функции a -МО и b -МО сходятся в одной пространственно-временной точке (см. Рис. 3.1).

Учтем разложение возникающей в (1.1) экспоненты в двойной функциональный ряд по произведениям сферических функций [21]:

$$\exp\{i(\vec{k} \cdot \vec{r}_n)\} = \sum_{t=0}^{\infty} i^t [t] j_t(kr_n) \sum_{m=-t}^t (-1)^m C_{-m}^{(t)}(\vec{k}) C_m^{(t)}(\vec{r}_n). \quad (3.6)$$

Здесь j_t – сферическая функция Бесселя первого рода порядка t , $\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$ – переданный молекуле импульс, $C_m^{(t)} = (4\pi/[t])^{1/2} Y_{tm}$, $[t] = 2t + 1$, $r_n = |\vec{r}_n|$, $k = |\vec{k}| = (\omega_1/c)(1 + \beta^2 - 2\beta \cos \theta)^{1/2}$, $\beta = \omega_2/\omega_1$ и θ – угол рассеяния фотона. Волновые векторы как падающего, так и рассеянного фотона в выражении (3.6) в рамках представления вторичного квантования зафиксированы операторами рождения $\hbar\omega_1$ - и $\hbar\omega_2$ -фотонов в начальном и конечном состояниях контактного перехода в (3.1).

Учтем также «золотое правило» Ферми для трижды дифференциального сечения процесса рассеяния (3.1):

$$d^3\sigma = \frac{1}{s} \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) |\Phi|^2 \delta(E(A) - E(B) + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) d^2f d\varepsilon, \quad (3.7)$$

$$d^2f = V(2\pi c)^{-3} \omega_2^2 d\omega_2 d\Omega, \quad (3.8)$$

$$\Phi = \frac{2\pi\hbar e^2}{m_e V \sqrt{\omega_1 \omega_2}} (\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2) \langle A | \hat{Q}_C | B \rangle. \quad (3.9)$$

Здесь $s = cn/V$ – поток падающих на молекулу фотонов (в нашем случае $n = 1$), E – полные энергии состояний молекулярного перехода, V – объем, по которому проводится квантование электромагнитного поля, Ω – пространственный угол вылета рассеянного фотона, \vec{e}_1 и \vec{e}_2 – векторы поляризации падающего и рассеянного фотона, соответственно; Φ – амплитуда вероятности молекулярного перехода (в обозначениях Дирака).

Для матричного элемента сферической функции $C_m^{(t)}(\vec{r}_n)$ в выражении (3.6) учтем теорему Вигнера-Эккарта,

$$\langle Y_{l_1\mu^a} \left| C_m^{(t)}(\vec{r}_n) \right| Y_{l_2\mu^b} \rangle = (-1)^{l_1-\mu^a} (l_1 \| C^{(t)} \| l_2) \begin{pmatrix} l_1 & t & l_2 \\ -\mu^a & m & \mu^b \end{pmatrix} \equiv s_m^{(t)}, \quad (3.10)$$

с условиями *неисчезновения* (мультипольные правила отбора) $3j$ -символов Вигнера

$$m - \mu^a + \mu^b = 0, \quad |l_1 - l_2| \leq t \leq l_1 + l_2. \quad (3.11)$$

Тогда, в первом порядке нерелятивистской квантовомеханической теории возмущений с учетом (3.2) ÷ (3.11) в случае линейно поляризованных (перпендикулярно плоскости рассеяния, \perp) падающего и рассеянного фотонов для дважды дифференциального сечения процесса рассеяния (3.1) в атомной системе единиц получаем искомое представление:

$$\frac{d^2\sigma_{\perp}}{d\omega_2 d\Omega} \equiv \sigma_{\perp} = r_0^2 \beta [J]^{-1} \sum_{\mu^a} \sum_{\mu^b} N_a \int_0^{\infty} (R^2 + M^2) G d\varepsilon, \quad (3.12)$$

$$R = \hat{L}D^{(2n)}, \quad M = \hat{L}D^{(2n+1)}, \quad (3.13)$$

$$D^{(2n)} = (4n+1) J_{l_1 l_2}^{(2n)} C_{\eta}^{(2n)}(\theta_k) s_{-\eta}^{(2n)}, \quad (3.14)$$

$$J_{l_1 l_2}^{(2n)} = \langle P_{l_1}^a \left| j_{2n}(kr) \right| P_{l_2}^b \rangle, \quad (3.15)$$

$$G = \frac{1}{\gamma\sqrt{\pi}} \exp \left\{ - \left(\frac{\omega_1 - \omega_2 - I_a - \varepsilon}{\gamma} \right)^2 \right\}. \quad (3.16)$$

Здесь сферическая функция $C_{\eta}^{(t)}$ будет конкретизирована далее и определены: оператор тройного суммирования

$$\hat{L} = \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^{\infty} \alpha_{al_1} \alpha_{bl_2} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n, \quad (3.17)$$

N_a – число a -МО из (3.4) в начальном состоянии молекулы, $\eta = \mu^b - \mu^a$, θ_k – угол между осью OZ и вектором \vec{k} , J – полный момент и I_a – энергия порога ионизации a -МО начального состояния молекулы и при $\gamma > 0$ δ –

дельта-функция Дирака в (3.7) заменена на аппаратную спектральную функцию Гаусса G . При этом напомним, что в импульсном приближении в аргументе обобщенной δ -функции Дирака *отбрасываются* величины $I_a / (\omega_1 - \omega_2)$. Заметим, что сечение рассеяния (3.12) не зависит от *азимутального* угла вектора \vec{k} . Этот факт следовало ожидать в силу *цилиндрической* (аксиальной) симметрии линейной молекулы относительно оси квантования OZ . Заметим также, что при построении сечения рассеяния (3.12) проведено интегрирование выражения (3.7) по параметру $\varepsilon \in [0; \infty)$. В самом деле, в предполагаемых схемах эксперимента (см. (3.19) и (3.23), а также (3.26), (3.27)) сплошной спектр комptonовской МО не регистрируется. При этом, суммирование по μ^a -, μ^b -квантовым числам в (3.12) соответствуют суммированию по всем термам промежуточных (T_a) и конечных ($T = T_a \oplus T_b$) состояний квантовой системы «молекулярный остаток (T_a) \oplus комptonовская МО (T_b)». Здесь обозначено $T = {}^{2S+1}\Lambda_J$, где Λ – симметрия ($\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$), J – полный момент и S – полный спин состояния.

При построении сечения рассеяния (3.1) в рамках адиабатического приближения Борна-Оппенгеймера [101] реализован принцип Франка-Кондона [102,103] в форме равенства [104]:

$$\sum_{v'} f^{vv'} = 1. \quad (3.18)$$

В (3.18) $f^{vv'}$ – фактор Франка-Кондона для перехода из $|a\rangle$ -состояния МО с колебательным квантовым числом v в $|b\rangle$ -состояние МО с колебательным квантовым числом v' . Тогда, с учетом (3.18) сечение рассеяния (3.12) выражается через квадрат матричного элемента \hat{Q}_C -оператора лишь по *электронным* составляющим волновых функций A - и B -состояний контактного перехода в (3.1).

Физическая интерпретация амплитуд вероятности процесса рассеяния (3.1) в представлении диаграмм Фейнмана квантовой теории многих тел дана на Рис. 3.1.

Отметим, что аналитическая структура сферической функции $C_\eta^{(t)}$ в (3.14) конкретизируется выбором типа пространственной ориентации линейной молекулы в начальном состоянии рассеяния. Далее на примере молекулы HF ограничимся описанием лишь двух основных типов (схем предполагаемого эксперимента) пространственной ориентации.

Первый тип – ось молекулы совпадает с осью OZ , лежащей в плоскости рассеяния (схема (а); Рис. 3.2(а)). Тогда $C_\eta^{(t)}$ -функция принимает вид [105]:

$$C_\eta^{(t)}(\theta_k) = \frac{\zeta}{2^{|\eta|} t!} \sqrt{(t+\eta)!(t-\eta)!} (\sin \theta_k)^{|\eta|} P_{t-|\eta|}^{(|\eta|, |\eta|)}(\cos \theta_k), \quad (3.19)$$

$$\zeta = \{(-1)^\eta, \eta > 0; 1, \eta \leq 0\}, \quad (3.20)$$

$$t \pm \eta \geq 0, \quad t \pm |\eta| \geq 0, \quad (3.21)$$

$$\cos \theta_k = \frac{\omega_1}{kc} \left(1 - \frac{\omega_2}{\omega_1} \cos \theta\right), \quad (3.22)$$

где $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ – классический ортогональный полином Якоби (Рис. 3.3).

Второй тип – ось молекулы совпадает с осью OZ , параллельной векторам поляризации падающего и рассеянного фотонов (схема (б); Рис. 3.2(б)). Тогда $\theta_k = \pi/2$ и $C_\eta^{(t)}$ -функция принимает вид [105]:

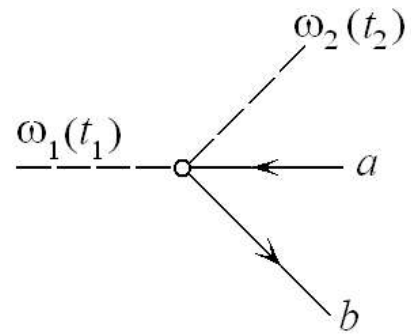


Рис. 3.1

Амплитуда вероятности комптоновского рассеяния фотона электронами молекулы в представлении диаграмм Фейнмана [20]. ω_1 (ω_2) – энергия падающего (рассеянного) фотона, a – МО начального состояния молекулы (стрелка влево – «вакансия»), b – МО конечного состояния молекулы (стрелка вправо – «частица»), светлый кружок – вершина действия оператора контактного рассеяния J_t .
Направление времени: $t_1 < t_2$.

$$C_{\eta \geq 0}^{(t)}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \begin{cases} (-1)^{\frac{t+\eta}{2}} \sqrt{\frac{(t+\eta-1)!! (t-\eta-1)!!}{(t+\eta)!! (t-\eta)!!}}, & (t+\eta) - \text{четное}, \\ 0, & (t+\eta) - \text{нечетное}, \end{cases} \quad (3.23)$$

$$C_{\eta < 0}^{(t)}\left(\frac{\pi}{2}\right) = (-1)^{|\eta|} C_{|\eta|}^{(t)}\left(\frac{\pi}{2}\right), \quad (3.24)$$

$$t \pm \eta \geq 1, \quad t \pm |\eta| \geq 1. \quad (3.25)$$

При рассеянии *неполяризованного* излучения электронами *неориентированной* молекулы выражение (3.12) принимает вид:

$$\sigma_{\perp} \rightarrow \sigma = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 \theta) \langle \sigma_{\perp} \rangle, \quad (3.26)$$

$$\langle \sigma_{\perp} \rangle = \frac{1}{2}(\sigma_{\perp}^{(1)} + \sigma_{\perp}^{(2)}). \quad (3.27)$$

Здесь проведено усреднение по векторам поляризации фотонов $((\vec{e}_1 \cdot \vec{e}_2)^2 \rightarrow (1/2)(1 + \cos^2 \theta))$, суммирование по конечным (схема (а), $\sigma_{\perp}^{(1)} : \vec{e}_{1,2} \perp OZ$; схема (б), $\sigma_{\perp}^{(2)} : \vec{e}_{1,2} \parallel OZ$), а также усреднение по начальным (множитель $1/2$ в (3.27)) состояниям контактного рассеяния. Очевидно, представляют интерес схемы эксперимента как с поляризованными фотонами для неориентированной молекулы, так и с неполяризованными фотонами для ориентированной молекулы. Однако в диссертации мы ограничились рассмотрением лишь схемы эксперимента (3.26), (3.27).

В заключение данного Раздела диссертации отметим следующее. В случае *упругого* рассеяния (см. в (3.1) $\omega_2 \cong \omega_1$ и $B = A$) фотона электронами линейной молекулы с $^1\Sigma$ -термом основного состояния результат (3.12) преобразуется в установленную в работе [54] структуру дважды дифференциального сечения *томсоновского* (контактного) рассеяния. Действительно, при этом $P_n^{(\alpha,\beta)}(x) \rightarrow P_n^{(0,0)}(x) = P_n(x)$ – ортогональный полином Лежандра, $x = \cos \theta_k \rightarrow \{\sin(\theta/2), \text{ схема (а)}; 0, \text{ схема (б)}\}$,

аргумент функции Гаусса $\omega_1 - \omega_2 - I_a - \varepsilon \rightarrow \omega_1 - \omega_2$ и отсутствует интегрирование по параметру $\varepsilon \in [0; \infty)$.

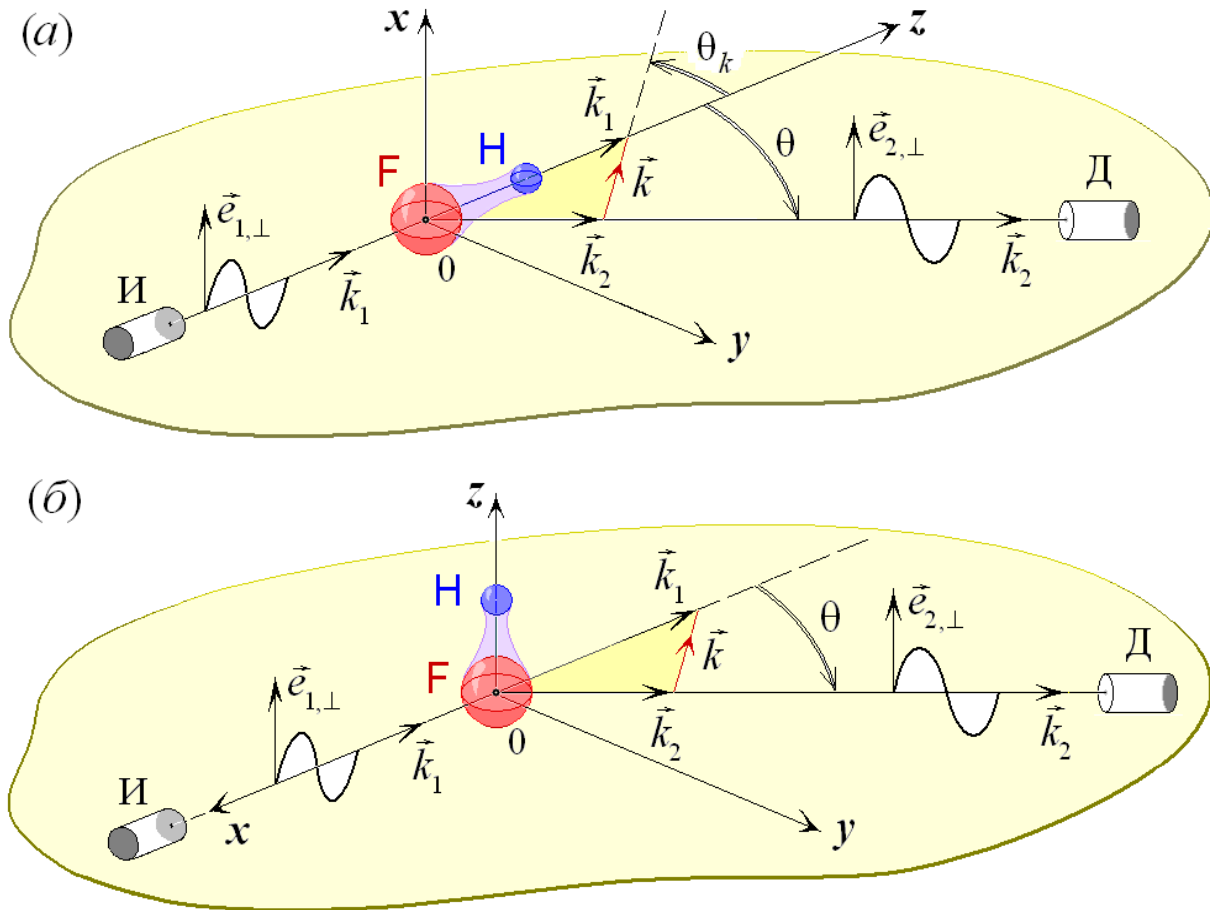


Рис. 3.2

Ориентация молекулы HF относительно векторов поляризации падающих (\vec{e}_1) на молекулу и рассеянных (\vec{e}_2) фотонов в (a)– и (б)–схемах эксперимента по нерезонансному Комптоновскому рассеянию. Обозначено: И – источник падающих фотонов, Д – детектор рассеянных фотонов; \vec{k}_1 – волновой вектор падающего и \vec{k}_2 – рассеянного фотонов. Плоскость рассеяния проходит через векторы \vec{k}_1 и \vec{k}_2 .

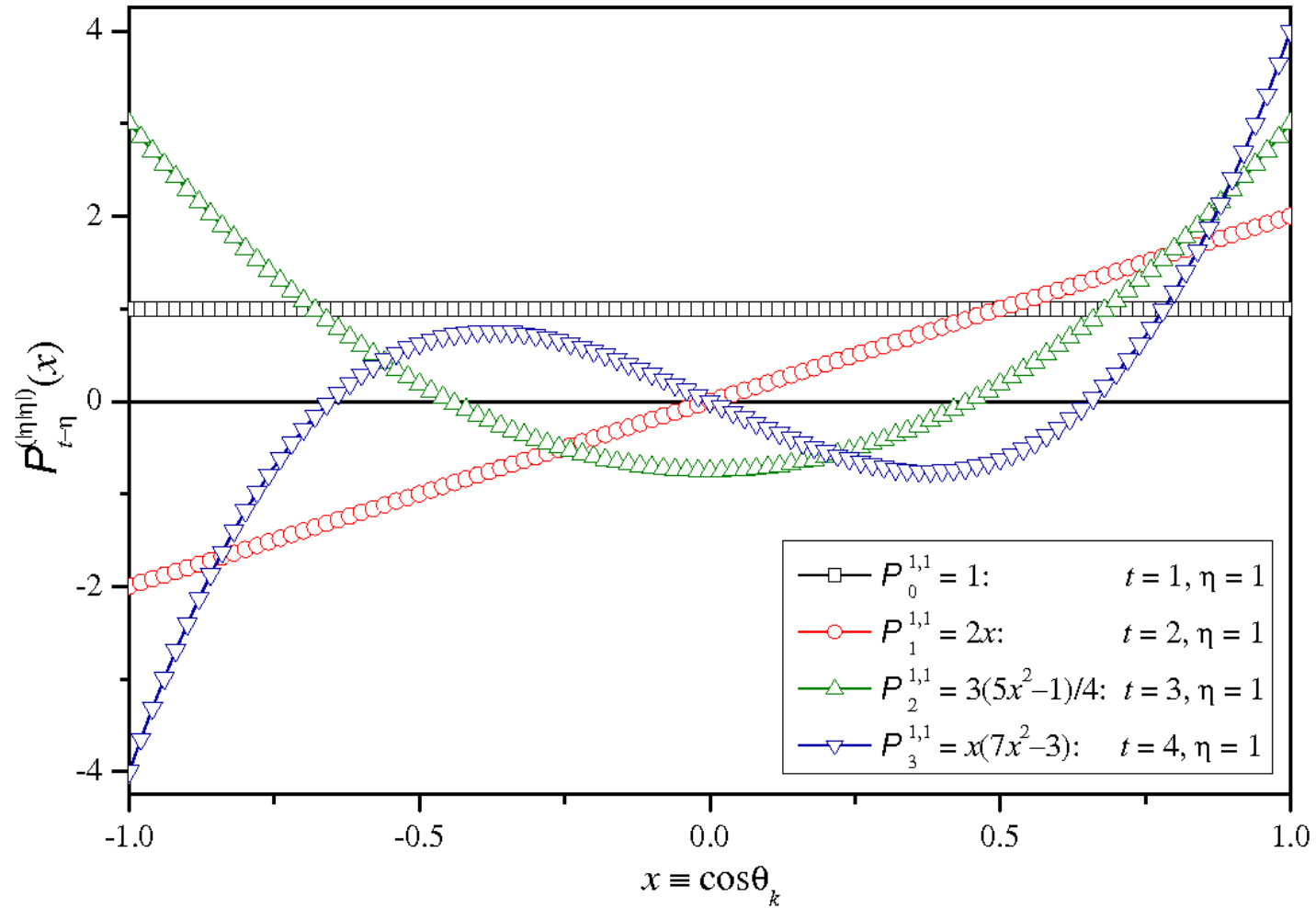


Рис. 3.3

Зависимость классического ортогонального полинома Якоби от энергии ω_2 рассеянного фотона при фиксированной энергии $\omega_1 = 2000$ эВ падающего фотона (см. (3.22)) и угле рассеяния $\theta = 90^\circ$.

3.2. Результаты исследования процесса рассеяния

В данном Разделе изложены результаты исследований процесса нерезонансного комптоновского рассеяния (3.12) в случае свободной *неоноподобной* молекулы фтороводорода HF для описанных выше типов пространственной ориентации молекулы.

Выбор неоноподобной молекулы HF в качестве объекта нашего теоретического исследования обусловлен следующими обстоятельствами:

- 1) Структура волновых функций и спектр свободных состояний данной молекулы достаточно полно исследованы в работах [106–111];
- 2) Разработанные в диссертации методы расчета естественным образом могут быть распространены на более сложные объекты конденсированного состояния вещества.

Линейная молекула фтороводорода HF является молекулой (точечная группа симметрии $C_{\infty v}$) с *равновесным* (в основном состоянии) расстоянием между неподвижными ядрами фтора (${}^9\text{F}$) и водорода (${}^1\text{H}$) $R_0 = 0.917 \text{ \AA}$ [112]. Расчеты спектральных характеристик процесса проведены нами относительно *системы отсчета*, связанной с ядром атома фтора (Рис. 3.4). Отметим, что условившись о «замороженной» конфигурации ядер нашей молекулы, мы формально вступили в противоречие с основополагающим квантовомеханическим принципом *неопределенности*. Однако, в используемом нами адиабатическом приближении Борна-Оппенгеймера [101], допускающем разделение ядерных и электронных координат при описании волновой функции молекулярной системы, можно полагать (принцип Франка–Кондона), что движение электронов практически мгновенно успевает «подстроиться» под положение тяжелых и медленных ядер, не оказывая на их координаты никакого влияния.

При систематизации одноэлектронных состояний МО нами использованы квантовые числа, характерные для линейных молекул с точечной группой симметрии $C_{\infty v}$. Таким образом, структура электронной

конфигурации и терм основного состояния молекулы имеют вид:

$$A = 1\sigma_0^2 2\sigma_0^2 3\sigma_0^2 1\pi_{-1}^2 1\pi_{+1}^2 [^1\Sigma], S = J = 0, N_a = 2, \mu^a = 0, 0, 0, -1, +1.$$

Расчет волновых функций остова молекулы. На первом этапе $n\chi$ -молекулярные орбитали основного состояния (остова) молекулы рассчитаны МО ЛКАО методом, использованием нами программы* General Atomic and Molecular Electronic Structure System (GAMESS) [113] в схеме Triplet Zeta Valence (TZV) базиса *гауссовых* функций ($\sim \exp(-\alpha r^2)$) [114]:

- Для центрального атома – атома *фтора* указанный базис содержит 5 оболочек s -типа и 3 оболочки p -типа с использованием 11-ти s -и 6-ти p - «примитивных» экспонент, соответственно. Кроме этого, в базис были дополнительно включены 3 поляризационные функции d -типа (функции диффузного типа не включались).
- Аналогично, для атома *водорода* в базис включено 3 оболочки s -типа с использованием соответственно 5-ти s -«примитивных» экспонент.

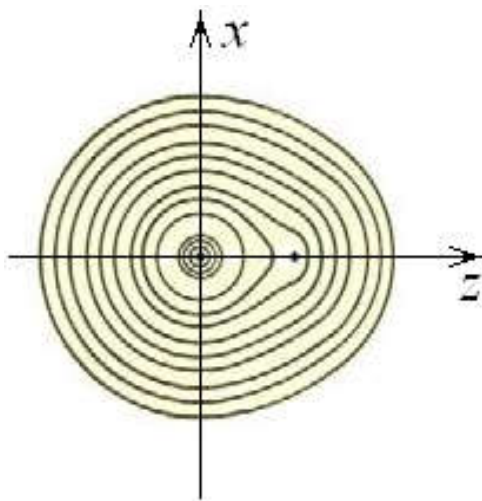


Рис. 3.4.

Распределение электрического заряда в молекуле FH [115]. На диаграмме изолинии охватывают более 95 % полного электронного заряда молекулы. Система отсчета связана с ядром атома фтора.

* Программа GAMESS доступна на WWW сервере:
<http://.classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>

- Этот базис генерирует 35 *атомных орбиталей* (АО) представляющих собой неприводимые представления использованных в расчетах волновых функций $C_{\infty v}$ -группы симметрии.

На Рис. 3.4 представлено распределение электрического заряда в молекуле HF [115], полученное на упомянутом базисе для МО основного состояния молекулы.

Величины полученных одноэлектронных энергий занятых $n\chi$ -МО для равновесного расстояния молекулы HF, приведены в Таблице 3.1. Полученный на этом этапе МО ЛКАО базис далее преобразован к *одноцентровому* виду (3.4) использованием α -техники Лёвдина [116].

Расчеты волновых функций МО конечных состояний рассеяния молекулы HF выполнены нерелятивистскими методами, развитыми и детально изложенными в работе [100]. В диссертации мы не повторяем изложения этих методов. Отметим лишь, что при построении одноэлектронных волновых функций МО как основного (начального) так и ионизированных (конечных) состояний из (3.4) и (3.5) мы ограничились учетом орбитальных квантовых чисел $l_{1,2} \leq 10$ (в (3.17) $n_{\max} = 10$) и σ -, π - и δ -симметрий (в (3.12) $\mu^b = 0, \pm 1, \pm 2$) комптоновской МО.

Таблица 3.1. $\varepsilon_{n\chi}$ – одноэлектронные энергии (а.е.) $n\chi$ -МО молекулы HF, полученные в TZV базисе [114] МО ЛКАО методом решением системы уравнений Хартри-Фока-Рутана [117].

$n\chi$	$\varepsilon_{n\chi}$
1 σ	-26.2923
2 σ	-1.5991
3 σ	-0.7674
1 π	-0.6464

Примечание. Результаты расчета получены для *равновесного* межъядерного расстояния $R_0 = 0.917 \text{ \AA}$ [112].

Расчеты сечений процесса нерезонансного комптоновского рассеяния проведены нами для значений энергий падающих на молекулу фотонов $\omega_1 = 2000$ эВ (см. Рисунки 3.5 и 3.7) и $1100 \div 2700$ эВ (см. Рис. 3.6), угла рассеяния $\theta = 90^\circ$ и ширины спектрального разрешения предполагаемого эксперимента $\Gamma_{beam} = 1$ эВ. Для энергий порогов ионизации МО основного состояния молекулы HF приняты экспериментальные значения $I_{1\sigma} = 694.10$ эВ работы [108] и $I_{2\sigma} = 39.60$ эВ, $I_{3\sigma} = 19.90$ эВ, $I_{1\pi} = 16.19$ эВ работы [118]. Выбор энергий падающего на молекулу фотона определен, прежде всего, тем, что возникающие структуры сечений комптоновского рассеяния лежат далеко вне энергетической области возникновения K_α -спектра фотоэмиссии молекулы HF ($3\sigma, 1\pi \rightarrow 1\sigma$ радиационные переходы в остове) $\omega_2 \cong 670 \div 690$ эВ [84], практически с ним не перекрываясь. Абсолютные значения и форма дважды дифференциальных сечений *упругого* ($\omega_2 \cong \omega_1$) рэлеевского (аномально-дисперсионного) и томсоновского (контактного) рассеяния могут быть получены, например, методами работы [54]. В диссертации такие расчеты не проведены во избежание загромождения Рисунков 3.5 – 3.7. Выбор величины Γ_{beam} соответствует уровню спектрального разрешения современных экспериментов по исследованию процесса неупругого рассеяния фотона многоэлектронными системами (Γ_{beam} варьируется от 1.0 эВ [63] до 10^{-4} эВ [119]). Для функции Бесселя из (3.15) нами принято интегральное представление Пуассона:

$$j_n(x) = \frac{1}{n!} \left(\frac{x}{2}\right)^n \int_0^1 (1-z^2)^n \cos(xz) dz, \quad x \in [0; \infty). \quad (3.28)$$

Для классического ортогонального полинома Якоби в (3.14) принято представление в виде суммы степенных функций:

$$P_n^{(\alpha, \beta)}(x) = 2^{-n} \sum_{k=0}^n \binom{n+\alpha}{k} \binom{n+\beta}{n-k} (x+1)^k (x-1)^{n-k}, \quad x \in [-1; 1], \quad (3.29)$$

$$\binom{n}{m} = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \quad (3.30)$$

Важно заметить, что представления (3.28) и (3.29) и их асимптотические формы [120] замкнуты и компактны. В этом их преимущество перед рекуррентными соотношениями.

На Рисунке 3.5 представлены результаты расчета абсолютных величин и формы сечений нерезонансного комптоновского рассеяния (3.12) для вышеуказанных (а)– и (б)–схем эксперимента при энергии $\omega_1 = 2000$ эВ. Как и следовало ожидать (по аналогии с атомами [46,121]) в диапазоне энергий $\omega_2 \cong \omega_1 - I_{2\sigma,3\sigma,1\pi}$ лидирующий вклад в вероятность процесса рассеяния вносят переходы из валентной 1π – и субвалентных 2σ – и 3σ –МО: для (а)–схемы вклад $1\pi \rightarrow \varepsilon\pi$, $1\pi \rightarrow \varepsilon\delta$ и $3\sigma \rightarrow \varepsilon\sigma$ переходов составил 30 %, 32 % и 28 % соответственно от полного вклада; для (б)–схемы вклад $2\sigma \rightarrow \varepsilon\sigma$, $3\sigma \rightarrow \varepsilon\sigma$ и $1\pi \rightarrow \varepsilon\pi$ переходов составил 36 %, 30 % и 20 % соответственно от полного вклада. В области энергий $\omega_2 \cong \omega_1 - I_{1\sigma}$ в (а)–схеме основные вклады в вероятность рассеяния дают $1\sigma \rightarrow \varepsilon\sigma$ и $1\sigma \rightarrow \varepsilon\pi$ переходы из глубокой 1σ –МО (75 % и 19 % соответственно от полного вклада). При этом, для (б)–схемы вероятность рассеяния практически равна нулю.

Таким образом, результаты, представленные на Рис. 3.5 показывают, что переход от (а)–схемы к (б)–схеме эксперимента сопровождается *ориентационным эффектом*. Именно, *во-первых*, практически на порядок уменьшаются абсолютные величины сечения рассеяния и, *во-вторых*, практически исчезает вероятность процесса неупругого рассеяния в области энергий $\omega_2 \cong \omega_1 - I_{1\sigma}$. Оба этих факта обнаруживаются для R – и M –амплитуд вероятностей переходов в (3.12) уже при $\mu^a = \mu^b = 0$ и $l_{1,2} = 0,1$. В самом деле, с учетом аналитических структур сферических функций (3.19) и (3.23) и мультипольных правил отбора (3.11) в (а)–схеме эксперимента (см. $C_\eta^{(t)}$ и $s_{-\eta}^{(t)}$ при $\eta = 0$ и $t = 0, 1, 2$) имеем:

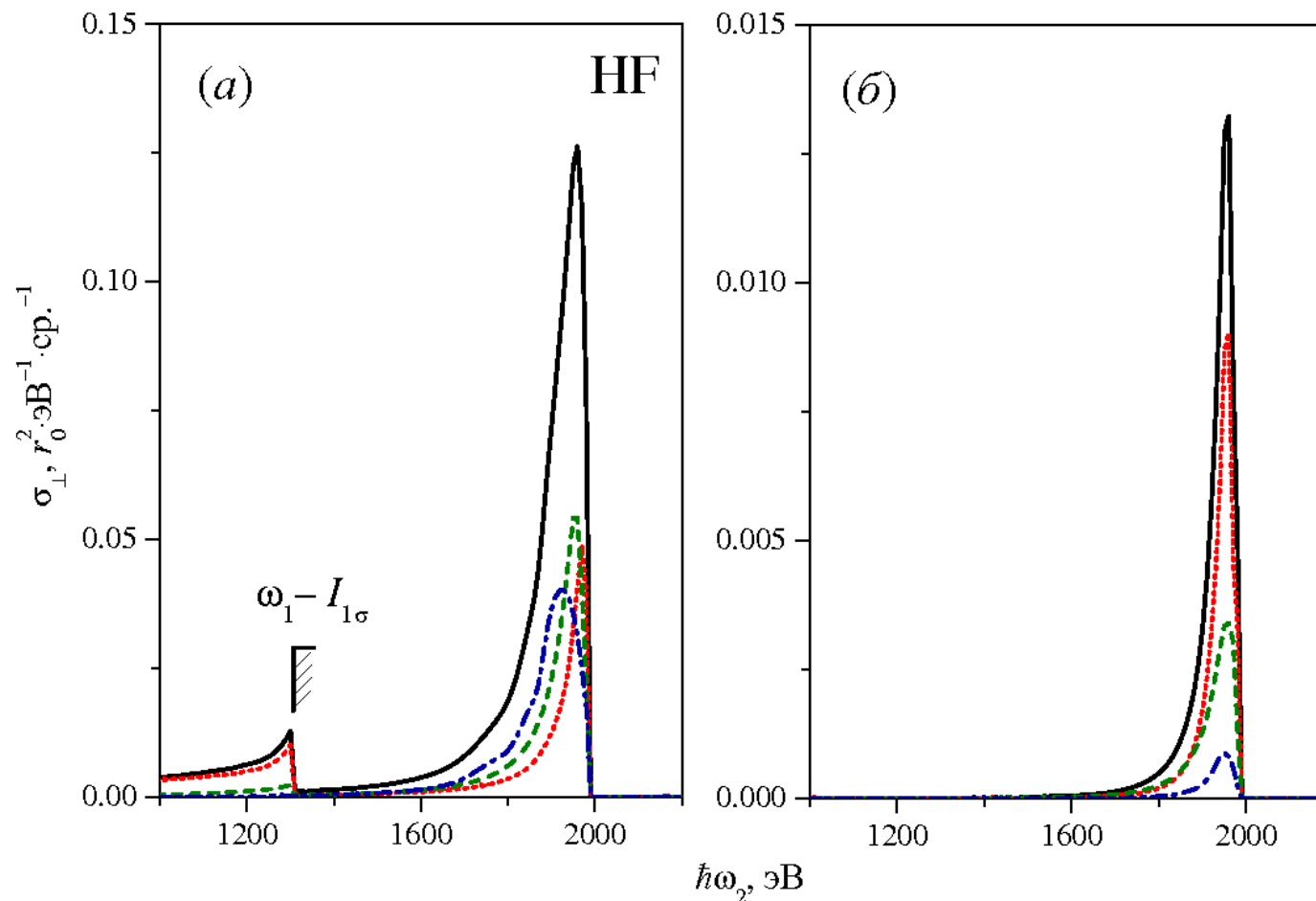


Рис. 3.5

Дважды дифференциальные сечения нерезонансного комptonовского рассеяния линейно поляризованного (\perp) фотона электронами молекулы HF в (а)– и (б)–схемах предполагаемого эксперимента. Показаны результирующие вклады переходов из основных МО в $\varepsilon\sigma$ (точки)–, $\varepsilon\pi$ (штрих)– и $\varepsilon\delta$ (точка-тире)–состояния комptonовской МО. Полное сечение рассеяния (3.12) – сплошная кривая. Энергия падающего фотона $\hbar\omega_1 = 2$ кэВ, энергия порога ионизации 1σ –МО $I_{1\sigma} = 694.10$ эВ [108], ширина спектрального разрешения эксперимента $\Gamma_{beam} = 1$ эВ, угол рассеяния $\theta = 90^\circ$, $\hbar\omega_2$ – энергия рассеянного фотона.

$$R = C_{000} + C_{110} + (1 - 3 \cos^2 \theta_k) C_{112}, \quad (3.31)$$

$$M = \sqrt{3} (C_{011} + C_{101}) \cos \theta_k, \quad (3.32)$$

$$C_{l_1 l_2 m} = \alpha_{a l_1} \alpha_{b l_2} J_{l_1 l_2}^{(m)}, \quad (3.33)$$

тогда как в (б)–схеме эксперимента (см. $C_{\eta}^{(t)}$ и $s_{-\eta}^{(t)}$ при $\eta = 0$ и $t = 2$) вклад дает лишь $j_2(kr)$ функция Бесселя:

$$R = C_{112}, \quad (3.34)$$

$$M = 0. \quad (3.35)$$

Конечно, с расширением набора учитываемых орбитальных квантовых чисел ($l_{1,2} > 10$) базисных функций в (3.4) и (3.5) и симметрий комптоновских МО аналитические структуры амплитуд вероятностей рассеяния R и M существенно усложнятся. Как результат, в (б)–схеме эксперимента при $\eta \neq 0$ в этих амплитудах появляются вклады и от нечетных t –гармоник рассеяния. Однако правила отбора (3.25) сохраняют лидирующую роль амплитуды вероятности рассеяния R .

Полученные нами результаты подтверждает общий вывод современной теории молекулярных спектров относительно существования *ориентационного эффекта* [122,123] и конкретизируют его, в нашем случае, к проблеме описания и интерпретации процесса нерезонансного комптоновского рассеяния фотона ориентированной в пространстве линейной молекулой фтороводорода. Отметим здесь, что при описании процессов *упругого* рассеяния поляризованного излучения в припороговых областях энергий ионизации глубоких 1σ –МО молекул HF, N₂, CO и HCl ориентационный эффект был установлен и детально описан в работах авторов [124,125]. Конечно, заметный вклад в сечение рассеяния $1\pi \rightarrow \varepsilon\delta$ перехода (Рис. 3.5(а)) говорит о недостаточности учета (по крайней мере, в (а)–схеме эксперимента) лишь σ –, π – и δ –симметрий комптоновской МО.

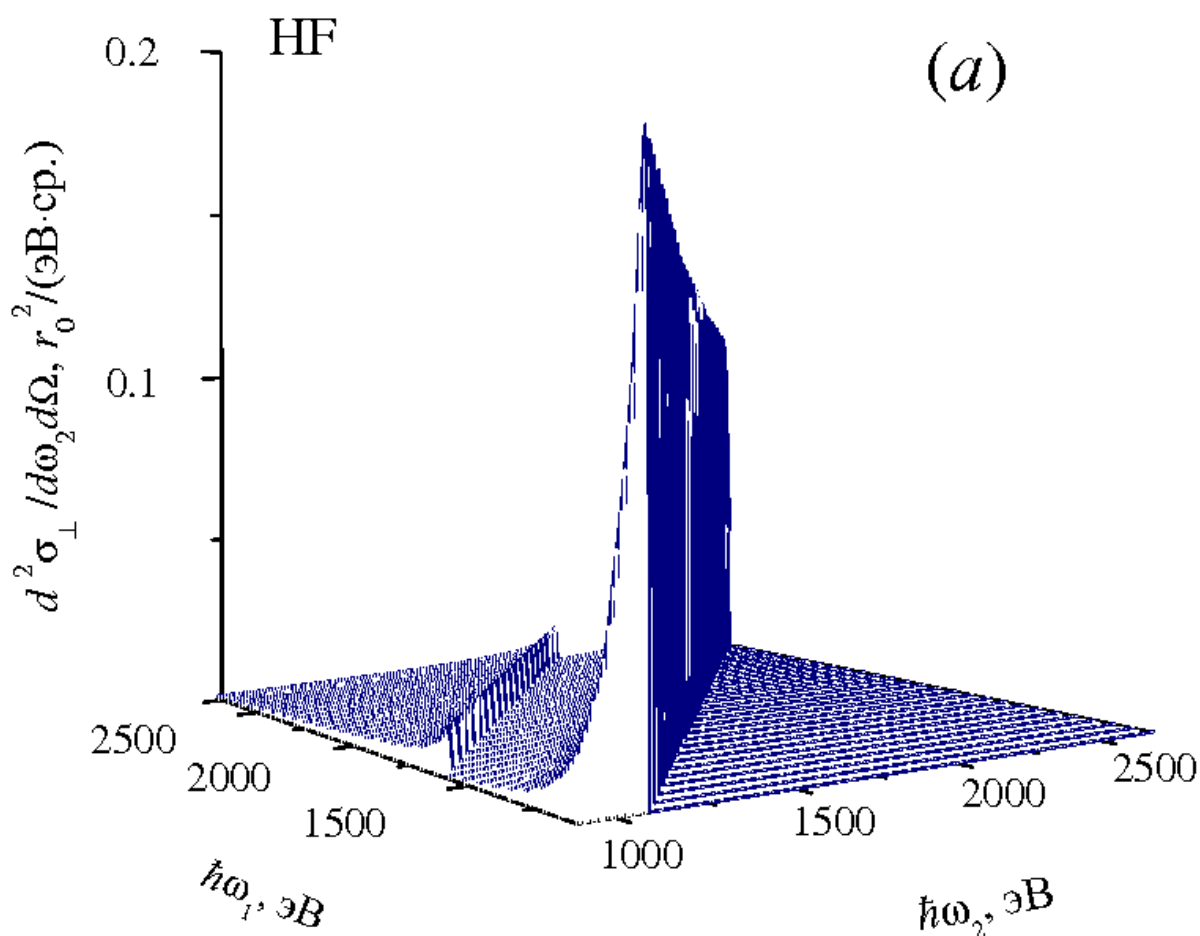


Рис. 3.6(a)

Дважды дифференциальное сечение нерезонансного комптоновского рассеяния линейно поляризованного (\perp) излучения электронами линейной молекулы HF в (a)-схеме эксперимента (см. текст). $\hbar\omega_1$ – энергия падающего и $\hbar\omega_2$ – рассеянного фотонов. $\Gamma_{beam} = 1$ эВ и $\theta = 90^\circ$.

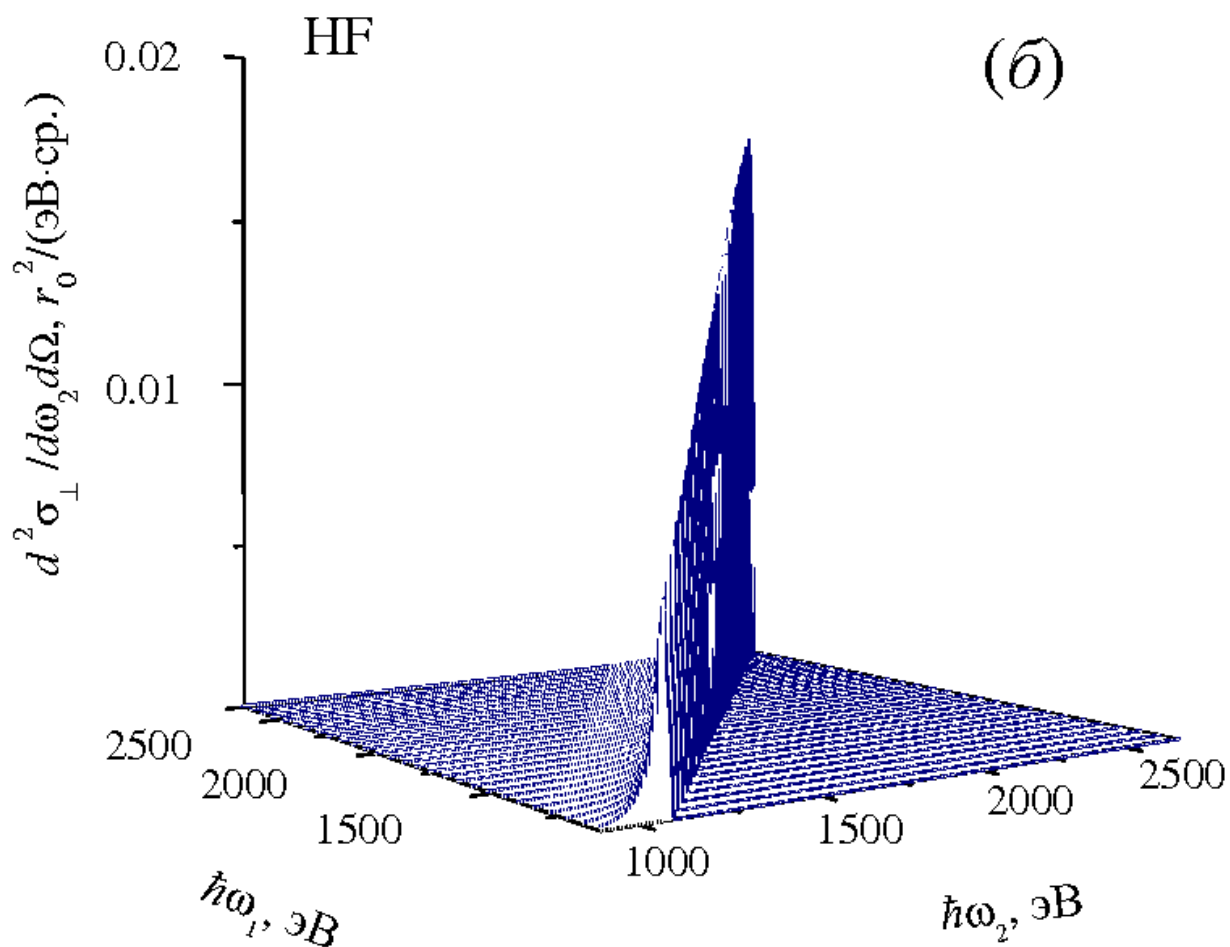


Рис. 3.6(б)

Дважды дифференциальное сечение нерезонансного комptonовского рассеяния линейно поляризованного (\perp) излучения электронами линейной молекулы HF в (б)-схеме эксперимента (см. текст). $\hbar\omega_1$ – энергия падающего и $\hbar\omega_2$ – рассеянного фотонов. $\Gamma_{beam} = 1$ эВ и $\theta = 90^\circ$.

Снятие этого ограничения, как и учет орбитальных квантовых чисел $l_{1,2} > 10$, представляет собой предмет будущих исследований.

Для полноты изложения нами представлены ещё два результата развиваемой теории. Рис. 3.6 показывает изменения абсолютных величин и форм сечения рассеяния (3.12) для (а)– и (б)–схем эксперимента при изменении энергии падающего на молекулу HF фотона. На Рисунке 3.7 представлены результаты исследований сечения (3.26) процесса рассеяния *неполяризованного* излучения *неориентированной* в пространстве молекулой HF. Этот результат важен, прежде всего, с точки зрения *сравнения* с результатами *возникновения* ориентационного эффекта (Рис. 3.5). Так, для молекулы HF видим, что переход к (а)–схеме эксперимента сопровождается *сильным* ориентационным эффектом. В самом деле, вероятность комптоновского рассеяния фотона в области энергий $\omega_2 \cong 1950$ эВ увеличивается в ~ 3.7 раза. Этот факт (как и результаты работ авторов [124,125]), видимо, может стать важным в решении, например, проблемы создания газовых и конденсированных сред с заданными способностями поглощать и рассеивать электромагнитное излучение.

Следует ожидать, что в будущем новые высокоточные экспериментальные исследования комптоновского рассеяния фотона электронами молекулы лишней раз дадут обоснование квантовомеханической природе используемой при построении теории диссертации математической структуре \hat{Q}_C –оператора (1.1) контактного рассеяния в его нерелятивистской форме.

Отметим, что иложенные в данном Разделе диссертации результаты теоретических исследований и вычислений опубликованы нами в работах [132,133].

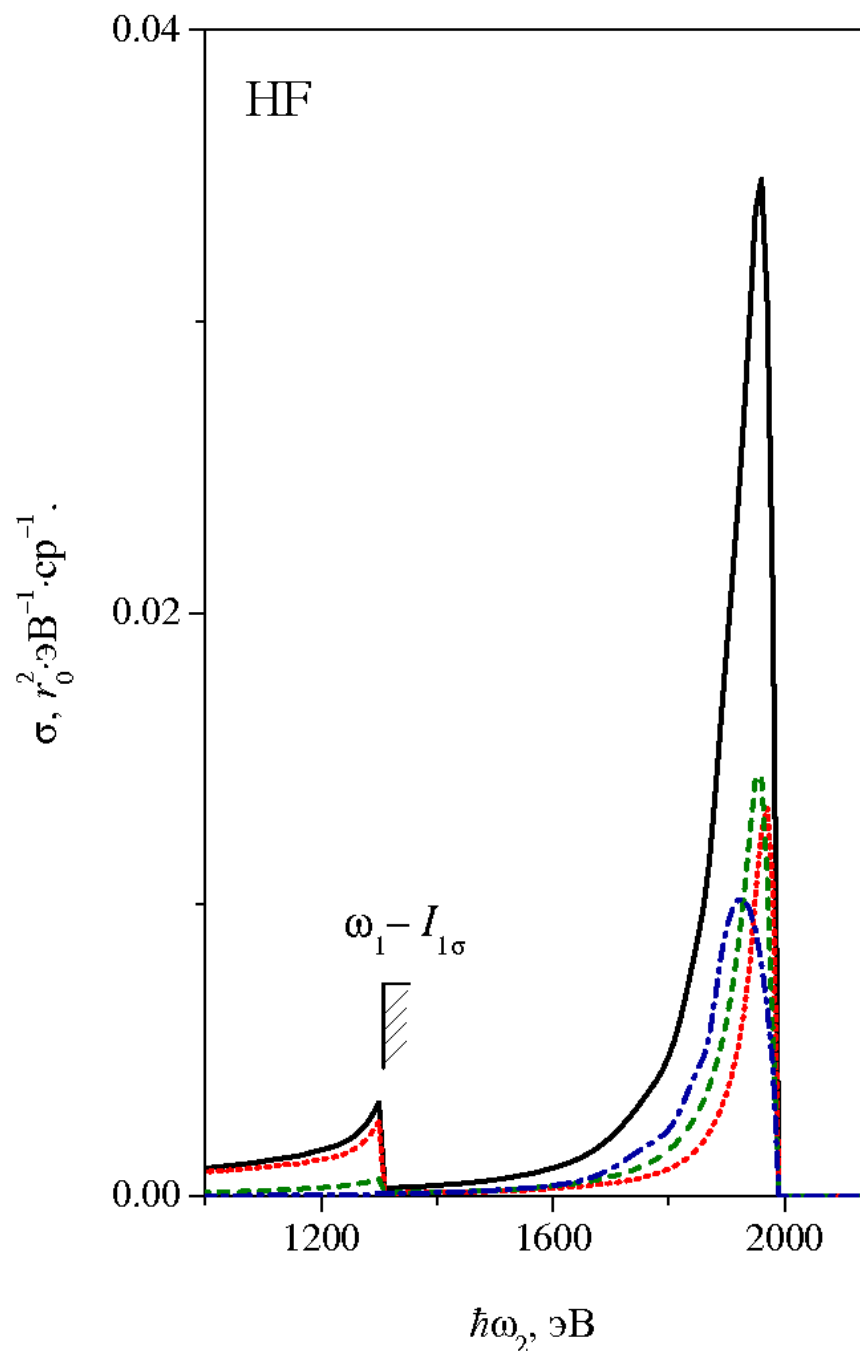


Рис. 3.7

Дважды дифференциальные сечения комптоновского рассеяния неполяризованного фотона электронами неориентированной в пространстве молекулы HF. Обозначения кривых – такие же, как и на Рис. 3.5. $\hbar\omega_2$ – энергия рассеянного фотона. Энергия падающего фотона $\hbar\omega_1 = 2000$ эВ, $\Gamma_{beam} = 1$ эВ и $\theta = 90^\circ$.

Заключение

Основные результаты и выводы:

1. В первом порядке квантовомеханической теории возмущений по оператору контактного взаимодействия развит вариант методов расчета дважды дифференциального сечения процесса нерезонансного комптоновского излучения электронами атома и атомного иона с d -симметрией в остове вне рамок импульсного приближения и приближения некогерентной функции рассеяния. Разработан соответствующий комплекс компьютерных программ для ЭВМ, позволяющий рассчитывать вклады многоэлектронных эффектов при расчетах спектральных характеристик процесса комптоновского рассеяния.
2. На примере свободного атома Zn проведено исследование абсолютных величин и форм дважды дифференциального сечения процесса комптоновского рассеяния излучения электронами атома с *заполненной* d -оболочкой атома. Расчёты выполнены с учетом эффектов монополярной перестройки (радиальной релаксации) оболочек в поле возникающих остовных вакансий и упругого (рэлеевского и томсоновского) рассеяния. Результаты исследований носят предсказательный характер, а при энергиях падающих фотонов 14.93 и 22.10 кэВ и углах рассеяния 141 и 133° достигнуто хорошее согласие с результатами эксперимента по измерению *однократно* дифференциальных сечений комптоновского рассеяния.
3. Исследована угловая и энергетическая зависимость дважды дифференциальных сечений процесса нерезонансного комптоновского рассеяния линейно поляризованного излучения электронами положительных Ni-подобных ионов с d симметрией в остове (Zn^{2+} , Kr^{8+} , Mo^{14+}). Учтены многоэлектронные эффекты монополярной перестройки оболочек ионов в поле образующихся вакансий остова. Исследования, проведенные вне схемы импульсного приближения, позволило установить следующее:

- обнаружен (как и в случае рассеяния фотона электронами атома) эффект существенной мультипольности каждого парциального $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ ($l = 0, 1, \dots, \infty$) канала рассеяния (не учитываемый импульсным приближением), устанавливающий величину и направленность перераспределения вероятности процесса нерезонансного комптоновского рассеяния излучения электронами атомного иона. При этом, с увеличением заряда ядра Ni-подобного иона для фиксированных значений энергии падающих на ион фотонов $\hbar\omega_1$ и θ -углов рассеяния происходит концентрация лидирующих l -гармоник по всем *основным* $n_1 l_1 \rightarrow \varepsilon l$ каналам рассеяния в окрестности значений, близких к $l = 3$ (комптоновский электрон сплошного спектра f -симметрии).
- интегральная интенсивность нерезонансного комптоновского рассеяния перераспределяется
 - в длинноволновую область спектра рассеяния по энергии рассеянных фотонов и
 - в область значений энергии *резонансного* комбинационного рассеяния непосредственно перед линиями *упругого* рэлеевского и томсоновского рассеяния.

Полученные результаты исследований имеют *предсказательный* характер.

4. Проведено первое теоретическое исследование природы и роли многоэлектронного *эффекта межоболочечных корреляций* в процессе нерезонансного комптоновского рассеянии излучения электронами свободного атома Ag. В частности, установлено, что:

- при уменьшении величины энергий $\hbar\omega_1$ падающего на атом излучения ширины комптоновских профилей субвалентных и валентных оболочек остова уменьшаются, но степень энергетического “разрешения” этих профилей возрастает. Как результат, эффект “гашения” сечений

рассеяния электронами субвалентной оболочки сечением рассеяния излучения внешней валентной оболочкой остова уменьшается. С уменьшением $\hbar\omega_1$ энергии падающего излучения заметно падает и роль старших l -гармоник в $n_1 l_1^{4l_1+1} \varepsilon l$ канале рассеяния субвалентной $n_1 l_1$ оболочкой остова. В данном случае спектральное (наблюдаемое в предполагаемом эксперименте) проявление эффекта межоболочечных корреляций будет определяться, в основном, динамикой l -гармоник, ближайшими к гармонике l_1 .

- многоэлектронный эффект межоболочечных корреляций по-разному влияет на величины парциальных l -сечений процесса рассеяния в $3s\varepsilon l$ канале комптоновского рассеяния.

В итоге, оба установленных факта воспроизводят качественно результаты, полученные в рамках схем приближения случайных фаз с обменом плотности обобщенных сил осцилляторов при исследовании процесса нерезонансного комптоновского рассеяния многоэлектронными атомами, придавая описанию эффекта межоболочечных корреляций относительно сложный характер.

Установлено также, что результаты импульсного приближения дают лишь качественное согласие с результатами диссертации – в области формирования максимумов комптоновских профилей отличие достигает величины $\sim 25\%$).

Полученные результаты исследований эффекта межоболочечных корреляций в процессе нерезонансного комптоновского рассеяния (включая учет *упругих* томсоновской и рэлеевской компонент рассеяния) носят *предсказательный* характер.

5. На примере молекулы фтороводорода HF проведено первое теоретическое исследование структуры, формы и абсолютных значений дважды

дифференциального сечения процесса нерезонансного комптоновского рассеяния электромагнитного излучения электронами линейной молекулы.

Как результат:

- вне рамок импульсного приближения развит вариант квантовомеханических методов описания процесса комптоновского рассеяния фотона электронами линейной молекулы в газовой фазе. Этот вариант носит общий характер и его применимость к той или иной линейной молекуле ограничена лишь требованием корректности использования нерелятивистских методов построения волновых функций молекулярных орбиталей состояний рассеяния.
- для трех схем (типов пространственной ориентации молекулы) предполагаемого эксперимента рассчитаны абсолютные значения и установлены формы дважды дифференциального сечения процесса комптоновского рассеяния электронами неоноподобной молекулы HF.

Установлено, что переход между рассмотренными схемами эксперимента сопровождается сильным *ориентационным* эффектом.

Результаты данного исследования носят *предсказательный* характер. Следует ожидать, что будущие высокоточные экспериментальные исследования комптоновского рассеяния фотона электронами молекул лишней раз дадут обоснование квантовомеханической природе и используемой в диссертации аналитической структуре оператора *контактного* рассеяния в его нерелятивистской форме.

Список литературы

1. **Eisenberger, P.** Compton scattering of X-rays from bound electrons / P. Eisenberger, P.M. Platzmann // *Phys. Rev. A* – 1970. – V. 2. – P. 415–423.
2. **Surić, T.** Compton scattering beyond impulse approximation: Correlation, nonlocal-exchange and dynamic effects / T. Surić // *Radiat. Phys. Chem.* – 2006. – V. 75. – P. 1646–1650.
3. **Pratt, R.H.** Compton scattering revisited / R.H. Pratt, L.A. LaJohn, V. Florescu, T. Surić, B.K. Chatterjee, S.C. Roy // *Radiat. Phys. Chem.* – 2010. – V. 79. – P. 124–131.
4. **Amusia, M.Ya.** Many-electron correlations in scattering processes / M.Ya. Amusia, N.A. Cherepkov // *Case Stud. Atom. Phys.* – 1975. – V. 5. – P. 47–179.
5. **Kane, P.P.** Inelastic scattering of X-rays and gamma rays by inner shell electrons / P.P. Kane // *Phys. Reports* – 1992. – V. 218. – P. 67–139.
6. **Emma, P.** First lasing and operation of an ångstrom-wavelength free-electron laser / P. Emma, R. Akre, J. Arthur, R. Bionta, C. Bostedt, J. Bozek, A. Brachmann, P. Bucksbaum, R. Coffee, F.-J. Decker, Y. Ding, D. Dowell, S. Edstrom, A. Fisher, J. Frisch, S. Gilevich, J. Hastings, G. Hays, Ph. Hering, Z. Huang, R. Iverson, H. Loos, M. Messerschmidt, A. Miahnahri, S. Moeller, H.-D. Nuhn, G. Pile, D. Ratner, J. Rzepiela, D. Schultz, T. Smith, P. Stefan, H. Tompkins, J. Turner, J. Welch, W. White, J. Wu, G. Yocky and J. Galayda // *Nature Photonics* – 2010. – V. 4. – P. 641–647.
7. **Glenzer, S.H.** X-ray Thomson scattering in high energy density plasmas / S.H. Glenzer, R. Redmer // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – V. 81. – P. 1625–1663.
8. **Remington, B.A.** Experimental astrophysics with high power lasers and Z pinches / B.A. Remington, R.P. Drake, D.D. Ryutov // *Rev. Mod. Phys.* – 2006. – V. 78. – P. 775–807.
9. **Hugtenburg, R. P.** Anomalous Rayleigh scattering with dilute concentrations of elements of biological importance / R. P. Hugtenburg, D. A. Bradley // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B* – 2004. – V. 213. – P. 552–555.
10. **Lanza, G.M.** Molecular imaging with computed tomography / G.M. Lanza, D. Pan // *Contrast Media Mol. Imaging.* – 2014. – V. 9. – P. 1–2.

11. **Singh P.P.** Large angle elastic and inelastic scattering of 14.93 keV photons / P.P. Singh, D. Mehta, S. Kumar, M. Sharma, S. Puri, J.S. Shahi, N. Singh // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B –2004. –V. 222. – P. 1–10.
12. **Kumar, S.** Differential cross-section measurements for inelastic scattering of 22.1 keV photons by elements with $4 \leq Z \leq 69$ / S. Kumar, J.S. Shahi, S. Puri, D. Mehta, N. Singh // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B – 2002. – V. 194. – P. 99–104.
13. **Compton, A.H.** A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements / A.H. Compton // Phys. Rev. – 1923. – V. 21. – P. 483–502.
14. **Roy, S.C.** Elastic scattering of photons / S.C. Roy, L. Kissel, R.H. Pratt // Radiat. Phys. Chem. – 1999. – V. 56. – P. 3–26.
15. **Kotani, A.** Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids / A. Kotani, S. Shin // Rev. Mod. Phys. – 2001. – V. 73. – P. 203–246.
16. **Biggs, F.** Hartree-Fock Compton profiles for the elements / F. Biggs, L.B. Mendelsohn, J.B. Mann // At. Data Nucl. Data Tables – 1975. – V.16. – P.201–309.
17. **Дирак, П.А.М.** Принципы квантовой механики / П.А.М. Дирак – М. : Наука, 1979. – 480 с.
18. **Ахиезер, А.И.** Квантовая электродинамика / А.И. Ахиезер, В.Б. Берестецкий. – М. : Наука, 1981. – 432 с.
19. **Ландсберг, Г.С.** Оптика / Г.С Ландсберг. – М. : Наука, 1976. – 928 с.
20. **Марч, Н.** Проблема многих тел в квантовой механике / Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар. – М. : Мир, 1969. – 496 с.
21. **Каразия, Р.И.** Введение в теорию рентгеновских и электронных спектров свободных атомов/ Р.И. Каразия. – Вильнюс: Мокслас, 1987. – 276 с.
22. **Williams, B.** Compton Scattering. The Investigation of Electron Momentum Distribution / ed. by B. Williams – N.Y. : McGraw Hill, 1977. – 366 p.
23. **Cooper, M.** Compton scattering and electron momentum distributions / M. Cooper // Adv. Phys. – 1971. – V. 20. – P. 453-491.
24. **Klein, O.** Über die Streuung von Strahlung durch freie Elektronen nach der neuen relativistischen Quantendynamik von Dirac / O. Klein, Y. Nishina // Z. Phys. A. – 1928. – V.52. – P. 853–868.

25. **Tamm, I.** Über die Wechselwirkung der freien Elektronen mit der Strahlung nach der Diracsehen Theorie des Elektrons und nach der Quantenelektrodynamik / I. Tamm // *Z. Phys. A.* – 1930. – V.62. – P. 545–868.
26. **Jung, M.** Manifestations of Nonlocal Exchange, Correlation, and Dynamics Effects in X-Ray Scattering / M. Jung, R.W. Dunford, D.S. Gemmell, E.P. Kanter, B. Krässig, T.W. LeBrun, S.H. Southworth, L. Young, J.P.J. Carney, L. La John, R.H. Pratt, P.M.(Jr) Bergstrom // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 81. – P. 1596–1599.
27. **Pašič, S.** Accurate determination of Compton backscattering in germanium at 86.5 keV on an absolute scale / S. Pašič, K. Ilakovac // *Phys. Rev. A.* – 2000. – V. 61. – P. 2722–2728.
28. **Sakurai, H.** Accurate Compton scattering measurements of noble gases: the importance of electron correlations in heavy atoms / H. Sakurai, H. Ota, N. Tsuji, M. Iton, Y. Sakurai // *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – V. 44. – P. 065001 (4 pages.).
29. **Costescu, A.** Retardation, multiple, and relativistic kinematics effects for x- and γ -ray Compton scattering from *K*-shell electrons / A. Costescu, S. Spanulescu // *Phys. Rev. A.* – 2006. – V. 73. – P. 2702–2718.
30. **Kaliman, Z.** Perturbative calculation of the cross section in double ionization by high-energy Compton scattering / Z. Kaliman, K. Pisk, T. Surič // *Eur. Phys. J. D: Mol. Opt. Plasma Phys.* – 2007. – V. 42. – P. 369–372.
31. **Pratt, R.H.** Recent theoretical developments in photon-atom scattering / R.H. Pratt // *Radiat. Phys. Chem.* – 2005. – V. 74. – P. 411–418.
32. **Clementi, E.** Hartree-Fock Compton profiles for the elements. / E. Clementi, C. Roetti // *Special Issue in Atomic Data and Nuclear Data Table.* – New York : Academic Press, 1974. – 138 p.
33. **Ribberfors, R.** Relationship of the relativistic Compton cross section to the momentum distribution of bound electron states / R. Ribberfors // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V.12. – P. 2067–2074.
34. **Holm, P.** Relativistic Compton cross section for general central-field Hartree-Fock wave functions / P. Holm // *Phys. Rev. A* – 1988. – V.37. – P. 3706–3719.

35. **Holm, P.** First correction to the nonrelativistic Compton cross section in the impulse approximation / P. Holm, R. Ribberfors // *Phys. Rev. A* – 1989. – V.40. – P. 6251–6259.
36. **Surić, T.** Compton scattering of photons by inner-shell electrons / T. Surić, P. M. Bergstrom, Jr., K. Pisk, R. H. Pratt // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – V.67. – P. 189 – 192.
37. **Bergstrom, P.M.** Compton scattering of photons from bound electrons: Full relativistic independent-particle-approximation calculations / P.M. Bergstrom, T. Suric, K. Pisk, R.H. Pratt // *Phys. Rev. A* – 1993. – V.48. – P. 1134–1162.
38. **Rao, D.V.** Doppler Broadening and its Contribution to Compton Energy-Absorption Cross Sections: An Analysis of the Compton Component in Terms of Mass-Energy Absorption Coefficient / D.V. Rao, T. Takeda, Y. Itai, T. Akatsuka, R. Cesareo, A. Brunetti, G.E. Gigante // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 2002. – V. 31. – P. 769–780.
39. **Kane, P.P.** Elastic scattering of γ -Rays and X-Rays by atoms / P.P. Kane, L. Kissel, R.H. Pratt, S.C. Roy // *Phys. Reports* – 1986. – V. 140. – P. 75–159.
40. **Hubbell, J.H.** Compilation of photon cross-sections: some historical remarks and current status / J.H. Hubbell. // *X-Ray Spectrometry* – 1999. – V.28. – P. 215–223.
41. **Latha, P.** Differential scattering cross sections for elements with $13 \leq Z \leq 50$ using 59.54 keV gamma rays / P. Latha, K.K. Abdullah, M.P. Unnikrishnan, K.M. Varier, B.R.S. Babu // *Phys. Scripta* – 2012. – V.85. – 035303 (5 pages).
42. **Hubble, J.H.** Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions, And Photon Scattering Cross Sections / J.H. Hubble, Wm.J. Veigele, E.A. Briggs, R.T. Brown, D.T. Cromer, R.J. Howerton // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1975. V.4. – P. 471–538.
43. **Hubble, J.H.** Pair, Triplet, and Total Atomic Cross Section (and Mass Attenuation Coefficients) for 1 MeV – 100 GeV Photons in Elements $Z = 1$ to 100 / J.H. Hubble, H.A. Gimm, I. Øverbø // *J. Phys. Chem. Ref. Data* – 1980. V.9. – P. 1023–1148.
44. **Freeman, A.J.** A study of the Compton scattering of X-rays, Ne, Cu⁺, Cu and Zn // A.J. Freeman // *Acta Crystallogr.* – 1959. – V.12. – P. 274– 279.
45. **Namito, Y.** Compton scattering of 20- to 40- keV photons / Y. Namito, S. Ban, H. Hirayama *et al.* // *Phys. Rev. A* – 1995. – V.51. – P. 3036–3043.

46. **Hopersky, A.N.** Nonrelativistic quantum theory of the contact inelastic scattering of an x-ray photon by an atom / A.N. Hopersky, A.M. Nadolinsky // *Phys. Rev. A* – 2008. – V.77. – 022712 (5 pages).
47. **Юцис, А.П.** Математические основы теории атома / А.П. Юцис, А.Ю. Савукина. – Вильнюс: Минтис, 1973. – 480 с.
48. **Хоперский, А.Н.** Многочастичные эффекты при резонансном неупругом рассеянии рентгеновского фотона атомом / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, В.А. Явна // *ЖЭТФ*. – 2005. – Т.128. – С. 698–713.
49. **Hopersky, A.N.** X-ray photon Compton scattering by an atom with *d* symmetry in the core / A.N. Hopersky, A.M. Nadolinsky, K.Kh. Ikoeva, O.A. Khoroshavina // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – V.44. – P. 145202 (5 pages).
50. **Hund, F.** Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel / F. Hund // *Z. Phys. A* – 1925. – V. 33. – P. 345–371.
51. **Хоперский, А.Н.** Нерезонансное комптоновское рассеяние рентгеновского фотона атомом с *d*-симметрией в осто́ве / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, К.Х. Икоева, О.А. Хорошавина // *Оптика и спектр*. – 2012. – Т. 112. – С. 47– 52.
52. **Löwdin, P.–O.** Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction / P.–O. Löwdin // *Phys. Rev.* – 1955. – V. 97. – P. 1474–1489.
53. **Jucys, A.P.** The general theory of the extended method of calculation of atomic structures / A.P. Jucys, E.P. Našlėnas, P.S. Žvirblis // *Int. J. Quantum Chem.* – 1972. – V. 6. – P. 465–472.
54. **Hopersky, A.N.** Scattering of Photons by Many-Electron Systems / A.N. Hopersky, V.A. Yavna. – Heidelberg: Springer – 2010. – 144 p.
55. **Kiernan, L.M.** Measurement of the XUV photoabsorption spectra of atomic zinc and its ions Zn^{n+} : $n=1$ 2 and 3 in the region of 3p-subshell excitation / L.M. Kiernan, J.T. Costello, E.T. Kennedy, J.P. Mosnier, B.F. Sonntag // *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 1997. – V. 30. – P. 4801–4812.
56. **O'Reilly, F.** 3d Photoabsorption in Zn III and Ge V / F. O'Reilly, P. Dunne // *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 1998. – V. 31. – P. L141–L146.
57. **Campbell, J.L.** Widths of the atomic *K*–*N*7 levels / J.L. Campbell, T. Papp // *At. Data Nucl. Data Tables* – 2001. – V. 77. – P. 1–56.

58. **Deslattes, R.D.** X-Ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation / R.D. Deslattes, E.G. Kessler (Jr.), P. Indelicato, L. de Billy, E. Lindroth, J. Anton // *Rev. Mod. Phys.* – 2003. – V. 75. – P. 35–99.
59. **Inokuti, M.** Inelastic collisions of fast charged particles with atoms and molecules-Bethe theory revisited / M. Inokuti // *Rev. Mod. Phys.* – 1971. – V. – 43. – P. 297–347.
60. **Amusia, M.Ya.** Many-electron correlation effects in the generalized oscillator strengths of noble-gas atoms / M.Ya. Amusia, L.V. Chernysheva, Z. Felfli, A.Z. Msezane // *Phys. Rev. A* – 2001. – V. 64. – P. 2711–2722.
61. **Hopersky, A.N.** Intershell correlations in Compton photon scattering by an atom / A.N. Hopersky, A.M. Nadolinsky, S.A. Novikov // *Phys. Rev. A* – 2010. – V. 82. P. 042710 (6 pages).
62. **Hopersky, A.N.** X-ray photon Compton scattering by an atomic ion / A.N. Hopersky, A.S. Kasprzhitsky, A.M. Nadolinsky, O.A. Khoroshavina, V.A. Yavna // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – V. 44. – P. 045602 (6 pages).
63. **Huotari, S.** Assymetry of Compton profiles / S. Huotari, K. Hämäläinen, S. Manninen, A. Issolah, M. Marangolo // *J. Phys. Chem. Solids* – 2001. – V. 62. – P. 2205–2213.
64. **Zhu, L.F.** Inelastic x-ray scattering study on the single excitations of helium / L.F. Zhu, L.S. Wang, B.P. Xie, K. Yang, N. Hiraoka, Y.Q. Cao, D.L. Feng // *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – V. 44. – P. 025203 (7 pages.).
65. **Vayrynen, J.** Solid State Effects in the Auger Electron Spectra of Magnesium, Zinc and Cadmium / J. Vayrynen, S. Aksela, H. Aksela // *Phys. Scripta* – 1977. – V. 16. – P. 452–456.
66. **Банд, И.М.** Таблицы собственных значений энергий электронов, плотностей вблизи нуля и средних значений в самосогласованных полях атомов и ионов / И.М. Банд, М. Б. Тржасковская // Препринт ЛИЯФ АН СССР, № 90, Ленинград, 1974.
67. **Amusia, M.Ya.** Intershell Correlations in the Inelastic Scattering of Fast Electrons on the Outer Subshells in Ar and Xe / M.Ya. Amusia, V.K. Ivanov, S.A. Sheinerman // *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 1976. – V. 9. – P. 1537–1553.

68. **Amusia, M.Ya.** Cross sections of discrete-level excitation of noble-gas atoms in Compton scattering / M.Ya. Amusia, L.V. Chernysheva, Z. Felfli, A.Z. Msezane // *Phys. Rev. A* – 2002. – V. 65. – 062705.
69. **Sokaras, D.** Resonant Raman scattering of polarized and unpolarized x-ray radiation from Mg, Al, and Si / Sokaras D., Müller M., Kolbe M., Beckhoff B., Zarkadas Ch., Karydas A. G. // *Phys. Rev. A* – 2010. – V. 81. – 012703.
70. **Собельман, И.И.** Введение в теорию атомных спектров / И.И. Собельман. – М. : Физматгиз, 1964. – 640 с.
71. **Amusia, M.Ya.** Compton Scattering upon Heavy Atoms with Account of Many-Electron Correlations / M.Ya. Amusia, L.V. Chernysheva, Z. Felfli, A.Z. Msezane // *Surf. Rev. Lett.* – 2002. – V. 9. – P. 1155–1160.
72. **Амусья, М.Я.** Межоболочечное взаимодействие в атомах / М.Я. Амусья, В.К. Иванов // *УФН* – 1987. – V. 152. – P. 185–230.
73. **Jaiswal, P.** Kinetically-balanced Gaussian Basis Set Approach to Relativistic Compton Profiles of Atoms / P. Jaiswal, A. Shukla // *Phys. Rev. A* – 2007. – V. 75. – P. 2504–2515.
74. **Амусья, М.Я.** Межоболочечные и межподоболочечные эффекты при фотоионизации атомов / М.Я. Амусья, В.К. Иванов, Н.А. Черепков, Л.В. Чернышева // *ЖЭТФ* – 1974. – Т. 66. – С. 1537–1549.
75. **Lynch, M.J.** The photoionization of the 3s subshell of argon in the threshold region by photoelectron spectroscopy / M.J. Lynch, J.L. Gardner, K. Codling, G.V. Marr // *Phys. Lett. A* – 1973. – V. 43. – P. 237–238.
76. **Houlgate, R.G.** Angular distribution and photoionization cross section measurements on the 3p and 3s subshells of argon / R.G. Houlgate, K. Codling, G.V. Marr, J.B. West / *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 1974. – V. 7. – P. L470–L473.
77. **Wilhelmi, O.** Improved resolution of the prominent Ar 3s-electron threshold energy range photoionization resonances / O. Wilhelmi, G. Mentzel, B. Magel, K.-H. Schartner, A. Werner, S. Lauer, H. Schmoranzer, F. Vollweiler // *Phys. Lett. A.* – 1997. – V. 228. – P. 283–285.
78. **Katori, H.** Lifetime measurement of the 1s₅ metastable state of argon and krypton with a magneto-optical trap / H. Katori, F. Shimizu // *Phys. Rev. Lett.* – 1993. – V. 70. – P. 3545–3548.

79. **Hopersky, A.N.** Many-electron effects in anomalous elastic scattering of X-Ray photons by Ar near the *K*-edge / A.N. Hopersky, V.A. Yavna, V.A. Popov // *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 1996. – V. 29. – P. 461–469.
80. **Xie, B.P.** Inelastic x-ray scattering study of the state-resolved differential cross section of Compton excitations in helium atoms / B.P. Xie, L.F. Zhu, K. Yang, B. Zhou, N. Hiraoka, Y.Q. Cai, Y. Yao, C.Q. Wu, E.L. Wang, D.L. Feng // *Phys. Rev. A* – 2010. – V. 82. – P. 2501–2504.
81. **Gel'mukhanov, F.** Resonant X-Ray Raman scattering / F. Gel'mukhanov, H. Ågren // *Phys. Reports* – 1999. – V. 312. – P. 87–330.
82. **Хоперский, А.Н.** Межоболочечные корреляции при нерезонансном комптоновском рассеянии рентгеновского фотона атомом / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, К.Х. Икоева, О.А. Хорошавина // *ЖЭТФ* – 2011. – Т. 140. – С. 844–851.
83. **Yavna, V.A.** Orientation effects in elastic scattering of polarized X-rays by linear molecules / V.A. Yavna, A.N. Hopersky, A.M. Nadolinsky, S.A. Yavna // *J. Synchrotron Rad.* – 2001. – V. 2. – P. 240–242.
84. **Надолинский, А.М.** Резонансное неупругое рассеяние рентгеновского фотона линейной молекулой / А.М. Надолинский, В.А. Явна, А.Н. Хоперский, А.С. Каспржицкий // *Оптика и спектр.* – 2008. – Т. 105. – С. 892–899.
85. **Feldhaus, J.** AMO science at the FLASH and European XFEL free-electron laser facilities / J. Feldhaus, M. Krikunova, M. Meyer, Th. Möller, R. Moshhammer, A. Rudenko, Th. Tschentscher, J. Ullrich // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2013. – V. 46. – 164002 (18 pages).
86. **Bostedt, C.** Ultra-fast and ultra-intense x-ray sciences: first results from the Linac Coherent Light Source free-electron laser / C. Bostedt, J.D. Bozek, P.H. Bucksbaum, R.N. Coffee, J.B. Hastings, Z. Huang, R.W. Lee, S. Schorb, J.N. Corlett, P. Denes, P. Emma, R.W. Falcone, R.W. Schoenlein, G. Doumy, E.P. Kanter, B. Kraessig, S. Southworth, L. Young, L. Fang, M. Hoener, N. Berrah, C. Roedig, L.F. DiMauro // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2013. – V. 46. – 164003 (21 pages).
87. **Yabashi, M.** Compact XFEL and AMO sciences: SACLA and SCSS / M. Yabashi, H. Tanaka, T. Tanaka, H. Tomizawa, T. Togashi, M. Nagasono, T. Ishikawa, J.R. Harries, Y. Hikosaka, A. Hishikawa, K. Nagaya, N. Saito, E. Shigemasa, K. Yamanouchi, K. Ueda // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2013. – V. 46. – 164001 (19 pages).

88. **Esarey, E.** Physics of laser-driven plasma-based electron accelerators / E. Esarey, C.B. Schroeder, W.P. Leemans // *Rev. Mod. Phys* – 2009. V. 81. – P. 1229–1285.
89. **Powers, N.D.** Quasi-monoenergetic and tunable X-rays from a laser-driven Compton light source / N.D. Powers, I. Ghebregziabher, G. Golovin, C. Liu, S. Chen, S. Banerjee, J. Zhang D. P. Umstadter // *Nat. Photon.* – 2014. V. 8. – P. 28–31.
90. **Gel'mukhanov, F.** Theory of resonant elastic X-ray scattering by free molecules / F. Gel'mukhanov, H. Ågren // *Phys. Rev. A* – 1997. – V. 56. – P. 2676–2684.
91. **Liu, Y.-W.** Determination of the electronic structure of atoms and molecules in the ground state: Measurement of molecular hydrogen by high-resolution x-ray scattering / Y.-W. Liu, X.-X. Mei, X. Kang, K. Yang, W.-Q. Xu, Y.-G. Peng, N. Hiraoka, K.-D. Tsuei, P.-F. Zhang, L.-F. Zhu // *Phys. Rev. A* – 2014. – V. 89. – 014502.
92. **Såthe, C.** Resonant $L_{2,3}$ x-ray Raman scattering from HCl / C. Såthe, F.F. Guimarães, J.-E. Rubensson, J. Nordgren, A. Agui, J. Guo, U. Ekström, P. Norman, F. Gel'mukhanov, H. Ågren // *Phys. Rev. A* – 2006. – V. 74. – P. 062512 (8 pages).
93. **Bradley, J.A.** Comparative Study of the Valence Electronic Excitations of N_2 by Inelastic X-Ray and Electron Scattering / J.A. Bradley, G.T. Seidler, G. Cooper, M. Vos, A.P. Hitchcock, A.P. Sorini, C. Schlimmer, K.P. Nagle // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105. – 053202 (4 pages).
94. **Sun, Y.-P.** Internal symmetry and selection rules in resonant inelastic soft x-ray scattering / Y.-P. Sun, A. Pietzsch, F. Hennies, Z. Rinkevicius, H.O. Karlsson, T. Schmitt, V.N. Strocov, J. Andersson, B. Kennedy, J. Schlappa, A. Föhlisch, F. Gel'mukhanov, J.-E. Rubensson // *J. Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – V. 44. – P. 161002 (5 pages).
95. **Peng, Y.-G.** Squared form factors of vibronic excitations in 12–13.3 eV of nitrogen studied by high-resolution inelastic x-ray scattering / Y.-G. Peng, X. Kang, K. Yang, X.-L. Zhao, Y.-W. Liu, X.-X. Mei, W.-Q. Xu, N. Hiraoka, K.-D. Tsuei, L.-F. Zhu // *Phys. Rev. A* – 2014. – V. 89. – 032513.
96. **Ament, L.J.P.** Resonant inelastic x-ray scattering studies of elementary excitations / L.J.P. Ament, M. van Veenendaal, T. Devereaux, J. Hill, J. van den Brink // *Rev. Mod. Phys.* – 2011. – V. 83. – P. 705–767.

97. **Tielens, A.G.G.M.** The molecular universe / Tielens A.G.G.M. // Rev. Mod. Phys. – 2013. – V. 85. – P. 1021.
98. **Eisenberger, P.** Compton Scattering of X Rays from Ne, N₂, and O₂: A Comparison of Theory and Experiment / P. Eisenberger, W.H. Henneker, P.E. Cade // J. Chem. Phys. – 1972. – V. 56. – P. 1207.
99. **Eisenberger, P.** Compton-Profile Measurements of N₂, O₂, and Ne Using Silver and Molybdenum X-Rays / P. Eisenberger // Phys. Rev. A. – 1972. – V. 5. – P. 628.
100. **Сухоруков, В.Л.** Спектры поглощения внутренних оболочек молекул с водородными лигандами / В.Л. Сухоруков, В.А. Явна, В.Ф. Демехин // Изв. АН СССР. сер. физ. – 1982. – Т.46. – С.763-769.
101. **Born, M.** Zur Quantentheorie der Quantentheorie der Molekeln / M. Born, J.R. Oppenheimer // Ann. Phys. (Leipzig) – 1927. – V. 84. – P. 457–469.
102. **Franck, J.** The dissociation theory and photochemical thresholds / J. Franck // Trans. Faraday Soc. – 1926. – V. 21. – P. 536–542.
103. **Condon, E.U.** Nuclear motions. Associated with electron transitions in diatomic molecules / E.U. Condon // Phys. Rev. – 1926. – V. 28. – P. 1182
104. **Давыдов, А.С.** Квантовая механика / А.С. Давыдов. – М. : Наука, – 1973. – 704 с.
105. **Varshalovich, D.A.** Quantum Theory of Angular Momentum / D.A. Varshalovich, A.N. Moskalev, V.K. Khersonskii. – Singapore : World Scientific – 1988. – 812 p.
106. **Schwarz, W.H.E.** Interpretation of the Core Electron Excitation Spectra of Hydride Molecules and Properties of Hydride Radicals / W.H.E. Schwarz // Chem. Phys. – 1975. – V. 11. – P. 217–228.
107. **Mazalov, L.N.** An *ab initio* Calculation of K-Spectra in Molecules HCl and HF / L.N. Mazalov, A.V. Kondratenko, F.K. Gel'mukhanov, V.V. Murakhtanov, T.I. Guzhavina // Theor. Chim. Acta (Berlin). – 1977. – V. 44. – P. 257–263.
108. **Hitchcock, A.P.** K-shell Excitation of HF and F₂ Studied by Electron Energy-Loss Spectroscopy / A.P. Hitchcock, C.E. Brion // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1981. – V. 14. – P.4399–4413.
109. **Carnovale, R.** Absolute oscillator strengths for the photoabsorption and partial photoionization of hydrogen fluoride / R. Carnovale, R. Tseng, C.E. Brion // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1981. – V. 14. – P. 4771–4785.

110. **Явна, В.А.** Корреляционные и вибронные эффекты в К-фотопоглощении HF и HCl / В.А. Явна, В.А. Попов, С.А. Явна // Опт. и спектр. – 1993. – Т. 75. – С. 39–46.
111. **Явна, В.А.** Проявление многоэлектронных эффектов при фотоионизации внутренних оболочек простых молекул / В кн.: Структура и энергетика молекул / В.А. Явна, В.А. Попов, А.М. Надолинский, С.А. Явна. – Иваново : Изд. Ивановского хим.–технол. ин-та, 1990. – С. 41–46.
112. **Краснов, К.С.** Молекулярные постоянные неорганических соединений / К.С. Краснов. – Л. : Химия, 1979. – 448 с.
113. **Schmidt, M.W.** General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery (Jr.) // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
114. **Dunning (Jr.), T.H.** Gaussian Basis Functions for Use in Molecular Calculations / T.H. Dunning (Jr.) // J. Chem. Phys. – 1971. – V. 55. – P. 716–723.
115. **Bader, R.H.W.** An introduction to the electronic structure of atoms and molecules / R.H.W. Bader. – Toronto : Clarke, Irwin & Co. Ltd., 1970. – 458 p.
116. **Duff, K.J.** A Computational Form for Löwdin Alpha Function / K.J. Duff // Int. J. Quant. Chem. – 1971. – V.5. – P. 111–113.
117. **Roothaan, C.C.J.** New Development in Molecular Orbital Theory / C.C.J. Roothaan // Rev. Mod. Phys. – 1951. – V. 23. – P. 69–89.
118. **Bieri, G.** Fluorine and the fluoroderivatives of acetylene and diacetylene studied by 30.4 nm He(II) photoelectron spectroscopy / G. Bieri, A. Schmelzer, L. Åsbrink, M. Jonsson // Chem. Phys. – 1980. – V. 49. – P. 213–224.
119. **Cai, Y.Q.** The Ultrahigh Resolution IXS Beamline of NSLS-II: Recent Advances and Scientific Opportunities / Y.Q. Cai, D.S. Coburn, A. Cunsolo, J.W. Keister, M.G. Honnicke, X.R. Huang, C.N. Kodituwakku, Y. Stetsko, A. Suvorov, N. Hiraoka, K.D. Tsuei, H.C. Wille // J. Phys.: Conf. Ser. – 2013. – V. 425. – 202001.
120. **Bateman, H.** Higher Transcendental Functions / H. Bateman, A. Erdélyi. Vol. 2 – New York : McGraw–Hill, – 1953. – 776 p.

121. **Хоперский, А.Н.** Комptonовское рассеяние рентгеновского фотона атомом с открытой оболочкой / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский // ЖЭТФ – 2012. – Т. 142. – С. 453–462.
122. **Зар, Р.** Теория углового момента. О пространственных эффектах в физике и химии / Р. Зар. – М. : Мир, 1993. – 351 с.
123. **Lindle, D.W.** Polarized x-ray emission studies of methylchloride and the chlorofluoromethanes / D.W Lindle, P.L. Cowan, T. Jach, R.E. LaVilla, R.D. Deslates, R.C.C. Perera // Phys. Rev. A – 1991. – V. 43. – P. 2353–2366.
124. **Yavna, V.A.** Many-electron and orientation effects in anomalous elastic scattering of an x-ray photon by a linear molecule / V.A. Yavna, A.N. Hopersky, A.M. Nadolinsky, S.A. Yavna // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2000. – V. 33. – P. 3249-3259.
125. **Yavna, V.A.** Orientation effects in elastic scattering of polarized X-rays by linear molecules / V.A. Yavna, A.N. Hopersky, A.M. Nadolinsky, S.A. Yavna // J. Synchrotron Rad. – 2001. – V. 2. – P. 240–242.
126. **Хоперский, А.Н.** О полноте одночастичных состояний многоэлектронного атома / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, К.Х. Икоева, О.А. Хорошавина // Оптика и спектр. – 2011. – Т. 111. – С. 785–787.
127. **Икоева, К.Х.** О полноте одночастичных состояний многоэлектронного атома в расширенном пространстве Гильберта / К.Х. Икоева, О.А. Хорошавина, А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский / Вестник РГУПС. Физ.-мат. науки. – 2011. – № 2. – С. 160–163.
128. **Хоперский, А.Н.** Нерезонансное комptonовское рассеяние рентгеновского фотона атомом с d симметрией в остове / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, К.Х. Икоева, О.А. Хорошавина // Оптика и спектр. – 2011. – Т. 111. – С. 924–929.
129. **Хорошавина, О.А.** Эффект межоболочечных корреляций при нерезонансном комptonовском рассеянии фотона свободным атомом / О.А. Хорошавина, К.Х. Икоева, А.М. Надолинский, А.Н. Хоперский // Вестник РГУПС. Физ.-мат. науки. – 2011 – № 3. – С. 167–174.
130. **Хоперский, А.Н.** Нерезонансное комptonовское рассеяние рентгеновского фотона Ni подобным атомным ионом / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, К.Х. Икоева, О.А. Хорошавина, А.С. Каспржицкий // Оптика и спектр. – 2012. – Т. 112. – С. 3–9.

131. **Хоперский, А.Н.** Гигантский автоионизационный резонанс при Комptonовском рассеянии рентгеновского фотона атомом с открытой оболочкой / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, В.А. Явна, К.Х. Икоева, Р.В. Конеев // Вестник РГУПС. Физ.-мат. науки. – 2013. – № 4. – С. 148–158.
132. **Хоперский, А.Н.** Нерезонансное Комptonовское рассеяние рентгеновского фотона линейной молекулой / А.Н. Хоперский, А.М. Надолинский, К.Х. Икоева, А.С. Каспржицкий, В.А. Явна // Вестник РГУПС. Физ.-мат. науки. – 2014. – № 4. – С. 139–142.
133. **Hopersky, A.N.** X-ray-photon Compton scattering by a linear molecule / A.N. Hopersky, A.M. Nadolinsky, S.A. Novikov, V.A. Yavna, K.Kh. Ikoeva // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. – 2015. – V.48. – P. 175203 (8 pp).

Автор благодарна Алексею Михайловичу Надолинскому за внимательное руководство и неоценимую помощь, оказанную при выполнении проведенных нами исследований и написании диссертационной работы.

Автор глубоко признательна Алексею Николаевичу Хоперскому за критические замечания, ценные консультации и полезные советы, сделанные в процессе выполнения данной работы.

Также считаю необходимым упомянуть со словами благодарности Ольгу Александровну Арепьеву (Хорошавину) и Антона Сергеевича Каспржицкого за полезные дискуссии и обсуждения вопросов о компьютерных расчетах.

Автор также благодарна Виктору Анатольевичу Явне за постоянное внимание к нашей диссертационной работе.