

О Б З О Р Ы ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Резонансное поглощение и рассеяние рентгеновского излучения веществом

А. П. Орешко^a

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра физики твердого тела.
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Поступила в редакцию 06.03.2021, после доработки 19.04.2021, принята к публикации 22.04.2021.

Рассматриваются особенности резонансного поглощения и рассеяния рентгеновского синхротронного излучения веществом, являющиеся основой уникальных методов исследования электронных, магнитных, фононных, структурных свойств конденсированных сред. Теоретическое описание проводится в рамках квазирелятивистского приближения уравнения Дирака. Это позволяет не только описать экспериментально наблюдавшиеся явления, но и предсказать новые спин-позиционные эффекты в резонансном рассеянии.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, сечение рассеяния, сечение поглощения, квазирелятивистское приближение уравнения Дирака, XANES, анизотропия рассеяния рентгеновского излучения.

УДК: 535.012.2, 539.26, 569.186.22. PACS: 61.05.cj, 78.70.Ck, 11.15.Bt, 31.30.jx.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развиваются рентгеновские резонансные методы исследования конденсированных сред [1, 2]. Эти методы основаны на изучении поглощения или рассеяния рентгеновского излучения (РИ) вблизи краев поглощения какого-либо атома исследуемого вещества (область XANES — *X-ray Absorption Near Edge Structure*). В этой области энергия падающего РИ близка к величине, необходимой для перехода электрона с внутренней электронной оболочки атома в незанятые состояния внешних оболочек или в состояния непрерывного спектра, и проявляется анизотропия резонансного взаимодействия рентгеновского излучения с веществом [3].

Такие методы известны как в геометрии поглощения: XNLD (рентгеновский необратимый линейный дихроизм) [4], XNCD (рентгеновский естественный круговой дихроизм) [5, 6], XMCD (рентгеновский магнитный киральный дихроизм) [7], XMLD (рентгеновский магнитный линейный дихроизм) [8, 9], XMCD (рентгеновский магнитный круговой дихроизм) [10, 11], так и в геометрии рассеяния: DAFS (дифракционная аномальная тонкая структура спектров поглощения) [12], многоволновая резонансная дифракция [13], REXS/RIXS (рентгеновское упругое/неупругое резонансное рассеяние) [14, 15], спектроскопия запрещенных отражений [16] и многие другие. С помощью этих методов была получена новая информация о некоторых физических свойствах кристаллов, в том числе об электронных переходах и магнитных моментах (включая спиновую и орбитальную составляющие) (см. ссылки выше). Практическая же реализация резонансных рентгеновских методов неразрывно связана с использованием источников рентгеновского синхротронного излучения, сочетающих гигантскую яркость и высокую степень поляризации излучения.

Количественное описание взаимодействия РИ с атомами вещества проводится при помощи сечений поглощения и рассеяния РИ веществом, при вычислении которых в рентгеновском резонансном случае используется гамильтониан Блюма [17, 18]. Однако гамильтониан Блюма не является полным квазирелятивистским разложением гамильтониана Дирака. Этот факт приводит к тому, что при использовании непосредственного разложения гамильтониана Дирака в сечениях поглощения [19] и, как мы покажем ниже, рассеяния появляются новые компоненты, принципиально отсутствующие при использовании гамильтониана Блюма.

В настоящей работе рассматриваются некоторые результаты исследований резонансного поглощения и рассеяния рентгеновского излучения в кристаллах. Показана информативность этого метода при изучении локальных физических свойств кристаллов, особенно когда детектируются «запрещенные» отражения, а в их формировании участвует несколько каналов резонансного рассеяния. Значительное внимание уделяется последовательному вычислению сечений резонансного поглощения и рассеяния РИ атомами вещества в квазирелятивистском приближении. Это позволило провести анализ новых спин-позиционных компонент в сечении рассеяния, экспериментальные исследования которых еще только предстоят.

1. ГАМИЛЬТОНИАН ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И ОПЕРАТОР ПЕРЕХОДА

Полный гамильтониан связанной системы «излучение+вещество» H представляет собой сумму гамильтониана свободного электромагнитного поля H^{rad} , гамильтониана материальной системы при отсутствии электромагнитного поля H^{mat} и гамильтониана, описывающего взаимодействие материальной системы с электромагнитным полем, H^{int} (см., например, [20]):

$$H = H^{\text{rad}} + H^{\text{mat}} + H^{\text{int}}. \quad (1)$$

^a E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru

Гамильтониан материальной системы H^{mat} описывает электронную и ядерную подсистемы атома, а также взаимодействие между ними.

В том случае, когда энергия фотонов электромагнитного поля не соответствует энергии возбуждения атомных ядер, что реализуется в рентгеновском диапазоне длин волн $0.1 \text{ \AA} \leq \lambda \leq 100 \text{ \AA}$, ядро можно рассматривать как точечный бесструктурный заряд, т.е. можно пренебречь гамильтонианом ядерной подсистемы и нуклон-нуклонным взаимодействием в ядрах. Потенциальная энергия системы в этом случае может быть записана в виде

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2)$$

где первое слагаемое определяет энергию взаимодействия электронов N -электронного атома с ядром этого атома, второе слагаемое определяет кулоновское взаимодействие электронов атома, а \mathbf{r}_i — положение i -го электрона атома относительно ядра этого атома.

Вместо парного взаимодействия электронов друг с другом и с ядрами можно ввести эффективный самосогласованный потенциал $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ и решать одноэлектронную задачу. В зависимости от того, какой член, $\sum_{i=1}^N V_{\text{nuc}}(\mathbf{r}_i)$ или $\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2}$, мы оставляем в (2), в рассмотрение вводятся либо сильнолокализованные атомные электроны, либо в значительной степени коллективизированные частицы, принадлежащие валентной зоне или зоне проводимости.

Взаимодействующее с материальной средой РИ определяется волновым вектором \mathbf{k} и векторами напряженности электрического поля $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla\Phi(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)}{\partial t}$ и магнитной индукции $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = [\nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t)]$, где $\Phi(\mathbf{r}, t)$ — скалярный, а $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$ — векторный потенциалы [21]. В кулоновской калибровке векторный потенциал \mathbf{A} в свободном пространстве имеет вид [22]:

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} \left\{ \mathbf{e}_{\mathbf{k}\xi} a(\mathbf{k}, \xi) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)} + \mathbf{e}_{\mathbf{k}\xi}^* a^+(\mathbf{k}, \xi) e^{-i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)} \right\}, \quad (3)$$

где V — объем, в котором происходит квантование электромагнитного поля, $\omega_{\mathbf{k}} = |\mathbf{k}| \times c$ — круговая частота плоской волны с волновым вектором \mathbf{k} , $\mathbf{e}_{\mathbf{k}\xi}$ — единичные векторы поляризации, соответствующие состоянию поляризации ξ , а $a(\mathbf{k}, \xi)$ и $a^+(\mathbf{k}, \xi)$ — операторы уничтожения и рождения фотонов с квантовыми числами (\mathbf{k}, ξ) . В этом случае гамильтониан H^{rad} имеет вид [22, 23]

$$H^{\text{rad}} = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(a^+(\mathbf{k}, \xi) a(\mathbf{k}, \xi) + \frac{1}{2} \right).$$

В рамках сделанных нами допущений система «излучение+вещество» становится системой «излучение+электроны в атоме», а гамильтониан системы можно получить, подставив векторный потенциал

поля $\mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t)$ в гамильтониан Дирака [20, 22, 23]:

$$H^D = \sum_{i=1}^N \left\{ c\boldsymbol{\alpha} \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_i, t) \right) + mc^2\boldsymbol{\beta} + V(\mathbf{r}_i) \right\}, \quad (4)$$

где m и \mathbf{p} — масса и оператор импульса электрона, c — скорость света, $\boldsymbol{\alpha} = \begin{pmatrix} \mathbf{0} & \boldsymbol{\sigma} \\ \boldsymbol{\sigma} & \mathbf{0} \end{pmatrix}$

и $\boldsymbol{\beta} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{I} \end{pmatrix}$ — (4×4) эрмитовы матрицы,

$\boldsymbol{\sigma}_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$, $\boldsymbol{\sigma}_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}$ и $\boldsymbol{\sigma}_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ —

спиновые матрицы Паули электрона, а $\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

и $\mathbf{0} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$.

Сделаем несколько важных замечаний. Во-первых, как следует из выражения для скорости электрона u_n на N -боровской орбите атома [24] $\frac{u_n}{c} = \alpha \frac{Z_{\text{eff}}}{n}$, где α — постоянная тонкой структуры, а Z_{eff} — эффективный заряд ядра атома, только для $1s$ -электронов актиноидов и более тяжелых атомов скорость электронов будет релятивистской. Во всех остальных случаях $u_n \ll c$ и можно использовать нерелятивистский предел гамильтониана Дирака (4).

Во-вторых, оценим характерные размеры области размазывания электрона, т.е. области, в которой релятивистская задача имеет существенно неоднозначный характер. В соответствии с соотношениями неопределенности Гейзенберга [22] произведение неопределенностей координаты Δx и импульса Δp_x квантовой частицы всегда остается больше некоторой величины порядка \hbar : $\Delta x \Delta p_x \geq \hbar$, т.е. частица с импульсом Δp_x находится в объеме Δx . Это означает, что атомный электрон с импульсом p_x и длиной волны де Бройля $\lambda_B = 2\pi\hbar/p_x$ будет размазан в объеме $x \sim \frac{\hbar}{p_x} = \hbar \frac{\lambda_B}{2\pi\hbar} \sim \lambda_B$. В свою очередь для релятивистского электрона $\lambda_B = \frac{2\pi\hbar}{mc}$ и $\frac{\lambda_B}{a_0} = \frac{2\pi\hbar}{mc} \frac{me^2}{\hbar^2} \sim \alpha$, где $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2} = 5.2917 \times 10^{-9}$ см — радиус первой боровской орбиты. Сделанная оценка показывает, что в процессах на атомном уровне электрон хотя бы приближенно можно считать точечной частицей, ибо область его локализации существенно меньше характерных размеров атома и длины волны РИ.

В-третьих, оценим величину напряженности электрического поля в атоме. В качестве простейшей модели используем модель атома водорода. Напряженность электрического поля, создаваемая протоном на первой боровской орбите $E \sim \frac{e}{a_0^2} \sim 5 \times 10^9$. Сравним полученное значение напряженности внутриатомного поля с напряженностью поля излучения. В качестве оценки примем типичные для современных источников синхротронного излучения параметры: энергия фотона $E_{\text{ph}} = 1$ кэВ, число фотонов за одну секунду, проходящих через сечение $S = 1$ мкм², $N_{\text{ph}} = 10^{11}$, продолжительность импульса $\Delta t = 10$ пс, количество импульсов $N_{\text{imp}} = 10^7$ имп/с. Тогда максимальная напряженность электрического поля излучения (в системе СИ)

$E_{\max} = \sqrt[4]{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{2I} = \sqrt[4]{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \sqrt{2 \frac{N_{\text{ph}} E_{\text{ph}}}{S \Delta t}} \sim 10^4$, где ε_0 и μ_0 — электрическая и магнитные постоянные. Таким образом, напряженность электрического поля рентгеновского синхротронного излучения на несколько порядков меньше величины напряженности электрического внутриатомного поля и мы можем описывать эффекты поглощения и рассеяния, происходящие под действием внешнего поля методами теории возмущений.

Иная ситуация реализуется на рентгеновских лазерах на свободных электронах, где один импульс продолжительностью 10 фс может содержать 10^{21} фотонов [25], а напряженность электрического поля импульса — достигать величины 10^{10} В/см, т. е. быть сопоставимой или превышать величину напряженности электрического внутриатомного поля.

Таким образом, в задачах о резонансном поглощении и рассеянии рентгеновского синхротронного излучения веществом можно ограничиться квазирелятивистским приближением в разложении (4) и учесть члены до $(\frac{u}{c})^2$ включительно.

Для разложения гамильтониана Дирака обычно используются операторный метод Берестецкого—Ландау [23, 26] или представление Фолди—Ваутхайзена [27]. Эквивалентность как самих подходов, так и получаемых результатов доказывается в [28, 29].

Перед тем, как перейти непосредственно к разложению гамильтониана Дирака, сделаем еще одно небольшое отступление. Как хорошо известно [20, 22], волновая функция дираковской частицы (например, электрона) представляет собой 4-х компонентный биспинор. Как отмечено в [27], в этом есть некоторая избыточность, так как частица со спином 1/2 определенным знаком энергии и определенным импульсом имеет только два спиновых состояния. В связи с этим возникает необходимость [30] поиска представления гамильтониана и биспиноров, в котором решения всегда были бы 2-компонентными, как в нерелятивистской теории. Такие биспиноры имели бы, например, всегда две нижние компоненты для решений с положительными энергиями и две верхние компоненты, равные нулю, для решений с отрицательной энергией. Как показано в [27], причина того, что решение уравнения Дирака является 4-компонентным биспинором, состоит в том, что матричный оператор α связывает верхние и нижние индексы. При описании свободного движения дираковских частиц такое представление было найдено (представление Фолди—Ваутхайзена). В присутствии внешнего поля, влияющего на движение частицы, такое представление найти невозможно [30]. В нерелятивистском пределе биспиноры $\Psi = (\varphi\chi)$, отвечающие положительной энергии, сводятся к $\Psi = (\varphi\chi \rightarrow 0)$ (φ называется большой компонентой, а χ — малой), а отвечающие отрицательным энергиям — к решениям, описываемым $\Psi = (\varphi \rightarrow 0\chi)$ (φ — малая компонента, а χ — большая). То есть в присутствии внешнего поля оператор α всегда смешивает большие и малые компоненты в полном решении уравнения.

Мы будем использовать представление Фолди—Ваутхайзена, в котором квазирелятивистское при-

ближение разложения гамильтониана Дирака (4) примет вид [31–33]:

$$H^{FW} = \sum_{i=1}^N \left\{ mc^2 + \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) - \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A})^4}{8m^3c^2} - \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{s}_i \mathbf{B} - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{s}_i \left[\mathbf{E} \times \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right] - \frac{ie\hbar}{4m^2c^2} \mathbf{s}_i [\nabla \times \mathbf{E}] + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \nabla \mathbf{E} \right\}, \quad (5)$$

где первое слагаемое — энергия покоя электрона. При последующем рассмотрении этот член будет опущен.

Сделаем еще одно важное для дальнейшего изложения замечание. В то время как в теории Дирака взаимодействие электрона с электромагнитным полем локально, при переходе к представлению Фолди—Ваутхайзена взаимодействие становится нелокальным и зависит от значений электромагнитного поля в области с линейными размерами порядка \hbar/mc , содержащей электрон [34]. Это объясняет появление членов взаимодействия, связанных с магнитным моментом электрона (потенциальная энергия магнитного диполя во внешнем магнитном поле — 5-е слагаемое в (5) и спин-орбитальное взаимодействие — 6-е и 7-е слагаемые в (5)) и распределенной плотностью заряда (дарвиновский член или оператор контактного взаимодействия — 8-е слагаемое в (5)).

Однако, как уже было отмечено во введении, в работах, посвященных резонансной дифракции и поглощению РИ, традиционно используется иная запись разложения гамильтониана Дирака (4) по степеням $\frac{u}{c}$ — гамильтониан Блюма, названный по фамилии автора работ [17, 18] по магнитному рассеянию РИ:

$$H^B = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A})^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) - \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{s}_i \mathbf{B} - \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{s}_i \left[\mathbf{E} \times \left(\mathbf{p}_i - \frac{e}{c}\mathbf{A} \right) \right] \right\}. \quad (6)$$

При сравнении (6) с (5) хорошо видно, что гамильтониан Блюма не является полным квазирелятивистским разложением гамильтониана Дирака, а его использование неминуемо должно вести к потере членов в сечениях поглощения и рассеяния.

В дальнейшем, для упрощения задачи, ограничимся одноэлектронным приближением, обычно используемым для описания резонансного поглощения и рассеяния РИ [1, 2], т. е. будем считать, что РИ взаимодействует только с одним электроном резонансного атома. В этом случае полный гамильтониан связанной системы «излучение+вещество» (1) с учетом всех сделанных выше замечаний примет вид:

$$H = \left\{ \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) - \frac{\mathbf{p}^4}{8m^3c^2} + \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \mathbf{s} [\Delta\Phi \times \mathbf{p}] + \frac{e\hbar^2}{8m^2c^2} \Delta\Phi \right\} + \left\{ -\frac{e}{mc} \mathbf{A} \mathbf{p} + \frac{e^2}{2mc^2} \mathbf{A}^2 - \frac{e\hbar}{mc} \mathbf{s} \mathbf{B} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{e\hbar}{2m^2c^3} \mathbf{s} \left(\left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] - \frac{e}{c} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right] \right) \Bigg\} + \\
& + \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{q}} \left(a^+(\mathbf{q}, \lambda) a(\mathbf{q}, \lambda) + \frac{1}{2} \right) = \\
& = H^{\text{mat}} + H^{\text{int}} + H^{\text{rad}}, \quad (7)
\end{aligned}$$

где слагаемое $\frac{e\hbar}{2m^2c^3} \mathbf{s} \left(\left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] - \frac{e}{c} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right] \right)$ представляет собой спин-орбитальное взаимодействие.

Рассмотрим теперь переход системы под действием возмущения, представляющего собой рентгеновское излучение, из начального состояния $|i\rangle \equiv |a_i; \mathbf{k}_i, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}\rangle$, содержащего атом вещества в состоянии $|a_i\rangle$ и фотон $|\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}\rangle$ (с волновым вектором \mathbf{k}_i и поляризацией $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}$), в конечное состояние $|f\rangle \equiv |a_f; \mathbf{k}_f, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}\rangle$, содержащее атом вещества в состоянии $|a_f\rangle$ и фотон $|\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}\rangle$.

Так как гамильтониан взаимодействия H^{int} является малой добавкой к невозмущенному гамильтониану $H^0 = H^{\text{mat}} + H^{\text{rad}}$, то $|a\rangle$ являются собственными состояниями H^{mat} , а $|\mathbf{k}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}\rangle$ — собственными состояниями H^{rad} . Собственные значения H^0 примут вид $H^0|i\rangle = E_i|i\rangle$ и $H^0|f\rangle = E_f|f\rangle$, где $E_i = \varepsilon_i + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i}$, $E_f = \varepsilon_f + \hbar\omega_{\mathbf{k}_f}$, а ε и $\hbar\omega_{\mathbf{k}}$ — собственные значения для состояний $|a\rangle$ и $|\mathbf{k}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}\rangle$ соответствующих гамильтонианов.

В рамках стационарной теории возмущений вероятность перехода за единицу времени из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$ под действием возмущения H^{int} задается [35]

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | T_{i \rightarrow f} | i \rangle|^2 \rho_f,$$

где ρ_f — плотность конечных состояний, а $T_{i \rightarrow f}$ — оператор перехода.

Следуя [36, 37] и ограничиваясь рассмотрением только процессов поглощения и рассеяния фотона на атоме во втором порядке теории возмущений, введем оператор перехода $T_{i \rightarrow f}$ следующим образом:

$$T_{i \rightarrow f} = H^{\text{int}} + H^{\text{int}} G(E_i) H^{\text{int}}, \quad (8)$$

где резольвента полного гамильтониана системы H при энергии начального состояния системы E_i имеет вид $G(E_i) = \lim_{\zeta \rightarrow +0} \frac{1}{E_i - H + i\zeta}$ и действует на любое собственное состояние $|a_n\rangle$ гамильтониана $H : G(E_i)|a_n\rangle = \frac{|a_n\rangle}{E_i - E_n}$. В рамках теории возмущений можно приближенно считать $G(E_i) \approx G_0(E_i)$, где $G_0(E_i)$ — резольвента невозмущенного гамильтониана H^0 , полученная заменой полного гамильтониана H на невозмущенный гамильтониан H^0 .

Подставив гамильтониан взаимодействия H^{int} (7) в (8) и ограничившись рассмотрением только квадратичных по $\frac{e}{mc}$ членов, получим:

$$\begin{aligned}
T_{i \rightarrow f} = & -\frac{e}{mc} \left(\mathbf{A}\mathbf{p} + \hbar\mathbf{s}[\nabla \times \mathbf{A}] - \frac{\hbar}{2mc^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] \right) + \\
& + \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left(\frac{m}{2} \mathbf{A}\mathbf{A} - \frac{\hbar}{2c^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right] \right) + \\
& + \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left(\mathbf{A}\mathbf{p} + \hbar\mathbf{s}[\nabla \times \mathbf{A}] - \frac{\hbar}{2mc^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] \right) \times
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times G_0(E_i) \left(\mathbf{A}\mathbf{p} + \hbar\mathbf{s}[\nabla \times \mathbf{A}] - \frac{\hbar}{2mc^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] \right) + \\
& + O\left(\left(\frac{e}{mc} \right)^3 \right). \quad (9)
\end{aligned}$$

Член в (9), пропорциональный $\frac{e}{mc}$, описывает процессы первого порядка (поглощение и излучение фотона), а член, пропорциональный $\left(\frac{e}{mc}\right)^2$, описывает процесс второго порядка (рассеяние фотона).

Отличительной особенностью полученного оператора перехода (9) является наличие дополнительного спин-орбитального члена $-\frac{\hbar}{2mc^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right]$, учетом которого обычно пренебрегают ввиду его малости [38, 39].

2. ПОГЛОЩЕНИЕ

Оператор перехода, описывающий процессы первого порядка и включающий в себя только слагаемые, содержащие операторы уничтожения $a(\mathbf{k}, \xi)$, является оператором перехода в случае поглощения и с учетом (3) имеет вид

$$\begin{aligned}
T_{i \rightarrow f}^{\text{abs}} = & -\frac{e}{mc} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\xi} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}}}} \left((\mathbf{e}_{\mathbf{k}\xi} \mathbf{p}) + \right. \\
& \left. + i\hbar\mathbf{s}[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}\xi}] + i\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \mathbf{s}[\mathbf{e}_{\mathbf{k}\xi} \times \mathbf{p}] \right) a(\mathbf{k}, \xi) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega_{\mathbf{k}}t)}. \quad (10)
\end{aligned}$$

Особое внимание следует обратить на третье слагаемое $i\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \mathbf{s}[\mathbf{e}_{\mathbf{k}\xi} \times \mathbf{p}]$ в (10), порождаемое спин-орбитальным членом $-\frac{\hbar}{2mc^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right]$ оператора перехода (9), возникающим из-за взаимодействия малых волновых функций Дирака [30]. Впервые на необходимость учета этого слагаемого было указано в [19], а в более ранних работах его ошибочно относили к процессам рассеяния и пренебрегали ввиду малости [18, 38, 39].

В этом случае полное эффективное сечение поглощения примет вид

$$\begin{aligned}
\sigma_{\text{abs}}(\omega_{\mathbf{k}}) = & \frac{W_{i \rightarrow f}^{\text{abs}}}{c/V} = 4\pi^2 \alpha \frac{\hbar}{m^2 \omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_f\rangle} \left| \left\langle a_f \right| \left((\mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{p}}) + \right. \right. \\
& \left. \left. + i\hbar\mathbf{s}[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}}] + i\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \mathbf{s}[\mathbf{e}_{\mathbf{k}} \times \mathbf{p}] \right) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \right| a_i \rangle \right|^2 \rho_f, \quad (11)
\end{aligned}$$

где суммирование проводится по всем возможным возбужденным конечным состояниям атома вещества $|a_f\rangle$, α — постоянная тонкой структуры, а $\rho_f \equiv \rho(\varepsilon_f = \varepsilon_i + \hbar\omega_{\mathbf{k}})$ — плотность конечных состояний, зависящая от условий нормировки волновых функций $|a_f\rangle$ [40, 41]. При этом связанные состояния нормированы на единицу, а возбужденные состояния при резонансных переходах нормированы на фактор Брейта—Вигнера $\rho_f = \frac{\Gamma/2}{(\varepsilon_i - \varepsilon_f + \hbar\omega_{\mathbf{k}})^2 + (\Gamma/2)^2}$ (Γ — ширина возбужденного состояния) [20, 29]. Непосредственное вычисление полного эффективного сечения поглощения по формуле (11) невозможно без знания волновых функций начального $|a_i\rangle$ и конечного $|a_f\rangle$ состояний. В том случае, если энергия

РИ далека от энергии краев поглощения какого-либо из химических элементов исследуемого вещества, атомы вещества поглощают рентгеновское излучение как свободные атомы и существует обширная литература, посвященная решению этих задач [29, 42–45].

При энергии РИ, близкой к энергии края поглощения какого-либо из химических элементов исследуемого вещества, резонансный переход осуществляется из начального состояния электрона на внутренней оболочке атома в незанятые состояния, искаженные межатомным полем. Непосредственный вид волновых функций начального $|a_i\rangle$ и конечного $|a_f\rangle$ состояний, а также методы и существующие компьютерные программы для их вычисления подробнейшим образом разбираются в [46] и приведенных там ссылках.

В рентгеновском диапазоне длин волн для большинства внутренних уровней атома выполняется условие $\mathbf{k}r \ll 1$ (\mathbf{k} — волновой вектор РИ, r — характерный размер квантовой системы). Так, например, для возбуждения K -уровня кислорода ($\hbar\omega = 550$ эВ) $\frac{1}{k} = \frac{\hbar c}{\hbar\omega} \approx 3.6$ Å, а характерный размер системы (диаметр K -оболочки) r может быть получен из боровского радиуса $r_0 = 0.53$ Å и заряда атома Z как $r \cong 2r_0/Z = 0.13$ Å, т.е. $kr \approx 0.036 \ll 1$. Более того, в диапазоне энергии РИ 250 эВ–10 кэВ для K -оболочек атомов выполняется соотношение $kr \leq 0.04$ [47].

Таким образом, множитель $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ в (11) можно разложить в ряд

$$e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k}\mathbf{r} + \frac{(i\mathbf{k}\mathbf{r})^2}{2} + \dots \quad (12)$$

Если мы ограничимся только первым членом разложения (12), то пренебрежем зависимостью сечения поглощения от волнового вектора и тем самым пространственной дисперсией среды [48]. В дальнейшем при вычислении первого матричного элемента в (14) мы будем ограничиваться учетом двух первых членов разложения (12), а при вычислении второго и третьего матричных элементов в (11), в силу их малости, — только учетом первого члена разложения (12).

Окончательно с учетом всех сделанных нами замечаний для полного эффективного сечения поглощения получим простое выражение [49]:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}}(\omega_{\mathbf{k}}) = & 4\pi^2\alpha \frac{\hbar}{m^2\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_f\rangle} \left| im\omega_{\mathbf{k}} \langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \mathbf{r} | a_i \rangle - \right. \\ & - \frac{m\omega_{\mathbf{k}}}{2} \langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \mathbf{r} \mathbf{r} | a_i \rangle + i \frac{\hbar}{2} \langle a_f | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) [\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}}] | a_i \rangle + \\ & \left. + \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}^2}{2c^2} \langle a_f | \mathbf{s} [\mathbf{r} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}}] | a_i \rangle \right|^2 \rho_f, \quad (13) \end{aligned}$$

где $\mathbf{L} = \frac{1}{\hbar} [\mathbf{r} \times \mathbf{p}]$ — орбитальный момент импульса.

Первые три слагаемых под знаком модуля в (13) представляют собой хорошо известные (см., например, [3]) электрическую дипольную ($E1$), электрическую квадрупольную ($E2$) и магнитную дипольную ($M1$) компоненты поглощения.

Четвертое слагаемое представляет собой спин-позиционную дипольную ($SP1$) компоненту поглощения [19]. Эта компонента сечения поглощения существует только в магнитных материалах, при этом, несмотря на малую величину, на K -крае поглощения $3d$ -металлов до 1/3 величины сигнала $XMCD$ может быть обусловлено именно этой компонентой [50].

Вычисление квадрата модуля в (13) приводит к возникновению перекрестных членов:

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{abs}}(\omega_{\mathbf{k}}) = & \sigma^{E1E1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}) + \sigma^{E2E2}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}^2) + \\ & + \sigma^{M1M1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}^2) + \sigma^{SP1SP1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}) + \\ & + \sigma^{E1E2}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}) + \sigma^{E1M1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}) + \\ & + \sigma^{E1SP1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}) + \sigma^{E2M1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}^2) + \\ & + \sigma^{E2SP1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}) + \sigma^{M1SP1}(\omega_{\mathbf{k}}, \mathbf{e}_{\mathbf{k}}, \mathbf{k}), \quad (14) \end{aligned}$$

где $E1E1$ — электрическая диполь-дипольная, $E2E2$ — электрическая квадруполь-квадрупольная, $M1M1$ — магнитная диполь-дипольная, $SP1SP1$ — спин-позиционная диполь-дипольная компоненты, а $E1E2$ — диполь-квадрупольная, $E1M1$ — электрическая дипольная-магнитная дипольная, $E1SP1$ — электрическая дипольная-спин-позиционная дипольная, $E2M1$ — электрическая квадрупольная-магнитная дипольная, $E2SP1$ — электрическая квадрупольная-спин-позиционная дипольная, $M1SP1$ — магнитная дипольная-спин-позиционная дипольная перекрестные (интерференционные) компоненты сечения поглощения.

В наиболее общем случае сечение поглощения зависит от частоты (энергии) и волнового вектора падающего излучения, то есть обладает энергетической и пространственной дисперсиями. Помимо этого, сечение поглощения зависит и от поляризации (вернее, от направления вектора поляризации) падающего излучения, то есть существует дихроизм поглощения.

Впервые поляризационная зависимость сечения поглощения в области $XANES$ исследовалась в работах [3, 51], где электрическая диполь-дипольная и квадруполь-квадрупольная компоненты сечения поглощения были представлены в виде:

$$\begin{aligned} \sigma^{E1E1}(\omega, \mathbf{e}) = & \sum_{i,j} e_i e_j^* \sigma_{ij}, \\ \sigma^{E2E2}(\omega, \mathbf{e}) = & \sum_{i,j} e_i e_j^* k_k k_l^* \sigma_{ijkl}, \end{aligned}$$

а σ_{ij} и σ_{ijkl} — симметричные тензоры 2-го и 4-го рангов соответственно. Иными словами, поляризационно-зависимое сечение поглощения $\sigma_{\text{abs}} = \sigma^{E1E1} + \sigma^{E2E2}$ имеет такую же структуру, как и диэлектрическая проницаемость анизотропных сред [3]. Мультипольные компоненты разложения (14) в этой области ведут себя как тензоры возрастающего ранга (k) и чередующейся четности [51], задаваемой как $(-1)^k$ для электрических и спин-позиционных, и как $(-1)^{k-1}$ для магнитных операторов.

Как было показано в [49], при рассмотрении поглощения в немагнитных веществах можно ограничиться рассмотрением только $E1E1$ - и $E2E2$ -компонент сечения поглощения, а волновые функции начального и конечного состояний всегда можно выбрать вещественными [52].

В случае линейной поляризации РИ $E1$ -компонента поглощения становится мнимой, а $E2$ - — действительной, т. е. эти компоненты не интерферируют, а сечение поглощения (16) принимает простой и хорошо известный вид [3]:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega_{\mathbf{k}}) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega_{\mathbf{k}} \sum_{|a_f\rangle} \left(|\langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{r}} | a_i \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{k} \mathbf{r} | a_i \rangle|^2 \right) \rho(\varepsilon_f = \varepsilon_i + \hbar \omega_{\mathbf{k}}).$$

В случае круговой поляризации падающего излучения вектор поляризации $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ можно представить в комплексном виде $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\pm} = \frac{\mathbf{e}_i \pm i \mathbf{e}_j}{\sqrt{2}}$, где знаки «+» и «-» отвечают право- и левополяризованным волнам соответственно. В этом случае происходит интерференция электрических дипольных и квадрупольных компонент поглощения, а сечение поглощения (13) принимает вид:

$$\sigma_{\text{abs}}(\omega_{\mathbf{k}}) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega_{\mathbf{k}} \sum_{|a_f\rangle} \left(|\langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{r}} | a_i \rangle|^2 + \frac{1}{4} |\langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{r}} \mathbf{k} \mathbf{r} | a_i \rangle|^2 + \frac{i}{2} \left(\langle a_i | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{r}} | a_f \rangle \langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^* \mathbf{k} \mathbf{r} | a_i \rangle - \langle a_i | \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^* \mathbf{r} | a_f \rangle \langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{r}} | a_i \rangle \right) \right) \rho_f.$$

С учетом правил отбора для перехода системы из начального состояния $|a_i\rangle$ в конечное смешанное состояние $|a_f\rangle$ и соотношения $(\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\pm})^* = \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^{\mp}$ для сигнала рентгеновского естественного кругового дихроизма $\Delta\sigma_{XNCD}(\omega_{\mathbf{k}})$, определяемого как разность сечений поглощения для право- и левополяризованного излучения, получим выражение:

$$\Delta\sigma_{XNCD}(\omega_{\mathbf{k}}) = \sigma^+(\omega_{\mathbf{k}}) - \sigma^-(\omega_{\mathbf{k}}) = 4\pi^2 \alpha \hbar \omega_{\mathbf{k}} \sum_{|a_f\rangle} \left(\langle a_i | \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^+ \mathbf{r} | a_f \rangle \langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}\mathbf{r}}^- | a_i \rangle - \langle a_i | \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^- \mathbf{r} | a_f \rangle \langle a_f | \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^+ \mathbf{k} \mathbf{r} | a_i \rangle \right) \rho_f.$$

Экспериментально измеренный сигнал $XNCD$ пропорционален плотности электронных состояний со смешанной четностью.

3. РАССЕЯНИЕ

Рассеяние, т. е. переход системы из начального состояния $|i\rangle \equiv |a_i; \mathbf{k}_i, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}\rangle$, содержащего атом вещества в состоянии $|a_i\rangle$ и фотон $|\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}\rangle$, в конечное состояние $|f\rangle \equiv |a_f; \mathbf{k}_f, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}\rangle$, содержащее атом в состоянии $|a_f\rangle$ и фотон $|\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}\rangle$, является процессом второго порядка в (9), в котором один фотон уничтожается, а один рождается.

Такой зависящий от времени процесс может быть реализован тремя способами. Первый способ соответствует членам, содержащим $\mathbf{A}\mathbf{A}$ и $[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A}]$ в (9), и состоит в том, что падающий фотон поглощается одновременно с рождением испускаемого фотона. Второй способ, называемый прямым процессом, реализуется тогда, когда рождение испускаемого фотона происходит после поглощения падающего. Наконец, обменный процесс происходит тогда, когда рождение испускаемого фотона происходит до поглощения падающего. Прямой и обменный процессы отличаются только природой промежуточного состояния: в прямом процессе промежуточное состояние соответствует атому в возбужденном состоянии $|a_n\rangle$ и без фотона, тогда как в обменном процессе промежуточное состояние соответствует атому в состоянии $|a_n\rangle$ и двум фотонам.

Таким образом, оператор перехода для рассеяния имеет вид:

$$T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt}} = \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \left\{ \frac{m}{2} \mathbf{A}\mathbf{A} - \frac{\hbar}{2c^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{A} \right] + \left(\mathbf{A}\mathbf{p} + \hbar \mathbf{s} [\nabla \times \mathbf{A}] - \frac{\hbar}{2mc^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] \right) G_0(E_i) \times \right. \\ \left. \times \left(\mathbf{A}\mathbf{p} + \hbar \mathbf{s} [\nabla \times \mathbf{A}] - \frac{\hbar}{2mc^2} \mathbf{s} \left[\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} \times \mathbf{p} \right] \right) \right\} = \\ = T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},1} + T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},2} + T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},3}. \quad (15)$$

3.1. Нерезонансное рассеяние

Для первого слагаемого в (15) матричный элемент перехода имеет вид:

$$\langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},1} | i \rangle = r_0 \frac{2\pi \hbar c^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i})}{V \sqrt{\omega_{\mathbf{k}_i} \omega_{\mathbf{k}_f}}} \langle a_f | e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \mathbf{r}} | a_i \rangle, \quad (16)$$

где $r_0 \equiv \frac{e^2}{mc^2}$ — классический радиус электрона, а знак «*» означает комплексное сопряжение.

Выражение (16) представляет собой не что иное, как произведение томсоновской рассеивающей амплитуды атома на поляризационную зависимость $(\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i})$ и структурную амплитуду $F(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) = \langle a_f | e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f) \mathbf{r}} | a_i \rangle$. В том случае, когда энергия падающего фотона $\hbar \omega_{\mathbf{k}_i}$ далека от краев поглощения рассеивающего атома, матричный элемент (16) имеет преобладающее значение в процессе рассеяния.

Сечение рассеяния РИ примет вид [36]:

$$\frac{d^2 \sigma}{dE d\Omega} = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{(\hbar \omega_{\mathbf{k}_f})^2}{\hbar^3 c^3} \frac{W_{i \rightarrow f}^{\text{scatt}}}{c/V} = \\ = r_0^2 \frac{\omega_{\mathbf{k}_f}}{\omega_{\mathbf{k}_i}} (\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i})^2 S(\mathbf{q}, \omega), \quad (17)$$

где $S(\mathbf{q}, \omega) = |\langle a_f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | a_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar \omega)$ — динамический рассеивающий фактор [53] и введено обозначение $\omega = \omega_i - \omega_f$, а $\mathbf{q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ — вектор рассеяния.

В случае упругого рассеяния, т. е. когда атом находится в одном и том же состоянии до и после

процесса рассеяния и $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f|$, выражение (17) можно упростить, проведя интегрирование по E :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 (\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i})^2 |\langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | a_i \rangle|^2. \quad (18)$$

В этом случае структурная амплитуда $F(\mathbf{q}) = \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | a_i \rangle$ представляет собой атомный рассеивающий фактор, применяющийся в рентгеновском структурном анализе [54]

В дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только упругого рассеяния РИ на атоме.

Для второго слагаемого в (15) матричный элемент перехода примет вид:

$$\begin{aligned} \langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},2} | i \rangle &= \\ &= -ir_0 \frac{\hbar}{mc^2} \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \langle a_f | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \mathbf{s}[\mathbf{e}_{\mathbf{k}_f}^* \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}] | a_i \rangle. \end{aligned} \quad (19)$$

Матричный элемент (19) содержит оператор спина и отвечает за истинное магнитное рассеяние. Величина истинной магнитной компоненты рассеяния много меньше томсоновской компоненты рассеяния:

$$\left| \frac{\langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},2} | i \rangle}{\langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},1} | i \rangle} \right| = \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}_f}}{mc^2} \sim 0.02.$$

В то же самое время существуют еще два канала рассеяния: прямой и обменный, отличающиеся промежуточным состоянием $|n\rangle$. Резольвента гамильтониана системы действует на промежуточное состояние системы:

$$\begin{aligned} G_0(E_i)|n\rangle &= \\ &= \lim_{\zeta \rightarrow +0} \frac{1}{E_i - H^{\text{mat}} - H^{\text{rad}} + i\zeta} |a_n; \mathbf{k}_n, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_n}\rangle = \\ &= \lim_{\zeta \rightarrow +0} \frac{|a_n\rangle |\mathbf{k}_n, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_n}\rangle}{E_i - E_n + i\zeta}, \end{aligned} \quad (20)$$

где $E_i = E(a_i) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i}$, $E_n = E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_n}$, а $\hbar\omega_{\mathbf{k}_n}$ — энергия фотона в промежуточном состоянии (если он есть).

В прямом процессе, происходящем в результате воздействия оператора уничтожения $a(\mathbf{k}_i, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i})$ на начальное состояние, промежуточное состояние не содержит фотоны и знаменатель в (20) примет вид $E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i} + i\zeta$, а его поведение носит резонансный характер при $E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i} = 0$. Для дальнейшего рассмотрения нам необходимо учесть, что промежуточное состояние $|n\rangle$ не является стационарным, а имеет конечное время жизни τ_n , которое мы можем учесть, вводя малую мнимую добавку Γ_n к собственному значению энергии состояния $|n\rangle$, т.е. сделав замену $E(a_n) \rightarrow E(a_n) - i\frac{\Gamma_n}{2}$, где $\tau_n \Gamma_n = \hbar$. Теперь можно вычислить предел в (20):

$$G_0(E_i)|n\rangle = \frac{|a_n\rangle |\mathbf{k}_n, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_n}\rangle}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i} + i\frac{\Gamma_n}{2}}.$$

В обменном процессе, происходящем в результате воздействия оператора рождения $a^+(\mathbf{k}_f, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_f})$ на начальное состояние, промежуточное состояние содержит два фотона $\hbar\omega_{\mathbf{k}_i}$ и $\hbar\omega_{\mathbf{k}_f}$, знаменатель в (20)

имеет нерезонансный вид $[E(a_i) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i}] - [E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i} - \hbar\omega_{\mathbf{k}_f}] + i\zeta$, так как $E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}_f} < 0$ всегда, а само выражение (20) принимает вид:

$$G_0(E_i)|n\rangle = \frac{|a_n\rangle |\mathbf{k}_n, \mathbf{e}_{\mathbf{k}_n}\rangle}{E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}_f}}.$$

Таким образом, матричный элемент перехода для третьего слагаемого в (15) примет вид:

$$\begin{aligned} \langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},3} | i \rangle &= \frac{r_0}{m} \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}_f}\omega_{\mathbf{k}_i}}} \times \\ &\times \sum_{|a_n\rangle} \left\{ \frac{\langle a_f | C^+(\mathbf{k}_i) | a_n \rangle \langle a_n | C^-(\mathbf{k}_f) | a_i \rangle}{E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}_f}} + \right. \\ &\left. + \frac{\langle a_f | C^-(\mathbf{k}_f) | a_n \rangle \langle a_n | C^+(\mathbf{k}_i) | a_i \rangle}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}_i} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \right\}, \end{aligned} \quad (21)$$

где введены обозначения

$$C^\pm(\mathbf{k}) = \left\{ (\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^\pm \mathbf{p}) - i\hbar \mathbf{s}[\mathbf{k} \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^\pm] + i\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \mathbf{s}[\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^\pm \times \mathbf{p}] \right\} e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}}. \quad (22)$$

Выражение (22) отличается от аналогичных в [38, 39] наличием нового спин-орбитального слагаемого $i\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \times \mathbf{s}[\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^\pm \times \mathbf{p}]$, не рассматривавшегося ранее, а $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^+ \equiv \mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ и $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}^- \equiv \mathbf{e}_{\mathbf{k}}^*$.

Для случая упругого нерезонансного рассеяния, т.е. при $\hbar\omega_{\mathbf{k}_i} = \hbar\omega_{\mathbf{k}_f} \equiv \hbar\omega_{\mathbf{k}} \gg E(a_n) - E(a_i)$,

$$\begin{aligned} &\frac{1}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} = \\ &= \left(\frac{1}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} - \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right) + \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \approx \\ &\approx -\frac{E(a_i) - E(a_n)}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \frac{1}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} + \\ &\quad + \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \approx \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\frac{1}{E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}}} = \\ &= \left(\frac{1}{E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}}} + \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right) - \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \approx \\ &\approx +\frac{E(a_i) - E(a_n)}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \frac{1}{E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}}} - \\ &\quad - \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \approx -\frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}, \end{aligned} \quad (23)$$

где в числителе мы пренебрегли $i\frac{\Gamma_n}{2}$, так как $\frac{\Gamma_n}{2} \ll E(a_i) - E(a_n)$.

В рассматриваемом нерезонансном случае знаменатель не зависит от промежуточного состояния $|n\rangle$ и с учетом $\sum_{|a_n\rangle} |a_n\rangle \langle a_n| = \mathbf{I}$ для матричного элемента (21) получим

$$\begin{aligned} \langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},3} | i \rangle &= \\ &= \frac{r_0}{m} \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}} \frac{1}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \langle a_i | [C^-(\mathbf{k}_f), C^+(\mathbf{k}_i)] | a_i \rangle. \end{aligned}$$

Окончательно, с учетом всех нерезонансных компонент, сечение упругого рассеяния РИ примет вид:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 |D_1 + D_2 + D_3 + D_4|^2, \quad (24)$$

где

$$D_1 = \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | a_i \rangle (\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}),$$

$$D_2 = -i \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{mc^2} \left\{ \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i[\mathbf{q} \times \mathbf{p}]}{\hbar k^2} \right| a_i \right\rangle \mathbf{P}_L + \right. \\ \left. + \langle a_i | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \mathbf{s} | a_i \rangle \mathbf{P}_s \right\},$$

$$D_3 = -\frac{1}{2} \left(i \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{mc^2} \right)^2 \left\{ \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i[\mathbf{p} \times \mathbf{s}]}{\hbar k^2} \right| a_i \right\rangle \mathbf{P}_1 + \right. \\ \left. + \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i(\mathbf{p}\mathbf{s})}{\hbar k^2} \right| a_i \right\rangle \mathbf{P}_2 - \right. \\ \left. - i \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}\mathbf{p})[\mathbf{s} \times \mathbf{k}_i] - (\mathbf{s}\mathbf{e}_{\mathbf{k}i})[\mathbf{p} \times \mathbf{k}_f]}{\hbar k^2} \right| a_i \right\rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* - \right. \\ \left. - i \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*\mathbf{p})[\mathbf{s} \times \mathbf{k}_f] - (\mathbf{s}\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*)[\mathbf{p} \times \mathbf{k}_i]}{\hbar k^2} \right| a_i \right\rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} + \right. \\ \left. + \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{(\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*\mathbf{s}_i)(\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}\mathbf{s}_i) - (\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*\mathbf{s}_f)(\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}\mathbf{s}_f)}{k^2} \right| a_i \right\rangle \right\},$$

$$D_4 = -\frac{1}{4} \left(i \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{mc^2} \right)^3 \left\{ \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{i[\mathbf{p} \times \mathbf{s}]}{\hbar k^2} \left\{ (\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}\mathbf{s}_f) \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* + \right. \right. \right. \\ \left. \left. + (\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*\mathbf{s}_i) \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \right\} \right| a_i \right\rangle - \\ \left. - \left\langle a_i \left| e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} \frac{[\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \times \mathbf{p}]}{\hbar^2 k^2} \left\{ -\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}(\mathbf{p}\mathbf{s}) + \mathbf{p}(\mathbf{s}\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}) \right\} \right| a_i \right\rangle \right\}.$$

И введены поляризационные факторы

$$\mathbf{P}_f = [\mathbf{k}_f \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*], \quad \mathbf{P}_i = [\mathbf{k}_i \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}],$$

$$\mathbf{P}_1 = \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*(\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}\mathbf{k}_f) + \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}(\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*\mathbf{k}_i),$$

$$\mathbf{P}'_s = \mathbf{P}_f(\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}\mathbf{k}_f) - \mathbf{P}_i(\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*\mathbf{k}_i) - [\mathbf{P}_f \times \mathbf{P}_i],$$

$$\mathbf{P}_L = [\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \times \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}], \quad \mathbf{P}_s = \mathbf{P}_L + \frac{\mathbf{P}'_s}{k^2},$$

$$\mathbf{P}_2 = -\{\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^*\mathbf{P}_i + \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}\mathbf{P}_f\}.$$

Первое слагаемое D_1 в (24) описывает сечение томсоновского рассеяния. Второе слагаемое D_2 в (24) описывает хорошо известное сечение магнитного нерезонансного рассеяния [18, 38, 39]. Третье D_3 и четвертое D_4 слагаемые в (24) представляют собой ранее не известные спин-зависимые компоненты сечения рассеяния.

Особо нужно отметить, что каждое следующее слагаемое в выражении (24) отличается от предыдущего множителем $i \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{mc^2}$, содержащим мнимую единицу i . Это означает, что для действительных векторов поляризации (линейная поляризация) падающего излучения интерферируют следующие члены выражения (24): D_1 и D_3 , D_2 и D_4 . В свою очередь, для комплексных векторов поляризации (эллиптическая, или круговая поляризация) падающего

излучения и/или нецентросимметричных структур интерферируют все члены выражения (24). При этом величина каждого следующего члена много меньше величины предыдущего (в $(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}f}}{mc^2})^{-1} \sim 50$ раз), т.е. учетом слагаемых D_3 и D_4 можно пренебречь.

3.2. Резонансное рассеяние

Рассмотрим теперь случай резонансного упругого рассеяния РИ, т.е. случай, когда соотношение $E(a_n) - E(a_i) \approx \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ выполняется хотя бы для одного промежуточного состояния $|a_n\rangle$.

Матричный элемент перехода (21) с учетом соотношений (22) и (23) имеет вид:

$$\langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},3} | i \rangle \approx \left(\frac{e}{mc} \right)^2 \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\sqrt{\omega_{\mathbf{k}f}\omega_{\mathbf{k}i}}} \times \\ \times \sum_{|a_n\rangle} \left\{ -\frac{\langle a_f | C^+(\mathbf{k}_i) | a_n \rangle \langle a_n | C^-(\mathbf{k}_f) | a_i \rangle}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} + \right. \\ \left. + \frac{\langle a_f | C^-(\mathbf{k}_f) | a_n \rangle \langle a_n | C^+(\mathbf{k}_i) | a_i \rangle}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} + \right. \\ \left. + \frac{E(a_i) - E(a_n)}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \frac{\langle a_f | C^+(\mathbf{k}_i) | a_n \rangle \langle a_n | C^-(\mathbf{k}_f) | a_i \rangle}{E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}}} - \right. \\ \left. - \frac{E(a_i) - E(a_n)}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \frac{\langle a_f | C^-(\mathbf{k}_f) | a_n \rangle \langle a_n | C^+(\mathbf{k}_i) | a_i \rangle}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \right\}. \quad (25)$$

Первые два слагаемых под знаком суммы (25) описывают нерезонансное рассеяние, рассмотренное выше, и дальше рассматриваться не будут. Так как при $E(a_n) - E(a_i) \equiv \hbar\omega_{ni} \approx \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ выполняется условие

$$\frac{1}{E(a_i) - E(a_n) - \hbar\omega_{\mathbf{k}}} \ll \frac{1}{E(a_i) - E(a_n) + \hbar\omega_{\mathbf{k}} + i\frac{\Gamma_n}{2}},$$

то в (25) можно пренебречь третьим слагаемым с нерезонансным знаменателем и матричный элемент, описывающий резонансное рассеяние РИ, примет вид:

$$\langle f | T_{i \rightarrow f}^{\text{scatt},3, \text{res}} | i \rangle \approx \frac{r_0}{m} \frac{2\pi\hbar c^2}{V} \frac{1}{\omega_{\mathbf{k}}} \times \\ \times \sum_{|a_n\rangle} \left(\frac{E(a_n) - E(a_i)}{\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right) \frac{\langle a_i | C^-(\mathbf{k}_f) | a_n \rangle \langle a_n | C^+(\mathbf{k}_i) | a_i \rangle}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - (E(a_n) - E(a_i)) + i\frac{\Gamma_n}{2}}.$$

Разложив экспоненциальный множитель $e^{\pm i\mathbf{k}\mathbf{r}}$, входящий в $C^{\pm}(\mathbf{k})$, в ряд (12) и ограничившись двумя первыми членами разложения, окончательно для сечения резонансного рассеяния РИ веществом получим:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_0^2 |A_{\text{res}}^{e1e1} + A_{\text{res}}^{e1e2} + A_{\text{res}}^{e2e2} + A_{\text{res}}^{e1m1} + A_{\text{res}}^{e2m1} + \\ + A_{\text{res}}^{m1m1} + A_{\text{res}}^{e1sp1} + A_{\text{res}}^{e2sp1} + A_{\text{res}}^{m1sp1} + A_{\text{res}}^{sp1sp1}|^2, \quad (26)$$

где для компонент сечения резонансного рассеяния введены обозначения:

$$A_{\text{res}}^{e1e1} = \frac{m}{\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}},$$

$$\begin{aligned}
 A_{\text{res}}^{e1e2} &= \frac{im}{2\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^3}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \{ \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} - \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \}, \\
 A_{\text{res}}^{e2e2} &= \frac{m}{4\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}}, \\
 A_{\text{res}}^{e1m1} &= \frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \{ \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle + \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \}, \\
 A_{\text{res}}^{e2m1} &= \frac{i\hbar}{4\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{ni}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \{ \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle - \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \}, \\
 A_{\text{res}}^{m1m1} &= \frac{\hbar^2}{4m\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni} \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}}, \\
 A_{\text{res}}^{e1sp1} &= \frac{i\hbar}{2c^2} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^3}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \{ \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle + \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \}, \\
 A_{\text{res}}^{e2sp1} &= \frac{\hbar}{4c^2} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^3}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \{ \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | (\mathbf{k}_f \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle - \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{k}_i \mathbf{r}) \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \}, \\
 A_{\text{res}}^{m1sp1} &= \frac{i\hbar^2}{4mc^2} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^2}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}} \{ \langle a_i | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_f | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle + \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | (\mathbf{L} + 2\mathbf{s}) \mathbf{P}_i | a_i \rangle \}, \\
 A_{\text{res}}^{sp1sp1} &= \frac{\hbar^2 \omega_{\mathbf{k}}}{4mc^4} \sum_{|a_n\rangle} \frac{-\omega_{ni}^3 \langle a_i | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \times \mathbf{r}] | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e}_{\mathbf{k}i} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle}{\hbar\omega_{\mathbf{k}} - \hbar\omega_{ni} + i\frac{\Gamma_n}{2}}.
 \end{aligned}$$

A_{res}^{e1e1} (электрическая диполь-дипольная), A_{res}^{e1e2} (электрическая диполь-квадрупольная), A_{res}^{e2e2} (электрическая квадруполь-квадрупольная), A_{res}^{e1m1} (электрическая дипольная-магнитная дипольная), A_{res}^{e2m1} (электрическая квадрупольная—магнитная дипольная) и A_{res}^{m1m1} (магнитная диполь-дипольная) компоненты сечения резонансного рассеяния хорошо известны [11, 29, 30].

В то же самое время A_{res}^{e1sp1} , A_{res}^{e2sp1} , A_{res}^{m1sp1} и A_{res}^{sp1sp1} — ранее не известные компоненты сечения резонансного рассеяния нового типа, непосредственно зависящие от спина.

Для понимания физической природы этих новых компонент [55] рассмотрим атом, спины электронов которого параллельны оси z и не зависят друг от друга, т.е. спиновая часть $|\psi_{\mathbf{s}}\rangle$ атомной волновой функции $|a\rangle = |\psi\psi_{\mathbf{s}}\rangle$ представляет собой спинор вверх или вниз и

$$\langle a_n | \mathbf{s} [\mathbf{e} \times \mathbf{r}] | a_i \rangle = \langle \psi_n | [\mathbf{e} \times \mathbf{r}] | \psi_i \rangle \langle \psi_{\mathbf{s}} | \mathbf{s} | \psi_{\mathbf{s}} \rangle.$$

Так как $\mathbf{s} = \{s_x, 0, 0\}$, то спин-зависимый дипольный оператор имеет вид:

$$\mathbf{s} [\mathbf{e} \times \mathbf{r}] = is_z \frac{4\pi}{3} r \left\{ Y_1^{-1}(\mathbf{e}) Y_1^{+1} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) - Y_1^{+1}(\mathbf{e}) Y_1^{-1} \left(\frac{\mathbf{r}}{r} \right) \right\}, \quad (27)$$

где $Y_l^m(\mathbf{a})$ — сферические функции для вектора \mathbf{a} [56]. Как видно из (27), такой оператор действует и на спиновую, и на координатную части волновой функции, поэтому назовем его спин-позиционным дипольным оператором (см. [50]). Правила отбора для оператора (27) хорошо известны: $\Delta l = \pm 1$, $\Delta m = \pm 1$. Это позволяет предположить, что спин-позиционные компоненты сечения

Таблица. Относительные величины компонент сечения резонансного рассеяния РИ в bcc -Fe и α -LiIO₃

		O, K-край	Fe, K-край
$\frac{A_{\text{res}}^{e1e2}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\frac{kr_c}{2}$	1.4×10^{-2}	5.7×10^{-2}
$\frac{A_{\text{res}}^{e2e2}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\left(\frac{kr_c}{2} \right)^2$	2.0×10^{-4}	3.2×10^{-3}
$\frac{A_{\text{res}}^{e1m1}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\frac{\hbar k^2}{2m\omega_{in}}$	5.2×10^{-4}	7.0×10^{-3}
$\frac{A_{\text{res}}^{e2m1}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\frac{\hbar k^2}{2m\omega_{in}} \frac{kr_c}{2}$	7.3×10^{-6}	2.2×10^{-4}
$\frac{A_{\text{res}}^{m1m1}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\left(\frac{\hbar k^2}{2m\omega_{in}} \right)^2$	2.7×10^{-7}	4.9×10^{-5}
$\frac{A_{\text{res}}^{e1sp1}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2}$	5.2×10^{-4}	7.0×10^{-3}
$\frac{A_{\text{res}}^{e2sp1}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \frac{kr_c}{2}$	7.3×10^{-6}	2.2×10^{-4}
$\frac{A_{\text{res}}^{m1sp1}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \frac{\hbar k^2}{2m\omega_{in}}$	2.7×10^{-7}	4.9×10^{-5}
$\frac{A_{\text{res}}^{sp1sp1}}{A_{\text{res}}^{e1e1}}$	$\left(\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2mc^2} \right)^2$	2.7×10^{-7}	4.9×10^{-5}

будут присутствовать при резонансном рассеянии РИ в магнитных материалах и при энергии падающего излучения, соответствующей K -краю поглощения, дадут информацию о спиновой плотности p -состояний непрерывного спектра.

Сопоставление величин компонент сечения резонансного рассеяния РИ веществом (26) для внутреннего уровня резонансного атома с величиной диполь-дипольной компоненты приведено в таблице.

В соответствии с [57, 58] радиус внутреннего уровня атома определяется соотношением $r_c = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z_{\text{eff}}}$,

где $a_0 = \frac{\hbar^2}{m e^2} = 5.2917 \times 10^{-9}$ см — радиус первой боровской орбиты. В качестве примера в таблице также приведены и оценки относительных величин компонент (26) при резонансном рассеянии РИ в *bcc*-Fe ($E_K(\text{Fe}) = 7.11$ кэВ, $Z_{\text{eff}}(\text{Fe}) = 25.381$) и α -LiIO₃ ($E_K(\text{O}) = 0.53$ кэВ, $Z_{\text{eff}}(\text{O}) = 7.6579$).

Как видно из представленных результатов, спин-позиционные компоненты сечения резонансного рассеяния РИ веществом являются величиной такого же порядка малости, как и соответствующие магнитные компоненты. Вместе с этим поляризационные зависимости спин-позиционных и магнитных компонент существенно различны, что позволит разделить их вклад в сечение рассеяния.

Отличительной особенностью сечения резонансного рассеяния РИ веществом является тензорный характер всех его компонент. Действительно, хотя волновые функции начального $|a_i\rangle$ и конечного $|a_f\rangle$ состояний в (25) и (26) атома вещества искажаются мало (особенно это относится к внутренним уровням атома, которые можно считать такими же, как у свободного атома), волновые функции возбужденных промежуточных состояний $|a_n\rangle$ могут быть очень сильно искажены кристаллическим полем вещества и произведение матричных элементов вида $\langle a_i | \hat{O} | a_n \rangle \langle a_n | \hat{O} | a_i \rangle$ (\hat{O} — оператор взаимодействия) уже не будет изотропным. В свою очередь, кристаллическое поле будет определяться кристаллической и магнитной структурой вещества.

Это означает, что все компоненты резонансного сечения рассеяния РИ (26) являются тензорами, оси которых по-разному ориентированы для кристаллографически эквивалентных атомов [16]. Из-за этого, во-первых, возникает возможность рассеяния с изменением поляризации, а, во-вторых, амплитуды рассеяния кристаллографически эквивалентных атомов становятся различными, что и приводит к появлению так называемых чисто резонансных «запрещенных» дифракционных отражений, которые отсутствуют вдали от краев поглощения, т. е. там, где рассеяние изотропно [59].

4. «ЗАПРЕЩЕННЫЕ» ОТРАЖЕНИЯ В РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ РИ

Для описания дифракции рентгеновского излучения в кристаллах широко используется кинематическое приближение теории дифракции [54, 60, 61]. Это же приближение с успехом может применяться и для описания чисто резонансных «запрещенных» отражений, поскольку соответствующая этим отражениям атомная амплитуда рассеяния мала [62].

В кинематическом приближении теории дифракции, интенсивность дифракционных отражений определяется соотношением:

$$I(\mathbf{H}) \approx A |F(\mathbf{H})|^2 e^{-2M}, \quad (28)$$

где A — множитель поглощения, $F(\mathbf{H}) = \sum_s f^s \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}^s)$ — структурная амплитуда, f^s — атомный рассеивающий фактор, \mathbf{r}^s — координаты атомов в элементарной ячейке и суммирование проводится по всем атомам в элементарной ячейке,

e^{-2M} — фактор Дебая—Валлера, а \mathbf{H} — вектор обратной решетке.

В традиционном дифракционном структурном анализе вдали от краев поглощения атомов кристалла предполагается, что атомные рассеивающие факторы одинаковы у всех атомов каждого химического элемента, входящего в состав кристалла [54, 60, 61]. Таким образом, при дифракции РИ в кристаллах наблюдаются регулярные погасания отражений, т. е. систематическое обращение в нуль структурных амплитуд ($F(\mathbf{H}) = 0$) некоторых дифракционных отражений из-за того, что атомы внутри элементарной ячейки находятся в нескольких симметрично связанных положениях. Совокупность таких запрещенных отражений определяется пространственной группой кристалла.

Фактор Дебая—Валлера в (28), учитывающий влияние смещений атомов из положения равновесия на дифракционную картину (при условии того, что в каждом акте рассеяния каждый атом можно считать неподвижным), по умолчанию считается одинаковым для всех атомов в элементарной ячейке и вычисляется в гармоническом приближении. Этот фактор приводит к уменьшению интенсивности существующих дифракционных отражений и появлению диффузного фона.

Однако благодаря именно асимметрии электронной атомной плотности и ангармонизму тепловых колебаний атомов отражения, запрещенные в нерезонансном случае частными правилами погасания пространственной группы, описывающей симметрию элементарной ячейки кристалла, но разрешенные общими правилами погасания этой же группы, становятся слабозапрещенными (пример — отражение 222 в германии [63]).

При дифракции РИ с энергией, близкой к краям поглощения какого-либо химического элемента, входящего в состав исследуемого вещества, как было отмечено выше, рассеяние РИ становится анизотропным, а атомы одного и того же химического элемента оказываются неэквивалентными с точки зрения их взаимодействия с РИ и обладают различными тензорными атомными рассеивающими факторами f_{ij}^s :

$$f^s = r_0 \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \left(\frac{m}{\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}}{\hbar \omega_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{ni} + i \frac{\Gamma_n}{2}} \right) \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}.$$

Структурную амплитуду в этом случае можно записать в следующем самом общем виде:

$$F_{ij}(\mathbf{H}) = F_0(\mathbf{H}) \delta_{ij} + F_{ij}^{an}(\mathbf{H}),$$

где $F_0(\mathbf{H})$ — скалярная структурная амплитуда, определяемая нерезонансным томсоновским вкладом в атомный рассеивающий фактор (18), а тензорный вклад $F_{ij}^{an}(\mathbf{H})$, вызванный анизотропным резонансным механизмом рассеяния, зависит от энергии падающего излучения и отличен от нуля вблизи края поглощения (26). Это может приводить к снятию погасаний и возникновению так называемых чисто резонансных, или «запрещенных» отражений [58, 64–68], то есть отражений, отсутствующих при дифракции излучения, энергия которого далека от

энергии краев поглощения какого-либо элемента исследуемого вещества ($F_0(\mathbf{H}) = 0$), но возникающих при дифракции излучения с энергией вблизи краев поглощения ($F_{ij}^{an}(\mathbf{H}) \neq 0$).

К настоящему времени «запрещенные» отражения изучены в нескольких десятках кристаллов (NaBrO_3 , Fe_3O_4 , FeS_2 , HoFe_2 и других) [59]. Их физическая природа разнообразна: магнитные отражения наблюдаются в веществах со сложной магнитной структурой (с анизотропией атомного рассеивающего фактора), в немагнитных веществах, в которых локальная симметрия расположения резонансных атомов ниже кубической [69]. Наблюдались также отражения, обусловленные упорядочением орбиталей или локальной киральностью расположения резонансных атомов [70–72].

Как видно из (27) и (26), «запрещенные» отражения обладают поляризационной зависимостью, т.е. зависимостью от ориентации векторов поляризации РИ $\mathbf{e}_{\mathbf{k}i}$, $\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}$ относительно каких-то направлений в кристаллах. Наиболее наглядно эта зависимость проявляется для диполь-дипольной компоненты атомного рассеивающего фактора:

$$f^s = r_0 \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \left(\frac{m}{\omega_{\mathbf{k}}} \sum_{|a_n\rangle} \frac{\omega_{ni}^3 \mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* \langle a_i | \mathbf{r} | a_n \rangle \langle a_n | \mathbf{r} | a_i \rangle \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}}{\hbar \omega_{\mathbf{k}} - \hbar \omega_{ni} + i \frac{\Gamma_n}{2}} \right) \mathbf{e}_{\mathbf{k}i},$$

и интенсивность дифракционного отражения можно записать в виде (предварительно вынеся векторы поляризации из атомного рассеивающего фактора):

$$I(\mathbf{H}) \sim |\mathbf{e}_{\mathbf{k}f}^* F(\mathbf{H}) \mathbf{e}_{\mathbf{k}i}|^2.$$

Впервые на поляризационную зависимость «запрещенных» отражений обратили внимание в [66], а исследования в данной области стали проводить с использованием поляризованного синхротронного рентгеновского излучения [16].

В отмеченных выше примерах «запрещенные» отражения были вызваны какой-либо одной причиной. Если атомный, а следовательно, и структурный факторы являются суммой нескольких членов, то интенсивность дифракционных отражений содержит интерференционные вклады:

$$\begin{aligned} I &= |F_1 + F_2|^2 = |F_1|^2 + |F_2|^2 + \\ &+ 2\{\text{Re } F_1 \text{Re } F_2 + \text{Im } F_1 \text{Im } F_2\} = \\ &= I_1(E) + I_2(E) + I_{\text{int}}(E). \end{aligned}$$

Это делает энергетические спектры отражений более информативными, так как отдельные вклады могут обладать разной энергетической и поляризационной зависимостями.

Амплитуда рассеяния может быть составлена не из двух, а из большего количества различных компонент, что делает энергетические, угловые и поляризационные характеристики отражений еще сложнее. В большинстве случаев, однако, одна из компонент существенно больше остальных, поэтому остальные можно пренебречь. Например, «запрещенные» отражения 14 00 и 13 13 0 в иттрий-алюминиевом гранате хорошо описываются дипольно-дипольной

компонентой в резонансное рассеяние, хотя теоретически присутствуют и компоненты более высоких порядков [73, 74].

Наличие интерференционного члена позволяет не только разделить компоненты в резонансном структурном факторе, но и определить фазу рассеянного излучения. Так, в [75] была определена абсолютная величина и фаза резонансной компоненты в отражении 222 в кристалле германия, обусловленного тепловыми колебаниями атомов. Это отражение запрещено законами погасаний пространственной группы вдали от краев поглощения, но его существование обусловлено асимметрией электронной плотности и ангармонизмом тепловых колебаний. В то же время при энергии падающего излучения вблизи K -края поглощения германия возможно появление чисто резонансного вклада в «запрещенные» отражения, вызванного тепловыми колебаниями атомов (термоиндуцированный вклад), которые переводят атомы из высокосимметричных средних положений в положения с низкой симметрией.

Если различные компоненты атомного рассеивающего фактора сравнимы по величине, то это приводит к нетривиальным зависимостям энергетических спектров «запрещенных» отражений. Так, в [76–79] исследовалась интерференция излучения, рассеянного через диполь-квадрольные и термоиндуцированные диполь-дипольные каналы в кристаллах германия, оксида цинка и нитрида галлия. Поскольку относительные величины компонент структурного фактора, соответствующих таким переходам, меняются с температурой, была объяснена резкая перестройка спектров «запрещенных» отражений.

Еще один интересный эффект в резонансном рассеянии РИ связан с нарушением локальной симметрии расположения атомов за счет динамического изменения распределения зарядов вокруг резонансного атома. Примером такого процесса является миграция атомов водорода между двумя положениями в двухъямном потенциале в кристаллах дигидрофосфата калия и рубидия [16, 80, 81].

Все вышесказанное позволяет утверждать, что резонансная дифракция РИ является активно развивающимся методом, позволяющим получить значительно большее количество информации об исследуемом веществе по сравнению с традиционными нерезонансными методами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Современный уровень исследований по резонансному поглощению и рассеянию рентгеновского излучения позволяет утверждать, что эти методы в состоянии решить многие задачи современной структурной физики конденсированного состояния вещества: определить координаты атомов и их валентность, орбитальные и магнитные характеристики и многое другое. Однако эти методы требуют хорошей экспериментальной базы, в том числе использования синхротронов третьего поколения и рентгеновских лазеров на свободных электронах в качестве источника излучения.

В настоящей работе проведен далеко не полный обзор наиболее интересных результатов, полученных

методом рентгеновской резонансной дифракционной спектроскопии чисто резонансных «запрещенных» отражений. В отличие от большинства других резонансных методов изучение свойств «запрещенных» отражений дает информацию о локальных атомных конфигурациях, не усредненную по элементарной ячейке. Возможность выделить отражения, вклад в которые дают определенные резонансные компоненты атомного рассеивающего фактора, позволяет изучать изменение параметров, связанных только с резонансными атомами, тогда как остальные элементы не дают никакого вклада. Высокая чувствительность резонансного атомного рассеивающего фактора к атомным смещениям дает возможность исследования вызванных этими смещениями искаженных электронных состояний.

Количественная интерпретация экспериментальных результатов невозможна без понимания процессов, происходящих при резонансном взаимодействии (как при поглощении, так и при рассеянии) рентгеновского излучения с атомами вещества. Этим вопросам посвящена значительная часть представленной статьи, имеющая как обзорную, так и методическую составляющую.

В работе показано существование новых спин-позиционных компонент сечений нерезонансного и резонансного рассеяния рентгеновского излучения, обусловленных спин-орбитальным взаимодействием. Так как величины спин-позиционных компонент сечения нерезонансного рассеяния рентгеновского излучения много меньше сечений как томсоновского, так и магнитного нерезонансного рассеяния, то ими можно пренебречь. В то же самое время величины спин-позиционных компонент сечения резонансного рассеяния рентгеновского излучения сопоставимы с величинами магнитных компонент резонансного рассеяния, а поляризационные зависимости спин-позиционных и магнитных компонент существенно различны. Экспериментальное же исследование предсказанных компонент возможно на K -крае поглощения в магнитных материалах.

Работа выполнена при частичной поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 19-52-12029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Magnetism and accelerator-based light sources. Eds. H. Bulou, L. Joly, J.M. Mariot et al. Springer International Publishing, 2021.
- X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications. Eds. J.A. van Bokhoven, C. Lamberti John Wiley & Sons, 2016.
- Brouder Ch. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1990. **2**. P. 701.
- Goulon J., Rogalev A., Goulon-Ginet C. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2000. **85**. P. 4385.
- Goulon J., Goulon-Ginet C., Rogalev A. et al. // *J. Chem. Phys.* 1998. **108**. P. 6394.
- Alagna L., Prosperi T., Turchini S. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. **80**. P. 4799.
- Goulon J., Rogalev A., Wilhelm F. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2002. **88**. P. 237401.
- Van der Laan G., Thole B. T., Sawatzky G. A. et al. // *Phys. Rev. B*. 1986. **34**. P. 6529.
- Thole B. T., Van der Laan G., Sawatzky G. A. // *Phys. Rev. Lett.* 1985. **55**. P. 2086.
- Schutz G., Wagner W., Wilhelm W. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1987. **58**. P. 737.
- Rogalev A., Wilhelm F. // *The Physics of Metals and Metallography*. 2015. **116**, Iss. 13. P. 1285.
- Hodeau J. L., Favre-Nicolin V., Bos S. et al. // *Chem. Rev.* 2001. **101**. P. 1843.
- Favre-Nicolin V., Proietti M. G., Leclere C. et al. // *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2012. **208**. P. 189.
- Vettier C. // *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2012. **208**. P. 3.
- Ament L. J. P., van Veenendaal M., Devereaux T. P. et al. // *Rev. Mod. Phys.* 2011. **83**. P. 705.
- Борисов М. М., Дмитриенко В. Е., Козловская К. А. и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2019. № 10. С. 42. (Borisov M. M., Dmitrienko V. E., Kozlovskaya K. A. et al. // *J. of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019. **13**, N 5. P. 925.)
- Blume M. // *J. App. Phys.* 1985. **57**. P. 3615.
- Blume M. // Resonant Anomalous X-Ray Scattering. Eds. Materlik G., Sparks C. J., Fischer K. North-Holland, Amsterdam, 1994. P. 495.
- Bouldi N., Brouder C. // *Eur. Phys. J. B*. 2017. **90**. P. 246.
- Гайтлер В. Квантовая теория излучения. М.: ИИЛ, 1956.
- Джексон Дж. Классическая электродинамика. М.: Мир, 1965.
- Давыдов А. С. Квантовая механика. М.: ГИФМЛ, 1963.
- Ахизер А. И., Берестецкий В. Б. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1981.
- Попов А. М., Тихонова О. В. Лекции по атомной физике. М.: Книга по требованию, 2019.
- Ishikawa T., Aoyagi H., Asaka T. et al. // *Nature Photon.* 2012. **6**. P. 540.
- Ландау Л. Д., Берестецкий В. Б. // *ЖЭТФ*. 1949. **19**. С. 673.
- Foldy L. L., Wouthuysen S. A. // *Phys. Rev.* 1950. **78**. P. 29.
- de Vries E., Jonker J. E. // *Nucl. Phys. B*. 1968. **6**. P. 213.
- Лабзовский Н. Л. Теория атома. Квантовая электродинамика электронных оболочек и процессы излучения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 1996.
- Херсонский В. К., Орленко Е. В., Варшалович Д. А. Квантовая теория углового момента и ее приложения. Т. 2. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2019.
- Ицксон К., Зюбер Ж.-Б. Квантовая теория поля. Т. 1. М.: Мир, 1984.
- Foldy L. L. // *Phys. Rev.* 1952. **87**. P. 688.
- Silenko A. J. // *Phys. Rev. A*. 2016. **93**. P. 022108.
- Мессиа А. Квантовая механика. Т. 2. М.: Наука, 1979.
- Schiff L. I. Quantum mechanics. New York, McGraw-Hill Book Company Inc., 1968.
- Cohen-Tannoudji C., Dupont-Roc J., Grynberg G. Atom-photon interactions. Wiley—VCH, 2004.
- Сунакава С. Квантовая теория рассеяния. М.: Мир, 1979.
- Altarelli M. // Magnetism: a synchrotron radiation approach. Eds. E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer et al. Berlin: Springer, 2006. P. 201.
- Altarelli M. // Magnetism and synchrotron radiation: towards the fourth generation light sources. Eds. E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer et al. Springer—Verlag, 2013. P. 95.
- Friedrich H. Theoretical atomic physics. Berlin: Springer, 2006.

41. *Ankoudinov A.L.* Relativistic spin-dependent X-ray absorption theory. University of Washington, 1996.
42. *Колпаков А.В., Бушуев В.А., Кузьмин Р.Н.* // УФН. 1978. **126**, № 3. С. 479. (*Kolpakov A.V., Bushuev V.A., Kuz'min R.N.* // *Sov. Phys. Usp.* 1978. **21**. P. 959.)
43. *Бете Г., Солнтер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: ГИФМЛ, 1960.
44. *Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н.* Теория атома: строение электронных оболочек. М.: Наука, 1986.
45. *Друкарев Е.Г.* // УФН. 2007. **177**, № 8. С. 877. (*Drukarev E.G.* // *Phys. Usp.* 2007. **50**. P. 835.)
46. *Joly Y., Grenier S.* // X-ray absorption and X-ray emission spectroscopy: theory and applications. Eds. J.A. van Bokhoven, C. Lamberti John Wiley & Sons, 2016. P. 73.
47. *de Groot F.* // *Coordination Chem. Rev.* 2005. **249**. P. 31.
48. *Агранович В.М., Гинзбург В.Л.* Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979.
49. *Орешко А.П., Овчинникова Е.Н., Козловская К.А.* и др. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2018. № 3. С. 79. (*Oreshko A.P., Ovchinnikova E.N., Kozlovskaya K.A.* et al. // *Mosc. Univ. Phys. Bull.* 2018. **73**. N 3. P. 314.)
50. *Bouldi N., Vollmers N.J., Delpe-Laplanche C.G.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2017. **96**. P. 085123.
51. *Brouder C., Ruiz Lopez M.F., Pettifer R.F.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1989. **39**. P. 1488.
52. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.
53. *van Hove L.* // *Phys. Rev.* 1954. **95**. P. 249.
54. *Илюшин А.С., Орешко А.П.* Дифракционный структурный анализ в 2х частях. Часть 1. М.: Юрайт, 2017.
55. *Орешко А.П.* // ЖЭТФ. 2021 (в печати).
56. *Варшалович Д.А., Херсонский В.К., Орленко Е.В., Москалев А.Н.* Квантовая теория углового момента и ее приложения. Т. 1. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2017.
57. *Clementi E., Raimondi D.L.* // *J. Chem. Phys.* 1963. **38**. P. 2686.
58. *Clementi E., Raimondi D.L., Reinhardt W.P.* // *J. Chem. Phys.* 1967. **47**. P. 1300.
59. *Kokubun J., Dmitrienko V.E.* // *Eur. Phys. J. Spec. Top.* 2012. **208**. P. 39.
60. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ. М.—Л.: ГИТТЛ, 1950.
61. *Китайгородский А.И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.—Л.: ГИТТЛ, 1952.
62. *Орешко А.П.* // *Кристаллография.* 2014. **59**, № 1. С. 11. (*Oreshko A.P.* // *Crystallogr. Rep.* 2014. **59**, № 1. P. 6.)
63. *Roberto J.B., Batterman B.W., Keating D.T.* // *Phys. Rev. B.* 1974. **9**. P. 2590.
64. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // *Acta Crystallogr. A.* 1980. **36**. P. 237.
65. *Dmitrienko V.E.* // *Acta Cryst. A.* 1983. **39**. P. 29.
66. *Dmitrienko V.E.* // *Acta Cryst. A.* 1984. **40**. P. 89.
67. *Беляков В.А., Дмитриенко В.Е.* // УФН. 1989. **158**, № 4. С. 679. (*Belyakov V.A., Dmitrienko V.E.* // *Sov. Phys. Usp.* 1989. **32**. P. 697.)
68. *Овчинникова Е.Н., Мухамеджанов Э.Х.* // *Кристаллография.* 2016. **61**. С. 735. (*Ovchinnikova E.N., Mukhamedzhanov E.K.* // *Crystallogr. Rep.* 2016. **61**. P. 768.)
69. *Dmitrienko V.E., Ishida K., Kirfel A., Ovchinnikova E.N.* // *Acta Cryst. A.* 2005. **61**. P. 481.
70. *Murakami Y., Hill J.P., Gibbs D.* et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. **81**. P. 582.
71. *Lovesey S.W., Balcar E., Knight K.S.* et al. // *Phys. Rep.* 2005. **411**. P. 233.
72. *Zschornek M., Richter C., Nentwich M.* et al. // *Cryst. Res. Tech.* 2014. **49**. P. 43.
73. *Колчинская А.М., Артемьев А.Н., Дмитриенко В.Е.* и др. // *Кристаллография.* 2006. **51**. С. 222. (*Kolchinskaya A.M., Artem'ev A.N., Dmitrienko V.E.* et al. // *Crystallogr. Rep.* 2006. **51**. P. 192.)
74. *Мухамеджанов Э.Х., Ковальчук М.В., Борисов М.М.* и др. // ЖЭТФ. 2011. **139**. С. 110. (*Mukhamedzhanov E.K., Kovalchuk M.V., Borisov M.M.* et al. // *J. Exp. Theor. Phys.* 2011. **112**. P. 94.)
75. *Мухамеджанов Э.Х., Борисов М.М., Морковин А.Н.* и др. // Письма в ЖЭТФ. 2007. **86**. С. 897. (*Mukhamedzhanov E.K., Borisov M.M., Morkovin A.N.* et al. // *Jetp Lett.* 2008. **86**. P. 783.)
76. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Ishida K.* et al. // *Phys. Stat. Sol. (C).* 2004. **11**. P. 3081.
77. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Ishida K.* et al. // *Nuc. Instr. Meth. in Phys. Res. A.* 2005. **543**. P. 122.
78. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Oreshko A.P.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2010. **22**. P. 355404.
79. *Oreshko A.P., Ovchinnikova E.N., Beutier G.* et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2012. **24**. P. 245403.
80. *Richter C., Novikov D.V., Mukhamedzhanov E.Kh.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2014. **89**. P. 094110.
81. *Beutier G., Collins S.P., Nisbet G.* et al. // *Phys. Rev. B.* 2015. **92**. P. 214116.

X-ray Resonant Absorption and Scattering in Matter

A. P. Oreshko

*Department of Solid State Physics, Department of Physics, Moscow State University
Moscow, 119991 Russia
E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru.*

Some specific features of synchrotron X-ray absorption and scattering in matter are considered as a basis for the methods of studying the electronic, magnetic, phonon, and structural properties of condensed media. Their theoretical description is given within the quasirelativistic approximation of the Dirac equation. This makes it possible not only to describe the experimentally observed phenomena, but also to predict new spin-position effects in resonant scattering.

Keywords: X-rays, radiation cross section, absorption cross section, quasirelativistic Dirac equation approximation, XANES, X-ray scattering anisotropy.

PACS: 61.05.cj, 78.70.Ck, 11.15.Bt, 31.30.jx.

Received 06 March 2021.

English version: *Moscow University Physics Bulletin.* 2021. **76**, No. 4. Pp. 187–201.

Сведения об авторе

Орешко Алексей Павлович — доктор физ.-мат. наук, доцент, профессор; тел. (499) 939-12-26, e-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru.