

УДК 548.732

**ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТОВ КОРРЕЛЯЦИИ НА СЕЧЕНИЯ
КОГЕРЕНТНОГО КОМПТОН-ЭФФЕКТА**

В. А. Бушуев, А. О. Айт

(кафедра физики твердого тела)

Комптоновское рассеяние (КР) рентгеновского и гамма-излучений широко используется для исследования распределения электронной плотности в кристаллах [1]. Информацию об электронной плотности получают также и из измерения интенсивностей структурных рефлексов, однако этот метод менее чувствителен к поведению валентных электронов, поскольку основной вклад в атомные факторы дают внутренние сферически-симметричные орбитали, тогда как в КР участвуют главным образом внешние (блоховские) электроны.

Экспериментально [2, 3] и теоретически [3, 4] показано, что информативность КР значительно повышается в условиях дифракции падающего на совершенный монокристалл излучения. При этом помимо диагональных элементов $\langle p|p \rangle$ электронной матрицы плотности (МП) можно изучать также и недиагональные элементы МП $\langle p|p+h \rangle$, где $|p \rangle$ — волновая функция электронов в импульсном пространстве, h — векторы обратной решетки. Из результатов работ [1, 5] следует также, что недиагональные элементы МП определяют сечение КР и в том случае, когда условия дифракции выполняются для самих комптоновских квантов. Оба этих явления определены в [5, 2] как когерентный комптон-эффект.

Для постановки и интерпретации соответствующих экспериментов необходимо знать относительные вклады в общее сечение КР диагональных и недиагональных элементов МП. Цель настоящей работы заключается в теоретическом анализе соотношений между парциальными сечениями КР в зависимости от энергии комптоновских квантов, величины и ориентации вектора рассеяния по отношению к вектору обратной решетки h , от величины h и размера электронных оболочек.

Общее выражение для дифференциального сечения когерентного КР в направлении наблюдения k_0 можно представить в виде [1]

$$\sigma(k_0, \omega) = r_0^2(\omega/\omega_1) \sum_{gg'} D_{gg'} V_{gg'} \sum_I e^{i(g'-g)r_I} \sigma_{g'g}^{(I)}(\omega) (e_1 e_g) (e_1 e_{g'}), \quad (1)$$

$$\sigma_{g'g}^{(I)}(\omega) = \sum_{ij} f_{ij}^{(I)}(S_g) f_{ij}^{(I)*}(S_{g'}) \delta(\omega_{ji}^{(I)} - \Omega), \quad (2)$$

$$f_{ij}(S) = \langle \psi_i(r) | \exp(iSr) | \psi_j(r) \rangle,$$

где $\sigma_{g'g}$ — парциальные сечения КР, $g, g' = 0, h; k_g = k_0 + g, S_g = S_0 - g, S_0 = k_1 - k_0$ — вектор рассеяния, ω_1, k_1, e_1 и ω, k_g, e_g — частота, волновой вектор и поляризация падающего и рассеянного излучений соответственно, $\Omega = \omega_1 - \omega, r_I$ — координаты атомов в элементарной ячейке, $r_0 = e^2/(mc^2)$. В дальнейшем будем считать, что все атомы в ячейке одинаковы. Динамические коэффициенты $D_{gg'}$ определяются структурой кристалла и отклонением k_0 от брэгговского направления. Выражения для $D_{gg'}$ и эффективных объемов КР $V_{gg'}$ приведены в [1], в настоящей работе их явный вид не существует. Соотношения (1), (2)

справедливы и в случае дифракции внешнего излучения [3, 4], если считать, что $\mathbf{k}_1, \mathbf{e}_1$ — волновой вектор и поляризация неупруго рассеянного излучения, а $\mathbf{k}_g, \mathbf{e}_g$ — внешнего излучения.

Ограничимся рассмотрением КР, при котором совершаются переходы в непрерывный спектр, так что $\psi_i(\mathbf{r}) = V^{-1/2} \cdot \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$. Это допущение справедливо, если энергия электрона отдачи $\hbar^2 q^2 / (2m)$ много больше энергии связи $\hbar\omega_i$ (импульсная аппроксимация [1]). Перейдем в (2) от суммирования по j к интегрированию по \mathbf{q} , произведем замену $\mathbf{p} = -(\mathbf{q} + \mathbf{S}_{g'})$ и учтем, что в рамках импульсной аппроксимации $\Omega \gg \omega_i, \mathbf{S}_{g'} \gg \mathbf{p}$. Тогда

$$\sigma_{g'g}(\omega) = (2\pi)^3 \sum_i \int d^3\mathbf{p} \langle \mathbf{p} | \mathbf{p} + \mathbf{g} - \mathbf{g}' \rangle_i \delta \left(\frac{\hbar S_{g'}^2}{2m} + \frac{\hbar \mathbf{p} \mathbf{S}_{g'}}{m} - \Omega \right), \quad (3)$$

$$\langle \mathbf{p} | \mathbf{p} + \mathbf{h} \rangle_i = \psi_i^*(\mathbf{p}) \psi_i(\mathbf{p} + \mathbf{h}), \quad (4)$$

где $\psi_i(\mathbf{p})$ — волновая функция основного состояния электрона в импульсном пространстве.

Величина σ_{00} представляет собой обычное (бездифракционное) сечение КР, отвечающее неупругому и некогерентному рассеянию кванта внешнего излучения $\hbar\mathbf{k}_1$ в моду \mathbf{k}_0 . Из аргумента δ -функции в (3) следует закон дисперсии в случае КР на слабосвязанных электронах:

$$\Omega = \Omega_0 + (\hbar p_2 S_0 / m), \quad \Omega_0 = \hbar S_0^2 / (2m) = 2\omega_1 (\hbar\omega_1 / (mc^2)) \sin^2 \vartheta, \quad (5)$$

где Ω_0 — энергетический сдвиг максимума интенсивности в спектре КР, 2ϑ — угол КР, т. е. угол между \mathbf{k}_0 и \mathbf{k}_1 . Второе слагаемое в (5) определяет доплеровское уширение линии КР. Поскольку из-за δ -функции в (3) трехмерное интегрирование заменяется интегрированием в плоскости, то спектр σ_{00} дает информацию о функции одномерного (в проекции на вектор рассеяния \mathbf{S}_0) импульсного распределения $\langle \mathbf{p} | \mathbf{p} \rangle$, т. е. о диагональных элементах МП. Множитель D_{00} характеризует эффективность перекачки энергии из моды \mathbf{k}_0 в моду $\mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$. Слагаемое с σ_{hh} в (1) определяет обратный процесс — рассеяние из моды $\mathbf{k}_0 + \mathbf{h}$ в моду \mathbf{k}_0 . Сечение σ_{hh} является обычным сечением КР кванта $\hbar\mathbf{k}_1$ в направлении \mathbf{k}_h .

Члены в (1) с $g \neq g'$ описывают когерентные интерференционные эффекты в тех состояниях, в которые система «кристалл + излучение» может перейти при испускании кванта КР как в направлении \mathbf{k}_0 , так и в направлении \mathbf{k}_h . Таким образом, сечения σ_{0h} и σ_{h0} определяют вклад в общее сечение от рассеяния внешних квантов на электронном состоянии, представляющем собой совместную вероятность (корреляционную функцию $\langle \mathbf{p} | \mathbf{p} + \mathbf{h} \rangle$) нахождения электрона в состояниях $|\mathbf{p}\rangle$ и $|\mathbf{p} + \mathbf{h}\rangle$. Из (3), (4) следует также, что $\sigma_{h0} = \sigma_{0h}^*$.

К настоящему времени диагональные сечения σ_{00} измерены для большого числа элементов и химических соединений, расчеты σ_{00} выполнены достаточно полно с привлечением многочисленных методов теории энергетической зонной структуры [1]. Корреляционные же сечения σ_{0h} практически еще не исследовались. Важность их изучения определяется тем, что σ_{0h} является проекцией недиагональных элементов МП $\langle \mathbf{p} | \mathbf{p} + \mathbf{h} \rangle$ на вектор рассеяния. Отметим, что измерение структурных факторов такой информации не дает, так как $F(\mathbf{h}) = \int d^3\mathbf{p} \langle \mathbf{p} | \mathbf{p} + \mathbf{h} \rangle$ [6], где интегрирование проводится по всему импульсному пространству, а не в плоскости, как в (3).

Пусть ψ_i является s -состоянием: $\psi_i(\mathbf{r}) = (\pi a^3)^{-1/2} \cdot \exp(-r/a)$, где $a = a_0 / Z_e$ — радиус оболочки, $a_0 = \hbar^2 / (me^2) = 0,53 \text{ \AA}$, Z_e — эффективный

заряд, энергия связи $\hbar\omega_i = Ze^2e^2/(2a_0)$. Переходя в (3) к интегрированию в цилиндрических координатах в \mathbf{p} -пространстве с осью $z||S_0$ для сечения σ_{00} в единицах $r_0^2(\omega/\omega_1)$, получаем

$$\sigma_{00}(\omega) = \frac{8}{3\pi} \frac{\Delta\Omega_C^5}{(\Delta\Omega^2 + \Delta\Omega_C^2)^3}, \quad (6)$$

где $\Delta\Omega = \Omega - \Omega_0$ — энергетическая отстройка от центра линии КР, величина $\Delta\Omega_C = \hbar S_0/(ma)$ характеризует ширину спектра КР (полуширина функции (6) на полувысоте равна $0,51\Delta\Omega_C$). Выражение для σ_{hh} аналогично (6) и получается путем замены S_0 на $S_h = \mathbf{k}_1 - (\mathbf{k}_0 + \mathbf{h})$.

Корреляционное сечение σ_{0h} имеет более сложный вид. В случае, когда векторы S_0 и \mathbf{h} параллельны (при этом излучение \mathbf{k}_1 распространяется вблизи брэгговского направления), из (3) можно получить следующее аналитическое выражение для σ_{0h} :

$$\sigma_{0h} = \sigma_{00}\beta(y), \quad \beta(y) = 3y^{-2} \left[1 + \frac{1}{1+y} - \frac{2}{y} \ln(1+y) \right], \quad (7)$$

где $y(x, ah) = ah(2x + ah)/(1 + x^2)$, $x = \Delta\Omega/\Delta\Omega_C$ — отстройка от максимума спектра КР (6), выраженная в единицах ширины $\Delta\Omega_C$. Функция $\beta(y)$ характеризует отношение σ_{0h}/σ_{00} . В случае $ah \ll 1$ функция β стремится к единице, т. е. отличие σ_{0h} от σ_{00} тем меньше, чем меньше радиус орбиты основного состояния и порядок отражения. В другом предельном случае $ah \gg 1$, что отвечает КР на валентных электронах и электронах проводимости, $\beta \ll 1$, так что корреляционное сечение становится пренебрежимо малым.

На рис. 1 представлены рассчитанные по (6), (7) графики $\beta(y)$ и σ_{0h} в зависимости от безразмерной частотной отстройки x для ряда значений параметра ah .

Видно, что с увеличением ah отличие σ_{0h} от σ_{00} возрастает (рис. 1, а), а сам спектр σ_{0h} смещается к линии упругого рассеяния (рис. 1, б). При этом его амплитуда уменьшается, а ши-

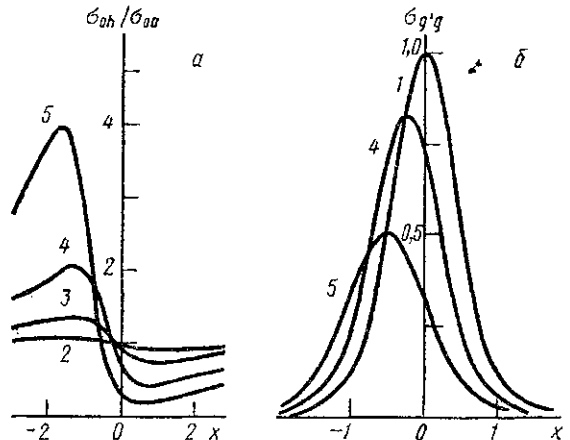


Рис. 1. Отношение сечений σ_{0h}/σ_{00} (а) и сечения $\sigma_{g'g}$ (б) в случае параллельных векторов S_0 и \mathbf{h} . Кривая 1 соответствует диагональному сечению σ_{00} , кривые 2—5 — корреляционным сечениям σ_{0h} при значениях параметра ah , равных 0,05; 0,2; 0,5 и 1,0 соответственно

рина увеличивается. Для сравнения укажем некоторые типичные значения ah : в случае 1s-электронов алмаза значения ah равны 0,35; 0,58 и 0,89 для отражений 111, 220 и 331 соответственно, $a_{2s}h_{220} = 3,8$, а для 1s-электронов Si $ah_{111} = 0,09$, $ah_{400} = 0,21$. Величины a определялись по данным энергий ионизации [7].

При произвольном угле φ между S_0 и \mathbf{h} аналитическое выражение для σ_{0h} наиболее просто получить, аппроксимируя точную волновую функцию в \mathbf{p} -пространстве соотношением $\psi(\mathbf{p}) = A \cdot \exp[-(\alpha p a)^2]$, где параметры A и α подбираются из соответствующих нормировок. Так,

если потребовать равенства амплитуд и ширин точного и приближенного сечений σ_{00} соответственно, то $(A/\alpha)^2 = 2\alpha^3/(3\pi)^5$, $\alpha = 1,155$. В результате из (3) для σ_{0h} получим

$$\sigma_{0h}(x) = \sigma_{00} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (\alpha ah)^2 \left[1 + \cos^2 \varphi + \frac{4x}{ah} \cos \varphi \right] \right\}, \quad (8)$$

где

$$\sigma_{00}(x) = (8/(3\pi\Delta\Omega_c)) \exp(-2\alpha^2 x^2).$$

При значениях угла $\varphi < 90^\circ$ корреляционный профиль смещен в область больших энергий $\hbar\omega$, а при $\varphi > 90^\circ$ в область $\omega < \omega_1 - \Omega_0$. Максимальное значение $\sigma_{0h} \sim f_i(\mathbf{h}) = \exp[-(\alpha ah)^2/2]$ и ширина корреляционного профиля не зависят от φ и определяются только параметром ah (рис. 2, а). Эти же выводы подтверждаются численным интегрированием

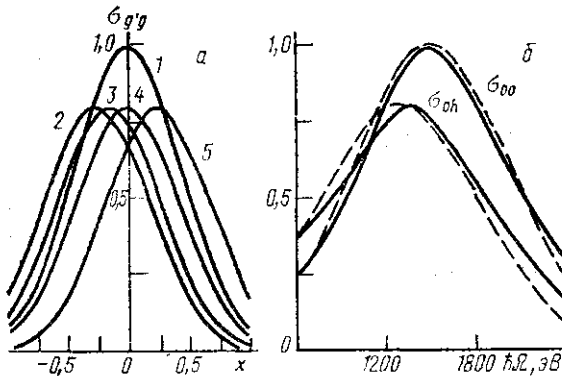


Рис. 2. Дифференциальные сечения КР на 1s-электронах алмаза в зависимости от угла между вектором рассеяния и вектором обратной решетки \mathbf{h} (220): а — кривая 1 — сечение σ_{00} , кривые 2—5 — сечения σ_{0h} при значениях $\varphi = 30^\circ, 60^\circ, 90^\circ$ и 150° соответственно; б — $\varphi = 52^\circ$, излучение $\text{Ag } K\alpha$; сплошные кривые — результат численного интегрирования (3), штриховые — расчет по приближенной формуле (8)

нием (3). На рис. 2, б приведены профили σ_{00} и σ_{0h} , соответствующие рассеянию излучения $\text{Ag } K\alpha$ на К-электронах алмаза ($\hbar\omega_i = 284$ эВ [7]) в зависимости от энергии $\hbar\Omega$ при значении $\varphi = 52^\circ$ (\mathbf{k}_0 лежит в плоскости векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{h} , $2\theta = 130^\circ$). Расхождение между кривыми, рассчитанными численно и по формуле (8) в области меньших передач энергии $\hbar\Omega$ объясняется нарушением в этой области условий применимости импульсной аппроксимации.

Самая интересная особенность спектра σ_{0h} заключается в том, что энергетический сдвиг его максимума $\Omega_{0h} = \Omega_0 - \Delta\Omega_c(\alpha h/2)\cos\varphi$ отличается от известного комptonовского сдвига Ω_0 (5). Это объясняется тем, что в случае когерентного КР часть импульса отдачи, равная $\hbar\mathbf{h}$, принимает на себя кристаллическая решетка как целое. Формально это выражается в том, что в законе сохранения энергии и импульса (δ -функция в (3)) импульс обратной решетки $\hbar\mathbf{h}$ фигурирует равноправно с импульсом электрона \mathbf{p} .

Рассмотрим интегральные по энергии сечения КР. Площади под спектрами (6) и (8) равны соответственно единице и $f_i(\mathbf{h})$. Однако если условия применимости импульсной аппроксимации $4\pi a \sin \theta/\lambda \gg 1$ не выполнены, то сечения σ_{00} и σ_{0h} для i -й оболочки следует нормировать на $1 - |f_{ii}(\mathbf{S}_0)|^2$ и $f_{ii}(\mathbf{h}) - f_{ii}(\mathbf{S}_0)f_{ii}(\mathbf{S}_0 + \mathbf{h})$ соответственно. При этом $\sigma_{00} = 0$ в области $0 \leq \Omega \leq \omega_i$.

Из соотношения (2) следует, что интегральные сечения КР имеют вид

$$N_{g'g}(\mathbf{S}_0) = \int \sigma_{g'g}(\omega) d\omega = f_{\tau} \left[f(\mathbf{g}' - \mathbf{g}) - \sum_{ij} f_{ij}(\mathbf{S}_0) f_{ij}^*(\mathbf{S}_0 + \mathbf{g} - \mathbf{g}') \right], \quad (9)$$

где $f_T(g'-g)$ — температурный фактор Дебая-Валлера, $f(\mathbf{h}) = \sum_i f_{ij}(\mathbf{h})$ — атомный фактор, $N_{g'g}(0) = 0$. Если направление наблюдения $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{h}$ в случае дифракции внешнего излучения (как в работе [3]), или внешний пучок $\mathbf{k}_1 \perp \mathbf{h}$ в случае дифракции квантов КР, то из (9) следует

$$N_{00} = N_{hh} = Z - \sum_{ij} |f_{ij}(S_0)|^2, \quad N_{0h} = f_T [f(\mathbf{h}) - Z + N_{00}]. \quad (10)$$

Так как $f(\mathbf{h}) < Z$, то при достаточно малых векторах рассеяния S_0 корреляционное сечение N_{0h} (10) может стать отрицательным.

На рис. 3 приведены угловые зависимости интегральных сечений КР излучения Си K_α в германии. Значения факторов упругого рассеяния и обменных интегралов f_{ij} для каждого электронного состояния взяты из работы [8]. Функции $N_{g'g}$ полезны для интерпретации экспериментов по КР в условиях дифракции внешнего излучения. При этом в (1) $D_{00} = 1$, $D_{hh} = |R|^2 \gamma$,

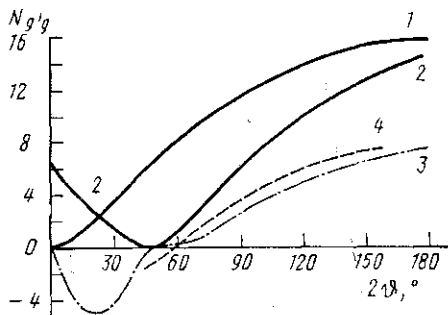


Рис. 3. Угловая зависимость интегральных

сечений КР $N_{g'g}(2\theta)$ в условиях дифракции излучения Си K_α в германии, отражение 220. 1 — N_{00} , 2 — N_{hh} , 3 — N_{0h} , направление наблюдения \mathbf{k}_0 лежит в плоскости дифракции, 4 — N_{0h} , $\mathbf{k}_0 \perp \mathbf{h}$

$$D_{0h} = D_{h0}^* = f_{ct} R \sqrt{\gamma}, \quad V_{g'g} = (\mu_{кр} + \mu_{int})^{-1},$$

R — амплитудный коэффициент отражения, γ — коэффициент асимметрии, f_{ct} — статический фактор Дебая-Валлера, $\mu_{кр}$ — коэффициент поглощения комптоновского излучения вдоль нормали к поверхности кристалла, μ_{int} — интерференционный коэффициент поглощения.

Следует отметить, что в случае малых векторов рассеяния использование сечений КР [8], рассчитанных в приближении Валлера-Хартри на основе волновых функций свободных атомов, не является корректным. Это объясняется искажением волновых функций валентных электронов в твердом теле. Кроме того, в области $S_g \lesssim k_c = \omega_p / v_F$, где ω_p — плазменная частота, v_F — скорость Ферми, неупругое рассеяние происходит главным образом с возбуждением коллективных колебаний плотности валентных электронов [1]. Для кремния и германия, например, критический волновой вектор возбуждения плазмонов $k_c \approx 1,2 \text{ \AA}^{-1}$ ($\sin \theta_c / \lambda \approx 0,1$), сечение комбинационного рассеяния на плазмонах $N_{00} = 2\hbar S_0^2 / (m\omega_p)$, что подтверждено экспериментально [9].

Таким образом, в работе проанализированы дифференциальные и интегральные сечения когерентного КР. В отличие от теплового диффузного рассеяния [10] их угловая зависимость определяется рассеянием на электронных оболочках с большим радиусом. Наиболее заметно нелокальность электронной плотности должна проявляться в асимметричном виде кривых выхода квантов КР при малых и промежуточных векторах рассеяния, а также в бормановской области углов падения при резко асимметричной геометрии дифракции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Бушуев В. А., Кузьмин Р. Н. // УФН. 1977. 122, № 1. С. 81—124.
[2] Golovchenko J. A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1981. 46, N 22. P. 1454—1457.
[3] Schülke W., Bonse U., Mourikis S. // Phys. Rev. Lett. 1981. 47, N 17. P. 1209—1212. [4] Schülke W. // Phys. Lett. 1981. A83, N 9. P. 451—454. [5] Бушуев В. А., Кузьмин Р. Н. // ЖТФ. 1977. 44, № 12. С. 2568—2571. [6] Venesch R., Sing S. R., Smith V. H. // Chem. Phys. Lett. 1971. 10, N 2. P. 151—153.
[7] Блохин М. А., Швейцер И. Г. Рентгеноспектральный справочник. М., 1982.
[8] Freeman A. J. // Acta Cryst. 1959. 12, N 4. P. 929—936. [9] Розенберг Ю. А., Карпенко В. Ф., Клещинский Л. И. // ФТТ. 1976. 18, № 7. С. 1841—1847.
[10] Afanas'ev A. M., Azizian S. L. // Acta Cryst. 1981. A37, N 1. P. 125—130.

Поступила в редакцию
04.07.85