КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ. II. ТЕПЛОВОЕ ДИФФУЗНОЕ РАССЕЯНИЕ

Quantum Theory of X-Ray Scattering. II. Thermal Diffusion Scattering

Ф. А. Бабушкин

Коми пединститут, кафедра физики, Сыктывкар*

(*Поступила в редакцию 25 марта 1970*)

Продолжается создание последовательной квантовой теории рассеяния рентгеновских лучей в веществе. Используя результаты предыдущей работы и метод вторичного квантования, получено выражение для двойного дифференциального сечения многофононного рассеяния, которое существенно отличается от ранее предложенных.

Тепловое диффузное рассеяние рентгеновских лучей рассматривалось многими авторами. Достаточно сослаться на три монографии [1, 2, 3], где имеется подробная библиография по данному вопросу. Тепловое диффузное рассеяние в данных работах, как правило, рассматривается классически, как рассеяние на упругих волнах, или в лучшем случае полуклассически. Нет ни одной работы, где бы тепловое диффузное рассеяние рентгеновских лучей разбиралось последовательно с помощью квантовомеханического формализма.

Теоретические выражения для интенсивности теплового диффузного рассеяния первого порядка (с испусканием или поглощением одного фонона), приводимые в данных работах, зависят от частоты рождаемого фонона как

$$I_{iT} \sim \frac{1}{\omega} \cdot \frac{1}{1-\exp\left(-\dfrac{\hbar\omega}{kT}\right)} \tag{1}$$

что дает при малых ω ($\omega \sim q$) следующую зависимость

$$I_{1T} \sim \frac{1}{q^2}. \tag{2}$$

Подобная зависимость должна приводить на рентгенограмме к сингулярности диффузного пятна в узле обратной решетки и быстрому уменьшению интенсивности диффузного пятна по мере удаления от узла обратной решетки.

* Адрес: СССР, г. Сыктывкар, Коми пединститут, кафедра физики.

В действительности же картину теплового диффузного рассеяния на некоторых рентгенограммах можно кратко охарактеризовать следующим образом: имеется ореол около основного диффракционного пятна, обусловленного упругим рассеянием, на середине расстояния между соседними узлами обратной решетки происходит слияние диффузных областей, диффузные линии, соединяющие слившиеся диффузные области образуют сетку, обрисовывающую сечение обратной решетки.

Ясно, что зависимость $1/q^2$ не может привести к появлению подобной картины на рентгенограмме. Диффузное рассеяние второго и высших порядков тем более не может привести к значительному изменению картины, т.к. интенсивности этих процессов намного меньше I_{1T}.

В данной работе автор, используя метод вторичного квантования, дает квантовомеханическую теорию неупругого рассеяния рентгеновских лучей на фононах идеального кристалла, которая, как кажется автору, должна правильно объяснить поведение диффузных максимумов на рентгенограммах.

Кроме того, в предлагаемой теории нет сложного последовательного интегрирования двух и трех связанных интегралов в процессах второго и третьего порядков, которое проводилось Кюрьеном [4], Рамачандраном и Вустером [5] и Ольмером [6].

В предыдущей работе[1] с помощью S-матрицы рассеяния было получено выражение для двойного дифференциального сечения рентгеновских лучей

$$\frac{d^2\sigma}{d\varepsilon_f \cdot d\Omega} = \sigma_0 \cdot \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_i} \cdot \sum_{f,i} \varrho_i \left| \left\langle \{n'_{\vec{q},s}\}, \varphi \left| \sum_\alpha e^{i\vec{K}\vec{r}_\alpha} \right| \{n_{\vec{q},s}\}, \varphi \right\rangle \right|^2 \cdot \delta(E_i - E_f). \tag{3}$$

Вычисление сечений неупругого рассеяния рентгеновских лучей на фононах сводится к вычислению матричных элементов вида

$$\langle \{n'_{\vec{q},s}\}, \varphi \mid \sum_\alpha e^{i\vec{K}\vec{r}_\alpha} \mid \{n_{\vec{q},s}\}, \varphi \rangle. \tag{4}$$

Рассмотрение будем вести сразу в общем виде случая многофононного рассеяния рентгеновских лучей в кристаллической решетке с базисом. Положение электрона определяется

$$\vec{r}_\alpha = \vec{n}_j^0 + \vec{\varrho}_\beta^0 + \delta\vec{\varrho}_\beta + \vec{r}_\nu, \quad \sum_\alpha \to \sum_{j=1}^{N} \sum_{\beta=1}^{\sigma} \sum_{\nu=1}^{Z_\beta}. \tag{5}$$

Для определенности вначале рассмотрим процесс рассеяния с рождением m различных фононов, когда для каждого из m осцилляторов $(\vec{q}_\mu, s_\mu)$ имеет место равенство

$$n'_{\vec{q}_\mu, s_\mu} = n_{\vec{q}_\mu, s_\mu} + 1 \tag{6}$$

а для всех остальных осцилляторов $n'_{\vec{q},s} = n_{\vec{q},s}$.

[1] смотри статью автора в этом номере журнала

Матричный элемент (4) с учетом (6) и в нулевом приближении, когда решеточная и электронная волновые функции считаются независимыми, принимает вид

$$\langle n_{\vec{q}_1, s_1}, \dots n_{\vec{q}_{i-1}, s_{i-1}}, n_{\vec{q}_i, s_i}+1, n_{\vec{q}_{i+1}, s_{i+1}}+1, \dots n_{\vec{q}_{i+m-1}, s_{i+m-1}}+1,$$

$$n_{\vec{q}_{i+m}, s_{i+m}}, \dots, \varphi | \sum_{\alpha} e^{i\vec{K}\vec{r}_\alpha} | \{n_{\vec{q},s}\}, \varphi\rangle = \sum_j e^{i\vec{K}\vec{n}_j^0} \cdot \sum_\beta e^{i\vec{K}\vec{\varrho}_\beta^0} \cdot \langle\varphi| \sum_\nu e^{i\vec{K}\vec{r}_\nu} |\varphi\rangle \times$$

$$\times \langle \dots n_{\vec{q}_i, s_i}+1, \dots n_{\vec{q}_{i+m-1}, s_{i+m-1}}+1, \dots | e^{i\vec{K}\delta\vec{\varrho}_\beta} | \{n_{\vec{q}, s}\}\rangle. \tag{7}$$

Векторы смещения $\delta\varrho_\beta$ в методе вторичного квантования становятся операторами и могут быть выражены через операторы рождения и уничтожения $\hat{a}^+_{\vec{q}, s}$, $\hat{a}_{\vec{q}, s}$ фона с волновым вектором $\vec{q}$ s-й колебания

$$\delta\vec{\varrho}_\beta = \sum_{\vec{q}, s} \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_\beta \omega_{\vec{q}, s}}} \cdot \{\vec{e}_\beta(\vec{q}, s) \cdot \hat{a}_{\vec{q}, s} \cdot e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}^0_{j\beta}} + \vec{e}^*_\beta(\vec{q}, s) \cdot \hat{a}^+_{\vec{q}, s} \cdot e^{-i\vec{q}\vec{R}^0_{j\beta}}\} \tag{8}$$

$$\vec{R}^0_{j\beta} = \vec{n}^0_j + \vec{\varrho}^0_\beta.$$

Разложение $\exp(i\vec{K}\delta\vec{\varrho}_\beta)$ в ряд дает

$$\exp(i\vec{K}\delta\vec{\varrho}_\beta) = \prod_{\vec{q}, s} \Bigg\{1 + i\sqrt{\frac{\hbar}{2NM_\beta\omega_{\vec{q}, s}}} \cdot (\vec{K} \cdot \vec{e}_\beta(\vec{q}, s)\, \hat{a}_{\vec{q}, s} \cdot e^{i\vec{q}\vec{R}^0_{j\beta}} +$$

$$+ \vec{K} \cdot \vec{e}^*_\beta(\vec{q}, s) \hat{a}^+_{\vec{q}, s} \cdot e^{-i\vec{q}\vec{R}^0_{j\beta}}) - \frac{\hbar}{4NM_\beta\omega_{\vec{q}, s}} [(\vec{K} \cdot \vec{e}_\beta(\vec{q}, s) \cdot \hat{a}_{\vec{q}, s} \cdot e^{i\vec{q}\vec{R}^0_{j\beta}})^2 +$$

$$+ (\vec{K} \cdot \vec{e}^*_\beta(\vec{q}, s) \cdot \hat{a}^+_{\vec{q}, s} \cdot e^{-i\vec{q}\vec{R}^0_{j\beta}})^2 + |\vec{K} \cdot \vec{e}_\beta(\vec{q}, s)|^2 \cdot (\hat{a}_{\vec{q}, s} \cdot \hat{a}^+_{\vec{q}, s} + \hat{a}^+_{\vec{q}, s} \cdot \hat{a}_{\vec{q}, s})] + \dots \Bigg\}. \tag{9}$$

Матричный элемент от экспоненты с решеточной волновой функцией будет иметь вид

$$\left\langle \{n'_{\vec{q}, s}\} \left| \prod_{\vec{q}, s}{}' \cdot (-1) \frac{\hbar}{4NM_\beta\omega_{\vec{q}, s}} \cdot |\vec{K} \cdot \vec{e}_\beta(\vec{q}, s)|^2 \cdot (\hat{a}_{\vec{q}, s} \cdot \hat{a}^+_{\vec{q}, s} + \hat{a}^+_{\vec{q}, s} \cdot \hat{a}_{\vec{q}, s}) \right| \{n'_{\vec{q}, s}\} \right\rangle \times$$

$$\times \prod_{\mu=1}^{i+m-1} \left\langle n_{\vec{q}_\mu, s_\mu} + 1 \left| i \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_\beta\,\omega_{\vec{q}_\mu, s_\mu}}} \cdot \vec{K} \cdot \vec{e}^*_\beta(\vec{q}_\mu, s_\mu) \cdot \hat{a}^+_{\vec{q}_\mu, s_\mu} \cdot e^{-i\vec{q}_\mu \cdot \vec{R}^0_{j\beta}} \right| n_{\vec{q}_\mu, s_\mu} \right\rangle. \tag{10}$$

В (10) для упрощения записи мы оставили только те слагаемые разложения $\exp(i\vec{K}\delta\vec{\varrho}_\beta)$,, которые дадут отличный от нуля матричный элемент. Штрих у первого матричного элемента в (10) означает отсутствие членов $(\vec{q}_i, s_i) \dots (\vec{q}_{i+m-1}, s_{i+m-1})$, связанных с излучением фононов, в полном наборе всевозможных $(\vec{q}, s)$.

Вычисление данных матричных элементов проводится легко с помощью обычной стандартной техники метода вторичного квантования.

В силу наличия интерференционной функции

$$\left|\sum_{j=1}^{N} e^{i(\vec{K}-\sum\limits_{\mu=1}^{m}\vec{q}_\mu)\vec{n}_j^0}\right. = \frac{N(2\pi)^3}{v}\cdot\delta\left[\left(\vec{K}-\sum_{\mu=1}^{m}\vec{q}_\mu\right)-\vec{\tau}\right] \tag{11}$$

где $\vec{\tau}$ — вектор обратной решётки, мы можем заменить $\vec{K}-\sum\limits_{\mu=1}^{m}\vec{q}_\mu$ на $\vec{\tau}$ в выражении

$$\sum_\beta f_\beta\cdot e^{i(\vec{K}-\sum\limits_{\mu=1}^{m}\vec{q}_\mu)\cdot\vec{\varrho}_\beta^0} \tag{12}$$

что даст нам структурный фактор F_{hkl}^0.

Наличие интерференционной функции (11) и δ-функции $\delta(\varepsilon_i-\varepsilon_f-\sum\limits_{\mu=1}^{m}\hbar\omega_{\vec{q}_\mu,s_\mu})$ дает нам законы сохранения импульса и энергии, при которых могут происходить процессы многофононного рассеяния

$$\vec{k}_i-\vec{k}_f-\sum_{\mu=1}^{m}\vec{q}_\mu=\vec{\tau}$$

$$\hbar\omega_i-\hbar\omega_f=\sum_{\mu=1}^{m}\hbar\omega_{\vec{q}_\mu,s_\mu}. \tag{13}$$

Для моноатомных кристаллических решеток имеем

$$\frac{d^2\sigma^{(m+)}}{d\varepsilon_f\cdot d\Omega}=\sigma_0\cdot\frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_i}\cdot|F_{hkl}^0|^2\cdot e^{-2W}\cdot\left|\sum_j e^{i(\vec{K}-\sum\limits_{\mu=1}^{m}\vec{q}_\mu)\vec{n}_j^0}\right|^2\times$$

$$\times\frac{1}{m!}\sum_{s_1}\int f(\omega_1)\,d\omega_1\ldots\sum_{s_m}\int f(\omega_m)\,d\omega_m\cdot\delta\left(\varepsilon_i-\varepsilon_f-\sum_{\mu=1}^{m}\hbar\omega_{\vec{q}_\mu,s_\mu}\right) \tag{14}$$

где

$$f(\omega)=\frac{\hbar}{2NM\omega_{\vec{q},s}}\cdot(K\cdot\vec{e}_{\vec{q},s})\cdot\frac{1}{1-\exp\left(-\hbar\omega_{\vec{q},s}/kT\right)}\cdot g(\omega) \tag{15}$$

$g(\omega)$ описывает спектр частот нормальных колебаний.

Проинтегрируем (14) по $d\varepsilon(\varepsilon=\varepsilon_i-\varepsilon_f)$. Так как ε входит только в δ-функцию, после интегрирования δ-функции получаем произведение m независимых и равных интегралов.

Для кристаллов высокой симметрии

$$\sum(\vec{K}\cdot\vec{e}_{\vec{q},s})^2=\frac{1}{3}K^2. \tag{16}$$

Окончательное выражение для двойного дифференциального сечения многофононного рассеяния имеет вид

$$\frac{d^2\sigma^{(m+)}}{d\varepsilon_f \cdot d\Omega} = \sigma_0 \cdot \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_i} |F^0_{hke}|^2 \cdot e^{-2W} \cdot \left| \sum_j e^{i(\vec{K} - \sum_{\mu=1}^{m} \vec{q}_\mu)n_j^0} \right|^2 \cdot \frac{1}{m!} \left(\int f(\omega)\, d\omega \right)^m. \tag{17}$$

Если воспользоваться приближением Дебая, которое можно считать вполне приемлемым для кристаллов кубической симметрии

$$g(\omega) = \begin{cases} \dfrac{9N\omega^2}{\omega_D^3} & \omega \leqslant \omega_D \\ 0 & \omega > \omega_D \end{cases} \tag{18}$$

то

$$\int f(\omega) d\omega = \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar K^2}{Mk\theta} \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{1 - e^{-x}}. \tag{19}$$

Табулированные значения интегралов

$$I\left(\frac{\theta}{T}\right) \equiv \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{1 - e^{-x}} \tag{20}$$

приведены в таблице I.

Из (17) и (19) видно, что отношения интенсивностей рассеяния разных порядков зависит от величины

$$a \equiv \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar^2 K^2}{Mk\theta} \cdot \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \cdot \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{1 - e^{-x}}. \tag{21}$$

Дла рассеяния первого порядка (с рождением одного фонона) из (17) получаем

$$\frac{d^2\sigma^{(1+)}}{d\varepsilon_f d\Omega} = \sigma_0 \cdot \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_i} \cdot |F^0_{hkl}|^2 \cdot e^{-2W} \cdot \left| \sum_j e^{i(\vec{K} - \vec{q})\vec{n}_j^0} \right|^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar K^2}{M\omega_D^3} \cdot \frac{\omega d\omega}{1 - \exp(-\hbar\omega/kT)}. \tag{22}$$

Выражение (22) отличается от приводимых в физической литературе наличием интерференционного множителя и другой зависимостью от ω, как это уже отмечалось в начале статьи.

Для рассеяния первого порядка с поглощением одного фонона проведение аналогичных расчетов дает

$$\frac{d^2\sigma^{(1-)}}{d\varepsilon_f d\Omega} = \sigma_0 \cdot \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_i} \cdot |F^0_{hkl}|^2 \cdot e^{-2W} \cdot \left| \sum_j e^{i(\vec{K} \pm \vec{q})\vec{n}_j^0} \right|^2 \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{\hbar K^2}{M\omega_D^3} \cdot \frac{\omega d\omega}{\exp(\hbar\omega/kT) - 1}. \tag{23}$$

При низких температурах $T \to 0$ имеем

$$\frac{d^2\sigma^{(1+)}}{d\varepsilon_f\, d\Omega} \gg \frac{d^2\sigma^{(1-)}}{d\varepsilon_f\, d\Omega}, \tag{24}$$

при высоких температурах

$$\frac{d^2\sigma^{(1+)}}{d\varepsilon_f\, d\Omega} \approx \frac{d^2\sigma^{(1-)}}{d\varepsilon_f\, d\Omega}. \tag{25}$$

Кроме того, при высоких температурах $T \gg 0$ имеем

$$\frac{d^2\sigma^{(1)}}{d\varepsilon_f\, d\Omega} = \sigma_0 \cdot \frac{\varepsilon_f}{\varepsilon_i}\, |F^0_{hkl}|^2 \cdot e^{-2W} \cdot \left| \sum_j e^{i(\vec{K} \pm \vec{q})\vec{n}_j} \right|^2 \cdot \frac{3}{2}\, \frac{kK^2T}{M\omega_D^3} \cdot d\omega. \tag{26}$$

Таблица I

$\dfrac{\theta}{T}$	$\displaystyle\int_0^{\theta/T} \frac{x\,dx}{e^x - 1}$	$\displaystyle\int_0^{\theta/T} \frac{x\,dx}{1 - e^{-x}}$
0,001	0,00099975	0,00100025
0,01	0,009975	0,010025
0,1	0,09753	0,1025
0,2	0,1902	0,2102
0,3	0,2782	0,3232
0,4	0,3618	0,4419
0,5	0,4410	0,5660
0,6	0,5158	0,6958
0,7	0,5870	0,8320
0,8	0,6541	0,9741
0,9	0,7176	1,1226
1,0	0,7775	1,2775
1,1	0,8340	1,4390
1,2	0,8873	1,6073
1,3	0,9375	1,7825
1,4	0,9848	1,9648
1,5	1,0292	2,1542
1,6	1,0710	2,3510
1,7	1,1102	2,5552
1,8	1,1470	2,7670
1,9	1,1815	2,9865
2,0	1,2139	3,2139
2,5	1,3470	4,4720
3,0	1,4414	5,9414
4,0	1,5526	9,5526
5,0	1,605	14,00

Видим, что данное выражение не зависит от ω, что тоже является характерной особенностью данного варианта квантовой теории теплового диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

Дифференциальные сечения второго и третьего порядков и их связь с дифференциальным сечением первого порядка легко получить из общей формулы (17). Для определенной точки обратной решетки получаем

$$\frac{d^2\sigma^{(2+)}}{d\varepsilon_f\cdot d\Omega}=\frac{d^2\sigma^{(1+)}}{d\varepsilon_f d\Omega}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{1-\exp\left(-\hbar\omega/kT\right)}{\omega\cdot d\omega}\cdot\frac{k\theta}{M}\cdot\left(\frac{T}{\theta}\right)^4\cdot I^2\left(\frac{\theta}{T}\right) \tag{27}$$

$$\frac{d^2\sigma^{(3+)}}{d\varepsilon_f\, d\Omega}=\frac{d^2\sigma^{(2+)}}{d\varepsilon_f\, d\Omega}\cdot\frac{1}{3}\,a. \tag{28}$$

Для расчета спектра колебаний необходимы дифференциальные сечения рассеяния, поэтому полные сечения рассеяния в данной работе не приводятся.

ЛИТЕРАТУРА

[1] У. Вустер, *Диффузное рассеяние рентгеновских лучей в кристаллах*, ИЛ, Москва 1963.
W. A. Wooster, *Diffuse X-Ray Reflections from Crystals*, Clarendon Press, Oxford 1962.

[2] М. А. Кривоглаз, *Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами*, Наука, Москва 1957.

[3] А. Марадудин, Э. Монтролл, Д. Вейсс, *Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении*, мир, Москва 1965.
A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Appproximation*, Acad. Press, New York–London 1963.

[4] H. Curien, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, **75**, 197 (1952).

[5] G. N. Ramachandran, W. A. Wooster, *Acta Cryst.*, **4**, 335 (1951).

[6] P. Olmer, *Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist.*, **71**, 145 (1948).