Vol. A 41 (1972) *ACTA PHYSICA POLONICA* Fasc. 1

КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ. 5. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ В КРИСТАЛЛАХ

Quantum Theory of *X*-Ray Scattering. 5. Temperature-Dependence of the Absorption Coefficient of *X*-Rays in Crystals

Ф. А. Бабушкин

Коми государственный педагогический институт, кафедра физики, Сыктывкар*

(Поступила в редакцию 8 июня 1971 г)

Рассматривается квантовомеханическая теория поглощения рентгеновских лучей в кристаллах. Используя формализм Ван Хова, вычисляется температурная зависимость коэффициента поглощения, которая дается температурным фактором $\exp\{-2W(\boldsymbol{k}_0)\}$ в случае коэффициента линейной абсорбции и для коэффициента поглощения в двухволновом приближении динамической теории рассеяния рентгеновских лучей кристаллами высокой симметрии.

The quantum-mechanical approach to *X*-ray absorption in crystals is considered. Using the Van Hove formalism, the temperature-dependence of the absorption coefficient is found. It can be expressed by the temperature factor $\exp\{-2W(\boldsymbol{k}_0)\}$ in the case of a linear absorption coefficient and for the absorption coefficient in the two-wave approximation of the dynamical theory of *X*-ray scattering by high-symmetry crystals.

Вопрос о температурной зависимости коэффициента поглощения рентгеновских лучей в кристаллах неоднократно обсуждался в физической литературе.

В работах Батермана [1] температурная зависимость коэффициента поглощения при классической постановке вопроса вводилась чисто интуитивно в виде фактора Дебая-Валлера, что качественно подтверждается экспериментально [2].

Квантовомеханическая трактовка данного вопроса была дана Отзуки в серии его работ, который оценил как основной вклад в коэффициент поглощения, обусловленный фотоэлектрической абсорбцией [3], так и вклады от фононного поглощения [4,5] и комптон-рассеяния [5].

---

* Адрес: Коми государственный педагогический институт, кафедра физики, г. Сыктывкар, СССР.

Независимо от Отзуки квантовомеханическая трактовка коэффициента поглощения была дана в иной интерпретации Афанасьевым и Каганом [6] и на основе этой работы фононный вклад в коэффициент поглощения был оценен Коном [7].

Интерес к фононному вкладу и вкладу от комптон-рассеяния в коэффициент поглощения возник в последнее время в связи с тем, что экспериментально [8,9] получено подтверждение отклонения температурной зависимости коэффициента поглощения от значения, даваемого температурным фактором Дебая-Валлера.

Автору более импонирует подход Отзуки в квантовомеханической трактовке коэффициента поглощения. Однако, при получении конечного выражения, которое можно непосредственно сравнить с экспериментальными данными, Отзуки в своих вычислениях применил некогерентное приближение и опустил временную зависимость в корреляционной функции флюктуаций, т.е. он использовал

$$\langle \{\boldsymbol{k} \cdot \delta \boldsymbol{n}_{j'}(0)\} \cdot \{\boldsymbol{k} \cdot \delta \boldsymbol{n}_{j'}(t)\} \rangle_T = \langle \{\boldsymbol{k} \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0)\} \cdot \{\boldsymbol{k} \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0)\} \rangle_T. \tag{1}$$

В этом приближении температурный фактор в линейном коэффициенте поглощения редуцируется к 1.

Основной вклад в линейный коэффициент поглощения, обусловленный фотоэлектрической абсорбцией, можно легко оценить в общем случае, не прибегая к приближению Отзуки (1). При этом, как будет показано ниже, температурная зависимость линейного коэффициента поглощения не исчезает.

Линейный коэффициент поглощения определяется формулой [3]:

$$\kappa = -\frac{\omega}{c} \cdot C_{00}^i \tag{2}$$

где

$$C_{00}^i = \frac{4\pi^2 \cdot e^2}{\hbar\omega^2 \cdot m^2 \cdot V} \cdot \sum_{f\alpha} \langle 0 | \boldsymbol{\eta}_0 \cdot \hat{\boldsymbol{p}}_\alpha \cdot e^{-i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}_\alpha} | f \rangle \langle f | \boldsymbol{\eta}_0 \cdot \hat{\boldsymbol{p}}_\alpha \cdot e^{i\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{r}_\alpha} | 0 \rangle \cdot \delta(\omega_{f0} - \omega) \tag{3}$$

здесь: $\boldsymbol{\eta}_0$, $\boldsymbol{k}_0$ — единичный вектор поляризации и волновой вектор рентгеновского кванта,

$$\omega_{f_0} = \frac{E_f - E_0}{\hbar} + \Omega_f - \Omega_0,$$

E_0, E_f — начальное и конечное значение энергии электронной подсистемы, Ω_0, Ω_f — фононной подсистемы. Суммирование проводится по всем электронам α рассеивающей системы и конечным состояниям f.

Рассмотрим моноатомный кристалл с примитивной решеткой

$$\boldsymbol{r}_\alpha = \boldsymbol{n}_j + \delta\boldsymbol{n}_j + \boldsymbol{r}_\nu, \quad \sum_\alpha = \sum_{j=0}^{N-1} \cdot \sum_{\nu=1}^{Z}.$$

Введя функцию рассеяния

$$S(\boldsymbol{k}_0, \omega_f) = \frac{1}{2\pi} \cdot \sum_{jj'} e^{-i\boldsymbol{k}_0 \cdot (\boldsymbol{n}_j - \boldsymbol{n}_{j'})} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot e^{i\omega_f t} \cdot \langle e^{-i\boldsymbol{k}_0 \delta \boldsymbol{n}_j(0)} \cdot e^{i\boldsymbol{k}_0 \delta \boldsymbol{n}_{j'}(t)} \rangle_T \tag{4}$$

где

$$\omega_f = \frac{E_f - E_0}{\hbar} - \omega$$

можно записать

$$C^i_{00} = \frac{4\pi^2 \cdot e^2}{\hbar \omega^2 \cdot m^2 V} \cdot \sum_f S(\boldsymbol{k}_0, \omega_f) \cdot |At.\, Pr.|^2 \tag{5}$$

где $|At.\, Pr.|$ — есть матричный элемент фотоэлектрической абсорбции. Вероятность данного процесса вычислялась довольно подробно и неоднократно [10,11] и в данной работе, так же как и у Отзуки, на вычислении $|At.\, Pr.|^2$ мы не останавливаемся.

Используя известное соотношение

$$e^{\hat{A}} \cdot e^{\hat{B}} = e^{\hat{A}+\hat{B}} \cdot e^{\frac{1}{2} \cdot [\hat{A}, \hat{B}]} \tag{6}$$

которое имеет место, если коммутатор $[\hat{A}, \hat{B}]$ коммутирует с каждым из операторов $\hat{A}$ и $\hat{B}$ в отдельности, получаем

$$\langle e^{-i\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0)} \cdot e^{i\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_{j'}(t)} \rangle_T = e^{-\langle \{\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0)\}^2 \rangle_T} \cdot e^{\langle \{\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0)\}\{\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_{j'}(t)\} \rangle_T}. \tag{7}$$

В приближении, которое было использовано Отзуки ($j = j'$, $t \to 0$), выражение (7) редуцируется в 1.

Первый множитель в правой части выражения (7) есть не что иное, как температурный фактор, у которого

$$\langle \{\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0)\}^2 \rangle_T \equiv 2W(\boldsymbol{k}_0) = \sum_{q,s} \frac{\hbar}{2MN\Omega_{q,s}} \cdot |\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{e}_{q,s}|^2 \cdot (2n_{q,s}+1) \tag{8}$$

$$n_{q,s} = [\exp(\hbar \Omega_{q,s}/kT) - 1]^{-1}.$$

Оценку температурного фактора можно провести точно так же, как и в случае температурного фактора Дебая-Валлера.

Вторую экспоненту в правой части (7) можно разложить в ряд, как обычно это делается в теории рассеяния нейтронов, поскольку корреляционная функция флюктуаций мала по сравнению с (8) [12]

$$\exp \langle \boldsymbol{k}_0 \delta \boldsymbol{n}_j(0) \cdot \boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_{j'}(t) \rangle_T = 1 + \langle \boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0) \cdot \boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_{j'}(t) \rangle_T + \ldots \tag{9}$$

Выражая тепловое смещение атомов δn_j через операторы рождения и уничтожения фононов и проведя стандартные преобразования, имеем

$$\langle \boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_j(0) \cdot \boldsymbol{k}_0 \cdot \delta \boldsymbol{n}_{j'}(t) \rangle_T = \sum_{q,s} \frac{\hbar}{2MN\Omega_{q,s}} \cdot \left| \boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{e}_{q,s} \right|^2 \times$$
$$\times \left\{ (n_{q,s}+1) e^{i[q(n_j-n_{j'})+\Omega_{q,s}\cdot t]} + n_{q,s} \cdot e^{-i[q(n_j-n_{j'})+\Omega_{q,s}\cdot t]} \right\}. \tag{10}$$

Второй член разложения (9) соответствует фотоэлектрическому поглощению, сопровождающемуся рождением или поглощением одного фонона, последующие члены разложения относятся к многофононным процессам.

Ограничившись первым членом разложения (9), имеем следующее выражение для линейного коэффициента поглощения

$$\kappa = -\frac{\omega}{c} \cdot \frac{4\pi^2 e^2 N}{\hbar\omega^2 \cdot m^2 \cdot V} \cdot e^{-2W(k_0)} \cdot \sum_f \delta\left(\frac{E_f - E_0}{\hbar} - \omega \right) \cdot \left| At.\ Pr. \right|^2 \cdot (1+\delta_{k_0,\tau}). \tag{11}$$

Полученное выражение отличается от аналогичного в работе Отзуки температурным фактором exp $\{-2W(k_0)\}$ и членом $(1+\delta_{k_0,\tau})$, который получается из интерференционной функции

$$\sum_{jj'} e^{-ik_0(n_j-n_{j'})} = N(1+\delta_{k_0,\tau}). \tag{12}$$

При рассмотрении двухволнового приближения в динамической теории рассеяния рентгеновских лучей коэффициент поглощения выражается через C^i_{00} и $C^i_{0\tau}$ [3]:

$$\kappa = -\frac{\omega}{c} \cdot \frac{1}{\cos\alpha} \left\{ C^i_{00} \pm \frac{C^i_{0\tau}}{\sqrt{W^2+1}} \right\} \tag{13}$$

где α — угол падения рентгеновских лучей, выражение для модифицированной резонансной ошибки W дается в работе Отзуки [3] и

$$C^i_{0_\tau} = \frac{4\pi^2 \cdot e^2}{\hbar\omega^2 m^2 V} \cdot \sum_{fjj'} e^{-ik_0\cdot n_j} \cdot e^{ik_\tau \cdot n_{j'}} \times$$
$$\times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot e^{i\omega_f \cdot t} \cdot \langle e^{-ik_0 \cdot \delta n_j(0)} \cdot e^{ik_\tau \cdot \delta n_{j'}(t)} \rangle_T \cdot \left| At.\ Pr. \right|^2 \tag{14}$$

здесь $\boldsymbol{k}_\tau = \boldsymbol{k}_0 + \boldsymbol{\tau}$ ($\boldsymbol{\tau}$ — любой вектор обратной решетки), выражение для матричного элемента фотоэлектрического поглощения $|At.\ Pr.|$ в двухволновом приближении дается в работе Отзуки [3] и здесь не разбирается.

Для вычисления

$$\langle e^{-ik_0 \cdot \delta n_j(0)} \cdot e^{ik_\tau \cdot \delta n_{j'}(t)} \rangle_T \tag{15}$$

необходимо оценить коммутатор

$$[-i\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta\boldsymbol{n}_j(0),\, ik_\tau \cdot \delta\boldsymbol{n}_{j'}(t)]. \tag{16}$$

Мы ограничимся гармоническим приближением. Отзуки [3], используя результаты работы Марадудина и Фейна [13], учел вклад ангармонических эффектов, но в конечном выражении оставил только гармонические члены.

Для решеток Браве единичный вектор поляризации является действительным и при выборе

$$\boldsymbol{e}_{q,s} = \boldsymbol{e}_{-q,s} \tag{17}$$

коммутатор (16) будет C-числом в отличии от вычислений Отзуки

$$[-i\boldsymbol{k}_0 \cdot \delta\boldsymbol{n}_j(0),\, ik_\tau \cdot \delta\boldsymbol{n}_{j'}(t)] = \frac{i\hbar}{MN} \sum_{q,s} \frac{(\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{e}_{q,s})\,(\boldsymbol{k}_\tau \cdot \boldsymbol{e}_{q,s})}{\Omega_{q,s}} \times$$

$$\times \sin\left[\boldsymbol{q}'(\boldsymbol{n}_j - \boldsymbol{n}_{j'}) + \Omega_{q,s} \cdot t\right]. \tag{18}$$

Дальнейшие вычисления совершенно аналогичны вычислению C_{00}^i (кроме того, учтем, что $\exp(-i\boldsymbol{\tau} \cdot \boldsymbol{n}_j) = 1$ для любых векторов обратной решетки $\boldsymbol{\tau}$ и векторов нормальной решетки $\boldsymbol{n}_j$).

$$C_{0\tau}^i = \frac{4\pi^2 \cdot e^2}{\hbar\omega^2 \cdot m^2 \cdot V} \cdot \sum_{fjj'} e^{-ik_0(n_j - n_{j'})} \cdot e^{-W(k_0)} \cdot e^{-W(k_\tau)} \times$$

$$\times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \cdot e^{i\omega_f \cdot t} \cdot \{1 + \langle \boldsymbol{k}_0 \cdot \delta\boldsymbol{n}_j(0) \cdot \boldsymbol{k}_\tau \delta\boldsymbol{n}_{j'}(t)\rangle_T + \ldots\} \cdot |At.\, Pr.|^2. \tag{19}$$

Так же, как и в случае C_{00}^i можно ограничиться первым членом в фигурных скобках

$$C_{0\tau}^i = \frac{4\pi^2 e^2 \cdot N}{\hbar\omega^2 \cdot m^2 \cdot V} \cdot e^{-W(k_0)} \cdot e^{-W(k_\tau)} \cdot \sum_f \delta\left(\frac{E_f - E_0}{\hbar} - \omega\right) \times$$

$$\times |At.\, Pr.|^2 \cdot (1 + \delta_{k_0,\tau}). \tag{20}$$

Для кристаллов высокой симметрии

$$W(\boldsymbol{k}_0) = \sum_{q,s} \frac{\hbar}{4MN\Omega_{q,s}} |\boldsymbol{k}_0 \cdot \boldsymbol{e}_{q,s}|^2 \cdot (2n_{q,s} + 1) = \frac{k_0^2}{3} \sum_q \frac{\hbar}{4MN\Omega_{q,s}} \cdot (2n_{q,s} + 1) =$$

$$= \frac{k_\tau^2}{3} \sum_q \frac{\hbar}{4MN\Omega_{q,s}} \cdot (2n_{q,s} + 1) = W(\boldsymbol{k}_\tau) \tag{21}$$

т.к. $|\boldsymbol{k}_0| = |\boldsymbol{k}_\tau|$.

Выражение (20) для $C^i_{0\tau}$ отличается от конечной формулы Отзуки температурным фактором $\exp\{-W(\boldsymbol{k}_0)\}\ \exp\{-W(\boldsymbol{k}'_\tau)\}$ (равны $\exp\{-2W(\boldsymbol{k}_0)\}$ для кристаллов высокой симметрии). У Отзуки присутствует фактор Дебая-Валлера $\exp\{-W(\boldsymbol{\tau})\}$.

В работах Батермана [1,2] и последующих экспериментальных работах указывается, что температурная зависимость коэффициента поглощения отличается от зависимости, даваемой фактором Дебая-Валлера; во-первых, по численному значению, во-вторых, не должна зависеть от порядка рефлексии, или, в крайнем случае, имеет незначительную угловую зависимость. При наличии фактора Дебая-Валлера угловая зависимость налицо, т.к. вектор обратной решетки $\boldsymbol{\tau}$ определяется индексами h, k, l плоскости отражения.

Температурный фактор в выражении (20) зависит от длины волны падающего рентгеновского излучения и не обладает угловой зависимостью (по крайней мере, для кристаллов высокой симметрии).

ЛИТЕРАТУРА

[1] B. W. Batterman, *J. Appl. Phys.*, **32**, 998 (1961); *Phys. Rev.*, **126**, 1461 (1962).

[2] B. W. Batterman, H. Cole, *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 681 (1964).

[3] Y. H. Ohtsuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 2285 (1964); **21**, 2300 (1966); Y. H. Ohtsuki, S. Yanagawa, *J. Phys. Soc. Japan*, **21**, 502 (1966).

[4] Y. H. Ohtsuki. *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 374 (1965).

[5] H. Sano, K. Ohtaka, Y. H. Ohtsuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **27**, 1254 (1969).

[6] A. M. Afanas'ev, Yu. Kagan, *Acta Cryst.*, **A24**, 163 (1968).

[7] В. Г. Кон, *Кристаллография*, **15**, 20 (1970).

[8] O. N. Efimov, *Phys. Status Solidi*, **22**, 297 (1967).

[9] T. O. Baldwin, F. Young, A. Merlini, *Phys. Rev.*, **A163**, 561 (1967).

[10] H. Wagenfeld, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2907 (1962); *Phys. Rev.*, **144**, 216 (1965).

[11] D. T. Cromer, D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53**, 1891 (1970).

[12] Н. Марч, У. Янг, С. Сампантхар, *Проблема многих тел в квантовой механике*, „Мир", Москва 1969.
(N. H. March, W. H. Young, S. Sampanthar, *The many-body problem in quantum mechanics*, Cambridge, Univ. Press 1967).

[13] A. A. Maradudin, A. E. Fein, *Phys. Rev.*, **128**, 2589 (1962).