Том 122, вып. 1(500)

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

[537.531.535.3]+548

НЕУПРУГОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ, КОГЕРЕНТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НЕУПРУГОМ РАССЕЯНИИ*)

В. А. Бушуев, Р. Н. Кузьмин

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Введение	- 81
2.	Комптон-әффект и импульсное распределение электронов	83
	а) Теория комптон-эффекта. Импульсная аппроксимация (84). б) Основные	
	принципы и результаты экспериментального сопределения комптоновских	
	профилей (88).	
З.	Рассеяние рептгеновских лучей на плазмонах	90
	а) Закон дисперсии (93). б) Затухание плазмонов (94). в) Анизотропия (95).	
	r) Температурная зависимость (96). д) Локальные плазмоны (97).	
4.	Комбинационное рассеяние рентгеновских лучей	97
	а) Спектральное распределение интенсивности (99). б) Линейчатое комби-	
2	национное рассеяние (101). в) Резонансное комбинационное рассеяние (105).	100
5.	Параметрическое рассеяние	108
6.	Феноменологическии подход к описанию неупругого рассеяния рентгенов-	
_	ских лучей	112
7.	Когерентные эффекты в неупругом рассеяния	116
ц	итированная литература	120

1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение процессов, происходящих при рассеянии электромагнитного излучения, дает чрезвычайно обширную информацию о строении и свойствах вещества. Объем и характер этой информации существенно зависит от диапазона длин волн применяемого излучения и области частотноуглового спектра, в которой ведется наблюдение.

По частотному признаку различают, как известно, два вида рассеяния — упругое, при котором частота рассеянных волн равна частоте основного излучения, и неупругое, т. е. происходящее со смещением частоты. О таких видах говорят еще «когерентное» и «некогерентное», однако эти термины мы будем в дальнейшем использовать для обозначения пространственной когерентности при рассеянии.

Рассеяние рентгеновских лучей является распространенным и полезным методом для исследования многих свойств вещества. Хорошо известно, что с помощью дифракции рентгеновских лучей, являющейся упругим когерентным, т. е. брэгговским рассеянием, достигнут значительный успех в расшифровке пространственной структуры кристаллов и биологических молекул.

Настоящий обзор посвящен рассмотрению неупругого рассеяния в рентгеновском диапазоне длип волн ($\lambda \sim 0, 1-10$ Å), интерес к которому

^{*)} Сокращенный текст обзора был доложен на заседании семинара по синхротронному излучению в Институте физических проблем АН СССР 27 июня 1975 г.

возродился в последнее десятилетие в связи с появлением достаточно мощных источников рентгеновского излучения. В отличие от упругого, неупругое рассеяние (HP) позволяет судить об импульсно-энергетической «структуре» вещества. Изменение частоты при HP как раз и отвечает тому обстоятельству, что в процессе рассеяния участвуют какие-либо элементарные возбуждения. В зависимости от характера этих возбуждений и условий эксперимента, неупругое рентгеновское рассеяние может быть некогерентным или когерентным.

Пусть ω_1 , \mathbf{k}_1 , \mathbf{e}_1 и ω_2 , \mathbf{k}_2 , \mathbf{e}_2 — соответственно частота, волновой вектор и поляризация падающего и рассеянного излучений; тогда величины $\omega = \omega_1 - \omega_2$ и $\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ определяют энергию и импульс, передаваемые среде в единичном акте рассеяния. Простым изменением угла наблюдения ϑ , т. е. угла между \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 , можно плавно в широких пределах варьировать передаваемый импульс, изучая при каждом фиксированном ϑ частотное и поляризационное распределение рассеянного излучения.

• Если упругому рассеянию в частотно-угловом $\omega \vartheta$ -спектре соответствует прямая линия $\omega_2(\vartheta) = \text{const} = \omega_1$, то в случае неупругого рассеяния частотно-угловой спектр представляет собой уже целую область. Важность изучения НР объясняется тем, что из вида экспериментально наблюдаемого частотно-углового спектра рассеяния можно получить значительную информацию о характере равновесного ω k-спектра вещества.

В оптическом диапазоне, наиболее хорошо изученном к настоящему времени, ωk -область ограничена значениями частот ω порядка $3 \cdot 10^{15}$ сек⁻¹ (энергий ~2 эе) и квазиимпульсов k порядка 10^5 см⁻¹. Кроме того, обычно приходится ограничиваться рассмотрением лишь оптически прозрачных сред. Многие же представляющие интерес элементарные возбуждения в твердых телах имеют энергии от единиц до нескольких сотен и тысяч электронвольт, а их квазиимпульсы простираются до границ зоны Бриллюэна (~ 10^8 см⁻¹). Ясно, что только с помощью неупругого рассеяния сравнительно жесткого и проникающего рентгеновского излучения можно охватить этот дианазон энергий и импульсов.

Так как в элементарном акте HP участвует не менее двух квантов, два из которых являются падающим и рассеянным фотонами, то по этому признаку неупругое рассеяние является нелинейным процессом. В настоящем обзоре будут рассмотрены следующие виды линейного спонтанного HP рентгеновских лучей: комптоновское, плазмонное, комбинационное и параметрическое. Термин «линейное» означает, что интенсивность рассеянных волн пропорциональна первой степени интенсивности падающего на среду излучения, а «спонтанное»— что эта интенсивность недостаточно велика для возникновения сверхлинейного (например, экспоненциального) роста рассеянной интенсивности. Это предположение с большим запасом справедливо для всех существующих рентгеновских источников.

Настоящая работа, насколько нам известно, является первым и достаточно полным обзором по перечисленным выше четырем видам неупругого рентгеновского рассеяния. В обзоре кратко освещены методы теоретического описания указанных видов НР, способы наблюдения и основные результаты экспериментов, а также характер получаемой информации и ее интерпретация; развит феноменологический подход к описанию НР рентгеновских лучей, обращается внимание на возможность проявления когерентных эффектов в НР.

Успешное развитие оптических исследований было значительно стимулировано появлением мощных источников света — лазеров. Так же как и в оптике, в рентгеновском НР дальнейший прогресс исследований в значительной мере определяется наличием мощных рентгеновских источников. До последнего времени в качестве таковых использовались

неупругое рассеяние рентгеновского и синхротронного излучений 83

исключительно рентгеновские трубки и радиоактивные препараты. Очевидно, что синхротронное излучение в рентгеновском диапазоне благодаря своей высокой спектральной интенсивности найдет широкое применение в подобного рода исследованиях. По-видимому, полное свое развитие эта область науки получит с появлением коротковолновых аналогов лазера рентгеновских и гамма-лазеров, и в рентгеновской оптике, развивающейся уже седьмой десяток лет, произойдет такой же интенсивный рост исследований, как и в оптике видимого диапазона с открытием лазеров. Пока НР применяется в основном для спектроскопических целей, но в дальнейшем, видимо, можно будет говорить и об использовании НР для преобразования частоты мощного рентгеновского излучения.

2. КОМПТОН-ЭФФЕКТ И ИМПУЛЬСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОНОВ

Комптоновское рассеяние — комптон-эффект (КЭ) — является одним из первых и наиболее широко изученных видов НР. В настоящее время имеется более трехсот публикаций на эту тему, поэтому мы остановимся лишь на основных принципах изучения импульсного распределения электронов в веществе с помощью комптоновского рассеяния. Более подробное изложение этих вопросов можно найти в раннем обзоре Дю-Монда¹ (1933 г.) и в сравнительно недавнем обзоре Купера² (1971 г.).

Под комптон-эффектом принято понимать рассеяние жесткого излучения на электронах вещества, происходящее с увеличением длины волны, причем это смещение зависит от угла рассеяния и не зависит от материала образца. Впервые этот вид НР наблюдал в 1920 г. Грэй³. Комптон⁴, обнаружив смещение длины волны при рассеянии излучения Мо K_{α} в графите, и Дебай⁵ независимо объяснили это явление, исходя из рассмотрения законов сохранения энергии и импульса при взаимодействии кванта со свободным покоящимся электроном. Изменение длины волны должно составлять $2\lambda_C \sin^2 (\vartheta/2)$, где $\lambda_C = 2\pi\hbar/mc = 0.02426$ Å — комптоновская длина волны, ϑ -угол рассеяния, что вскоре достаточно точно было подтверждено экспериментально⁶.

Рассеяние монохроматического излучения на покоящихся электронах должно приводить, очевидно, к δ -образному комптоновскому спектру. В дальнейшем, однако, было обнаружено⁷, что спектральная линия КЭ шире, чем этого следовало ожидать из учета немонохроматичности и расходимости основного излучения. Джансей⁸ и более строго Дю-Монд⁹ объяснили это расхождение влиянием не учитываемого ранее начального распределения электронов по импульсам. Действительно, если ω_1 , \mathbf{k}_1 и ω_2 , \mathbf{k}_2 — соответственно частоты и волновые векторы падающего и рассеянного излучений^{*}), то законы сохранения в нерелятивистском приближении ($\hbar \omega_1 \ll mc^2$) выглядят следующим образом:

$$\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \hbar^{-1} (\mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1),$$

$$\boldsymbol{\omega} \equiv \boldsymbol{\omega}_1 - \boldsymbol{\omega}_2 = \frac{1}{2m\hbar} (p_2^2 - p_1^2),$$
(2.1)

где p₁ и p₂ — импульсы электрона до и после рассеяния. Согласно (2.1)

$$\omega(\mathbf{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m} + \frac{\mathbf{k} \mathbf{p}_1}{m}.$$
 (2.2)

Энергетическое смещение комптоновской линии задается первым членом в (2.2), а второе слагаемое описывает допплеровское уширение линии, опре-

^{*)} Следуя широко принятой терминологии, будем называть в дальнейшем падающее и рассеянное излучение соответственно накачкой и сигналом

деляемое проекцией q импульса \mathbf{p}_1 на ось k. Так как $k_1 = \omega_1/c = 2\pi/\lambda_1$ и $k = 2k_1 \sin{(\vartheta/2)}$, то из (2.2) следует известное соотношение Комптона для положения центра линии КЭ на свободных не взаимодействующих электронах:

$$\omega_{20} = \omega_1 \left(1 - \frac{2\hbar\omega_1}{mc^2} \sin^2 \frac{t\vartheta}{2} \right), \qquad (2.3)$$

где ϑ — угол рассеяния (угол между направлениями \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_1).

Спектральная интенсивность линии определяется, очевидно, вероятностью нахождения электронов в состояниях с соответствующим данной частоте ω (2.2) значением проекции q^{9} . Таким образом, частотный комптоновский профиль несет информацию о функции одномерного (в проекции на k) распределения электронов по импульсам. Именно это обстоятельство и определяет важность изучения КЭ, так как из импульсного распределения с помощью фурье-преобразования можно получить функцию распределения электронной плотности $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$. Уже ранние работы Дю-Монда с сотрудниками ¹⁰ продемонстрировали перспективность этого метода для изучения электронного импульсного распределения, который к настоящему времени значительно усовершенствован и доведен до рабочего во многих исследовательских центрах.

Прогресс в изучении импульсного распределения электронов в твердом теле, жидкостях и газах обусловлен в основном двумя причинами. В первую очередь он вызван улучшением техники эксперимента. Во-вторых, некоторые упрощения в теории комптон-эффекта позволили достаточно просто и надежно сопоставлять наблюдаемые комптоновские спектры с функцией распределения электронов вещества. Основным приближением в теории КЭ является так называемая импульсная аппроксимация, которая имеет, как будет показано ниже, достаточно простую и наглядную физическую интерпретацию.

а) Теория комптон-эффекта. Импульсная аппроксимация

Хорошо известно, что если электроны вещества взаимодействуют с достаточно высокочастотным излучением, каковым является рентгеновское или гамма-излучение, то эти электроны можно считать практически свободными. Такое приближение справедливо, если энергия электромагнитного кванта много больше энергии связи электрона в атоме. В случае комптоновского рассеяния, очевидно, необходимо еще потребовать, чтобы энергия и импульс, передаваемые электрону в процессе неупругого рассеяния, значительно превышали его начальную энергию и импульс. Тогда законы сохранения приближенно можно записывать в виде (2.1). Влияние же связи проявляется лишь в том, что атомные электроны до столкновения с квантами имеют начальное неоднородное распределение с невозмущенной волновой функцией ψ_i (r).

Вероятность перехода системы «электроны плюс поле» из начального состояния $|i, \mathbf{k}_1\rangle$ в конечное $|f, \mathbf{k}_2\rangle$ определяется «золотым правилом» квантовой механики ¹¹ с помощью гамильтониана $\mathscr{H} = \mathbf{p}^2/2m + V(\mathbf{r}) +$ $+ \mathscr{H}_1 + \mathscr{H}_2$, где $\mathscr{H}_1 \sim \mathbf{pA}$ и $\mathscr{H}_2 \sim \mathbf{A}^2$ — линейное и квадратичное по вектор-потенциалу **A** возмущения. Поскольку рассеяние является процессом второго порядка, т. е. включает два фотона, возмущение **A**² необходимо учитывать в первом, а возмущение **pA** — во втором порядке теории возмущений. Взаимодействие **A**² приводит к «аннигиляции» падающего фотона и рождению рассеянного фотона. Одновременно оно приводит к образованию дырки на соответствующей электронной оболочке и к возбужденному электрону в зоне проводимости. Строго говоря, этот электрон отдачи является слабосвязанным в том отношении, что его волновая функция промодулирована периодическим потенциалом ионов в кристалле. Возмущение **рА** существенно лишь тогда, когда энергия падающего фотона близка к энергии связи электрона. Неупругое рассеяние в этом случае называется резонансным комбинационным и будет рассмотрено в разделе 4.

В простейшем случае, когда энергия $\hbar \omega_1$ много больше энергии связи, дифференциальное сечение комптоновского рассеяния для *N*-электронного атома, определяемое взаимодействием **A**², имеет следующий вид:

$$\sigma(\omega, \vartheta) = \sigma_T \frac{\omega_2}{\omega_1} \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{p} |\chi_i(\mathbf{p})|^2 \delta\left(\omega - \frac{\hbar \mathbf{k}^2}{2m} - \frac{\mathbf{k}\mathbf{p}}{m} - \frac{\mathbf{p}^2}{2m\hbar} - \Omega_i\right), \quad (2.4)$$

где $\sigma_{\rm T} = r_{\rm o}^2 ({\bf e_1 e_2})^2$ — томсоновское сечение рассеяния, $r_{\rm o} = e^2/mc^2$ — классический радиус электрона, ${\bf e_1}$ и ${\bf e_2}$ — единичные векторы поляризации накачки и сигнала соответственно; χ_i (**p**) — фурье-компонента волновой функции основного состояния ψ_i (**r**), $E_i = -\hbar\Omega_i$ — энергия связи одноэлектронной орбитали. Считается, что в процессе рассеяния электрон переходит в состояния непрерывного спектра с волновой функцией в виде плоской волны.

Предположим теперь, что в (2.4) можно пренебречь энергией связи по сравнению с передачей энергии $\hbar\omega$, а передача импульса $\hbar k$ много больше $p \approx \hbar/a$, т. е. $ka \gg 1$, где a — радиус орбитали. Это и есть импульсная аппроксимация (ИА)¹²⁻¹⁴, которая широко применяется для расчетов профилей комптоновских линий. Например, при рассеянии излучения Мо K_{α} (17,4 кэв) в бериллии (энергия связи K-электрона 112 эв, радиус a = 0,14 Å) под углом 170° передача энергии $\hbar\omega \approx 1160$ эв, т.е. $\Omega_i/\omega \sim$ $\sim 0,1$, а параметр $ka \approx 2,5$. Очевидно, что в рамках импульсной аппроксимации из δ-функции в (2.4) следует обычная комптоновская формула (2.2) для рассеяния на свободных электронах. Если энергия кванта накачки много больше энергии связи, то вклад члена $\sim A^2$ является главным ¹⁴, что подтверждено, например, путем изучения поляризации комптоновских кваитов ¹⁵.

Обычно соотношение (2.4) с учетом импульсной аппроксимации представляют в другом более простом и общепринятом виде. Проекция импульса $q = (m\omega/k) - (\hbar k/2) = (m/k) (\omega_{20} - \omega_2) = mcl/2\lambda_1 \sin(\vartheta/2)$ характеризует отклонение $l = \lambda_2 - \lambda_{20}$ длины волны сигнала λ_2 от центра комптоновской линии $\lambda_{20} = \lambda_1 + 2\lambda_C \times \sin^2(\vartheta/2)$. После интегрирования в (2.4) в случае изотропного распределения

$$\sigma(\omega, \vartheta) = \sigma_T \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \frac{m}{k} J(q), \qquad J(q) = \sum_{i=1}^N J_i(q),$$

$$J_i(q) = 2\pi \int_{|q|}^\infty |\chi_i(p)|^2 p \, dp = \frac{1}{2} \int_{|q|}^\infty p^{-1} I_i(p) \, dp,$$
(2.5)

где $I_i = 4\pi |\chi_i|^2 p^2$ — радиальная плотность импульсного распределения. Функция J(q) называется комптоновским профилем (КП)^{9,16-18} и (2.5) является основным соотношением теории ИА. Измерение профиля КЭ с использованием, в расчете на один электрон, нормировки ^{16, 18}

$$\int_{-\infty}^{\infty} J_i(q) \, dq = \int_{0}^{\infty} I_i(p) \, dp = 1 \tag{2.6}$$

позволяет определять вероятность нахождения электрона с импульсом р:

$$|\chi_i(p)|^2 = \left| \frac{1}{2\pi q} \frac{dJ_i}{dq} \right|.$$
(2.7)

Обычно же на практике используется обратная процедура, т. е. вначале выбирается система волновых функций ψ_i , находится теоретическое значение J(q) и сравнивается с экспериментальным профилем. В случае значительного расхождения берется другая система функций и процедура повторяется.

Строго говоря, для связанных электронов соотношения (2.1) - (2.3) не применимы, что было отмечено еще Комптоном ¹⁹ и экспериментально Россом и Киркпатриком 20, которые обнаружили, что центр КП незначительно смещен относительно (2.3) в коротковолновую область. Блох ²¹, а впоследствии Эйзенбергер и Платцман¹⁴ и Куррат с сотрудниками^{22,23} показали, что это вызвано влиянием «материнского» атома (а точнее, иона) на волновую функцию электрона отдачи, которую уже нельзя считать плоской волной *). Однако в ИА, т. е. при достаточно больших передачах энергии и импульса, атомные электроны в кинематическом отношении можно считать свободными, поэтому для повышения точности измерение КП следует проводить с более жестким излучением и при больших углах рассеяния. В действительности потенциал V в гамильтониане *Ж* не является пренебрежимо малым — он и приводит к неоднородному распределению ψ; (r),— но время взаимодействия в процессе рассеяния настолько мало́, что положение электрона при этом почти не изменяется и потенциальная энергия после столкновения с квантом такая же, как и до столкновения ¹⁴.

Импульсная аппроксимация для электронов *i*-го сорта на применима в области частот $\omega \sim \Omega_i$, интенсивность HP в диапазоне $\omega = 0 \div \Omega_i$ равняется нулю и комптоновский профиль не симметричен. Резкий скачок при $\omega = \Omega_i$ в КП графита и алмаза наблюдали, например, Купер и Лик²⁷. При рассеянии на валентных электронах изолятора роль энергии связи играет ширина запрещенной зоны²⁸. Более правильно^{22, 23, 29, 30} полный КП нормировать не на Z, как в (2.6), а на выражение Валлера — Хартри (см., например, в ³¹)

$$Z - \sum_{ij} |f_{ij}(\mathbf{k})|^2, \quad \text{где} \quad f_{ij}(\mathbf{k}) = \int \psi_{ij}^{*j}(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{kr}) d\mathbf{r}.$$

Детальный анализ теории импульсной аппроксимации дан в основополагающих работах Платцмана, Цоры и Эйзенбергера ^{13, 14} и Куррата и др. ^{22, 23}. Несмотря на такие существенные упрощения, ИА дает поразительную точность в описании профиля КЭ и хорошо совпадает с результатами многочисленных точных расчетов ². Очевидным преимуществом этого приближения является его простота наряду с высокой точностью.

В комптоновский профиль дают вклады как внешние, так и внутриатомные электроны. Волновые функции внешних электронов в твердом теле сильно отличаются от ф-функций свободных атомов, а для сильно связанных электронов перекрытием с соседними атомами можно пренебречь. Это приводит к тому, что вклад в КП за счет локализованных атомных электронов можно вычислить с большой точностью. Отсюда, зная полный экспериментальный профиль, простым вычитанием легко выделить вклад

^{*)} Решение уравнения Шрёдингера без учета кристаллического потенциала приводит к гипергеометрической функции конечного состояния. Более точный, чем в импульсной аппроксимации, расчет рассеяния на связанном электроне приведен в работах ¹⁴, ²¹-²⁵ и в случае N₂, O₂ и Ne дано сопоставление с экспериментом ²⁶, которое показывает, что согласие тем лучше, чем короче длина волны накачки

внешних электронов, несущий информацию об их блоховских волновых функциях.

В качестве иллюстрации приведем вид комптоновского профиля на примере идеализированной модели поведения электронов в металле.

Для вырожденного электронного газа $|\chi (p \leqslant p_F)|^2 = 3/4\pi p_F^3$ и $|\chi|^2 = 0$ при $p > p_F$, где $p_F = \hbar k_F$ — импульс Ферми. Из (2.5) следует, что комптоновский профиль J_f электронов проводимости имеет вид «перевернутой» параболы ^{9, 13}:

$$J_f(q) = \frac{3}{4p_F^3} (p_F^2 - q^2). \tag{2.8}$$

В модели свободных атомов с волновой функцией К-электрона $\psi_K = (\pi a^3)^{-1/2} \exp{(-r/a)}$, где $a = a_0/Z$ и $a_0 = \hbar^2/mc^2$ — боровский радиус,

$$J_K(q) = \frac{16}{3\pi} \frac{q_K^5}{(q_K^2 + q^2)^3},$$
 (2.9)

где величина $q_K = \hbar/a$ определяет ширину КП К-электронов. Отсюда следует, что $J_K(0)/J_f(0) = (64/9\pi) k_F a$, что для лития, например, составляет 0.44 (обратное соотношение имеет место для ширин линий). С уменьшением k профиль J_f смещается в коротковолновую область, а профиль $1s^2$ -электронов отличается от (2.9), так как при этом нарушается справедливость импульсной аппроксимации ^{13, 32}.



Рис. 1. Комптоновский профиль поликристаллического лития (нижняя сплошная кривая).

На рис. 1 приведен результат Филлипса и Вейсса ²⁹ по наблюдению рассеяния излучения Мо $K_{\alpha_{1,2}}$ в Li под углом 117° (верхняя кривая с точками). Нижняя сплошная кривая проведена для компоненты $K_{\alpha_{1}}$ с поправ кой на фон и поглощение, пунктирные кривые 1 (обратная парабола) и 2 рассчитаны соответственно для свободных электронов проводимости и 1s²-электронов в приближении Хартри — Фока. Положение скачков в производной dJ/dq определяет диаметр сферы Ферми в направлении вектора k.

Кривые 1 и 2 рассчитаны гоответственно для электронов проводимости и 1s²-электронов. По оси абсцисс отложено угловое положение кристал на анализатора L iF (отражение (600)), по оси ординат число отсчетов в интервале времени 30 мин.

В. А. БУШУЕВ, Р. Н. КУЗЬМИН

б) Основные принципы и результаты экспериментального определения комптоновских профилей

Типичная экспериментальная схема, применяемая для изучения спектров любых видов HP, изображена на рис. 2. Рентгеновское излучение после коллиматора S_1 попадает на исследуемый образец A. Рассеянное излучение коллимируется в выбранном направлении и падает на кристалл-анализатор K (как правило, LiF с отражением (400)). С помощью



Рис. 2. Принципиальная схема эксперимента по изучению спектрального распределения интенсивности неупругого рассеяния рентгеновских лучей.

 \mathbf{k}_1, ω_1 и \mathbf{k}_2, ω_2 — соответственно волновые векторы и частоты накачки и сигнала, ϑ — угол рассения, S_1, S_2, S_3 — коллиматоры, A — образец, K — кристалл-анализатор, D — детектор в геометрии ϑ : 2 ϑ .

малых угловых качаний ($\sim 5^{\circ}$) кристалла-анализатора, играющего роль призмы в оптике, производится развертка сигнала в частотный спектр, поскольку, согласно закону Брэгга — Вульфа, каждой энергетической компоненте ω, соответствует определенный угол Брэгга *Ф*_В. Для повышения разрешения часто вместо одного кристалла Киспользуется двухкристальный спектрометр. Сигнал после коллиматора S₃ регистрируется сцинтилляционным (обычно Nal) детектором с последующим фотоумножением и энергетической дискриминацией. Затем с помощью дополнительных флуоресцентных измерений, заключающихся в замене рассеивателя образцом из материала

анода трубки, находится профиль излучения на несмещенной частоте (аппаратная функция) и вводятся необходимые аппаратурные и теоретические поправки. Экспериментальный профиль неупругого рассеяния является сверткой аппаратной функции и истинного профиля.

Современный этап экспериментального определения комптоновских профилей начался с 1965 г. работой Купера, Лика и Вейсса³³, наблюдавших КП лития. Детальное изложение различных экспериментальных схем и методов коррекции можно найти в работах^{2, 22, 26-30}. Методика, разработанная Цветковым и Шевцовым³⁴, позволяет выполнять удовлетворительные исследования на серийной отечественной аппаратуре: рентгеновский аппарат УРС-60 с трубкой БСВ-2, гониометр ГУР-3, счетная стойка ССД.

Для точного определения профиля HP необходимо вводить следующие поправки: учет дублетной структуры излучения трубки³⁵, учет зависящего от длины волны и геометрии эксперимента поглощения в образце и анализаторе³⁶, коррекция фона³⁷, аппаратурные (расходимость, немонохроматичность и т. п.)^{2, 38} и релятивистские³⁹ поправки, роль которых возрастает с повышением энергии квантов накачки. Многократное, в основном двухкратное, комптоновское рассеяние также приводит к искажению интенсивности (~ 10%) и формы истинного комптоновского профиля⁴⁰, поэтому эксперименты следует проводить с образцами различной толщины с последующей аппроксимацией результатов на нулевую толщину.

До 1970 г. в качестве накачки использовалось исключительно излучение Мо K_{α} (17,37 кэв) и Аg K_{α} (22,16 кэв) рентгеновских трубок мощностью 2–5 квт, что позволяло работать в основном с легкими образцами с Z < 15. Скорость счета при этом $\sim 1-100$ имп/сек. С помощью рентгеновских трубок

все же удалось продвинуться в область таких элементов, как Sc, Ti, Mn, Fe⁴¹ и V, Cr⁴². Бо́льшего успеха удалось достичь, применяя излучение γ -радиоактивных препаратов ²⁴¹Am (59,54 кэе) ⁴³⁻⁴⁵ и ^{123m}Te (159 кэе) ⁴⁶ (регистрация твердотельными детекторами Ge(Li) или Si(Li)) ⁴⁵, так как при этом уменьшается фотопоглощение и возрастает точность ИА.

Теория показывает, что в металлах поверхность Ферми «размыта» за счет электрон-электронной корреляции⁴⁷ (в Li и Na примерно 14% электронов проводимости лежат выше

идеальной сферы) и анизотропны в результате влияния кристаллической ре- 2,0 шетки ⁴⁸. Электронная корреляция дол-J(q)жна приводить к появлению длинных пологих «хвостов» при больших |q| у основания параболы (2.8)⁴⁹ (см. рис. 1 при $\vartheta_B > 68^\circ$ и $\vartheta_B \leq 67^\circ$). В ионных кристаллах КП также анизотропен ⁵⁰, учет перекрытия волновых функций соседних ионов ⁵¹ приводит к различию в интенсивности в центре линии примерно на 10% по сравнению с моделью свободных ионов ⁵².

Эффекты электронной корреляции ^{29, 53} и анизотропии ^{42, 43, 46, 53, 54} вполне уверенно определяются из вида КП, измеренного при различных направлениях передаваемого импульса k. Точность подобных экспериментов составляет 1 - 3% и непрерывно повышается ⁵⁵. На рис. 3 приведен измеренный Вейссом ⁵³ комптоновский профиль электронов проводимости в магнии и бериллии при k||а и k||с. Для сравнения дан профиль Mg в модели свободных электронов (2.8). Видна ярко выраженная анизотропия и наличие «хвостов» в импульсном распределении при $p \ge p_F$.

Информацию о пространственном распределении валентных электронов можно получить также из данных по интенсивности упругого рентгеновского



Рис. 3. Экспериментальные нормированные на плотность валентных электронов комптоновские профили магния и бериллия, измеренные для ориентаций k || а и k || с.

Накачка — излучение Мо K_{α} (0,71 Å), угол рассеяния 155° Штриховая кривая соответствует КП магния в модели вырожденного электронного газа. Тонкие вертикали указывают положение импульсов Ферми, по оси абсцисс отложена проекция импульса q в атомных сдиницах (1 ат eq = $= 1,99 \cdot 10^{-19} e \cdot cx \cdot cx \cdot ccr^{-1})$

рассеяния ³¹ и из экспериментов по электрон-позитронной аннигиляции ⁵⁶. Однако чувствительность атомных факторов рассеяния к виду волновых функций внешних электронов ввиду их значительной размазанности много меньше чувствительности КП. Достаточно отметить, что ширина КП атомов в твердом теле изменяется в некоторых случаях более чем на 40% по сравнению со свободными атомами, тогда как интенсивность дифракции, определяемая в основном внутренними электронами, изменяется лишь на песколько процентов ⁵⁵, а точное нахождение атомного фактора требует трудоемких измерений абсолютной интенсивности рассеяния. В случае аннигиляции, хотя основной вклад в эффект и дают внешние электроны, интерпретация углового профиля аннигиляции требует знания волновой функции термализованного позитрона в твердом теле, что само по себе является сложной задачей. Кроме того, этот метод менее чувствителен к виду высокоэнергетических «хвостов» в функции импульсного распределения электронов ²⁹.

3. РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ НА ПЛАЗМОНАХ

При достаточно больших, передачах импульса ħk, как было отмечено в разделе 2, валентные и связанные электроны в кинематическом отношении ведут себя подобным образом. Однако с уменьшением угла ϑ в рентгеновском HP появляется ряд интересных и важных особенностей.

Малоугловое рассеяние на сильно связанных атомных электронах, когда положение спектральной линии определяется энергией связи $\hbar\Omega$ ($\omega \sim \Omega$) и не зависит от угла рассеяния, принято называть комбинационным рассеянием рентгеновских лучей (см. раздел 4).

В случае же HP на свободных валентных электронах и электронах проводимости при уменьшении **k** происходит значительное искажение формы комптоновской линии и уменьшение ее интенсивности. Дифференциальное сечение HP $\sigma(\omega, \vartheta)$ согласно Нозьеру и Пайнсу ⁵⁷ определяется фурьеобразом корреляционной функции плотность-плотность для электронов и может быть выражено через продольную диэлектрическую проницаемость ε (**k**, ω):

$$\sigma(\omega, \vartheta) = \sigma_T S(\mathbf{k}, \omega) = -\sigma_T \frac{\hbar k^2}{4\pi^2 e^2 n_0} \operatorname{Im} e^{-1}(\mathbf{k}, \omega), \qquad (3.1)$$

где S (k, ω) — структурный фактор.

Детальный анализ комптоновского профиля в случае вырожденного электронного газа впервые был проведен японскими физиками Омурой и Матзудайрой ⁵⁸. Они показали, что основной вклад в сечение рассеяния вносит возмущение $\sim A^2$ в гамильтониане взаимодействия. Если пренебречь кулоновским взаимодействием электронов (приближение Хартри — Фока), существенным при малых k, то уменьшение комптоновского сечения и искажение его профиля объясняются ^{58, 59} влиянием принципа запрета Паули, так как теперь в процессе комптоновского рассеяния участвуют лишь те электроны, которые получают импульс k достаточный, чтобы выйти за пределы сферы Ферми.

В приближении Хартри-Фока, как известно, $\varepsilon^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = 1 - 4\pi \alpha(\mathbf{k}, \omega)$, где α — линдхардовская поляризуемость электронного газа ⁶⁰, и комптоновская линия при $k > 2k_F$ имеет вид «перевернутой» параболы (2.8), отстоящей от несмещенной линии так, что всюду $\omega_2 \neq \omega_1$. В случае $k < 2k_F$ вступает в действие принцип Паули и комптоновский профиль состоит из параболического участка в длинноволновой части спектра и наклонной прямой линии в коротковолновой части, простирающейся до частоты накачки ($\omega_{2max} = \omega_1$, $\sigma(0, \vartheta) = 0$) (рис. 4).

С учетом кулоновского взаимодействия электронов в приближении случайных фаз⁵⁷ (ПСФ) ε (**k**, ω) = 1 + 4 $\pi\alpha$ (**k**, ω), что приводит к дополнительному подавлению одночастичных возбуждений и к искажению линим⁵⁸. Действительно, в этом случае $\sigma^{\Pi C\Phi}(\omega, \vartheta) = \sigma^{X\Phi}(\omega, \vartheta) |\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)|^{-2}$. На рис. 4 приведен результат расчета⁵⁸ профиля малоуглового КР в электронном газе с относительной плотностью $r_s = r_e/a_0 = 2$ для углов $\vartheta = 15^\circ$ и 30°, где a_0 — боровский радиус, $r_e = (3/4\pi n_0)^{1/3}$ — радиус занимаемой электроном сферы, n_0 — плотность валентных электронов. Указанное значение плотности близко к r_s для алюминия и бериллия. Эксперименты в литии ²⁸, ⁶¹, ⁶² и' бериллии ⁶³ в целом подтвердили результаты анализа⁵⁸.

В малоугловом рассеянии на свободных электронах в твердом теле, как следует из (3.1), при ε (k, ω) = 0, возможен еще один вид HP, связанный с возбуждением продольных плазменных колебаний — коллективных флуктуаций плотности электронов. Плазменные колебания, как самостоятельный вид электронных возбуждений, возникают вследствие кулоновского взаимодействия между электронами и широко исследовались в целом ряде работ (см., например, монографии Пайнса⁶⁴ и Платцмана и Вольфа⁶⁵). Представление о плазмонах — квантах плазменных колебаний — позволило Пайнсу и Бому⁶⁶ указать на связь части характеристических (дискретных) потерь энергии, наблюдаемых при прохождении быстрых электронов через металлические пленки, с возбуждением коллективных колебаний. Многочисленные эксперименты по характеристическим потерям электронов показали, что, в отличие от газовой плаэмы, в широком круге металлов,



Рис. 4. Профиль линии комптоновского рассеяния на свободных электронах с плотностью $r_s = 2$.

Штриховые и сплошные кривые относятся соответственно к приближениям Хартри — Фока и ПСФ; $\lambda_1 = 1$ Å и λ_2 — длины волн накачки и сигнала, λ_C — комптоновская длина волны, $\sigma' = \sigma$ (λ_2 , ϑ) $\lambda_C/n_0r_0^2$, $k_F = (3,64/r_S)$ Å⁻¹ = 1,82 Å⁻¹.

полупроводников и даже изоляторов длинноволновые плазмы в системе валентных электронов представляют собой хорошо определенные элементарные возбуждения.

С появлением лазеров начались весьма интенсивные теоретические ⁶⁷ и экспериментальные ⁶⁸ исследования по рассеянию света на низкочастотных плазмонах в полупроводниках.

На возможность рассеяния рентгеновских лучей с возбуждением плазмонов в твердом теле впервые было указано Нозьером и Пайнсом⁵⁷ в 1958 г. Более подробно в ранний период исследований вопрос о малоугловом HP на электронах твердотельной плазмы *) рассматривался в работах Аграновича и Гинзбурга⁷⁰ и Омуры и Матзудайры⁵⁸. С классической точки зрения плазмонное рассеяние можно интерпретировать как неупругое рассеяние рентгеновских лучей на ансамбле электронов, связанных кулоновским взаимодействием, плотность которых промодулирована с частотой плазменных колебаний в результате коллективных флуктуаций. Рассеяние на плазмонах (PII), как и сечение характеристических потерь, описывается функцией Ime⁻¹, и уравнение є (k, ω) = 0 определяет спектр продольных илазменных волн ω (k).

Таким образом, рассеяние на плазмонах представляет собой комбинационный процесс, при котором частота рассеянных квантов меньше падающей на частоту плазменных колебаний. При достаточно малых импульсах **k** в вырожденном электронном газе закон дисперсии плазмонов выглядит следующим образом ⁶⁴:

$$\omega(\mathbf{k}) = \omega_p + \frac{3}{10} \frac{(v_F k)^2}{\omega_p}, \qquad (3.2)$$

^{*)} Мы не рассматриваем здесь малый при ω₁ ≫ Ω вклад в сечение рассеяния на атомах с образованием плазмонов в «непрямых» переходах ⁶⁹ за счет возмущения ~pA.

где $\omega_p = \sqrt{4\pi n_0 e^2/m}$, $v_F = (4,22/r_s) \cdot 10^8 \ cm/ce\kappa$ — скорость Ферми. Так как с большой точностью $k = 2k_1 \sin(\vartheta/2)$, то наличие пространственной дисперсии проницаемости ε (**k**, ω) проявляется в эксперименте в зависимости частоты сигнала от угла наблюдения.

В приближении случайных фаз плазмоны являются незатухающими возбуждениями при k меньших критического волнового вектора $k_c = \omega_p/v_F = (1,71/\sqrt{r_s})$ Å⁻¹, при котором в координатах ω , k наступает пересечение коллективного (3.2) и одночастичного (2.2) спектров ⁶⁴. Вследствие кулоновской и фермиевской экранировки одночастичных возбуждений, проявляющихся в спектре HP в виде комптоновского рассеяния, плазмоны дают основной вклад в интенсивность малоуглового HP. При $k > k_c = 2k_1 \sin (\vartheta_c/2)$ происходит быстрый распад плазмонов (затухание Ландау⁷¹), что должно приводить к значительному уширению и исчезновению плазмонного пика. В этой области углов HP определяется в основном спектром индивидуальных возбуждений.

В простейшем случае, когда $\varepsilon = 1 - (\omega_p/\omega)^2$ (длинноволновое приближение), для интегрального сечения РП под углом ϑ , как следует из (3.1), имеем

$$\sigma(\vartheta) = 2\sigma_T \left(\frac{\hbar\omega_1}{mc^2}\right) \frac{\omega_1}{\omega_p} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \qquad (3.3)$$

что совпадает с результатом полуклассического рассмотрения ⁷⁰. Для бериллия, например, $k_c = 1.24$ Å⁻¹, что соответствует при накачке Cr K_β ($\lambda_1 = 2.08$ Å) критическому углу рассеяния $\vartheta_c = 24^\circ$. Так как $\hbar \omega_p = 19$ ж, то при $\vartheta = 10^\circ \sigma_{\rm PH}$ (ϑ) = $6 \cdot 10^{-2} \sigma_T$.

Рассеяние рентгеновских лучей на объемных плазмонах впервые наблюдалось в 1968 г. Прифтисом с сотрудниками ⁷² при НР излучения Сг K_{β} в литии, бериллии и графите при углах рассеяния 5, 10 и 15°. Этот новый вид НР проявляется в спектре в виде дополнительного пика, накладывающегося на линии рэлеевского и слабого в этой области углов комптоновского рассеяния. Ранее плазмонное рассеяние не наблюдалось, по-видимому ⁷³, из-за того, что большинство экспериментов проводилось нри $\vartheta > \vartheta_c$.

В дальнейшем изучение рассеяния рентгеновского излучения $\operatorname{Cr} K_{\alpha,\beta}$ и $\operatorname{Cu} K_{\alpha,\beta}$ на плазмонах в Li, Be, графите и Al проводилось экспериментальными группами в Греции ⁷³⁻⁷⁷, Японии^{78, 79}, США⁸⁰⁻⁸⁴ и ГДР ⁸⁵. При малых ϑ необходимо учитывать возможность возбуждения плазмонов в процессе диффузного рассеяния и в таких кристаллах, как Si и Ge ⁸⁶. Эти работы показали в целом удовлетворительное согласие с выводами теорий ^{57, 58}, однако обнаружили также и некоторые расхождения и неоднозначность результатов различных экспериментальных групп. Поведение электронного газа в реальных кристаллах и его взаимодействие с излучением в области малых и особенно промежуточных ($k \sim 1 - 2k_c$) передач импульса оказалось гораздо интереснее и сложнее, чем это считалось ранее. Примечательно, что толчком к подобного рода исследованиям послужили именно эксперименты по рентгеновскому РП.

Экспериментальное изучение сечения рассеяния на плазмонах (3.1) является чрезвычайно полезным для определения вида диэлектрической проницаемости, а следовательно, и для определения справедливости той или иной модели электронного поведения в твердом теле, из которой є вычисляется теоретически. Говоря словами Пайнса⁶⁴, «эта функция представляет собой некое простое понятие, объединяющее все теории электронного газа в твердом теле». Наблюдение рентгеновского плазмонного рассеяния позволяет определять энергию, время жизни и критический волновой вектор плазмонов, а также судить о характере энергетического спектра электронов в области ниже валентной зоны и о химических связях.

Суммируя результаты проведенных исследований, можно выделить следующие основные черты рентгеновского рассеяния на плазмонах *):

а) Закон дисперсии

На рис. 5 приведен типичный спектр НР Сг K_{β_4} в бериллии для различных углов рассеяния ⁷⁸, в том числе и таких, при которых $k > k_c$. Обнаружено, что закон дисперсии плазмонов близок к линейному (3.2) относительно k^2 (рис. 6). Экстраполяция на k = 0 положения плазмонной линии дает для энергии $\hbar \omega_p = 19,1$ *эв*, что неплохо согласуется с теоретическим



Рис. 5. Спектр НР излучения Сг К_{β1} (2,08 Å) в бериллии.

R, K и П указывают соответственно положение линий ролеевского, комптоновского и птазмонного расселний; $h_c = 1,24 \Lambda^{-1}, \Phi_c = 24^\circ$.

значением и результатами по характеристическим потерям электронов. Линейный по k^2 закон дисперсии наблюдался также в ряде других работ ^{73, 79-81}.

Необходимо отметить, что, за некоторыми исключениями 62 , плазмонная линия наблюдается и при передачах импульса $k > k_c$, что запрещено элементарной теорией.



Рис. 6. Дисперсия плазмонов в бериллии (накачка — излучение Сг K_β,⁷⁸).

Кроме того, Милиотис и Маринос ^{74, 76} не обнаружили заметной дисперсии плазмонов в Ве в области $k \ge 0.8k_c$, а Эйзенбергер и др. наблюдали в литии ⁸³ и графите ⁸⁴ дальнейшее линейное по k^2 смещение пика НР после горизонтального участка при $k \ge 1.5k_c$ и $k \ge 1.3k_c$ соответственно. Интенсивность рассеяния в центре линии увеличивается с ростом ϑ , при $\vartheta \approx \vartheta_c$ достигает максимума и затем спадает ⁷⁴.

Вопрос о причинах наблюдения; плазмонной линии при $\vartheta > \vartheta_c$ в настоящее время еще не решен окончательно, однако ясно, что поскольку вывод о сильном распаде плазмонов при $k > k_c$ был сделан в рамках ПСФ, то необходимо дальнейшее усовершенствование и модернизация этой теории. Следует отметить, что само понятие критического вектора, определенного как $k_c = \omega_p / v_F$, достаточно условно^{64, 88}. Так же условно при промежуточных k разделение на рассеяние на одночастичных и на коллективных возбуждениях. Влияние коллективных эффектов на спектр НР сказывается даже при $2k_F > k > k_c$, что объясняется дальнодействием куло-

^{*)} Краткий обзор ранних экспериментальных работ имеется в статье 87.

новского потенциала $4\pi e^{2}/k^{2}$ и проявляется в резкой асимметрии спектра одночастичных возбуждений, который при $k \sim 1 - 2k_{c}$ имеет всплески на частоте $\omega \sim 1 - 2\omega_{p}$, похожие на линию плазмонного рассеяния⁸⁹.

Анализ первой поправки к ПСФ-диэлектрической функции показывает ⁹⁰ возможность нового процесса рассеяния, при котором плазмон и электронно-дырочная пара рождаются одновременно с выполнением закона сохранения $\hbar\omega_1 + (p_1^2/2m) = \hbar\omega_2 + (p_1^2/2m) + \hbar\omega_p$ и с интенсивностью нового пика около 10% от интенсивности «чистого» РП (в Ве при $\vartheta = 10^\circ$ и $\lambda_1 = 2 \text{ Å}$).

Как показали Кливер и Райзер⁸⁸ и Захариас⁹¹, результаты Милиотиса⁷⁴ могут быть объяснены в рамках ПСФ, если согласно⁹² в диэлектрическую проницаемость Линдхарда⁶⁰ ввести затухание одноэлектронных состояний и при вычислении є (k, ω) учесть обменные и корреляционные поправки, как в работе⁹³, на статическое локальное поле. В ряде работ было установлено^{78, 81-84}, что наблюдаемая дисперсия

В ряде работ было установлено ^{78, 81-84}, что наблюдаемая дисперсия плазмонов меньше теоретической и может быть даже отрицательной ⁸², что не может быть вызвано малыми эффектами зонной структуры. Платцман и Эйзенбергер ^{82, 94} (см. также, работу ⁹⁵) предложили следующее

объяснение: из правила сумм ⁶⁴ $\int_{0}^{1} \omega S$ (k, ω) $d\omega = \hbar k^2/2m$ следует, если

допустить $S(\mathbf{k}, \omega) = S(\mathbf{k}) \delta[\omega - \omega(\mathbf{k})]$, что $\omega(\mathbf{k}) = \hbar k^2/2mS(\mathbf{k})$. Структурный фактор $S(\mathbf{k})$, как следует из свойств парной корреляционной функции вырожденной электронной жидкости, возрастает от нуля как k^2 , при $k \sim 1.35k_F$ достигает единицы и затем совершает несколько затухающих осцилляций, что и отражается должным образом в поведении закона дисперсии плазмонов $\omega(\mathbf{k})$.

Дальнейшее усовершенствование теории диэлектрической проницаемости ⁹³ путем введения конечного времени жизни электронов и дырок поз-



волило ⁹⁶ объяснить наличие «провала» в спектрах НР в бериллии, алюминии и графите *), наблюдаемых в работе ⁸² при $k_F < k < 2k_F$, а также получить в работе ⁹⁵ удовлетворительное согласие с экспериментальными данными ⁸¹ по положению и форме плазмонной линии в бериллии при $k = 1,24k_c$.

б) Затухание плазмонов

Рис. 7. Зависимость ширины линии (на полувысоте) рентгеновского плазмонного рассеяния в бериллии от волнового вектора.

В рамках приближения случайных фаз, поскольку законы сохранения запрещают превращение коллективной волны в электронно-дырочную пару, затухание плазмонов отсутствует, что должно было бы приводить

к б-образной спектральной линии РП при $k < k_c$. В первых экспериментах ^{79, 80} из-за недостаточного разрешения именно такой вывод и был сделан, но впоследствии было обнаружено, что плазмонная линия обладает значительной шириной, зависящей от угла рассеяния ^{73, 74, 78, 81}. На рис. 7

^{*)} Идентичность спектров в трех различных веществах говорит о том, что это явление обусловлено исключительно свойствами электронного газа, а не зонными эффектами. Спектр НР является наложением широкой ПСФ-компоненты и более узкого плазмонного пика.

приведены результаты измерения ⁷⁸ ширины линии $\Gamma_p(k)$ в бериллии ($\Gamma_p(0)/\omega_p = 0,2$).

Затухание длинноволновых плазмонов можно объяснить, если учесть такие эффекты многочастичного взаимодействия как запрещенные в ПСФ электрон-электронные (распад плазмона на две электронно-дырочные пары, электронно-дырочную пару и другой плазмон и т. п. ⁹⁷) и, — как основной механизм уширения, — электрон-ионные за счет взаимодействия с фононами и неоднородностями кристалла⁹⁸. При малых k Γ_p (k) = A + $+ Bk^2$, где A и B — коэффициенты, зависящие от модели. Пока их теоретические значения еще весьма далеки от экспериментальных ⁹⁹. Возможно, что расхождение связано с зонно-структурными эффектами. Измерение формы и ширины липии РП имеет важное значение для понимания механизмов затухания плазмонов.

в) Анизотропия

До сих пор в качестве модели твердотельной плазмы использовался однородный газ свободных электронов. В действительности электроны движутся в периодическом потенциале кристаллической решетки и их вол-



новые функции являются не плоскими, а блоховскими.

Эксперименты в монокристаллах бериллия⁸¹ и графита⁸⁴, впервые проведенные Эйзенбергером и др., обнаружили значительную анизотропию сечения РП. На рис. 8 и 9 изображены результаты измерения энергии, ширины и формы плазмонной линии



Рис. 8. Энергия плазмонов в бериллии и полная ширина линии на полувысоте для случаев $\mathbf{k} \| \mathbf{c}$ и $\mathbf{k} \| \mathbf{a}$ как функция квадрата угла рассеяния (накачка — излучение Си K_{α_4} , 1,54 Å).



ПСФ — результат приведен с учетом функции инструментального разрешения.

в бериллии для случаев, когда вектор k параллелен соответственно кристаллографическим осям с и а. Для сравнения приведены также соответствующие расчетные кривые в приближении случайных фаз.

В кристаллической среде функция ε^{-1} (k, ω) в выражении для сечения (3.1) имеет более общий вид ^{81, 85, 100}:

$$\varepsilon_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}^{-1}(\mathbf{k}, \omega) = \left[\delta_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'} - \frac{4\pi e^2}{(\mathbf{q} + \mathbf{Q})^2} \alpha_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}'}(\mathbf{q}, \omega) \right]^{-1}, \qquad (3.4)$$

где Q, Q' — векторы обратной решетки, вектор q определен в первой зоне Бриллюэна, $\mathbf{k} = \mathbf{q} + \mathbf{Q}$. Явный вид функции $\alpha_{QQ'}$ приведен, например, в монографиях ^{64, 65}. Ее тензорный характер по отношению к Q и Q' отражает просто тот факт, что в кристалле возмущение с волновым вектором **k** вызывает отклики с волновыми векторами $\mathbf{k} + \mathbf{Q}$. Энергетические зоны плазмонов определяются уравнением det $\varepsilon_{QQ'}$ (\mathbf{k}, ω) = 0, являющимся обобщением уравнения ε (\mathbf{k}, ω) = 0 для однородной среды ^{85, 101}. Процедура обращения матрицы (3.4) рассматривалась, например, в работах ¹⁰².

Анализ поведения плазмонов в кристаллах базируется на основополагающих работах Эренрейха и Коэна ¹⁰³, Адлера и Визера ¹⁰². Зонные расчеты действительной и мнимой частей є, а также Іт ε^{-1} , в кристаллах Si¹⁰⁴, Ge, GaAs и ZnSe¹⁰⁵, К и Na¹⁰⁶ для различных кристаллографических направлений позволили четко выявить различие со случаем свободных электронов и наглядно проследить трансформацию структурного фактора $S(\mathbf{k}, \omega)$ с изменением волнового вектора \mathbf{k} .

Поведение тензора $\alpha_{QQ'}$ зависит от деталей зонной структуры и может быть достаточно сложным. В приближении случайных фаз функцию α в (3.4) необходимо заменить на функцию α⁰ для газа невзаимодействующих блоховских электронов. Чтобы качественно понять результаты экспериментов ⁸¹, достаточно оценить функцию α_{00}^{0} при частоте $\omega \approx \omega_{p}$. Действительно, для простых металлов (Na, K, Be, Mg, Al и др.) и некоторых полупроводников (Si, Ge и др.) величина ω_p велика по сравнению с характерными энергиями зонной структуры и вид α_{00}^{0} , значительно упрощается, поскольку возможно разложение этого тензора по степеням $1/\omega_p$. Как показано в работах ^{81, 100}, учет кристалличности среды, т. е. учет межзонных переходов в диагональной поляризуемости соо, приводит к некоторому изменению частоты плазмонов при $\mathbf{k} \to 0$, причем это смещение зависит от направления волнового вектора плазмонов по отношению к кристаллографическим осям, а также к анизотропному характеру \mathbf{k}^2 -дисперсии плазмонов. Для более детального ознакомления с влиянием эффектов зонной структуры на поведение плазменных колебаний в твердом теле можно порекомендовать обратиться к монографиям 64, 65 и приведенным в них ссылкам.

Недиагональный член характеризует связь флуктуаций илотности с волновыми векторами q и q + Q и приводит к существованию высших слабозатухающих даже при $k > k_c$ плазмонных зон, что, возможно, наблюдалось в работе ⁸⁵.

Эффекты зонной структуры, как предсказывалось в модели одномерной периодичности ¹⁰⁷, могут приводить также к появлению энергетической щели в спектре одночастичных возбуждений, в которой при промежуточных k существует дополнительная низкоэнергетическая коллективная мода. Существование этой моды не получило пока полного экспериментального подтверждения ⁸⁵.

r) Температурная зависимость

Наблюдая неупругое рассеяние излучения Сг K_{β} в литии при T = 300 и 77 °K, Прифтис ⁷⁵ обнаружил, что, в отличие от случая электронного возбуждения плазмонов, где интенсивность линии потерь не зависит от T, сечение рентгеновского плазмонного рассеяния при азотной температуре примерно на 25% меньше, чем при комнатной. Существующие теории не объясняют температурную зависимость сечения РП. По-видимому, необходим учет фотон-фонон-плазмонного взаимодействия. неупругое рассеяние рентгеновского и синхротронного излучений 97

д) Локальные плазмоны

Помимо объемных плазменных колебаний в однородных средах, речь о которых шла выше, возможны коллективные возбуждения (локальные цлазменные колебания ^{108a}) в ограниченных и неоднородных системах. Примером таких систем могут служить электронно-дырочные капли в полупроводниках, малые металлические и полупроводниковые частицы, внедренные в другую среду; газовые полости, образованные в металлах под действием излучения и т. п. К числу неоднородных систем, имеющих в спектре возбуждений наряду с одночастичными также и коллективные уровни, относятся и электронные оболочки тяжелых атомов.

Комбинационное рассеяние света или рентгеновских лучей на локальных плазмонах ^{108а} позволяет исследовать спектр нормальных колебаний таких систем. Частоты и затухание коллективных мод в неоднородной электронной плазме определяются более общим, нежели ε (**k**, ω) = 0, условием $\int \hat{\varepsilon}$ (**r**, **r**', ω) n_e (**r**') $d\mathbf{r}' = 0$, где n_e (**r**) — плотность эффективного заряда. Например, для сферической металлической частицы, помещенной в среду с диэлектрической проницаемостью ε_1 , частоты локальных плазмонов определяются соотношением $\omega_l = \omega_p \sqrt{\frac{l}{l+(l+1)\varepsilon_1}}$, где l — положительные целые числа и для материала частицы ε (ω) = $= 1 - (\omega_p/\omega)^2$.

Рассеяние рентгеновских лучей с возбуждением низшей моды (l = 1) поверхностных плазмонов в малых (~100 Å) частицах графита и серебра наблюдалось в работах ⁷⁷ и исследовалось теоретически ¹⁰⁸. Подобные эксперименты позволят выяснить рамки правомочности введения понятия локальных плазмонов как хорошо определенных элементарных возбуждений, т. е. возбуждений с малым отношением затухания к частоте. Действительно, в неоднородных системах из-за рассеяния на неоднородностях импульс перестает быть хорошо определенным квантовым числом, поэтому, в отличие от ПСФ, возможен распад плазмона на электронно-дырочную пару и при $k < k_c$ (подробнее см. в работе ¹⁰⁸а и приведенных в нейссылках).

4. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Впервые на возможность комбинационного рассеяния (КР) рентгеновских лучей на связанных атомных электронах указал Смекал в 1923 г. ¹⁰⁹. Независимо от него в работе, посвященной комбинационному рассеянию в оптической области, Раман ¹¹⁰ отметил, что этот эффект может проявляться и в рентгеновском диацазоне. Впоследствии электронное КР рентгеновских лучей *) наблюдалось при рассеянии излучения Мо K_{α} в графите ^{111–114}, алюминии ¹¹³ и бериллии ⁹, ¹¹³, ¹¹⁴ в виде узких линий, смещенных вниз по частоте от положения рэлеевского пика примерно на величину энергии ионизации K- и L-электронов. Спектральная ширина наблюдаемых линий близка к ширине излучения Мо K_{α} , положение линий практически не зависело от угла рассеяния при $\vartheta \sim 90 - 160^{\circ}$. На основе этих результатов был сделан вывод, что при КР электрон «выбрасывается» из атома с нулевой скоростью. В последующие годы рентгеновское КР в различных легких веществах наблюдали Дас Гупта ^{115–117}, Сузуки ¹¹⁸

^{*)} Неупругое рассеяние на телловых колебаниях атомов без изменения электронного состояния в оптике приводит к комбинационному рассеянию на оптических фононах и к рассеянию Мандельштама — Бриллюэна на акустических. В рентгеновском диапазоне основной вклад в интенсивность рассеяния дают акустические колебания и этот вид НР принято называть тепловым диффузным рассеянием³¹.

⁷ УФН, т. 122, вып. 1

и Фесслер и Мёхл ¹¹⁹ в виде слабых пичков на фоне широкого и интенсивного комптоновского профиля, образованного рассеянием на внешних слабосвязанных электронах.

Следует, однако, отметить, что эти ранние работы проводились на пределе экспериментальных возможностей того времени, что не позволяло однозначно интерпретировать полученные результаты. Так, в специальных экспериментах ¹²⁰, поставленных с целью проверки сообщений ¹¹²⁻¹¹⁷, указанный эффект не был обнаружен; Митчелл ¹¹³, Дэвис и Паркс ¹¹⁴ и Дас Гупта ¹¹⁷ сообщали даже о наблюдении КР в антистоксовой области ($\omega_2 > \omega_1$), что в условиях их экспериментов было явно невозможно.

Теоретически HP на связанных электронах рассматривалось Вентцелем²⁴, Блохом²¹, Зоммерфельдом¹²¹, Платцманом и Цором¹³ и более полно в 1967 г. японскими физиками Мицуно и Омурой¹²². Закон сохранения энергии для процесса КР имеет вид

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + \mathcal{E} + \frac{1}{2}mv^2, \qquad (4.1)$$

где $\mathscr{E} = \hbar\Omega$ — энергия связи электрона, $mv^{2}/2$ — кинетическая энергия «выброшенного» атомного электрона и считается, что энергией отдачи атома и возбуждением решеточных колебаний можно пренебречь. Максимальной энергии рассеянных квантов $\hbar\omega_{2} = \hbar\omega_{1} - \mathscr{E}$ (край линии КР, или порог) соответствует скорость $\mathbf{v} = 0$. Зоммерфельд не учитывал размытия атомных уровней в твердом теле в широкие перекрывающиеся полосы и поэтому получил, что спектр КР должен состоять из узких линий, соответствующих переходам внутренних электронов на незаполненные внешние уровни атома. Вентцель же и Блох рассматривали рассеяние при больших передачах импульса с переходом атомного электрона в непрерывный спектр, что отвечает больше комптон-эффекту на связанных электронах, а расчеты Платцмана и Цоры соответствовали комптон-эффекту в импульсной аппроксимации и промежуточной области между случаем больших углов рассеяния и случаем малоуглового комбинационного рассеяния.

Рассмотрим, следуя работе ¹²². процесс комбинационного рассеяния, при котором атомному электрону передается энергия, не слишком превышающая энергию его ионизации. Вероятность перехода системы также определяется «золотым правилом» ¹¹. Ясно, что влияние связи локализованных электронов должно значительно проявляться лишь при малых передачах импульса **k**, т. е. при относительно малых углах рассеяния, поэтому наиболее ярко эффект КР будет наблюдаться при выполнении следующих условий:

$$ak = \frac{4\pi a}{\lambda_1} \sin \frac{\vartheta}{2} \leqslant 1, \qquad (4.2)$$

$$\hbar \omega_1 \gg \mathscr{E}, \tag{4.3}$$

где λ₁ — длина волны накачки и *а* — радиус орбиты электрона *).

При выполнении условия (4.3), которое отвечает случаю нерезонансного рассеяния, основной вклад в интенсивность КР вносит возмущение A^2 в гамильтониане взаимодействия ^{14, 122}. С учетом (4.2) в одноэлектронном приближении, пренебрегая эффектами электронной корреляции, выражение для дифференциального сечения комбинационного (рамановского) рассеяния неполяризованного излучения, например, на *К*-элек-

^{*)} Вместо (4.2) в работе ¹²² стоит ошибочное соотношение $2\pi a/\lambda_1 \leqslant 1$, которое позднее было исправлено в работах ¹²³, ¹²⁴.

троне, в нерелятивистском приближении имеет вид

$$\sigma(\omega, \vartheta) = r_0^2 \frac{1 + \cos^2 \vartheta}{2} \frac{\omega_2}{\omega_1} \mathbf{k} T(\omega) \mathbf{k}, \qquad (4.4)$$

$$T (\omega_{1} - \omega_{2}) = \sum_{l} \langle i | \mathbf{r} | l \rangle \langle l | \mathbf{r} | i \rangle \hbar \delta_{i} (\hbar \omega_{1} - \hbar \omega_{2} - \mathscr{E}_{l} + \mathscr{E}_{i}),$$

$$\langle i | \mathbf{r} | l \rangle = \int \psi_{l}^{*} (\mathbf{r}) \mathbf{r} \psi_{i} (\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$
(4.5)

где в матрице T суммирование проводится по незанятым состояниям с волновыми функциями ψ_l и энергиями \mathscr{E}_l . При выводе (4.4) в матричных элементах T разложение ехр (*i* kr) ограничено двумя членами. Так же как и в случае фотоэффекта, основной вклад в сечение КР вносят переходы в состояния непрерывного спектра (в простых металлах, например, эти состояния лежат выше уровня Ферми). При рассеянии в поликристаллах или порошках необходимо усреднить (4.5) по всем ориентациям, после чего приходим в (4.4) к скалярному произведению $\mathbf{k}T\mathbf{k} = t(\omega) k^2$, где $t(\omega) = = (1/3)$ Sp $\hat{T}(\omega)$.

Соотношения (4.2), (4.3) поясняют смысл термина «малоугловое КР». Из них следует, что комбинационное рассеяние происходит главным образом с возбуждением К-электронов и для более уверенного наблюдения КР необходимо использовать относительно длинноволновую накачку. Следует отметить, что сложившееся разделение на комптоновское и комбинационное рассеяния достаточно условно. Это просто предельные случаи единого процесса НР, при котором та или иная часть энергии кванта накачки «тратится» на вырывание атомного электрона *). Ясно, что в случае обратного (4.2) неравенства $ak \gg 1$ рентгеновское КР переходит в эффект Комптона, так как при этом передача импульса $\hbar k$ много больше импульса электрона $p_1 \sim \hbar/a$ и влияние связи малó.

Качественно новый этап экспериментального исследования комбинационного рассеяния рентгеновских лучей начался с 1967 г. работами Сузуки с сотрудниками ¹²³⁻¹²⁵ и Александропулоса, Коэна и Куриямы ¹²⁶⁻¹²⁹, в которых наблюдалось КР излучений Мо K_{α} и Сг K_{α} в некоторых легких веществах (Li, Be, B, графит, LiF. NaCl) при различных углах рассеяния ($\vartheta \sim 30-160^{\circ}$). Он обусловлен появлением мощных (до 4 *i em*) рентгеновских трубок с вращающимся анодом и совершенствованием двухкристальных спектрометров и регистрирующей аппаратуры.

Суммируя результаты исследований, можно отметить следующие основные характеристики спектра рентгеновского комбинационного рассеяния:

а) Спектральное распределение интенсивности

Спектр рассеяния представляет непрерывное распределение интенсивности, а не дискретный набор линий, причем ее коротковолновый край, где интенсивность максимальна, находится при пороговом значении частоты сигнала $\omega_2 = \omega_1 - \Omega$ и не зависит от угла рассеяния ^{123, 124}. На рис. 10 представлен типичный спектр НР излучения Сг K_{α} в боре при различных углах ϑ ¹²⁴. Для *К*-электронов бора a = 0,113 Å и параметр

^{*)} Для обозначения явления КР на локализованных электронах применяются еще такие термины: «раман-эффект для рентгеновских лучей» ¹¹¹, «тонкая структура в комптон-эффекте» ¹¹⁴, «модифицированное рентгеновское рассеяние Смекала — Рамана» ¹¹⁶, «рамановские линии в комптоновском рассеянии» ¹¹⁹ и т. п.

ак для углов рассеяния $\vartheta \sim 30-160^{\circ}$ лежит в интервале 0,16-0,61, что хорошо согласуется с требованием (4.2).

Интенсивность линии КР плавно спадает в длинноволновую сторону, что отвечает уменьшению вероятности перехода электрона в состояния





 $\lambda_1, \lambda_C u \lambda_R$ — длины воли пиков рэлеевского, комптоновского и комбинационного рассеяний соответственно.

иоглощению мягких рентгеновских лучей может дать более полную информацию о характере зонной структуры твердых тел. Спектр КР формируется при рассеянии практически во всем объеме образца, различные включения и неоднородности поверхности мало влияют на его интенсивность, чего нельзя сказать о спектрах фотопоглощения. Теоретически ^{13, 14, 131} и в некоторой степени экспериментально ¹²⁴,

Теоретически ^{13, 14, 131} и в некоторой степени экспериментально ^{124,} ^{125, 128} показано, что с увеличением угла рассеяния ϑ , когда условие (4.2) перестает выполняться, интенсивность длинноволнового «хвоста» КР растет и положение максимума ω_{20} интенсивности КР сдвигается в область

непрерывного спектра со скоростью v ≠ 0. Поскольку сечение К-фотопоглощения оф в дипольном приближении (ka « 1) пропорционально выражению $\omega e T(\omega) e$, где е — единичный вектор поляризации волны, то в поликристаллах или порошках $\sigma_{\omega}^{\Phi} \sim \omega t(\omega)$ и форма линии КР на К-электронах должна быть подобна спектру К-поглощения мягких рентгеновских лучей ¹²², ¹³⁰, ¹³¹, T. e. $\sigma^{\text{KP}}(\omega, \vartheta) \sim \omega^{-1} \omega_{\omega}^{\phi}$ что в целом подтверждено экспериментально ^{123, 124, 128}. На рис. 11 приводится спектр НР излучения Сг K_а в литии и бериллии и для сравнения показан спектр К-поглошения этих элементов. В случае же рассеяния в веществах с низкой степенью симметрии такая простая связь между σ_{ω}^{Φ} и $\sigma^{\text{KP}}(\omega, \vartheta)$ отсутствует 130, поскольку фотопоглощение и КР определяются различными матричными элементами (еТе и kTk соответственно). Полученные в экспериментах по КР значения энергии & в Li (57 эс), Be (112 эв), B (190 эв) и графите (284 эв) хорошо согласуются сэнергиями ионизации К-электронов $\mathscr{E}_{K} = \hbar \Omega_{K}$, измеренными в опытах по рентгеновскому поглощению. Положение края линии КР чувствительно к химическому окружению рассеивающего атома 132. Комбинационное рентгеновское рассеяние наблюдалось также и на L-электронах в Na, Al и Si ¹³².

Анализ тонкой структуры длинноволнового края линии КР в сочетании с экспериментами по меньших энергий ($\omega_{20} < \omega_1 - \Omega$), приближаясь к комптоновскому значению.

Сечение комбинационного рассеяния согласно (4.4) должно расти с увеличением угла рассеяния по закону $\sigma(\vartheta) \sim (1 + \cos^2 \vartheta) \sin^2(\vartheta/2)$ и уменьшаться с ростом заряда ядра *). Такая угловая зависимость действительно наблюдалась при рассеянии Сг K_{β} и Си K_{α} в Ве и графите при малых



Рис. 11. Спектры комбинационного рассеяния (сплошные кривые) и К-поглощения (штриховые кривые) в литии и бериллии¹²⁴.

углах ¹²⁵. При дальнейшем же увеличении ϑ интенсивность КР доходила до некоторой максимальной, а затем начинала уменьшаться. что может быть объяснено ¹²⁵, если учесть третий и четвертый члены в разложении ехр (*i* kr) в матричных элементах переходов $|i\rangle \rightarrow |l\rangle$

б) Линейчатое комбинационное рассеяние

Кроме переходов в состояния непрерывного спектра возможно комбинационное рассеяние с переходом атомного электрона и на незаполненные дискретные уровни. Этот вид КР наблюдался Александропулосом и Коэном ¹²⁶ при рассеянии Си K_{α} в боре ($\mathscr{E}_{K} = 188 \ \mathfrak{s}$) под углом 60° в виде линии, смещенной от рэлеевского пика на 183 \mathfrak{s} и соответствующей электронному переходу $1s \rightarrow 2p$. Линия имеет ширину, близкую к ширине эмиссионной линии В K_{α} и лежит на 5 \mathfrak{s} выше коротковолнового края широкого профиля КР, отвечающего переходам 1*s*-электронов в непрерывный спектр.

При рассеянии излучения Си K_{α} в литии в области промежуточных передач импульса $(k/k_F \sim 1, 6-3, 1)$ обнаружен достаточно интенсивный резкий пик КР с энергией $\hbar \omega \approx E_F = 4.7$ эв, отвечающей, по-видимому, оптическому переходу 2s-электрона на верхние связанно-подобные 2pи т. д. состояния ¹²⁹. Не ясна пока причина отсутствия этого пика при $k < k_c$ в работе ¹²⁹ и при $k/k_F \sim 0.64-2.1$ в работе ⁸³. Александропулос ¹²⁷ наблюдал также в длинноволновой части спектра

Александропулос ¹²⁷ наблюдал также в длинноволновой части спектра НР излучений Сu K_{α} и Cr K_{α} в кристаллах LiF и NaCl линии с энергией, отстоящей от энергии первичного излучения на 5 эв для LiF и на 2 эв для NaCl, положение и форма которых не менялась при углах $\vartheta \sim 16-84^{\circ}$. Этот эффект интерпретируется как комбинационное рассеяние на *F*-центрах, образуемых при длительном облучении кристаллов рентгеновским излучением Cu K_{α} и может быть использован для изучения процесса

^{*)} Бабушкин ¹³³ получил для сечения КР комптон-подобную угловую зависимость $\sim (1 + \cos^2 \vartheta)/[1 + \sin^2 (\vartheta/2)]^4$, что находится в противоречии с результатами экспериментов ¹²⁵ и расчетов ¹²². Также ошибочен его вывод о дебай-валлеровской зависимости сечения КР от температуры образда.

образования и измерения эффективной массы, времени жизни и некоторых других характеристик *F*-центров. Высокая интенсивность линий при малой концентрации (~10¹⁷ см⁻³) центров окраски свидетельствует о неожиданно большом сечении линейчатого КР, что является пока необъяснимым фактом.

Наблюдение неупругого рассеяния излучения медной трубки в литии при температурах образца 300 и 77 °К показало, что интенсивность КР, так же как и сечение комптон-эффекта, не зависит от температуры ¹³⁴.

Обобщая сказанное в разделах 2—4, полезно привести схематический расчетный спектр неупругого рассеяния J (ω), например, в бериллии ($\hbar\Omega_{K} = 112$ эв) для разных углов



Рис. 12. Спектр неупругого рассеяния излучения Мо K_{α} (17,4 $\kappa_{2\theta}$) в бериллии под углами 5, 26 и 56°.

при рассеянии WL_в, в бериллии под углом 55° наблюдалось в работе ³²).

На рис. 12, в изображен спектр рассеяния под достаточно большим углом, когда ak > 1 и для длинноволновой части рассеянного излучения начинает выполняться условие применимости импульсной аппроксимации. При этом на пороговой частоте $\omega_2 = \omega_1 - \Omega_K$ должен наблюдаться скачок интенсивности (см., например, экспериментальную работу 27), а спектр **НР** является наложением спектров (2.8) и (2.9), определенного при $\omega \ge \Omega_{\kappa}$, для свободных и связанных электронов соответственно. Как уже указывалось в гл. 2, использование более жесткого и проникающего излучения позволяет продвинуться в область более тяжелых элементов. Так, в спектре ү-лучей с энергией 412 кэв (источник ¹⁹⁸Au), 482 кэв (¹⁸¹Hf) и 662 кэв (¹³⁷Cs), рассеянных образцами Pd, W и Pb, также обнаружены 135 ступени при энергиях, меньших первоначальных на энергии связи К-электронов. Взаимодействие электрона отдачи с «материнским» атомом может приводить к сингулярности профиля комбинационного рассеяния в окрестности пороговой энергии $\omega \sim \Omega^{131}$ (см. пунктирную кривую на рис. 12, в и рис. 1 в экспериментальной работе 128). Конкретный вид этой сингулярности зависит от вида волновой функции основного состояния и от угла рассеяния.

Вопрос о форме линии КР вблизи порога является чрезвычайно важным для понимания характера многочастичных взаимодействий в твердых телах. Действительно, электроны и дырки, «рожденные» в процессе рас-

рассеяния (рис. 12). При достаточно малых углах в комптонэффект на электронах проводимости подавлен за счет кулоновской и фермиевской экранировки и в спектре наиболее четко проявляется линия рассеяния на плазмонах (РП, см. рис. 12, а). С увеличением угла рассеяния, т. е. передаваемого импульса $(k > k_c)$, происходит затухание Ландау плазмонов, комптоновская линия смещается в сторону бо́льших значений ω и имеет параболическую форму линии (см. (2.8)). Интенсивность КР возрастает и перекрывание спектров КЭ и КР еще не наблюдается (рис. 12, б), что важно для более четкого определения их положения и формы (малое перекрытие линий КЭ и КΡ

КЭ, КР и РП — комптоновское, комбинационное! и плазмонноз рассеяние соответственно.

сеяния, кулоновским образом взаимодействуют друг с другом и с другими электронами и дырками в кристалле. В добавление к этому электроны проводимости взаимодействуют с ионным остовом, что приводит к блоховскому характеру их поведения.

Многочастичные эффекты, как известно, могут проявляться в ω-спектрах испускания и поглощения мягких рентгеновских лучей вблизи края поглощения. Эти процессы первого порядка достаточно широко изучались как теоретически, так и экспериментально. Однако, как впервые показал Платцман с сотрудниками ¹³¹, в комбинационном рассеянии учет взанмодействия частиц в конечных состояниях приводит к тому, что ω**k**спектр КР вблизи порога становится гораздо богаче и несет важную дополнительную информацию. Это определяется тем, что, помимо частотной зависимости при фиксированном **k**, имеется зависимость сечения комбинационного рассеяния от угла рассеяния, т. е. от передаваемого импульса.

Прежде чем перейти к обсуждению рамановского рассеяния, остановимся вначале кратко на пороговых особенностях спектров поглощения. Для определенности рассмотрим случай поглощения в металлах. В отсутствие многочастичных эффектов, когда волновая функция фотоэлектрона аппроксимируется плоской волной и основное состояние водородоподобно, сечение фотопоглощения $\sigma_{\omega}^{\Phi} \sim \omega^{-3}$ при $\omega > \omega_{\Pi}$ и равно нулю при $\omega < \omega_{\Pi}$, где пороговая энергия $\hbar \omega_{\Pi} = \xi + E_F$ является суммой энергии ионизации соответствующей электронной оболочки и энергии Ферми. Многочастичные эффекты, а точнее, кулоновское взаимодействие между частицами.; приводит к более интересной частотной зависимости сечения поглощения вблизи порога, нежели дает простая одноэлектронная теория. Проявление кулоновских возмущений может быть условно разбито на три части:

1) Взаимодействие вылетевшего фотоэлектрона с оставшейся в атоме дыркой.

2) Быстро образовавшаяся дырка может привести к рождению многочисленных электронно-дырочных пар в зоне проводимости.

3) Вылетевший электрон может рассеиваться на электронах проводимости и образовывать дополнительные электронно-дырочные пары.

К настоящему времени детально проанализированы только два первых эффекта. В работах Махана и Нозьера с сотрудниками *) показано, что с учетом взаимодействия между глубокой бесконечно тяжелой дыркой и фотоэлектроном сечение поглощения может быть записано в виде

$$\sigma_{\omega}^{\Phi} = \sum_{l} W_{l}(\omega) A_{l}(\omega), \qquad (4.6)$$

где

$$A_{l}(\omega) = \frac{1}{(\omega - \omega_{\mathrm{m}})^{\alpha_{l}}},$$

U

$$\alpha_l = \frac{2\delta_l}{\pi} - 2 \sum_{l'} (2l'+1) \left(\frac{\delta_{l'}}{\pi}\right)^2.$$
(4.7)

Фазовый сдвиг δ_l характеризует рассеяние ферми-поверхностных электронов проводимости на дырке, функция W_l является плавной функцией частоты. Индекс l характеризует угловой момент начального состояния. Соотношения (4.6) и (4.7) являются следствием закона сохранения углового момента. Для *s*-состояния, например, матричный элемент W_l существует лишь при l = 1.

^{*)} См. ссылки ⁴, ⁵ в работе ¹³¹.

Сечение поглощения (4.6) весьма сильно зависит от величины и знака постоянной α_l . В случае $\alpha_l > 0$ парциальное сечение резко возрастает вблизи порога и уменьшается при $\alpha_l < 0$. Учет конечности времени жизни рекомбинирующей дырки приводит к исключению расходимости коэффициентов A_l при $\omega = \omega_{\pi}$.

Как показано, например, в работе ¹³, сечение комбинационного рассеяния пропорционально электронному структурному фактору

$$S(\mathbf{k}, \omega) = (2\pi/\hbar) \sum_{j} |\langle f | \sum_{j} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{j}} |i\rangle |^{2} \delta(\mathscr{E}_{j} - \mathscr{E}_{i} - \hbar\omega).$$
(4.8)

Важной особенностью процесса КР является то, что в соотношении (4.8) матричные элементы содержат полную экспоненту $\exp(i \, \mathbf{kr})$, а не второй член ее разложения, как в одноэлектронном дипольном приближении



Рис. 13. Зависимость коэффициентов $R_l(k)$ для металлического лития от величины передаваемого импульса в единицах $2\pi/a$, где a = 3,50 Å — постоянная решетки. Волновая функция основного состояния взята в водородоподобной форме с радиусом K-оболочки 0,195 Å.

,

(4.4). Напомним также, что в матричных элементах для вероятности поглощения зависимость от k вообще отсутствует, поскольку вблизи края поглощения длина волны излучения много больше размера соответствующей электронной орбитали, показатель степени $kr \sim (\Omega/c) a \sim Z/137 \ll 1$ и экспоненту можно заменить единицей.

Поскольку множитель kr изменяется с углом рассеяния (в отличие от случая поглощения), спектр КР содержит, вообще говоря, вклады всех степеней kr. Если теперь, согласно теории Махана — Нозьера, учесть кулоновское притяжение между электроном отдачи и дыркой (для простоты — центральное) и учесть с привлечением закона сохранения углового момента смешивание оператором exp (*i* kr) сферических гармоник волновой функции электрона в конечном состоянии, то

$$\sigma(\omega, \vartheta) \circ S(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} R_l(\mathbf{k}) A_l(\omega). \quad (4.9)$$

Явный вид функций $R_l(k)$ и графики нескольких первых сомножителей в слу-

чае металлического лития приведены в работе ¹³¹ (рис. 13). Если теперь изменять угол рассеяния, т. е. k, то коэффициенты R_l (k) меняются довольно значительно и к тому же по-разному, в зависимости от индекса l. В случае лития, например, при малых k коэффициенты R_0 , R_2 и другие высшие члены пропорциональны k^4 или высшим степеням, но главный член $R_1 \sim k^2$ (сравни с (4.4)) и для рассеяния почти вперед пороговая зависимость сечения КР от частоты аналогична сечению W_1A_1 поглощения мягких рентгеновских лучей. С увеличением k роль коэффициента R_1 уменьшается и главный вклад начинает вносить коэффициент R_0 (член R_2 пренебрежимо мал). Таким образом, относительные веса слагаемых с различными фазовыми сдвигами перераспределяются. Поскольку для лития $\alpha_0 = 0,41$ и $\alpha_1 = -0,1$, то сингулярность вблизи порога ($\alpha_0 > 0$) должна проявляться при относительно больших углах рассеяния, когда основной вклад определяется коэффициентом R_0 . Аналогичная кривая — сечение рассеяния в одноэлектронном приближении, к которому стремится (4.9) при $\omega \gg \omega_{\pi}$. Теория многочастичных взаимодействий, развитая в работе ¹³¹, носит пока предварительный характер. Точное решение многочастичной задачи сталкивается со значительными трудностями, как и в любой задаче многих тел. Надежная экспериментальная проверка выводов теории ¹³¹ унирается в вопрос о повышении разрешения, так как в КР необходим энергетический анализ деталей спектра с характерными размерами порядка 10 эв при энергии рассеянных квантов порядка 10 кэв.

в) Резонансное комбинационное рассеяние

До сих пор речь шла о нерезонансном КР рентгеновских квантов с энергией, много бо́льшей энергии ионизации: $\omega_1 \gg \mathscr{E}$ (здесь и ниже полагаем $\hbar = 1$). Теоретическое и экспериментальное изучение резонансного КР находится еще в зачаточном состоянии, однако уже первые работы показали полезность этой методики для исследования спектров глубоких электронных переходов.

Резонансное комбинационное рассеяние, т. е. рассеяние квантов с энергией $\omega_1 \approx \mathscr{E}_K$, впервые наблюдалось Спарксом ¹³⁶ в 1974 г. при рассеянии излучений Си K_{α} и Мо K_{α} в Ni, Cu, Zn, Ge и Та в виде линий с резким максимумом при энергии $\omega_2 \approx \omega_1 - \mathscr{E}_L$, где $\mathscr{E}_K = \hbar\Omega_K$ и $\mathscr{E}_L = \hbar\Omega_L$ — энергии ионизации K- и L-электронов *). Интенсивность линий плавно спадала в низкоэнергетическую сторону. Поскольку энергия кванта накачки близка к краю K-поглощения, процесс резонансного KP должен описываться рА-членами во втором порядке теории возмущений. При этом L-электрон «выбрасывается» в непрерывный спектр, но не прямым \mathbf{A}^2 -путем, а резонансным, через промежуточное виртуальное K-состояние. Действительно, наблюдаемая интенсивность КР не зависела от угла рассеяния и значительно менялась от вещества к веществу, в зависимости от величины расстройки $\Omega_K - \omega_1 > 0$. Измеренное ¹³⁶ сечение резонансного KP излучения Си K_{α} составляет в единицах r_0^2 от 7,0 для Ni до 1,1 для Ge.

Рассуждения, основанные на рассмотрении закона сохранения энергии при рассеянии по упругому и неупругому каналам, позволили Спарксу связать интенсивность резонансного КР с действительной частью дисперсионного слагаемого в факторе атомного рассеяния, который также описывается членом **рА** и не зависит от угла рассеяния. Однако более строгий прямой расчет Баннета и Фройнда ¹³⁸ приводит к лучшему согласию с экспериментом ¹³⁶ и показывает некорректность подхода Спаркса.

Наиболее полно явление резонансного комбинационного рассеяния проанализировано в недавних работах Эйзенбергера, Платцмана и Виника ¹³⁹. Следуя результатам этих работ, рассмотрим некоторые особенности резонансного КР рентгеновских лучей ^{**}). Для простых металлов, отвлекаясь от несущественных деталей, электронный спектр схематически изображен на рис. 14. Низшие электронные состояния, обозначенные как K и L, заполнены, зона проводимости, изображенная в виде параболы, заполнена частично до уровня Ферми. Для большинства простых металлов эти уроьни хорошо разрешены. Энергии связи K- и L-электронов порядка тысяч и сотен электрон-вольт соответственно, типичное значение

^{*)} Результаты работы ¹³⁷ по наблюдению радиационного *KLL*-эффекта Оже, видимо, можно трактовать как внутриатомное комбинационное рассеяние на *L*-электронах тех фотонов, которые возникают в самом атоме при заполнении *K*-дырки электроном из *L*-оболочки.

^{**)} Основные проблемы резонансного комбинационного рассеяния и нерезонансного КР с учетом многочастичных эффектов достаточно подробно и просто изложены в докладе Платцмана и Эйзенбергера на первом советско-американском симпозиуме по теории рассеяния света в конденсированных средах ¹³⁹.

 $E_F \sim 5$ эв. Рентгеновские лучи, рассеиваемые этой системой, могут оставить ее в различных возбужденных состояниях, которые также хорошо разрешены.

Явления, к которым приводит A^2 -возмущение, мы уже рассмотрели. Это комптон-эффект и плазмонное рассеяние в системе электронов проводимости; комптон-эффект в рамках импульсной аппроксимации и нерезонансное КР на локализованных электронах. Возмущение **рА**, учтенное во втором порядке, приводит к следующим процессам: падающий фотон, поглощаясь, образует дырку в *K*-оболочке и переводит *K*-электрон в зону



проводимости. Электрон из *L*-оболочки заполняет *K*-дырку, что приводит к образованию вакансии на *L*-оболочке и к рождению конечного рассеянного фотона.

Так же как и в случае нерезонансного рассеяния, эта простая одноэлектронная картина в действительности усложняется за счет многочастичных эффектов, часть из которых была перечислена выше. Некоторые гопросы, связанные с сингулярностью резонансного КР вблизи порога, обсуждались в работе Нозьера и Абрахамса ¹⁴⁰. Если же ограничиться низшим одноэлектроиным приближением. что отвечает эксперименту с невысоким разрешением, то матричный элемент для этого процесса имеет вид

 $M_{fi} = \frac{\langle L \mid \mathbf{p}\mathbf{e}_{1}' \mid K \rangle \langle k \mid \mathbf{p}\mathbf{e}_{1} \mid K \rangle}{m \left(\omega_{1} - \mathcal{C}_{\mathbf{k}} - \Omega_{K} + i\Gamma_{K}\right)}.$ (4.10)

Состояния $|L \rangle u | K \rangle$ являются связанными водородоподобными состояниями L- и K-электронов,

 $|k\rangle$ и ек волновая функция и энергия электрона проводимости, Γ_{K} — феноменологическая констанга радиационного и нерадиационного распада *К*-дырки. Этот матричный элемент резонансен в том случае, когда энергия падающего фотона выше пороговой энергии $\Omega_{K} + E_{F}$.

В этой простой модели легко оценить эффективность вклада **рА**-возмущения по отношению к члену A^2 . Если вклад A^2 принять за единицу, то

$$M^{\mathbf{p}\mathbf{A}} \approx \sqrt{\frac{E_F}{\Omega_L}} \frac{\Omega_L}{\omega_1 - \mathscr{C}_{\mathbf{k}} - \Omega_K + i\Gamma_K} \bullet$$
(4.11)

Отношение (E_F/Ω_L) мало́, однако второй резонансный множитель может более чем компенсировать этот фактор, если энергия ω_1 достаточна для перевода электрона из *K*-оболочки за пределы поверхности Ферми.

Чтобы найти вероятность резонансного КР, необходимо, как обычно, просуммировать квадрат модуля (4.10) по всем незанятым конечным k-состояниям. Частота сигнала определяется, естественно, из закона сохранения энергии $\omega_2 = \omega_1 - (\Omega_L + e_k)$. Каждый отдельный фотонный переход можно считать чисто дипольным, поскольку длины волн резонансных рентгеновских лучей много больше характерных размеров электронной оболочки. Поэтому сечение резонансного КР не зависит от величины передаваемого импульса. Эта особенность и отличает резонансное КР от нерезонансного.

В том случае, когда энергия кванта накачки превышает порог, т. е. $\Delta \mathscr{E}_1 \equiv \omega_1 - (\Omega_K + E_F) > 0$, действительная часть знаменателя в (4.10) может быть пренебрежимо малой и процесс второго порядка, каким 2 ...

является КР, можно представить как поглощение и последующее за ним через время $1/\Gamma_K$ испускание:

$$W(\omega_1, \omega_2) = \Gamma_K^{-1} W^{\text{HOFT}}(\omega_1) W^{\text{HCHYCR}}(\omega_2); \qquad (4.12)$$

здесь частота $\omega_2 = \Omega_K - \Omega_L$ не зависит от величины расстройки $\Delta \mathcal{E}_1$ и совпадает с частотой характеристического K_{α} -излучения. Таким образом, соотношение (4.12) над порогом описывает флуоресцентный спектр. Ниже порога, когда расстройка $\Delta \mathcal{E}_1$ отрицательна,

$$W(\omega_1, \omega_2) = W^{\text{norm}}(\omega_1 - \omega_2 + \Omega_K - \Omega_L) \frac{\omega_2}{(\Omega_K - \Omega_L - \omega_2)^2 + \Gamma_K^2}.$$
(4.13)

Так как вероятность поглощения зависит главным образом от процесса К-поглощения, то она изменяется в интервале энергий, определяемом энергией связи К-электрона. Это означает, что функция Шпогл меняется медленно и может быть оценена при пороговом значении энергии, т. е. $W^{\text{погл}}(\Omega_{\kappa} + E_{F})$. Энергетическая зависимость сечения КР определяется в основном частотным знаменателем в соотношении (4.13).

Для детального изучения резонансного КР очень важно иметь мощный рентгеновский источник с узкой линией и перестраиваемой частотой излучения. Использование синхротронного излучения (СИ) накопительного кольца SPEAR университета в Стендфорде позволило Эйзенбергеру, Платцману и Винику ¹³⁹ существенно повысить спектральную плотность накачки (10¹⁰ фотон/сек после монохроматора в интервале энергий 0,9 эв, что на два порядка выше интенсивности характеристических линий рентгеновских трубок) и улучшить разрешающую способность эксперимента (~0,8 эв по сравнению с разрешением 190 эв в работе Спаркса 136). В этой работе наблюдалось 90-градусное резонансное КР в меди вблизи линии флуоресценции Си $K_{\alpha_4}(\Omega_K - \Omega_{L_{3/2}} = 8048 \ \mathfrak{s}\mathfrak{s})$, причем энергия квантов накачки могла плавно варьироваться в окрестности края *K*-поглощения меди ($\Omega_{\kappa} + E_{F} = 8980$ эв) с помощью поворотов кремниевого монохроматора, вырезающего из широкого спектра СИ узкий участок с той или иной энергией. Насколько нам известно, это первое сообщение о применении СИ для изучения неупругого рентгеновского рассеяния.

Экспериментально было подтверждено, что при $\Delta \mathscr{E}_1 > 0$ частота сигнала совпадает с частотой флуоресцентного излучения. Ниже порога ($\Delta \mathscr{E}_1 < 0$) энергия рассеянных квантов уменьшается пропорционально увеличению отрицательной расстройки $\Delta \mathscr{E}_1$. Этот экспериментальный результат хорошо согласуется с теоретической прямолинейной зависимостью $\omega_2 = \omega_1 - (\Omega_L + E_F)$, которая следует из (4.13), если аргумент функции $W^{\text{погл}}$ положить равным пороговому значению $\Omega_K + E_F$. Интересным результатом работы ¹³⁹ является то, что эксперименталь-

ная ширина линии КР при резонансной накачке ($\Delta \mathscr{E}_1 = 0$) на 30% уже, чем ширина линии флуоресцентного излучения С
и K_{α_1} , которое возникает при превышении энергии падающих квантов края
 К-поглощения. Это явление может быть объяснено ¹³⁹, если корректно учесть конечность времени жизни K- и L-дырок, что пренебрегалось в предыдущих работах ^{136, 138} и приводило к расходимости сечения КР в резонансе.

Подобные эксперименты могут давать дополнительную информацию о различных физических процессах в системе и о тонкой структуре спектров вблизи порога. Кроме того, эта методика не должна ограничиваться переходами глубоких электронов, а может быть использована для изучения других более слабосвязанных электронных состояний. Успех этого первого эксперимэнта позволяет надеяться, что синхротронное излучение будет в дальнейшем широко использоваться для систематического изучения неупругого рассеяния рентгеновских лучей.

5. ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЕ

Параметрическое рассеяние (ПР) — сравнительно новый тип рассеяния — с квантовой точки зрения представляет собой спонтанный когерентный распад фотонов накачки ω_1 на пары фотонов с частотой ω_2 и $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ в результате взаимодействия с веществом. Впервые это явление наблюдалось в оптическом диапазоне в 1967 г. ¹⁴¹⁻¹⁴³ при рассеянии импульсного и непрерывного лазерного излучения в нецентросимметричных оптически нелинейных кристаллах KDP, ADP и LiNbO₃. Первая конкретная оценка яркости ПР была сделана Клышко ¹⁴⁴.

Первая конкретная оценка яркости ПР была сделана Клышко ¹⁴⁴. Более полно явление ПР рассматривалось в работах Клышко ¹⁴⁵, Клейнмана ¹⁴⁶ и ряда других авторов ¹⁴⁷, ¹⁴⁸. Параметрическое рассеяние ¹⁴³, получившее также названия «параметрическая люминесценция» ¹⁴². ¹⁴⁴, «оптический параметрический шум» ¹⁴⁶, описывается в третьем порядке обычной теории возмущений ¹⁴⁷. Феноменологически ПР можно объяснить ¹⁴⁵, ¹⁴⁶, предположив, что среда обладает нелинейной (квадратичной)*) поляризуемостью $\hat{\beta}$, т. е. поляризация $P_2 = \hat{\beta} E_1 E_3^*$. Тогда тепловые! (при $\hbar \omega_3 \leqslant k_B T$) и квантовые флуктуации поля E_3 с так называемой холостой или дополнительной частотой ω_3 при наличии поля накачки E_1 приведут к поляризации P_2 и, следовательно, к излучению с сигнальной частотой $\omega_2 = \omega_1 - \omega_3$. При таком подходе вероятность ПР рассчитывается в первом порядке теории возмущений с энергией возмущения $\beta E_1 E_2^* E_3^*$ и параметрическое рассеяние можно сопоставить с рассеяние Мандельштама — Бриллюэна, где роль акустических волн играют равновесные электромагнитные волны в среде.

В отличие от комбинационного рассеяния, спектр ПР не связан непосредственно с собственными частотами среды, так что ω_2 и ω_3 в принципе произвольны. Отличительной чертой этого вида рассеяния является его когерентный, направленный характер излучения с данной частотой: рассеяние происходит наиболее эффективно лишь в случае выполнения так называемого условия пространственного синхронизма для волновых векторов полей:

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3. \tag{5.1}$$

Из вида спектра сигнала можно определять, например, закон дисперсии, коэффициент поглощения и т. п. волн с холостой частотой. Рассеяние достаточно уверенно наблюдается при использовании излучения маломощных ($\sim 0.1 \ em$) газовых лазеров ¹⁴². Вейнберг ¹⁴⁹ обнаружил ПР даже при накачке от ртутной лампы.

Условие (5.1), очевидно, может быть выполнено лишь при наличии аномальной дисперсии, либо — в области прозрачности вещества при наличии двулучепреломления. Именно по этой причине ПР наблюдается в кристаллах, аномальная дисперсия в которых имитируется анизотропией показателя преломления n (ω). В рентгеновском диапазоне трехчастотное взаимодействие типа (5.1) не может осуществляться, так как кристаллы на рентгеновских частотах являются практически изотропными и, исключая области частот вблизи краев фотопоглощения, обладают нормальным законом дисперсии, т. е. n (ω_1) > n (ω_2), если $\omega_1 > \omega_2$.

Существует, однако, несколько способов компенсации дисперсии. Дефицит импульса может покрываться одним из векторов Q обратной решетки в искусственных пространственно-периодических (например, слоистых ¹⁵⁰) средах с переменным коэффициентом преломления или с исполь-

^{*)} Без учета пространственной диснерсии тензор третьего ранга β отличен от нуля лишь в нецентросимметричной среде.

зованием диэлектрических волноводов с гофрированной поверхностью ¹⁵¹, применяемых в лазерах с распределенной обратной связью. Согласование фаз может также достигаться в кристаллической среде со слоистой ¹⁵² или доменной ¹⁵³ структурой, модулирующей квадратичную поляризуемость $\hat{\beta}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{Q}} \hat{\beta}^{(\mathbf{Q})} \exp(i \mathbf{Qr})$, а также с помощью вспомогательной ультразвуковой накачки ¹⁵⁴. В этих случаях условие синхронизма является нелинейным аналогом закона Брэгга:

$$\mathbf{k_1} + \mathbf{Q} = \mathbf{k_2} + \mathbf{k_3},\tag{5.2}$$

где Q — волновой вектор ультразвуковой волны или вектор обратной решетки периодической структуры.

Впервые на возможность наблюдения ПР в рентгеновском диапазоне *) было указано в работе американских физиков Фройнда и Левина ¹⁵⁵ в 1969 г., которые учли решеточную модуляцию квадратичной поляризуемости кристалла, приведшую к условию синхронизма (5.2), и показали, основываясь на результатах Клейнмана ¹⁴⁶, что ПР может наблюдаться с использованием современных мощных рентгеновских трубок **).

Так как рентгеновский показатель преломления практически не отличается от единицы, то условию синхронизма (5.2) удовлетворяют лишь узлы обратной решетки Q, Q' и т. д., лежащие внутри сферы Эвальда ³¹ с радиусом k_1 , и поверхности синхронизма представляют собой эллипсоиды вращения с осями $\mathbf{k}_1 + \mathbf{Q}, \mathbf{k}_1 + \mathbf{Q}'$ и т. д. Эти эллипсоиды имеют один общий фокус в начале вектора \mathbf{k}_1 и остальные фокусы в узлах Q, Q' и т. д. Действительно, геометрическим местом точек, сумма расстояний (ω_2/c) + (ω_3/c) которых от концов отрезка с длиной | $\mathbf{k}_1 + \mathbf{Q}$ | $< \omega_1/c$ является эллипсоид вращения с осью, направленной вдоль вектора $\mathbf{k}_1 + \mathbf{Q}$. А это требование для суммы есть не что иное, как условие синхронизма (5.2).

Поперечную часть поляризации на суммарной частоте $\omega_1 = \omega_2 + \omega_3$ можно записать в виде

$$\mathbf{P}_{1}^{\perp} = \boldsymbol{\beta}^{(\mathbf{Q})\perp} E_{2} E_{3}, \qquad \boldsymbol{\beta}^{(\mathbf{Q})\perp} = G\left(\mathbf{Q}\right) \boldsymbol{\theta}_{123} N_{0}, \tag{5.3}$$

$$G(\mathbf{Q}) = -i\boldsymbol{\beta}_0 F(\mathbf{Q}), \quad F(\mathbf{Q}) = \sum_j f_j(\mathbf{Q}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j - W_j), \quad (5.4)$$

$$\boldsymbol{\theta}_{123} = \left[\mathbf{s}_{1} \left[\mathbf{s}_{1} \left\{ \frac{c}{\omega_{1}} \left(\mathbf{e}_{2} \mathbf{e}_{3} \right) \mathbf{Q} - \frac{c}{\omega_{2}} \left(\mathbf{e}_{2} \mathbf{Q} \right) \mathbf{e}_{3} - \frac{c}{\omega_{3}} \left(\mathbf{e}_{3} \mathbf{Q} \right) \mathbf{e}_{2} \right\} \right] \right], \quad (5.5)$$

где $\beta^{(Q)\perp}$ — поперечная часть свертки тензора $\hat{\beta}^{(Q)}$ с единичными векторами поляризации волн \mathbf{e}_2 и \mathbf{e}_3 . В модели свободных атомов она определяется так называемым нелинейным структурным фактором $G(\mathbf{Q})^{155}$; $F(\mathbf{Q})$ — линейный структурный фактор, f_j — фактор атомного рассеяния j-го атома в элементарной ячейке, $\exp(-W_j)$ — температурный множитель Дебая — Валлера³¹; $\beta_0 = e^{3/m^2} c \omega_1 \omega_2 \omega_3$ — квадратичная поправка к поляризуемости свободного электрона, N_0 — плотность числа ячеек, $\mathbf{s}_1 = \mathbf{k}_1/k_1$. Считается, что частоты полей лежат значительно выше частот краев K-поглощения. При приближении частот полей к краям поглощения необходимо учитывать дисперсионные комплексные добавки к факторам атомного рассеяния ¹⁵⁶.

^{*)} Ранее Агранович и Гинзбург ⁷⁶ рассмотрели комбинационное рассеяние рентгеновских лучей с образованием экситонов, которое может рассматриваться как предельный случай параметрического рассеяния.

ренленовала и учай параметрического рассеяния. **) Строго говоря, результаты Клейнмана справедливы лишь в случае ПР в прозрачной среде. Однако, как показал Клышко¹⁴⁵, интегральная по частоте интенсивность рассеяния не зависит от поглощения на холостой частоте и совиадает с результатом Клейнмана.

Интегральная (по спектральной ширине линии) мощность излучения, рассеянного в единичный телесный угол вблизи в, равна ^{155, 157}:

$$P_{\vartheta} = \frac{2\pi\hbar\omega_{2}^{2}\omega_{3}}{c^{4}(1-\cos\eta)} |G(\mathbf{Q})|^{2} \theta_{213}^{2\dagger} N_{\vartheta}^{2} S_{4} V^{(e)}, \qquad (5.6)$$

где $V^{(e)} = A l^{(e)}$ — эффективный объем, S_1 и A — интенсивность и сечение накачки, $l^{(e)}$ — эффективная длина, учитывающая поглощение накачки и сигнала. Схема эксперимента на «отражение», при которой сигнал выходит через переднюю грань кристалла, является наиболее предпочтительной с целью увеличения эффективной длины ¹⁵⁷. Из (5.6) следует, что мощность ПР растет с уменьшением угла η между направлениями рассеяния \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_3 . Направление распространения \mathbf{k}_1 при этом должно незначительно отличаться от обычного брэгговского направления для накачки.

Некоторое представление об эффективности рентгеновского параметрического рассеяния дают следующие оценки ¹⁵⁷: при мощности накачки 10^{-4} *вт* с длиной волны 0,71 Å (Мо K_{α}) и отклонении \mathbf{k}_1 от точного брэгговского положения на 1,5°, в телесный угол 0,015 *стерад* при рассеянии в алмазе ($\mathbf{Q} = (400)$), кремнии (800) и молибдене (400) скорость счета должна составлять соответственно 144; 9,4 и 29 квантов в минуту при $\omega_2 = \omega_3$; эффективная длина соответственно 8 $\cdot 10^3$, 333 и 48 *мкм*.

Рентгеновское параметрическое рассеяние наблюдалось в 1970 г. в уникальном и пока единственном эксперименте Эйзенбергера и Мак-Колла ¹⁵⁸, которые наблюдали распад квантов излучения Мо K_{α} в бериллии на пары квантов с равными энергиями. Общая мощность трубки 2 кет, отклонение первичного пучка от направления Брэгга, соответствующего вектору 1120 обратной решетки, составляло 15 угловых минут, накачка падала под углом 9° к поверхности кристалла, $\vartheta = 40°$ (эксперимент на «отражение»). При этом в телесный угол 2,1 ·10⁻³ стер на фоне потока комптоновских квантов 2,5 ·10³ сек⁻¹, которые отсекались энергетическим дискриминатором, наблюдался один сигнальный квант в час, что находится в хорошем соответствии с теорией. Для уменьшения шума за счет некогерентного двойного комптон-эффекта ¹¹, который заключается в рассеянии кванта накачки на свободном электроне с образованием двух квантов и с выполнением закона сохранения (5.2), где роль Q играет импульс электрона отдачи, применялась схема совпадения по сигнальному и холостому каналам.

Помимо когерентного ПР, так же как и для упругого и комптоновского рассеяния, соответственно возможен процесс некогерентного двухфотонного рассеяния типа $\omega_1 \rightarrow \omega_2 + \omega_3 + \Omega_n$ с участием реальных электронных переходов ¹⁵⁹ с энергией возбуждения $\hbar\Omega_n$. Вероятность такого распада растет с увеличением Q и всегда меньше вероятности двойного эффекта Комптона на свободном электроне.

Сечение параметрического рассеяния, определяемое функцией θ_{213}^2 , достаточно сложным образом зависит от поляризаций основного и рассеянного излучений. На рис. 15 в случае компланарного расположения векторов в (5.2) для неполяризованной накачки изображены результаты расчета 160 относительных интенсивностей $\Phi_{ij} = \theta_{ikj}^2/(\theta_{AAA}^2 + \theta_{ikj}^2)$ интенсивностей $\Phi_{ij} = \theta_{ikj}^2/(\theta_{AAA}^2 +$ сигнала $\rho_{AB} =$ $+ \theta^2_{ABB} + \theta^2_{BAB} + \theta^2_{BBA}$ степени поляризации И $=(\Phi_{AA}+\Phi_{AB})/(\Phi_{BA}+\Phi_{BB}),$ где индексы A и B отвечают соответственно поляризациям полей в плоскости рассеяния и перпендикулярно к ней. Индексы i, j, k = A, B. Первый и второй индексы в Φ_{ij} соответствуют поляризации сигнала и дополнительной волны, $\Phi_{AB}(\gamma) = \Phi_{BA}(-\gamma)$. Нули функции Ф_і, могут быть интерпретированы как нелинейный аналог закона Брюстера.

неупругое рассеяние рентгеновского и синхротронного излучений 111

В тех случаях, когда узлы Q близки к поверхности сферы Эвальда для накачки, дополнительная частота ω_3 может лежать в УФ- или видимом диапазонах, т. е. возможны процессы распада кванта накачки на рентгеновский и оптический кванты ¹⁶¹ или сложения (вычитания) частот рентгеновского и оптического излучений ^{162, 163}. При этом, так как $n(\omega_3) \neq 1$, поверхность синхронизма вблизи полюсов «эллипсоидов» отличается от эллиптической. При дальнейтем стремлении узлов Q к поверхности сферы



Рис. 15. Поляризационные характеристики параметрического рассеяния a) Относительные интенсивности $\Phi_{ij}(\gamma)$; б) степень поляризации $\rho_{AB}(\gamma)$ и усредненная по поляризациям интенсивность $\theta^2(\gamma)$; γ — угол между волновым вектором накачки \mathbf{k}_1 и вектором обратной решетки Q. Кривые рассчитаны для неполяризованной накачки с соответствующим \mathbf{k}_1 и Q углом Брэгга 39,5°.

Эвальда параметрическое рассеяние вырождается в тепловое диффузное рассеяние, где роль дополнительных волн \mathbf{E}_3 играют упругие дебаевские волны.

Смешение частот ¹⁶², называемое также нелинейной рентгеновской дифракцией ¹⁶¹ или неупругим брэгговским рассеянием ¹⁶³, можно рассматривать как рассеяние рентгеновских лучей на атомах, волновые функции которых возмущены полем оптической частоты \mathbf{E}_3 (\mathbf{r} , t) (реальным или флуктуационным). Локальная электронная плотность при этом имеет вид n (\mathbf{r} , t) = n_0 (\mathbf{r}) + Δn (\mathbf{r} , \mathbf{E}_3), где n_0 — невозмущенная плотность. Сложение частот ω_2 и ω_3 приводит к поляризации

$$\mathbf{P}\left(\omega_{1}=\omega_{2}+\omega_{3}\right)=-\frac{e^{2}}{m\omega_{2}^{2}}\mathbf{E}_{2}\int\Delta n\left(\mathbf{r},\ \mathbf{E}_{3}\right)e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}}\,d\mathbf{r},\tag{5.7}$$

так что подобные эксперименты позволят проводить прямое измерение возмущения Δn . Существенно, что Δn определяется главным образом структурным фактором валентных электронов ¹⁶¹, что является важным для изучения характера химических связей в веществе, поскольку с помощью линейной дифракции измеряется лишь общая плотность n_0 (**r**). В работе ¹⁶² были получены обнадеживающие оценки для проведения экспериментов по сложению частот, которые могут дать полезную информацию о возбужденных светом состояниях атома, однако попытки смешения излучения азотного лазера с рентгеновским пучком окагались пока безуспешными ¹⁶⁴.

Помимо перечисленных работ ¹⁵⁵⁻¹⁶⁴, квантовомеханический расчет нелинейных поляризуемостей, в том числе и с учетом вклада скачка электронной плотности на поверхности кристалла, прогодился также Юхой и Ву ¹⁸⁵ и Фройндом и Левином ¹⁶⁶. Оценки величины квадратичной поляризуемости приводят к следующему результату: $|\hat{\beta}^{(Q)}| \sim 10^{-18} (\text{см}^{3/3}pz)^{1/2}$ при $\lambda_1 = 1 \text{ Å}$, $\omega_2 = \omega_3$ и $N_0 \approx 10^{23} \text{ сm}^{-3}$. Для сравнения укажем, что для кристалла LiNbO₃ в оптическом диапазоне $\beta \sim 10^{-7} (\text{сm}^{3/3}pz)^{1/2}$. Малая величина квадратичной нелинейности на рентгеновских частотах, когда электроны вещества можно считать практически свободными, объясняется при классическом подходе малостью релятивистского члена $\sim v/c$ в силе Лоренца. Резонансная поляризуемость ядерной подсистемы с узкими мёссбауэровскими переходами, по-видимому, должна быть более значительной. Если одна из частот лежит в оптическом диапазоне ($\sim 10^{15} \text{ се}\kappa^{-1}$), то электронная поляризуемость $\beta^{(Q)}$ возрастает до $10^{-13} (\text{сm}^{3/3}pz)^{1/2}$. Расчет ¹⁶⁵ кубичной поляризуемости показал, что нелинейное приращение $\Delta \varepsilon =$ $= - (2\pi n_0 e^4/m^3 \omega_1^4 c^2) E_1^2 \varepsilon$ к линейной диэлектрической проницаемости ε за счет «самовоздействия» волны отрицательно, что приводит к невозможности самофокусировки рентгеновских лучей.

В ряде работ анализировалась возможность проявления в рентгеновском диапазоне таких чисто нелинейных эффектов, как двухфотонное испускание ¹⁶⁷, двухквантовое поглощение рентгеновского и лазерного квантов ¹⁶⁸ и двухквантовое возбуждение ядер во встречных потоках уквантов ¹⁶⁹. Вероятность двухфотонного перехода с *L*- на *K*-оболочку в случае иона меди с одиночной *K*-вакансией порядка 10^{-6} от вероятности одноквантового перехода, а коэффициент двухфотонного поглощения в меди при интенсивности излучения неодимового лазера $10 \ Msm/cm^2$ должен составлять несколько процентов от линейного фотопоглощения, что позволяет надеяться на возможность экспериментального наблюдения этих эффектов.

6. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Для описания процессов HP возможны два эквивалентных подхода-Первый — это конкретный квантовомеханический расчет сечений рассеяния, второй — феноменологическое описание HP с помощью представле. ний о нелинейных поляризуемостях вещества. Наиболее широкое распространение этот метод получил в связи с развитием нелинейной оптики и лазерной техники ¹⁷⁰. Очевидно, он является полным лишь в результате последующего микрорасчета вводимых поляризуемостей. Методы, разработанные в ходе развития нелинейной оптики, можно распространить и на область рентгеновских длин волн. Такой подход является естественным обобщением линейной феноменологической теории распространения рентгеновских лучей, позволяющим в сочетании с микроподходом дать полезную и наглядную интерпретацию многим явлениям HP, что интересно также и с методической точки зрения.

Исходным моментом феноменологического описания электромагнитных свойств вещества является предположение, что поляризация среды. возникающая под действием поля **E**, может быть записана в виде ¹⁷⁰, ¹⁷¹

$$\mathbf{P} = \hat{\alpha} \cdot \mathbf{E} + \hat{\beta} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \hat{\gamma} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots, \qquad (6.1)$$

где $\hat{\alpha} = (\hat{\epsilon} - 1)/4\pi$, $\hat{\beta}$ и $\hat{\gamma}$ — тензоры линейной, квадратичной и кубичной поляризуемостей, $\hat{\epsilon}$ — диэлектрическая проницаемость. В общем случае зависимость отклика **P** (**r**, *t*) от поля **E** (**r**', *t*') имеет интегральный характер ^{171, 172}, что обусловлено нелокальностью взаимодействия и приводит к частотной и пространственной дисперсии. Для **Р**⁽¹⁾, например

$$\mathbf{P^{(1)}}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' \int_{-\infty}^{t} dt' \hat{\alpha} (\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t').$$
(6.2)

В кристаллической стационарной среде $\hat{\varepsilon}$ (**r**, **r**'; *t*, *t*') = $\hat{\varepsilon}$ (**r** + **b**, **r**' + **b**; t - t') = $\sum_{\mathbf{Q}} \hat{\varepsilon}^{(\mathbf{Q})}$ (**r** - **r**', t - t') ехр ($-i\mathbf{Q}\mathbf{r}'$), где **b** и **Q** - векторы прямой и обратной решеток ¹⁷², так что для фурье-компоненты индукции

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{Q}} \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(\mathbf{Q})}(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k} + \mathbf{Q}, \omega),$$

$$\hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(\mathbf{Q})}(\mathbf{k}, \omega) = \int d\boldsymbol{\rho} \int_{0}^{\infty} d\tau \, \hat{\boldsymbol{\varepsilon}}^{(\mathbf{Q})}(\boldsymbol{\rho}, \tau) \exp\left[-i(\mathbf{k}\boldsymbol{\rho} - \omega\tau)\right].$$
(6.3)

•

Аналогичные (6.2) — (6.3) соотношения имеют место ¹⁷¹ и для поляризуемостей $\hat{\beta}$ и $\hat{\gamma}$. Из нелинейного уравнения Максвелла следует система

$$[n_{\mathbf{k}}^{2}\hat{\pi}_{\mathbf{k}}-\hat{\varepsilon}^{(0)}(\mathbf{k},\ \omega)] \mathbf{E}(\mathbf{k},\ \omega)-\sum_{\mathbf{Q}\neq 0} \hat{\varepsilon}^{(\mathbf{Q})}(\mathbf{k},\ \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}+\mathbf{Q},\ \omega)=4\pi \mathbf{P}^{NL}(\mathbf{k},\ \omega),\ (6.4)$$

где $n_{\mathbf{k}} = ck/\omega$, $\hat{\pi}_{\mathbf{k}}$ — оператор проектирования на плоскость, перпендикулярную **k**. Поля **E** (**k**, ω) и **E** (**k** + **Q**, ω), заведомо не удовлетворяющие условию Брэгга | **k** | \approx | **k** + **Q** |, практически не связаны между собой и соответствующие уравнения в системе (6.4) можно опустить.

Пусть в среде распространяется плоская монохроматическая волна накачки $\mathbf{e}_1 E_1 \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r} - i\omega_1 t) + \kappa$. с. в направлении, достаточно удаленном от направлений Брэгга (одноволновое приближение). Если для дополнительной волны с частотой $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$ также справедливо одноволновое приближение, то из (6.1) и (6.4) нелинейный отклик \mathbf{P}^{NL} на сигнальной частоте имеет следующий вид:

$$\mathbf{P}^{NL}(\mathbf{k}_2, \ \omega_2) = \sum_{\mathbf{Q}} \Delta \hat{\boldsymbol{\alpha}}^{(\mathbf{Q})}(\mathbf{k}_2, \ \omega_2) \mathbf{E}(\mathbf{k}_2 + \mathbf{Q}, \ \omega_2), \tag{6.5}$$

где $\Delta \hat{\alpha}^{(Q)}$ — нелинейное приращение к линейной поляризуемости $\hat{\alpha}^{(Q)}(\mathbf{k}_2, \omega_2)$:

$$\Delta \hat{\boldsymbol{\alpha}}^{(\mathbf{Q})} = [\hat{\boldsymbol{\gamma}}^{(\mathbf{Q})}(\boldsymbol{\omega}_2) \, \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_1 + \hat{\boldsymbol{\beta}}^{(\mathbf{Q}_1)}(\boldsymbol{\omega}_2) \, \mathbf{e}_1 \hat{\boldsymbol{G}}_3^* \, \hat{\boldsymbol{\beta}}^{(\mathbf{Q}_1 - \mathbf{Q})*}(\boldsymbol{\omega}_3) \, \mathbf{e}_1] \, | \, \boldsymbol{E}_1 \, |^2, \tag{6.6}$$

$$\hat{G}_{3} = 4\pi \left[n_{3}^{2} \hat{\pi}_{k_{3}} - \hat{\varepsilon}^{(0)} \left(k_{3}, \omega_{3} \right) \right]^{-1};$$
(6.7)

здесь $\hat{G_3}$ — спектральная функция Грина в одноволновом приближении по полю с частотой ω_3 , $n_3 = c | \mathbf{k}_1 + \mathbf{Q}_1 - \mathbf{k}_2 | / \omega_3$. Соотношения (6.5)— (6.8) являются обобщением результатов работы ¹⁷³, полученных в одноволновом приближении ($\mathbf{Q} = \mathbf{Q}_1 = 0$). Приращение $\Delta \hat{\alpha}$ пропорционально интенсивности накачки и определяет как динамические, так и статистические свойства среды.

Нас интересует поле сигнала $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_2)$ в дальней зоне от рассеивающего объема V. Записав решение (6.4) в виде

$$\mathbf{E}(\mathbf{k}_2, \ \boldsymbol{\omega}_2) = \sum_{\mathbf{Q}} \hat{G}^{(\mathbf{Q})}(\mathbf{k}_2, \ \boldsymbol{\omega}_2) \mathbf{P}^{NL}(\mathbf{k}_2 + \mathbf{Q}, \ \boldsymbol{\omega}_2),$$

где $\hat{G}^{(Q)}(\mathbf{k}_2, \omega_2) - \mathbf{Q}$ -компонента многоволновой спектральной функции Грина системы (6.4), для $\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega_2) \cong \mathbf{E}_2$ имеем

$$\mathbf{E}_{2} = \int d\mathbf{r}' \sum_{\mathbf{Q}} \hat{G}^{(\mathbf{Q})} \left(\mathbf{r} - \mathbf{r}', \ \omega_{2}\right) \exp\left(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}'\right) \mathbf{P}^{NL} \left(\mathbf{r}', \ \omega_{2}\right), \tag{6.8}$$

$$\hat{G}^{(\mathbf{Q})}(\boldsymbol{\rho}, \ \boldsymbol{\omega}_2) = (2\pi)^{-3} \int d\mathbf{k} \hat{G}^{(\mathbf{Q})}(\mathbf{k}, \ \boldsymbol{\omega}_2) \exp{(i\mathbf{k}\boldsymbol{\rho})}.$$
(6.9)

8 УФН, т. 122, вып. 1

Спектральная сила света $P_{\omega 0} = (cr^2/2\pi) \langle \mathbf{E}_2^* \mathbf{E}_2 \rangle$, т. е. мощность, рассеиваемая в единичные частотный и угловой интервалы, пропорциональна, согласно (6.8), коррелятору $\langle P_i^{NL*}(\mathbf{r}, \omega_2) P_j^{NL}(\mathbf{r}', \omega_2') \rangle$ и определяется через приращение $\Delta \hat{\alpha}$. Проще всего это показать с помощью связи между флуктуациями при наличии накачки и кубичной нелинейностью ¹⁷⁴. Если, следуя ¹⁷⁵, перейти к распределенным величинам, то эта связь примет вид, аналогичный линейной флуктуационно-диссипационной теореме:

$$\langle P_{\mathbf{i}}^{NL*}(\mathbf{r}, \omega_2) P_{\mathbf{j}}^{NL}(\mathbf{r}', \omega_2') \rangle =$$

$$= i\hbar (2\pi)^{-4} [\Delta \alpha_{j\mathbf{i}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \omega_2) - \Delta \alpha_{j\mathbf{i}}^*(\mathbf{r}', \mathbf{r}; \omega_2)] \delta (\omega_2 - \omega_2'), \quad (6.10)$$

где считается, что $\hbar\omega_3 \gg k_B T$. Теперь осталось лишь найти координатную функцию Грина (6.9).

Ограничимся для простоты двухволновым приближением, т. е. рассмотрим случай, когда вблизи сферы Эвальда для сигнала с радиусом $|\varkappa_2| = \omega_2/c$, зависящим от угла ϑ , лежат всего два узла обратной решетки: Q = 0 и *H*. Пусть \mathbf{s}_2 — единичный вектор в направлении наблюдения и \mathbf{n}_0 — нормаль к поверхности кристалла, направленная наружу. С учетом граничных условий запишем, как обычно ^{31, 176}, $\mathbf{k}_2 = \varkappa_2 (\mathbf{s}_2 + g\mathbf{n}_0)$, $g \ll \overline{\mathbf{1}}$. При малой интенсивности накачки, т. е. $\Delta \hat{\alpha}^{(Q)} \ll \hat{\alpha}^{(Q)}$, процессами вынужденного рассеяния можно пренебречь. Условно можно считать волну \mathbf{k}_2 основной, а $\mathbf{k}_{2h} = \mathbf{k}_2 + \mathbf{H}$ — дифрагированной, хотя в действительности они равноправны и обе «рождаются» внутри кристалла в присутствии накачки. Тогда из (6.4) и (6.9) после интегрирования по *g* получим

$$\hat{G}^{(\mathbf{Q})}(\mathbf{r}, \omega_2) = \frac{i\omega_2^3}{rc^2} \sum_{m=1}^2 \sum_{\mu=1}^2 \hat{L}^{(\mathbf{Q})}(m, \mu) \exp(i\tilde{k}_{\mu}^{(m)}r), \qquad (6.11)$$
$$\hat{L}^{(0)} = \frac{\pm p_m + \sqrt{p_m^2 + 1}}{2\sqrt{p_m^2 + 1}} \mathbf{e}_2^{(m)} \mathbf{e}_2^{(m)},$$

$$\hat{L}_{:}^{(\mathbf{H})} = \frac{\pm \exp(i\theta_{h})}{2\sqrt{p_{m}^{2}+1}} \sqrt{\frac{\gamma_{0}}{\gamma_{h}}} \mathbf{e}_{2}^{(m)} \mathbf{e}_{2h}^{(m)}, \qquad (6.12)$$

где единичные орты поляризации $e_2^{(m)}$, $e_{2h}^{(m)}$ при m = 1 перпендикулярны к плоскости, образованной векторами \mathbf{k}_2 , \mathbf{k}_{2h} и при m = 2 лежат в ней; γ_0 и γ_h — косинусы углов между \mathbf{n}_0 и \mathbf{s}_2 и \varkappa_2 + **H** соответственно. Верхний и нижний знаки в (6.12) относятся к точкам возбуждения $\mu = 1$ и 2. Считается, что $\gamma_h > 0$ (случай Лауэ), т. е. векторы \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_{2h} направлены наружу. Коэффициенты L определяют динамическую связь между пространственно-сопряженными модами \mathbf{k}_2 и \mathbf{k}_{2h} .

Параметр $p_m = -(2\Delta\omega\sin^2\vartheta_B/\omega_2 | \epsilon_m |) \sqrt{\gamma_0/\gamma_h}$ характеризует степень отклонения частоты сигнала $\omega_2 = \omega_B + \Delta \omega$ от так называемой брэгговской частоты ω_B (s₂), определенной при заданном угле ($\pi/2$) + u между s₂ и H соотношением $\omega_B = cH/2 \sin u^*$). Коэффициент $\epsilon_m = |\epsilon_m| \exp(i\theta_h)$, $\epsilon_m = \epsilon^{(H)} (\mathbf{k}_2, \omega_2) C_m$, $\epsilon^{(H)} = -(4\pi N_0 e^2/m\omega_2^2) F(H) \sim -10^{-5} - 10^{-6}$, $C_1 = 1$, $C_2 = \cos 2\vartheta_B$, $\sin \vartheta_B = cH/2\omega_2$. Закон дисперсии $\mathbf{k}^{(m)}_{\mu}$ среды определяется вкладами полюсов спектральной функции Грина в (6.9) и хорошо известен в динамической теории ³¹. ¹⁷⁶.

^{*)} В обычной динамической теории, где частота волн считается заданной, параметром отклонения является угловая расстройка от направления Брэгга. В экспериментах же по НР угол наблюдения фиксирован, поэтому рассмотрен вариант динамической теории с частотной расстройкой.

неупругое рассеяние рентгеновского и синхротронного излучений 115

Итак, из (6.8), (6.10) и (6.11) спектральная сила неупругого рассеяния с учетом динамического взаимодействия сигнальных волн равна

$$P_{\omega\vartheta} = S_{\vartheta_2} \sum_{m\mu} \left[-\frac{4\pi\omega_2}{c} \sum_{\mathbf{Q}\mathbf{Q}^{\mathbf{g}}} L_{il}^{(\mathbf{Q}^{\mathbf{g}})} \Delta \widetilde{\alpha}_{ij}^{(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}^{\prime})} \right] V_{\mu m}^{(e)},$$

$$\Delta \widetilde{\alpha}_{ij}^{(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}^{\prime})} \equiv \frac{1}{2i} \left[\Delta \alpha_{ij}^{(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}^{\prime})} \left(\widetilde{\mathbf{k}}_{\mu}^{(m)} + \mathbf{Q}^{\prime}, \ \omega_2 \right) - \Delta \alpha_{ij}^{(\mathbf{Q}-\mathbf{Q}^{\prime})} \left(\widetilde{\mathbf{k}}_{\mu}^{(m)} + \mathbf{Q}^{\prime}, \ -\omega_2 \right) \right],$$
(6.13)

где $S_{\omega_2} = \hbar \omega_2^3 / 8\pi^3 c^2$ — спектральная яркость вакуумных флуктуаций. Выражение в квадратных скобках в (6.13) можно трактовать как коэффициент нелинейного усиления $m\mu$ -волны. Для кристаллической пластинки толщины l эффективный объем

$$V^{(e)}_{\mu m} = -\frac{A}{\gamma_1} \int_0^l \exp\left(-\frac{\gamma_1 z}{\gamma_1} - \gamma_0 \sigma_{\mu m} r_2\right) dz, \qquad (6.14)$$

где A, μ_1 и γ_1 — сечение, коэффициент поглощения и косинус угла падения накачки; r_2 — длина пути сигнала в кристалле от точки z до выходной грани; $\sigma_{\mu m}$ — динамический коэффициент поглощения ^{31, 176} сигнала, который в случае Лауэ имеет резонансный характер по отношению к расстройке p_m и сильно различается для точек возбуждения $\mu = 1$ и 2 (эффект Бормана для рассеянной волны).

Как следует из (6.13) и (6.12), при больших частотных расстройках $|p_m| \gg 1$ и динамическими эффектами в НР можно пренебречь, поскольку $L^{(\mathbf{H})} \approx 0$ и $L^{(0)} \approx 1$, так что в одноволновом приближении

$$P_{\omega\vartheta} = -S_{\omega_2} V^{(e)} \frac{4\pi\omega_2}{c} e_2 \Delta \hat{\alpha}^{(0)''} e_2, \qquad (6.15)$$

где $\Delta \hat{\alpha}^{(0)} < 0$ — мнимая часть приращения $\Delta \alpha^{(0)}$, а эффективный объем определяется обычным линейным поглощением на частоте сигнала, так как $\sigma_{\mu m}$ ($| p_m | \gg 1$) = μ_2 / γ_0 . Соотношение (6.15) позволяет простым образом связать мнимую часть $\Delta \alpha^{(0)}$ с обычным одноволновым сечением НР $\sigma^{(0)}$:

$$\mathbf{e}_{2}\Delta\hat{\boldsymbol{\alpha}}^{(0)'}\mathbf{e}_{2} = \sigma^{(0)}\left(\boldsymbol{\omega}, \ \vartheta\right) \frac{cn_{0}S_{1}}{4\pi\omega_{2}S_{\omega_{2}}},\tag{6.16}$$

где n_0 — плотность рассеивающих центров, $S_1 = c |E_1|^2/2\pi$ — интенсивность накачки.

Результат (6.15) можно получить и из следующих простых физических рассуждений: волна сигнала в присутствии накачки распространяется по закону $E_2 = E_{20} \exp [i (\omega_2/c) (n_2 z/\cos \vartheta) - i\omega_2 t]$, где показатель преломления $n_2 = [1 + 4\pi\alpha_2^{(0)} + 4\pi\Delta\alpha_2^{(0)}]^{1/2}$. Если пренебречь линейным поглощением, то в случае слабой накачки интенсивность сигнальной волны $I_2 = I_{20} \exp (-4\pi\omega_2\Delta\alpha_2^{(0)'''} z/c\cos \vartheta)$. В условиях нашей задачи роль «затравочной» интенсивности I_{20} играет интенсивность нулевых флуктуаций вакуума $\hbar\omega_2 d^3 k_2/(2\pi)^3$ и спектральная мощность рассеяния

$$P_{\omega\vartheta} = S_{\omega_2} A \cos \vartheta \ (e^{gl/\cos \vartheta} - 1), \tag{6.17}$$

где $g = -(4\pi\omega_2/c) \Delta \alpha_2^{(0)''}$ — коэффициент нелинейного усиления. Минус единица в скобках отвечает просто тому обстоятельству, что из-за ненаблюдаемости нулевых колебаний, играющих роль фонового начала отсчета, их интенсивность на выходе кристалла необходимо вычесть. В случае малого усиления ($gl \ll 1$) соотношение (6.17) сводится к (6.15).

Расчет нелинейных рентгеновских поляризуемостей, который может быть выполнен, например, на основе результатов Пайна ¹⁷⁷, показывает, что первый член в (6.6) описывает комптон-эффект и комбинационное рассеяние, а второе слагаемое отвечает плазмонному и параметрическому рассеяниям *). Действительно, для электронного газа, например, в длинноволновом приближении свертка $\mathbf{e}_2 \hat{\beta}^{(0)} \mathbf{e}_1 \mathbf{e}_3 = i\beta_0 n_0 (c/\omega_3) (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) (\mathbf{k}_3 \mathbf{e}_3)$ отлична от нуля лишь для продольной волны \mathbf{k}_3 , что, после подстановки в (6.6) и (6.16) с учетом равенства $\hat{\pi}_{\mathbf{k}3} \mathbf{e}_3 = 0$, приводит к сечению (3.3) для рассеяния на плазмонах ¹⁷³. Этот результат можно получить также из гидродинамического рассмотрения ¹⁷⁹ или на основе уравнения для возмущенной функции распределения электронов ¹⁸⁰.

Для свертки кубичной поляризуемости имеем 173

$$\mathbf{e}_{2}\hat{\boldsymbol{\gamma}}^{(0)}\mathbf{e}_{1}\mathbf{e}_{1}\mathbf{e}_{2} = -\frac{e^{4}(\mathbf{e}_{1}\mathbf{e}_{2})^{2}}{m^{2}\omega_{1}^{2}\omega_{2}^{2}\hbar v}\sum_{\mathbf{p}_{1}}\left(f_{\mathbf{p}_{1}+\hbar\mathbf{k}}-f_{\mathbf{p}_{1}}\right)\left[\boldsymbol{\omega}\left(\mathbf{k}\right)-\boldsymbol{\omega}-i\boldsymbol{\delta}\right]^{-1},$$

где $f_{\mathbf{p}}$ — распределение Ферми — Дирака, ω (**k**) — спектр одночастичных возбуждений (2.2). Отсюда, согласно (6.6) и (6.16), для профиля КЭ в приближении Хартри — Фока при $k \ge 2k_F$ следует обратная парабола (2.8) и парабола с прямолинейным изломом при $k < 2k_F$, а также соотношение (3.1) в приближении случайных фаз ¹⁷³.

Точно так же можно показать, что для сильно связанных электронов квадратичная поляризуемость определяется соотношениями (5.3)— (5.5), что приводит к мощности параметрического рассеяния (5.6) с законом синхронизма (5.2), а кубичная поляризуемость при $\omega_1 \gg \Omega_i$ и $|\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2| a < 1$ отвечает сечению комбинационного рассеяния рентгеновских лучей (4.4).

Таким образом, в рамках одинаковых приближений феноменологическое описание и микроподход эквивалентны.

Интересно отметить, что коэффициент экстинкции $\sigma^{(0)}(\vartheta)$ n_0 параметрического и комбинационного рассеяний в оптике имеет порядок 10-7 см-1, в то время как в рентгене для параметрического и комптоновского рассеяний эти величины соответственно порядка 10-9 и 10-2 см-1. Нетрудно заметить, что столь значительные величины сечений рентгеновского НР объясняются большим значением спектральной яркости вакуумных флуктуаций S_{ω2} в (6.15), которое на 12 порядков больше, чем в оптическом диапазоне, и которое компенсирует малость нелинейных рентгеновских поляризуемостей ($S_{\omega_2} \sim 10 \ em/cm^2 cmep \cdot r \mu$ при $\lambda_2 \sim 1$ Å). Поэтому такие классические нелинейные эффекты, как генерация гармоник, смешение и т. п. не будут иметь, по-видимому, такого актуального значения в рентгене, как в нелинейной оптике видимого и ИК-диапазонов. Однако малость пелинейных поляризуемостей и большая ширина спектральной линии НР приводят 173 к чрезвычайно большим значениям интенсивности накачки $(\sim 10^{18} \ em/cm^2)$, при которых, например, достигается коэффициент усиления порядка 1 см⁻¹.

7. КОГЕРЕНТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В НЕУПРУГОМ РАССЕЯНИИ

При HP рентгеновских лучей в достаточно совершенных монокристаллах легко указать такие направления рассеяния, при которых для сигнальных волн в среде будут выполняться условия Брэгга — Вульфа. При этом в силу динамического обмена между модами \mathbf{k}_2 и $\mathbf{k}_{2h} = \mathbf{k}_2 + \mathbf{H}$

^{*)} В оптике член γ описывает рассеяние на неактивных в ИК спектре колебаниях решетки, а второй член — рассеяние на поляритонах и продольных решеточных колебаниях. Аналогичное (6.6) выражение при повышении ранга тензора $\hat{\beta}$ на единицу, а $\hat{\gamma}$ — на два, описывает квадратичное НР (рассеяние света на свете и трехфотонное комбинационное рассеяние)¹⁷⁸.

должно происходить перераспределение энергии и излучение частоты ω_2 может наблюдаться в новых направлениях, «запрещенных» ранее законами сохранения энергии и импульса. Теперь часть импульса **H** будет брать на себя решетка. Таким образом, это есть интерференция неупруго рассеянных волн, являющаяся следствием пространственной (решеточной) когерентности. Направления, при которых должны проявляться когерентные эффекты в HP, определяются линиями пересечения поверхности k_2 (s₂), образованной концами волновых векторов k_2 с началом в середине вектора **H**, с плоскостями, перпендикулярными к **H** и касающимися его концов. Это эквивалентно условию ω_{20} (s₂) = ω_B (s₂) равенства частоты HP в центре линии и брэгговской частоты.

Согласно (6.12) и (6.13), когерентные эффекты в НР начинают проявляться при стремлении расстройки p_m к нулю. В малой окрестности ω_B коэффициенты L (6.12) отличны от нуля или единицы, что приводит к значительному отличию спектральной силы НР от одноволнового значения (6.15). Рассмотрим кратко проявление когерентных эффектов на примере комптоновского рассеяния. Оставив в (6.13) члены, дающие основной вклад, для дифференциального сечения в двухволновом приближении имеем

$$\sigma(\omega, \vartheta) = \sum_{\mu m} \frac{V_{\mu m}^{(e)}}{V} \left[D_{\mu m}^{(00)} (\mathbf{e}_{2}^{(m)} \mathbf{e}_{1})^{2} \sigma^{(0)} (\omega, \vartheta) + D_{\mu m}^{(\mathbf{HH})} (\mathbf{e}_{2h}^{(m)} \mathbf{e}_{1})^{2} \sigma^{(0)} (\omega, \vartheta_{h}) \right] \left[\sum_{m} (\mathbf{e}_{2}^{(m)} \mathbf{e}_{1})^{2} \right]^{-1}, \quad (7.1)$$

. .

где ϑ_h — угол между \mathbf{k}_{2h} и \mathbf{k}_i , $D_{\mu m}^{(QQ')} = L^{(Q)*}L^{(Q')}$. Если можно пренебречь поглощением, т. е. $V_{\mu m}^{(e)} = V$, то суммирование по μ в (7.1) относится только к динамическим коэффициентам $D_{\mu m}$. Согласно (6.12)

$$\sum_{\nu} D_{\mu m}^{(00)} = 1 - \frac{\pi \Delta \omega_B}{2} g (\Delta \omega), \qquad (7.2a)$$

$$\sum_{\mu} D_{\mu m}^{(\mathbf{HH})} = \frac{\pi \Delta \omega_B}{2} g \left(\Delta \omega \right) \frac{\gamma_0}{\gamma_h}, \qquad (7.26)$$

где $\Delta \omega_B = (\pi \omega_2 | \epsilon_m |/2 \sin^2 \vartheta_B) \sqrt{\gamma_h / \gamma_0} -$ эффективная ширина нормированной на единицу лоренцевой линии $g(\omega_2 - \omega_B), g(0) = 1/\pi \Delta \omega_B$.

Если направление наблюдения s_2 такое, что частота ω_B находится в пределах линии КЭ $\sigma^{(0)}(\omega, \vartheta)$, то первое слагаемое в (7.1), как видно из (7.2a), представляет собой спектральное распределение, состоящее из обычного комптоновского профиля с узким — поскольку $\Delta \omega_B \ll \Delta \omega_{\rm KP}$ — «провалом» на частоте ω_B , имеющим лоренцеву форму (рис. 16, *a*). Амплитуда «провала» составляет ровно 1/2 от интенсивности $\sigma^{(0)}(\omega_1 - \omega_B, \vartheta)$. Второй член в (7.1) имеет простой физический смысл: он описывает процесс перекачки энергии из моды k_{2h} , рассеиваемой под углом ϑ_h , в моду k_2 в направлении наблюдения, так что если ω_B попадает в спектральный интервал $\sigma^{(0)}(\omega, \vartheta_h)$, то в направлении s_2 должен фиксироваться лоренцев «всплеск». В этом же направлении происходит обычное HP с сечением $\sigma^{(0)}(\omega, \vartheta)$ (рис. 16, б). Это явление в работе ¹⁸¹ было названо когерентным комптон-эффектом (ККЭ) *).

^{*)} В работе Афанасьева и др. ¹⁸² в рамках микроподхода ранее была дана динамическая трактовка углового, т. е. интегрального по частоте. сцектра теплового диффузного рассеяния в толстых кристаллах.

В интегральном по частоте распределении $\sigma(\vartheta)$ на фоне почти однородного некогерентного КЭ-фона должны, как следует из (7.1), наблюдаться линии ККЭ с тонкой угловой структурой *), в соответствии с тем, что в этом направлении идет избыток или недостаток излучения. Если векторы \mathbf{k}_1 и **H** не перпендикулярны, то угловой спектр представляет собой пары близко расположенных линий, одна из которых светлее фона,



Рис. 16. Сечение когерентного комптонэффекта в двухволновом приближении. а) Спектральное сечение рассенния в направлении \mathbf{s}_2 , при котором $\boldsymbol{\omega}_B(\mathbf{s}_2) = \boldsymbol{\omega}_{20}(\vartheta)$, глубина «провала» составляет 0,50⁽⁰⁾ ($\boldsymbol{\omega}_1 - \boldsymbol{\omega}_B, \vartheta$); б) профиль рассеяния в случае $\boldsymbol{\omega}_B(\mathbf{s}_2) = \boldsymbol{\omega}_{20}(\vartheta_h)$, амплитуда «Всплеска» — 0,50⁽⁰⁾ ($\boldsymbol{\omega}_1 - \boldsymbol{\omega}_B, \vartheta_h$) γ_0 γ_h (для определенности $\boldsymbol{\omega}_B > \boldsymbol{\omega}_{20}(\vartheta) + 0,5\Delta\boldsymbol{\omega}_{K}$).

а другая темнее. Поскольку при варьировании угла в узкий «провал» сканирует вдоль комптоновского профиля, то угловая линия повторяет форму частотного распределения. В случае хорошего разрешения линий для оценки контраста R, т. е. отношения избытка (или недостатка) интенсивности в центре линии к комптоновскому фону, можно воспользоваться со- $R = R_0 = (\pi/2) \times$ отношением $\times (\Delta \omega_B / \Delta \omega_{R\Theta})$. При **k**₁ \perp Н линии совпадают и контраст равен $R_0 [1 - (\gamma_0 / \gamma_h)]$. Если $\gamma_0 = \gamma_h$, то линии исчезают, что является проявлением полной симметрии в такой геометрии эксперимента.

В толстом кристалле, т. е. $y = \mu_1 l \gg 1$, даже в случае $\gamma_0 = \gamma_h$ эквивалентность точек возбуждения нарушается. В результате аномального пропускания объем $V^{(e)}_{\mu m}$

для рассеяния в линию ККЭ может значительно превысить «фоновый» объем и контраст должен возрасти: $R = R_0 W(y)$. Так, если $\sigma_{\mu m}^{\min} = 0, 05\mu_1$ и y = 1; 2; 3; 4 и 5, то коэффициент W равен соответственно 0,54; 2; 5,2; 11,5 и 25,2. Поскольку поляризуемость ε_m пропорциональна структурному фактору F (H), включающему множитель Дебая — Валлера, то ширина «провала» $\Delta \omega_B$ и контраст линии ККЭ должны зависеть от температуры.

Для наблюдения когерентного комптон-эффекта необходимо иметь достаточно совершенные монокристаллы, желательно с толщиной, достаточной для подавления некогерентного КЭ. Некоторые оценки предлагаемого эксперимента приводятся в работе ¹⁸¹. В табл. I даны значения

Таблица I

Кристалл	Кремний				Германий			
Излучение	Cu K _a		Mo K _a		Cu K _a		Mo K _a	
Отражение	111	220	111	220	111	220	111	220
Δω _В , эв R ₀ , % Δψ, угл. мин	3,2 9 28	1,4 3,9 46	6,9 19 27	3,1 8,7 45	9,1 25 27	4,0 11 44	$ \begin{array}{c c} 19,7 \\ 55 \\ 25 \\ \end{array} $	8,7 24 41

Ширина брэгговского «провала», контраст и смещение линий когерентного комптон-эффекта

^{*)} По виду и механизму образования они в целом напоминают линии Кикучи в электронографии ¹⁸³.

ширины $\Delta \omega_B$, контраста R_0 (при $k \approx 2k_F \Delta \omega_{\rm K\Im} \approx 56$ эв) и изменения $\Delta \psi$ полярного угла *) линии ККЭ с ростом азимутального от 0 до 180° при $\mathbf{k}_1 \perp \mathbf{H}$ в случае отражений (111) и (220) комптоновских квантов в кремнии и германии ¹⁸⁴.

Аналогичные рассуждения справедливы также и при рассмотрении когерентных эффектов в плазмонном и комбинационном рассеянии, необходимо лишь заменить $\sigma_{\rm KP}^{(0)}$ на $\sigma_{\rm KP}^{(0)}$. В случае параметрического рассеяния $\Delta \omega_B \gg \Delta \omega_{\rm ПP}$ и учет брэгговского взаимодействия приводит к «отталкиванию» эллипсоидов синхронизма (5.2), отвечающих узлами Q и Q' ($\mathbf{Q} - \mathbf{Q}' = \mathbf{H}$) в окрестности линии их пересечения. Частотное расщепление должно быть порядка $\Delta \omega_B$, а угловое $\sim |\varepsilon_m| \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ рад.

Наблюдаемые в ряде работ¹⁸⁵ слабоизогнутые интерференционные комптоновские линии при рассеянии в мозаичных кристаллах могут быть объяснены¹⁸⁶ с привлечением системы уравнений типа Захариазена¹⁸⁷ для интенсивностей «основной» и «дифрагированной» волн, но с нулевыми граничными условиями и с добавлением в правые части распределенных шумовых источников с интенсивностью, пропорциональной $\sigma_{K\Theta}^{(0)}(\omega, \vartheta) S_1$.

Итак, неупругое рассеяние рентгеновских лучей является важным методом для изучения электронной структуры вещества. Дальнейший прогресс в этом направлении тормозится отсутствием мощных рентгеновских источников. Следует отметить, что использование синхротронного рентгеновского излучения, характеризующегося высокой спектральной яркостью, малой расходимостью, высокой степенью поляризации и возможностью регулирования в широком интервале частоты и спектра излучения, позволяет надеяться на получение новых интересных результатов.

Для сравнения эффективности различных видов рентгеновского HP в табл. II приведены значения сечений рассеяния в бериллии по отноше-

_		~					
40	~	5		**	YT.	•	
	х			- 11		а.	
-	u	~	••	**	~~	~	

			{		к вантов/сек · 10-3 стер		
Рассеяние	Угол д, град	Сечение	Энергия ћω, эв	Δω _{ΗΡ} , 96	дэзи	ФИАН	
Комптоновское Плазменное Комбинацион- ное Параметричес- кое	180 10 30 40	$ \begin{array}{r} 1\\ 2,2\cdot10^{-1}\\ 6,6\cdot10^{-2}\\ 1,1\cdot10^{-7}\end{array} $	605 22 112 $6, 2 \cdot 10^3$	244 10 29 0,03	7,7.10 ⁵ 8,5.10 ⁴ 2,5.10 ⁴ 8,6.10 ⁻²	$ \begin{array}{r} 1,5\cdot10^{6}\\ 1,7\cdot10^{5}\\ 5\cdot10^{4}\\ 0,17\end{array} $	

Некоторые характеристики различных видов НР

нию к σ_T , энергий смещения $\hbar \omega$ и ширин линий. В последних двух столбцах даны значения чисел квантов, рассеянных в секунду в телесный угол 10^{-3} стер. Интенсивности накачки с длиной волны 1 Å составляют 7,8 ·10¹⁰ и 3,7 ·10¹⁰ квантов/сек · см² в интервале 1 эв. Эти значения соответствуют характеристикам синхротронов ДЕЗИ (7,5 Гэв) и ФИАН (1,3 Гэв со специальными магнитами) ¹⁸⁸. Толщина образца 1 см, сечение соответственно 0,27 × 1 см² и 1,14 × 1 см², что определяется шириной щели и расходимостью синхротронного излучения.

^{*)} Смещение Аф характеризует степень отклонения «первичной» и «дифрагированной» комптоновских линий от параллельности, что вызвано зависимостью частоты КЭ от угла рассеяния (подробнее см. в работе ¹⁸¹).

Изучение неупругого рассеяния в настоящее время производится исключительно в оптическом ($\sim 3-10\cdot 10^3$ Å) и рентгеновском ($\sim 0.1-2$ Å) диапазонах. Не менее интересным является изучение HP в далекой ультрафиолетовой и мягкой рентгеновской областях ($\sim 10 - 1000$ A), в которых СИ является, пожалуй, единственным эффективным источником. В качестве примера применения можно назвать возможность наблюдения комбинационного рассеяния на экситонных поляритонах, имеющих энергию несколько единиц электрон-вольт *).

В заключение авторы выражают глубокую благодарность Д. Н. Клышко за помощью и полезные обсуждения вопросов феноменологической теории неупругого рассеяния.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- J. W. M. Du Mond. Rev. Mod. Phys. 5, 1 (1933).
 M. Cooper, Adv. Phys. 20, 453 (1971).
 J. A. Gray, J. Franklin Inst. 633 (1920).
 A. H. Compton, Bull. Nat. Res. Coun. Wash. 4 (20), 19 (1922); Phys. Rev. 21, 207, 483 (1923).
 P. D. Shire, Phys. Rev. 24, 464 (4000).

- 207, 483 (1923).
 5. P. Debye, Phys. Zs. 24, 161 (1923).
 6. P. A. Ross, Phys. Rev. 22, 201, 524 (1923). H. M. Sharp, ibid. 26, 691 (1925). F. L. Nutting, ibid. 36, 1267 (1930).
 7. A. H. Compton, ibid. 22, 409 (1923).
 8. G. E. M. Jauncey, ibid. 24, 204 (1924); 25, 314, 723 (1925).
 9. J. W. M. Du Mond, ibid. 33, 643 (1929).
 10. J. W. M. Du Mond, ibid. 36, 146 (1930); 39, 166 (1932). J. W. M. Du Mond, H. A. Kirkpatrick, ibid. 37, 136; 38, 1094 (1931); 52 419 (1937). 52, 419 (1937). J. W. M. Du Mond, H. A. Kirkpatrick, L. Alden, ibid. 40, 165 (1932). H. A. Kirkpatrick, J. W. M. Du Mond, ibid. 54, 802 (1938).

- н. А. КІГК растгек, J. W. М. D. С. М. Юн. 34, 602 (1956).
 11. В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, М., ИЛ, 1956.
 12. G. F. Chew, Phys. Rev. 80, 196 (1950).
 13. P. M. Platzman, N. Tzoar, ibid. A139, 410 (1965).
 14. P. Eisenberger, P. M. Platzman, ibid. A2, 415 (1970).
 15. N. G. Alexandropoulos, S. H. Parks, M. Kuriyama, Phys. Lett. A35, 369 (1971). 16. W. E. Duncanson, C. A. Coulson, Proc. Phys. Soc. 57, 190 (1945).
- A65, 825 (1952). Aug. 623 (1932).
 C. A. Coulson, N. H. March, ibid. 63, 367 (1950).
 17. N. H. March, ibid. 67, 9 (1954).
 G. E. Kilby, ibid. 86, 1037 (1965).
 18. R. J. Weiss, A. Harvey, W. C. Phillips, Phil. Mag. 17, 241 (1968).
 19. A. H. Compton, Phys. Rev. 23, 763; ibid. 24, 168 (1924).
 20. P. A. Ross, P. Kirkpatrick, ibid. 46, 668 (1934).
 21. F. Bloch, ibid. 46, 674.
 22. B. Currat P. D. De Cicco, B. Kaplow ibid. B2, 242 (4074).

- F. BIOCH, IDIC. 40, 074.
 R. Currat, P. D. De Cicco, R. Kaplov, ibid. B3, 243 (1971).
 R. Currat, P. D. De Cicco, R. J. Weiss, ibid. B4, 4256.
 G. Wentzel, Zs. Phys. 43, 1, 779 (1927); 58, 348 (1929).
 F. Schnaidt, Ann. d. Phys. 21, 89 (1934). M. Gavrila, Phys. Rev. A6, 1348, 1360 (1972). M. Г. Каплан, Г. Л. Юдин, ЖЭТФ 69, 9 (1975).
 B. Eischnardt, T. J. Юдин, ЖЭТФ 69, 9 (1975).

- 26. P. Eisenberger, Phys. Rev. A5, 628 (1972).
 27. M. Cooper, J. A. Leak, Phil. Mag. 13, 603 (1966); 15, 1201 (1967).
 28. N. G. Alexandropoulos, K. D. Alexopoulos, Phys. Rev. A140, 597 (1965).
- 29. W. C. Phillips, R. J. Weiss, ibid. 171, 790 (1968).

^{*)} Авторы признательны В М. Аграновичу и В. В. Михайлину обратившим наше внимание на это обстоятельство.

- 30. T. Fukamachi, S. Hosoya, J. Phys. Soc. Japan 28, 161 (1970). R. J. Weiss, Phil. Mag. 28, 1161 (1973).
- T. Paakkari, P. Suortti, Phys. Rev. B9, 1756 (1974).
- 31. Р. Д ж е й м с, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, М., ИЛ, 1950
- 32. W. Schülke, U. Berg, Phys. Stat. Sol. 23, K87 (1967).

- 32. W. Schutke, U. Berg, Phys. Stat. Sol. 23, R87 (1967).
 33. М. Соорег, J. А. Leak, R. J. Weiss, Phil. Mag. 12, 797 (1965).
 34. В. П. Цветков, JI. В. Шевцов, ФТТ 15, 3074 (1973).
 35. W. A. Rachinger, J. Sci. Instrum. 25, 254 (1948).
 36. T. Fukamachi, S. Hosoya, J. Phys. Soc. Japan 29, 736 (1970).
 37. D. Esslinger, R. Hosemann, A. Müller, D. Weick, J. Appl. Phys. 45, 4100 (1974).
 38. P. Paatero, S. Manninen, T. Paakkari, Phil. Mag. 30, 1281 (1974).
 39. P. Eisenberger, W. A. Reed, Phys. Rev. B9, 3237 (1974).

- 39. P. Eisenberger, W. A. Reed, Phys. Rev. B9, 3237 (1974). R. Ribberfors, ibid. B12, 2067, 3136 (1975).
 40. J. W. M. Du Mond, ibid. 36, 1685 (1930). W. C. Phillips, A. K. Chin, Phil. Mag. 27, 87 (1973). P. C. Williams, P. Pattison, M. L. Coopar, ibid. 20 B. G. Williams, P. Pattison, M. J. Cooper, ibid. 30, 307 (1974). J. Felsteiner, P. Pattison, M. Cooper, ibid. 30, 537. P. Pattison, S. Manninen, J. Felsteiner, M. Cooper, ibid. 30, 973. V. Halonen, B. G. Williams, T. Paakkari, Phys. Fennica 10, 107 (1975).

- (1975).
 A. C. Tanner, I. R. Epstein, Phys. Rev. A13, 335; A14, 313, 328 (1976).
 41. M. Cooper, B. G. Williams, Phil. Mag. 17, 1079 (1968).
 R. J. Weiss, ibid. 25, 1511; 26, 761 (1972); Phys. Rev. Lett. 24, 883 (1970).
 W. C. Phillips, R. J. Weiss, Phys. Rev. B6, 4213 (1972).
 42. R. J. Weiss, Phil. Mag. 14, 403 (1966); 27, 1461 (1973).
 W. C. Phillips, Phys. Rev. B7, 1047 (1973).
 43. J. Felsteiner, R. Fox, S. Kahane, Phys. Lett. A33, 442 (1970).
 T. Fukamachi, S. Hosoya, K. Iway, K. Hayakawa, ibid. A42, 477 (1973). 477 (1973). S. Wakóh, T. Fukamachi, S. Hosoya, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 38, 1601 (1975).
- 44. J. Felsteiner, R. Fox, S. Kahane, Sol. State Comm. 9, 61, 457 (1971); Phys. Rev. B6, 4689 (1972). T. Paakkari, S. Manninen, O. Inkinen, E. Linkonen, ibid. B6, 351 (1972). T. Paakkari, S. Manninen, ibid. B8, 3765 (1973).
- S. Manninen, T. Paakkari, K. Kajante, Phil. Mag. 29, 167 (1974).
 45. T. Fukamachi, S. Hosoya, Y. Hosokawa, H. Hirata, Phys. Stat. Sol. a10, 437 (1972).
 46. W. A. Reed, P. Eisenberger, Phys. Rev. B6, 4596 (1972); B9, 3242 (1974).
 K. F. Porggraph, F. Martino, P. Eisenberger, W. A. Bood ibid.
- K.-F. Berggren, F. Martino, P. Eisenberger, W. A. Reed, ibid. B13, 2292 (1976).
- 47. S. Berk (o, J. S. Plaskett, ibid. 112, 1877 (1958). E. Daniel, S. H. Vosko, ibid. 120, 2041 (1960). A. W. Overhauser, ibid. B3, 1888 (1971). J. Lam, ibid. 3243.
- B. I. Lundquist, C. Lydén, ibid. B4, 3360.
 P. Eisenberger, L. Lam, P. M. Platzman, P. Schmidt, ibid. B6, 3671 (1972). C. S. Wang, J. Callaway, ibid. Bt1, 2417 (1975). S. Waldy, J. Oanlaway, Int. Div. 241 (1973).
 S. Wakoh, J. Yamashita, J. Phys. Soc. Japan 35, 1402, 1406 (1973).
 B. W. Tan, J. Phys. F3, 1716 (1973).
 G. E. Kilby, Proc. Phys. Soc. 82, 900 (1963).
 W. A. Reed, P. Eisenberger, F. Martino, K.-F. Bergren, Phys. Port. Lett 25, 444 (4075).
- Rev. Lett. 35, 114 (1975).
 O. A i k a l a, Phil. Mag. 32, 333 (1975); 33, 603 (1976).
 51. K.-F. B e r g r e n, Sol. State Comm. 9, 861 (1971).
- K.-F. Bergren, F. Martino, Phys. Rev. **B3**, 1509 (1971). O. Aikala, K. Mansikka, Phil. Mag. **28**, 997 (1973).
- O. A ikala, ibid. 31, 935 (1975). 52. O. A ikala, V. Jokela, K. Mansikka, J. Phys. C6, 1116 (1973). 53. R. J. Weiss, Phil. Mag. 24, 1477 (1971).
- 54. N. G. Alexandropoulos, Phys. Rev. 150, 610 (1966).
 R. J. Weiss, W. C. Phillips, ibid. 176, 900 (1968); 182, 923 (1969).
 R. J. Weiss, Phil. Mag. 26, 153 (1972); 32, 245 (1975).
- 55. R. J. Weiss, Acta Cryst. A25, 248 (1969).

- 56. С. А. В о р о б ь е в, Прохождение бета-частиц через кристаллы, М., Атомиздат. 1975.
 - R. M. Singru, Phys. Stat. Sol. a30, 11 (1975).

- W. A. Reed, Acta Cryst. A32 676 (1976). 57. P. Nozieres, D. Pines, Phys. Rev. 113, 1254 (1959). 58. Y. Ohmura, N. Matsudaira, J. Phys. Soc. Japan 19, 1355 (1964).

- 59. C. Zener, Phys. Rev. 48, 573 (1935).
 P. Debye, Phys. Zs. 38, 161 (1937).
 60. J. Lindhard, Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat.-Fys. Medd. 28, 8 (1954).
- 61. A. Theodossiou, P. Vosnidis, Phys. Rev. 145, 458 (1966). 62. G. G. Cohenetal., Sol. State Comm. 10, 95 (1972).
- 63. W. Schülke, U. Berg, O. Brümmer, Phys. Stat. Sol. 35, 227 (1969).
- 64. Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, М., «Мир», 1965.
- 65. Ф. Платцман, П. Вольф, Волны и взаимодействия в плазме твердого тела, М., «Мир», 1975. 66. D. Pines, D. Bohm, Phys. Rev. 85, 338 (1952).
- 67. P. M. Platzman, ibid. 139, A379 (1965).
- Y. C. Lee, N. Tzoar, ibid. 140, 396 (1965).
 P. A. Wolff. ibid. 171, 436 (1968).
 68. A. Mooradian, G. B. Wright, Phys. Rev. Lett. 16, 999 (1966).
 A. Mooradian, A. L. McWhorter, ibid. 19, 849 (1967). C. K. N. Patel, R. E. Slusher, ibid. 22, 282 (1969).
- 69. И. И. Собельман, Е. Л. Фейнберг, ЖЭТФ 34, 494 (1958). 70. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ibid. 40, 913 (1961).
- 71. Л. Д. Ландау, ibid. 16, 574 (1946).
- 72. G. Priftis et al., Phys. Lett. A27, 577 (1968). 73. G. Priftis, Phys. Rev. B2, 54 (1970). 74. D. M. Miliotis, ibid. B3, 701 (1971).

- 75. G. D. Priftis, ibid. B8, 3134 (1973). 76. D. Marinos, D. Miliotis, Phys. Stat. Sol. b68, K133 (1975).
- 77. C. Koumelis, D. Leventouri, K. Alexopoulos, ibid. 46, K89 (1971)
- Th. Kokkinakis, K. Alexopoulns, Phys. Rev. Lett. 28, 1632 (1972).
 C. Koumelis, D. Leventouri, Phys. Rev. B7, 181 (1973).
 78. T. Suzuki, A. Tanokura, J. Phys. Soc. Japan 29, 972 (1970).
 79. A. Tanokura, N. Hirota, T. Suzuki, ibid. 27, 515 (1969); 28, 1382 (1970).
- T. Suzuki, A. Tanokura, ibid. 30, 892 (1971). 80. N. G. Alexandropoulos, ibid. 31, 1790. 81. P. Eisenberger, P. M. Platzman, K. C. Pandy, Phys. Rev. Lett.
- 31, 311 (1973).
 82. P. M. Platzman, P. Eisenberger, ibid. 33, 152 (1974).
 83. P. Eisenberger, P. M. Platzman, P. Schmidt, ibid. 34, 18 (1975).
 84. P. Eisenberger, P. M. Platzman, Phys. Rev. B13, 934 (1976).
 85. W. Schülke, W. Lautner, Phys. Stat. Sol. b66, 211 (1974).

- 86. Ю. А. Розенберг, В. Ф. Карпенко, Л. И. Клещинский, ФТТ 18, 1841 (1976).
- 87. K. D. Alexopoulos, Zs. Naturforsch. 28a, 550 (1973).
- 88. K. L. Kliewer, H. Raether, Phys. Rev. Lett. 30, 974 (1973); J. Phys. C7, 689 (1974).
- 89. N. Matsudaira, S. Nagai, J. Phys. Soc. Japan 36, 234 (1974). 90. A. Pimpale, C. Mande, J. Phys. C4, 2593 (1971); C8, 2463 (1975).

- 91. P. Zacharias, ibid. C7, L26 (1974).
 92. N. D. Mermin, Phys. Rev. B1, 2362 (1970).
 93. P. Vashishta, K. S. Singwi, ibid. B6, 875 (1972). K. N. Pathak, P. Vashishta, ibid. B7, 3649 (1973).

- 94. P. M. Platzman, P. Eisenberger, Sol. State Comm. 14, 1 (1974).
 95. R. K. Kalia, G. Mukhopadhyay, ibid. 15, 1243 (1974).
 96. G. Mukhopadhyay, R. K. Kalia, K. S. Singwi, Phys. Rev. Lett. 34, 950 (1975).
- 97. D. F. D u b o i s, Ann. Phys. 7, 174; 8, 24 (1959).
 97. D. F. D u b o i s, Ann. Phys. 7, 174; 8, 24 (1959).
 B. W. N i n h a m, C. J. P o w e l, N. S w a n s o n, Phys. Rev. 145, 209 (1966).
 M. H a seg a w a, M. W a t a b e, J. Phys. Soc. Japan 27, 1393 (1969).
 B. B. P у мянцев, ФТТ 9, 2377 (1967); 10, 2275 (1968).
 98. M. H a seg a w a, J. Phys. Soc. Japan 31, 694 (1974).
 B. B. P. W G R W a c MTT 42, 2028 (4074).

- В. Румянцев, ФТТ 13, 2038 (1971).
 99. Т. Аіуата, К. Yada, J. Phys. Soc. Japan 36, 1554 (1974).
 100. К. С. Рапdey, Р. М. Рlatzman, Р. Еіsenberger, E-Ni Foo, Phys. Rev. B9, 5046 (1974).
- 101. W. M. Saslow, G. F. Reiter, ibid. B7, 2995 (1973).

- 102. S. L. A d l e r, ibid. 126, 413 (1962).
- N. Wiser, ibid. 129, 62 (1963). 103. H. Ehrenreich, M. L. Cohen, ibid. 115, 786 (1959).
- 104. J. P. Walter, M. L. Cohen, ibid. B5, 3101 (1972).

- 105. S. J. Sramek, M. L. Cohen, *ibid.* B6, 3800.
 106. M. S. Haque, K. L. Kliewer. *ibid.* B7, 2416 (1973).
 107. E.-Ni Foo, J. J. Hopfield, *ibid.* 173, 635 (1968).
 108. a) Yu. E. Lozovik, V. N. Nishanov, V. I. Yudson, *in:* Proc. of the 1st Soviet-american Symposium, v. 1, M., «Nauka», 1976, p. 237. 6) J. C. Ashley, T. L. Ferrell, R. H. Ritchi, Phys. Rev. B10, 554 (1974).
- 109. A. Smekal, Naturwissenschaften 11, 873 (1923).

- 110. C. V. Raman, Indian J. Phys. 2, 387 (1928).
 111. K. S. Krishnan, Nature 122, 961 (1928).
 112. D. Mitchell, B. Davis, Phys. Rev. 31, 1119 (1928). B. Davis, D. P. Mitchell, ibid. 32, 331.
- D. Coster, I. Nitta, W. J. Thijssen, Nature 124, 230 (1929). 113. D. P. Mitchell. Phys. Rev. 33, 871 (1929). 114. B. Davis, H. Purks, ibid. 34, 1.

- 115. K. Das Gupta, Nature 166, 536 (1950); 167, 313 (1951); Phys. Rev. 128, 2181 (1962).
- 116. K. Das Gupta, Phys. Rev. Lett. 3, 38 (1959).
- 117. K. Das Gupta, ibid. 13, 338 (1964). 118. T. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan 21, 2087 (1966).
- 119. A. Faessler, P. Mühle, Phys. Rev. Lett. 17, 4 (1966). 120. W. Ehrenberg, Zs. Phys. 53, 234 (1929).
- W. Kast, ibid. 58, 519
- D. Coster, Nature 123, 642 (1929). J. A. Bearden, Phys. Rev. 35, 1427; 36, 791 (1930). N. S. Gingrich, ibid. 35, 1444; 36, 1050.

 - R. J. Weiss, ibid. 140, A1867 (1965)

- R. J. Wells, 100. 140, A1807 (1905).
 121. A. Sommerfeld, ibid. 50, 38 (1936).
 122. Y. Mizuno, Y. Ohmura, J. Phys. Soc. Japan 22, 445 (1967).
 123. T. Suzuki, ibid. p. 1139.
 124. T. Suzuki, T. Kishimoto, T. Kaji, T. Suzuki, ibid. 29, 730 (1970).
 125. T. Suzuki, H. Nagasawa, ibid. 39, 1579 (1975).
 126. N. G. Alexandropoulos, G. G. Cohen, Phys. Rev. 187, 455 (1969).
 127. N. G. Alexandropoulos, ibid. B1, 4415 (1970); B3, 2670 (1974).
 128. G. G. Cohen, N. G. Alexandropoulos, M. Kuriwama, ibid. P8

- 128. G. G. Cohen, N. G. Alexandropoulos, M. Kuriyama, ibid. B8,
- 5427 (1973). 129. N. G. Alexandropoulos, G. G. Cohen, M. Kuriyama, Phys. Rev. Lett. 33, 699 (1974).
 - N. G. Alexandropoulos, G. G. Cohen, ibid. 35, 1182 (1975).
- 130. M. Kuriyama, N. G. Alexandropoulos, J. Phys. Soc. Japan 31, 561 (1971).
- M. Kuriyama, Acta Cryst. A27, 634 (1971). 131. S. Doniach, P. M. Platzman, J. T. Yue, Phys. Rev. B4, 3345 (1971). 132. P. Mühle, Phys. Lett. A44, 315 (1973).
- 133. Ф. А. Бабушкин, Изв. вузов, сер. «Физика», № 9 26 (1971).

- F. A. Babush kin, Acta Phys. Polonica A40, 183 (1971).
 F. A. Babush kin, Acta Phys. Polonica A40, 183 (1971).
 G. D. Priftis, Phys. Lett. A49, 281 (1974).
 M. Г. Гаврилов, А. В. Давыдов, Письма ЖЭТФ 21, 569 (1975).
 C. J. Sparks, Jr., Phys. Rev. Lett. 33, 262 (1974).

- 137. T. Åberg, J. Utriainen, ibid. 22, 1346 (1969).
 138. Y. B. Bannett, I. Freund, ibid. 34, 372 (1975).
 139. P. Eisenberger, P. M. Platzman, H. Winick, Phys. Rev. B13, 2377 (1976); Phys. Rev. Lett. 36, 623 (1976).
- Р. М. Platzman, P. Eisenberger, цит. в ^{108а} сборник, р. 211. 140. Р. Nozieres, E. Abrahams, Phys. Rev. **B10**, 3099 (1974). 141. С. А. Ахманов, В. В. Фадеев, Р. В. Хохлов, О. Н. Чунаев, Письма ЖЭТФ 6, 575 (1967).
- D. Magde, H. Mahr, Phys. Rev. Lett. 18, 905 (1967). 142. S. E. Harris, M. K. Oshman, R. L. Byer, ibid., p. 732. Д. Н. Клышко, Д. П. Криндач, ЖЭТФ 54, 697 (1968).
- 143. D. Mag de, R. Scarlet, H. Mahr, Appl. Phys. Lett. 11, 381 (1967). 144. Д. Н. Клышко, Письма ЖЭТФ 6, 490 (1967). 145. Д. Н. Клышко, ЖЭТФ 55, 1006 (1968).

- 146. D. A. Kl einman, Phys. Rev. 174, 1027 (1968).
- 147. J. P. Budin, B. Godard, J. Ducuing, IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 831 (1968).

- 148. Т. G. Giallorenzi, C. L. Tang, Phys. Rev. 166, 225 (1968). H. J. Benson, D. L. Mills, ibid. B1, 4835 (1970). B. Л. Стрижевский, В. В. Обуховский, ЖЭТФ 58, 929 (1970), Б. Я. Зельдович, ibid., с. 1348.

- в. м. эельдович, 1010., с. 1340.
 в. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, ibid. 61, 1243 (1971).
 149. D. L. Weinberg, J. Appl. Phys. 41, 4239 (1970).
 150. N. Bloembergen, A. J. Sievers, Appl. Phys. Lett. 17, 483 (1970).
 151. S. Somekh, A. Yariv, ibid. 21, 140 (1972).
 152. Y. Yacoby, R. L. Aggarwal, B. Lax, J. Appl. Phys. 44, 3180 (1973).
 153. I. Freund, Phys. Rev. Lett. 21, 1404 (1968).

- 135. 1. ггециа, глуз. неу. Lett. 21, 1404 (1958).
 А. С. Чиркин, вкн. Нелинейная оптика, Новосибирск, «Наука», 1968, с. 202.
 154. S. E. Harris et al., IEEE J. Quantum Electron. QE-4, 354 (1968).
 G. D. Boyd, F. R. Nash, D. F. Nelson, Phys. Rev. Lett. 24, 1298 (1970).
 Д. Н. Клышко, Н. И. Назарова, Р. В. Хохлов, ЖЭТФ 61, 1422 (1971).
 155. I. Freund, B. F. Levin, Phys. Rev. Lett. 23, 854 (1969).

- 155. I. Freund, B. F. Levin, Fnys. Kev. Lett. 25, 054 (1909).
 156. I. Freund, B. F. Levin, Optics Comm. 3, 101 (1971).
 157. B. F. Levin, I. Freund, ibid. 1, 419 (1970).
 158. P. Eisenberger, S. L. Mc C all, Phys. Rev. Lett. 26, 684 (1971).
 159. B. F. Levin, I. Freund, Optics Comm. 3, 197 (1971).
 160. I. Freund, B. F. Levin, Phys. Lett. A31, 456 (1970).
 161. I. Freund, B. F. Levin, Phys. Rev. Lett. 25, 1241 (1970).
 162. P. M. Eisenberger, S. L. Mc C all Phys. Rev. A3, 1145 (1971).

- 162. P. M. Eisenberger, S. L. McCall, Phys. Rev. A3, 1145 (1971).
- 163. J. W. F. Woo, S. S. J. ha, ibid. B6, 4081 (1972). 164. P. Eisenberger, S. L. McCall, IEEE J. Quantum Electron. QE-8, 522 (1972).
- 165. S. J. ha, J. W. F. Woo, Phys. Rev. B5, 4210 (1972); Nuovo Cimento B10, 229
- 167. I. Freund, Optics Comm. 6, 421 (1972); Phys. Rev. A7, 1849 (1973).
- J. E i c h l e r, ibid. A9, 1762 (1974). 168. I. F r e u n d, Optics Comm. 8, 401 (1973).
- 169. И. В. Краснов, Н. Я. Шапарев, Квант. электрон. 2, 2604 (1975)
- 170. С. А. А х м а н о в, Р. В. Х о х л о в, Проблемы нелинейной оптики, М., ВИ НИТИ, 1964. Н. Бломберген, Нелинейная оптика, М., «Мир», 1966.
- 171. В. М. Файн, Квантовая радиофизика, т. 1. Фотоны и нелинейные среды, М., «Сов. радио», 1972.
- 172. В. М. Агранов, 1972.
 172. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, М., «Наука», 1965.
 173. В. А. Бушуев, Д. Н. Клышко, ЖТФ 43, 2255 (1973).
 174. В. М. Файн, Э. Г. Ящин, ЖЭТФ 46, 695 (1964).
 М. Файн, Э. Г. Ящин, ЖЭТФ 46, 695 (1964).

- Р. М. Тани, О. Г. Лини, М. Тот Ф 40, 090 (1904).
 Р. N. Butcher, N. R. Ogg, Proc. Phys. Soc. 86, 699 (1965).
 175. М. Л. Левин, С. М. Рытов, Теория равновесных тепловых флуктуаций в электродинамике, М., «Наука», 1967.
- 176. З. Г. Пинскер, Динамическое рассеяние рентгеновских лучей в идеальных кристаллах, М., «Наука», 1974.
- 177. A. S. Pine, Phys. Rev. A139, 901 (1965). 178. В. А. Бушуев, Вестн. Московск. ун-та, сер. III (Физика, Астрономия) 14 (2), 177 (1973).
 179. В. А. Бушуев, ibid., с. 735.
 180. В. А. Бушуев, Опт. и спектр. 36, 355 (1974).
 181. В. А. Бушуев, Р. Н. Кузьмин, ЖТФ 44, 2568 (1974).

- 82. A. M. Afanas'ev, Yu. Kagan, F. N. Chukhovskii, Phys. Stat. Sol. 28, 287 (1968). 183. F. N. Chukhovskii, L. A. Alexanian, Z. G. Pinsker, Acta Cryst.
- A29, 38 (1973).
 184. В. А. Бушуев, Р. Н. Кузьмин, в сб. Материалы Выездной сессии Научного совета АН СССР по проблеме «Образование и структура кристаллов», Ереван, 2014. изд-во ЕГУ, 1975, с. 101.
- 185. H. J. Grenvill Wells, Nature 168, 291 (1951).
 N. Norman, Acta Cryst. 11, 1 (1958).
 Y. Yoneda, J. Phys. Soc. Japan 16, 1570 (1961).
- И. В. Телегина, Е. В. Колонцова, Кристаллография 14, 707 (1969). 186. В. А. Бушуев, Р. Н. Кузьмин, О. Ю. Тихомиров, вкн. Обработка и интерпретация физических экспериментов, вып. 6, М., Изд-во Моск. ун-та, 1977, c. 55.
- 187. W. H. Zachariasen, Acta Cryst. 23, 558 (1967). 188. М. Н. Якименко, УФН 114, 55 (1974).