

Лекции по курсу

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ

Д.ф.-м.н., проф. Э.В.Суворов

ЛЕКЦИЯ 2

РАССЕЯНИЕ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ

РАССЕЯНИЕ НА СЛУЧАЙНОМ СКОПЛЕНИИ РАСSEИВАЮЩИХ ЦЕНТРОВ

Выше были рассмотрены основные закономерности явлений дифракции (рентгеновских лучей, или других видов излучения) для случая регулярного расположения атомов в кристаллической решетке (положения атомов в решетке задаются трансляционным вектором $\mathbf{r}_j = \mathbf{a}h + \mathbf{b}k + \mathbf{c}l$), благодаря чему эти явления выражены особенно отчетливо в виде интерференционной функции Лауэ и закона Брегга. Естественно, что такая идеальная кристаллическая решетка, это крайний случай степени порядка. В реальном кристалле ситуация гораздо сложнее. Рассеивающие узлы (все или их часть) могут быть смещены из своего правильного положения в решетке и тогда в направлениях интерференционных максимумов нарушится точное сложение амплитуд волн и их интенсивность для такой искаженной решетки ослабнет. Однако суммарная рассеянная энергия не должна уменьшаться, и поэтому в каких-то других направлениях, не отвечающих условиям дифракции, интенсивность рассеяния может увеличиваться. Таким образом в результате нарушения правильного расположения рассеивающих центров происходит перераспределение интенсивности между дифракционными пиками и остальной частью обратного пространства. Иными словами, в случае рассеяния на реальном кристалле будет существовать заметное распределение диффузного рассеяния, в котором сосредоточена информация о нарушениях правильного расположения атомов в кристаллической решетке.

Наряду с кристаллическим состоянием в природе широко распространены газообразное, жидкое и аморфное состояния. Поэтому естественно возникает вопрос, возможно ли использовать рассеяние излучений для получения информации о строении неупорядоченных или слабо упорядоченных систем [1-13].

Для начала рассмотрим другой крайний случай, когда атомы или другие рассеивающие частицы располагаются в пространстве произвольно, а координаты их могут быть описаны лишь на языке функций распределения вероятностей (имеются в виду случайные скопления рассеивающих частиц). Пусть рассеивающий объем состоит из N атомов, положения которых заданы векторами $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_j, \dots, \mathbf{r}_N$. Пусть также $f_1, f_2, \dots, f_j, \dots, f_N$ множители рассеяния, соответствующие различным сортам N атомов,

\mathbf{s}_0, \mathbf{s} единичные вектора, определяющие направления падающего и дифрагированного пучков. Тогда, как и в случае идеальных кристаллов, можно записать суммарную амплитуду рассеянного излучения в точке наблюдения M (см.рис.1.2) в виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{ik(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0, \mathbf{r}_j)} \quad (1.22)$$

Полученное выражение можно переписать, воспользовавшись понятием обратного пространства и заменив $k(\mathbf{s}-\mathbf{s}_0) = \mathbf{H}$, где \mathbf{H} -вектор обратного пространства, тогда рассеянная амплитуда примет вид

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \sum_{j=1}^N f_j \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j)} \quad (1.23)$$

Суммирование производится по всем атомам рассеивающего объема. Чтобы получить выражение для интенсивности, необходимо умножить рассеянную амплитуду на комплексно сопряженную. Для того, чтобы учесть все члены суммы, следует умножить слагаемые с отличными индексами, т.е.

$$\begin{aligned} I(\mathbf{H}) = \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^* &= \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j)} \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{j'})} = E_0^2 \cdot \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} = \\ &= E_0^2 \cdot \sum_{j=1}^N \sum_{j'=1}^N f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{jj'})}, \end{aligned} \quad (1.24)$$

здесь $\mathbf{r}_{jj'} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}$. В некоторых случаях может быть полезным другое выражение для интенсивности, которое может быть получено, если выделить в отдельный член все слагаемые с одинаковыми индексами, т.е.

$$I(\mathbf{H}) = E_0^2 \cdot \left[\sum_{j=j'} f_j^2 + \sum_{j \neq j'} \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{jj'})} \right] \quad (1.25)$$

Таким образом чтобы вычислить рассеянную интенсивность, необходимо знать координаты всех рассеивающих частиц в любой момент времени. Эта информация для таких сложных систем как газы, жидкости или аморфные материалы получена быть не может, так как рассеивающие атомы в этих системах находятся в непрерывном движении. Поэтому имеется единственная возможность, используя функции распределения атомов в пространстве определить лишь среднюю величину интенсивности. Усреднять придется фазовый множитель, стоящий под знаком суммы. Если известно распределение вероятности $W(\mathbf{r}_{jj'})$ значений вектора $\mathbf{r}_{jj'}$, среднее значение величины экспоненты в (1.25) будет определяться выражением

$$\overline{e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{jj'})}} = \int_V e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{jj'})} \cdot W(\mathbf{r}_{jj'}) d\mathbf{r}_{jj'} \quad (1.26)$$

Интегрирование необходимо проводить по всему объему, где размещаются рассеивающие частицы.

АТОМНЫЙ ФАКТОР РАССЕЙНИЯ

Рассеяние рентгеновских лучей свободными электронами. Рассмотрим вначале поведение свободного электрона в поле плоской падающей волны. Взаимодействуя с этой волной, свободный электрон начнет колебаться с частотой падающей волны, что можно записать в виде (1.27)

$$m \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} = eE \quad (1.27)$$

Направление колебаний электрона будет совпадать с направлением электрического вектора E падающей волны. Из электродинамики известно, что такой электрон сам становится источником электромагнитной волны с амплитудой, равной

$$|E^e| = |H^e| = \frac{e}{c^2 R} \cdot \frac{d^2 x}{dt^2} \cdot \sin \varphi \quad (1.28)$$

Здесь m - масса электрона; e - заряд электрона; c - скорость света в вакууме; φ - угол между направлением колебаний электрона и направлением к точке наблюдения, определяемой вектором R . Тогда интенсивность, рассеянная этим электроном в точке наблюдения, будет равна

$$I(\varphi) = |E \cdot E^*| = I_0 \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{\sin^2 \varphi}{R^2} \quad (1.29)$$

I_0 - интенсивность первичного пучка; R - расстояние до точки наблюдения; $\frac{e^2}{mc^2}$ -

классический радиус электрона; $\left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2$ - сечение рассеяния электрона (множитель Томпсона).

В случае, когда падающая волна не поляризована её можно разложить на две плоско поляризованные компоненты I_{\parallel} (падающий и рассеянный лучи лежат в плоскости колебаний электрического вектора E) и I_{\perp} (падающий и рассеянные лучи лежат в плоскости перпендикулярной к направлению колебаний электрического вектора E). В первом случае $\varphi=90^\circ$ и следовательно $I_{\perp} = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{R^2}$, во втором - учитывая, что

$\varphi = \frac{\pi}{2} - 2\theta$, интенсивность рассеянного излучения описывается зависимостью $I_{\parallel} = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{\cos^2 2\theta}{R^2}$. Следовательно суммарная неполяризованная интенсивность должна иметь вид

$$I = \frac{I_{\parallel} + I_{\perp}}{2} = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{R^2} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (1.30)$$

Множитель $\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ получил название поляризационного множителя. Таким образом интенсивность, рассеянная одним электроном, зависит от направления, в котором производится наблюдение. В направлении падающего пучка и в обратном направлении интенсивность максимальна, а в перпендикулярном - минимальна. Полный поток энергии,

рассеиваемый по всем направлениям одним электроном, получается в результате интегрирования полученного выражения по всем направлениям, т.е.

$$P = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \int_s \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \cdot ds = I_0 \cdot \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \cdot \frac{8\pi}{3} \quad (1.31)$$

Подставив численные значения в выражение для сечения рассеяния электрона, получим $\left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \approx 10^{-24} \tilde{n}i^2$. Следовательно, один электрон рассеивает ничтожную долю падающего излучения. Однако, как показывает следующий пример, число электронов, принимающих участие в рассеянии, достаточно велико. Если принять, что радиус атома составляет $\approx 1.5 \cdot 10^{-8} \tilde{n}i$, а облучаемый объем около $\approx 10^{-3} \tilde{n}i^3$, число атомов в таком объеме будет $\approx 4 \cdot 10^{19}$, а число электронов в Z раз больше. Тогда доля рассеянной энергии в таком примере составит $\approx 4 \cdot 10^{-5} \cdot Z$, т.е. $10^{-5} \div 10^{-3}$ от полной энергии падающего пучка. Ясно, что не все излучение рассеивается по упругому механизму. Некоторая его часть рассеивается за счет неупругих процессов с изменением длины волны излучения, поэтому эта доля не будет принимать участия в интерференции и пока рассматриваться не будет.

Рассеяние рентгеновских лучей на электронах в атомах. Атомный фактор рассеяния или амплитуда атомного рассеяния это - функция, зависящая от угла рассеяния и определяемая отношением суммарной амплитуды, рассеянной всеми электронами одного атома, к амплитуде волны, рассеянной одним электроном, т.е.

$$|\mathbf{E}| = |\mathbf{E}^e| \cdot f(\theta) \quad (1.32)$$

Так как размеры атома соизмеримы с длиной волны рентгеновского излучения, между волнами, рассеянными на отдельных электронах атома, возникает разность фаз, которую необходимо учитывать при подсчете суммарной амплитуды. Электроны в атомах связаны и имеют собственные частоты колебаний. Поэтому для упрощения будем предполагать, что частота падающей волны существенно больше частот собственных колебаний, другими словами, энергия связи электронов в атоме мала. Из квантовой механики известно, что электроны в атомах движутся по определенным орбитам, и, следовательно, излучать вторичные волны будут движущиеся электроны. Для упрощения расчетов будем считать, что период обращения электронов по своим орбитам существенно больше периода колебаний падающей волны, и эффектом Доплера в данном случае можно пренебречь.

Рассмотрим рассеяние на электронах одного атома. Выберем начало полярной системы координат в центре атома, как показано на рис.1.5, и будем считать, что электроны распределены непрерывно с плотностью $\rho(r)$ внутри сферы, ограничивающей атом.

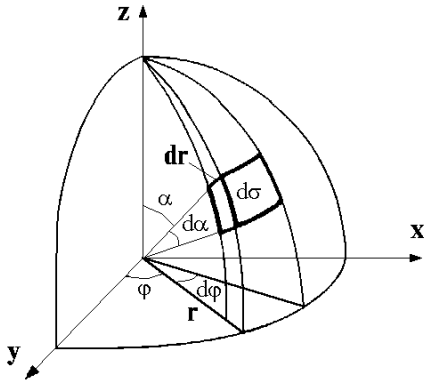


Рис.1.5.Схема полярной системы координат для расчета амплитуды волны, рассеянной электронами атома.

Пусть единичные векторы \mathbf{s}_0 и \mathbf{s} определяют направления падающей и рассеянной волн. Тогда разность фаз для волн, рассеянных на электронах, расположенных в точках \mathbf{r} и в начале координат, будет $\Delta\varphi = k(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r})$. Выделим элемент объема $dv = r d\varphi \cdot r \sin\alpha \cdot d\alpha \cdot dr$ на расстоянии r от начала координат. Амплитуда волны, рассеянная этим элементом объема, будет определяться соотношением

$$d\mathbf{E} = \mathbf{E}^e \cdot \rho(\mathbf{r}) dv \cdot e^{ik(\mathbf{s} - \mathbf{s}_0, \mathbf{r})} = \mathbf{E}^e \cdot \rho(\mathbf{r}) dv \cdot e^{ik(\mathbf{s}, \mathbf{r})} \quad (1.33)$$

Обозначим через 2θ угол рассеяния, тогда модуль разности векторов в выражении для фазы можно записать в виде $k|\mathbf{s} - \mathbf{s}_0| = 2k \cdot \sin\theta = 4\pi \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda} = S$, а дополнительная разность фаз примет вид $\Delta\varphi = k \cdot 2\sin\theta \cdot r \cos\alpha = S \cdot r \cdot \cos\alpha$. Суммарная рассеянная амплитуда может быть получена в результате интегрирования амплитуды, рассеянной элементарным объемом по всему объему атома, т.е.

$$|\mathbf{E}| = |\mathbf{E}^e| \cdot \int_V \rho(\mathbf{r}) \cdot e^{iSr \cos\alpha} dv = |\mathbf{E}^e| \cdot \int_\varphi d\varphi \int_r \rho(\mathbf{r})^2 dr \int_\alpha e^{iSr \cos\alpha} \sin\alpha \cdot d\alpha \quad (1.34)$$

Интегрируя полученное выражение по α и φ , получим

$$|\mathbf{E}| = |\mathbf{E}^e| \cdot \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \cdot \frac{\sin(Sr)}{Sr} \cdot dr \quad (1.35)$$

Величина написанного интеграла носит название атомного фактора рассеяния [1-9]. При $S=0$ множитель под интегралом становится равен единице, $\frac{\sin(Sr)}{Sr} = 1$, а атомный фактор рассеяния при этом будет равен числу электронов Z в атоме. С ростом $S = 4\pi \cdot \frac{\sin\theta}{\lambda}$ функция $f(\sin\theta/\lambda)$ монотонно убывает, как показано на рис.1.6.

Можно показать, что наибольший вклад в амплитуду рассеяния вносят электроны глубоких уровней электронной оболочки атома. Анализ показывает, что с ростом расстояния электронов от ядра их роль в рассеянии сильно убывает. Валентные электроны дают заметный вклад в амплитуду рассеяния только при очень малых углах рассеяния. Интенсивность, рассеянная атомом, имеющим точечный размер вообще не должна зависеть от угла рассеяния и будет равна числу электронов в атоме. Если атом имеет конечные размеры, а электроны распределены в его объеме по определенному закону,

рассеянная интенсивность будет убывать с ростом величины $\sin\theta/\lambda$, причем, чем больше диаметр атома, тем круче будет спадать интенсивность.

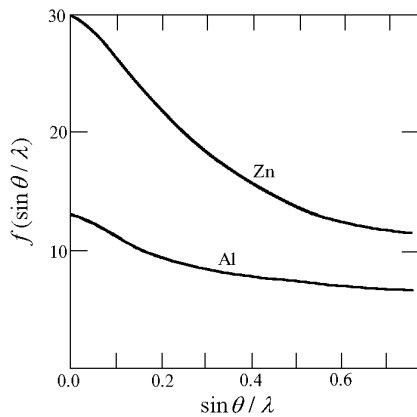


Рис.1.6. Вид зависимости атомной функции рассеяния от $\sin\theta/\lambda$ для нейтральных атомов Zn и Al. ($Z_{Zn}=30$; $Z_{Al}=13$).

Оценки, сделанные выше, выполнены при условии, что электроны в атоме практически свободны. Реальная ситуация сложнее - электроны в атомах движутся по своим орбитам и имеют собственные частоты колебаний и, следовательно, при облучении электронов в атоме необходимо рассматривать задачу движения связанного электрона под действием внешней периодической возмущающей силы. В этом случае амплитуда волны, рассеянной на связанном электроны, может быть записана в виде

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^e \cdot \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_0^2 - i\kappa\omega}, \quad (1.36)$$

здесь \mathbf{E}^e - амплитуда рассеяния для свободного электрона, ω - собственная частота связанного электрона, κ - коэффициент затухания, определяемый силой связи электрона в атоме. Если в атоме содержится n связанных электронов, необходимо просуммировать амплитуды рассеяния для всех n электронов. Из написанного соотношения видно, что, во-первых, амплитуда рассеяния представляется комплексным числом и, следовательно, появляется дополнительное поглощение вблизи собственных резонансных частот, а, во-вторых, - амплитуда сильно зависит от частоты падающей волны, т.е. имеется дисперсия.

Если длина волны падающего излучения достаточно далека от края полосы поглощения, атомный фактор попросту равен f_0 . Однако при приближении длины волны падающего излучения к краю полосы поглощения атомный фактор становится комплексной величиной и его следует записать в виде $f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$, где f_0 является атомной функцией рассеяния, полученной в предположении свободных электронов атома, а $\Delta f'$ и $\Delta f''$ - дисперсионные поправки, первая из которых учитывает дополнительное рассеяние, а вторая - дополнительное поглощение вблизи собственных частот колебаний электронов в атоме. Дисперсионные поправки зависят от длины волны и практически не зависят от $\sin\theta/\lambda$. А так как f_0 уменьшается с ростом угла рассеяния, дисперсионные поправки начинают играть возрастающую роль при больших углах рассеяния.

Функции атомного рассеяния для случая свободных электронов в атоме в зависимости от величины $\sin\theta/\lambda$ и соответствующие дисперсионные поправки в зависимости от длины волны для всех элементов таблицы Менделеева приводятся обычно в виде таблиц [25-27]. Наиболее точные значения этих величин даны в интернациональных таблицах [27].

Амплитуда атомного рассеяния электронов. В дифракционных экспериментах наряду с рентгеновским излучением используются электроны с энергией от десятков до сотен кэВ (электроны с энергией 50кэВ имеют длину волны 0.037Å). Путем несложных

выкладок можно показать, что амплитуда атомного рассеяния для электронов связана с амплитудой атомного рассеяния рентгеновских лучей следующим выражением

$$f_e(\sin\theta / \lambda) = \frac{Z - f_x(\sin\theta / \lambda)}{\pi(\sin\theta / \lambda)^2} \quad (1.37)$$

Анализ написанного выражения показывает, что при больших углах рассеяния, где f_x мало, $f_e \rightarrow Z$ и уменьшается обратно пропорционально $(\sin\theta/\lambda)^2$. В электронографии и электронной микроскопии обычно используется величина, кратная амплитуде атомного рассеяния и входящая в первое Борновское приближение теории рассеяния электронов, а именно

$$f_{fb}(\sin\theta / \lambda) = \frac{2\pi me}{h^2} \cdot f_e(\sin\theta / \lambda) \quad (1.38)$$

Именно эта величина приводится обычно в справочниках [37-39]. Амплитуда электронного рассеяния, как видно из приведенных выше формул, на два-три порядка выше амплитуды рассеяния рентгеновских лучей и более слабо зависит от атомного номера Z . На рис.1.7 для примера показаны амплитуды рассеяния рентгеновских лучей и электронов для случая атома водорода.

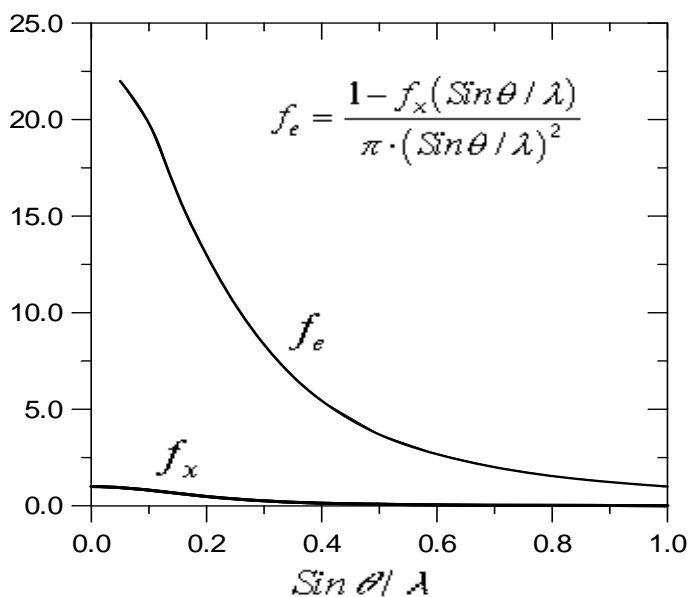


Рис.1.7. Вид функций атомного рассеяния атома водорода для рентгеновских лучей и электронов, рассчитанный в первом Борновском приближении.

Оценки амплитуд атомного рассеяния электронов, сделанные выше, приводят к важным особенностям в применении рассеяния электронов по сравнению с рентгеновскими лучами. С одной стороны, более высокая амплитуда рассеяния электронов (на два-три порядка) заметно повышает светосилу дифракционной картины и наряду с возможностью фокусировки пучка падающих электронов позволяет исследовать весьма мелкие кристаллы в поликристаллических системах. С другой стороны, заметное поглощение электронов с энергией порядка нескольких десятков кэВ открывает выгодную возможность изучения структуры тонких поверхностных слоев толщиной в $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ нм}$. Для сравнения в рентгенографии при оптимальных условиях регистрируется слой около $10^{-2} \div 10^{-4} \text{ нм}$.

Более слабая зависимость атомной амплитуды рассеяния электронов по сравнению с рентгеновскими лучами от атомного номера позволяет проводить структурные исследования для легких атомов.

Наличие у электронов спина и магнитного момента открывает дополнительные возможности для изучения магнитной структуры материалов.

Амплитуда атомного рассеяния для нейтронов. Для дифракционных экспериментов обычно используются тепловые нейтроны с энергией ≈ 0.025 эВ, что соответствует длине волны около 1.5 \AA . Оставляя в стороне вопросы, связанные с получением и регистрацией нейтронов, остановимся лишь на некоторых особенностях рассеяния нейтронов.

В отличие от рентгеновских лучей и электронов нейтроны практически не взаимодействуют с электронами атома, так как нейтроны не имеют электрического заряда - основное взаимодействие происходит с атомными ядрами. Нейтроны слабо поглощаются веществом (примерно в 10^3 раз меньше, чем рентгеновское излучение). Так как размеры атомных ядер существенно меньше длины волны тепловых нейтронов, амплитуда атомного рассеяния нейтронов не должна зависеть от угла рассеяния. Величина атомной амплитуды рассеяния примерно на один-два порядка меньше по сравнению с рентгеновскими лучами.

В ядерной физике рассеяние нейтронов описывается величиной, называемой "длиной рассеяния" b , связанной с сечением взаимодействия соотношением $\sigma = 4\pi b^2$. В общем случае величина b является комплексной, однако мнимая часть является заметной величиной лишь для нескольких ядер, таких, как изотопы бора и кадмия, которые сильно поглощают тепловые нейтроны. Для целого ряда ядер длина рассеяния b является величиной отрицательной, причем даже для соседних изотопов параметр b может иметь разный знак и существенно отличаться по величине. Достаточно надежные численные значения параметра b приведены в интернациональных таблицах [35].

Нейтроны имеют собственный магнитный момент $\mu_n = 1.9131$ ядерных магнетонов. Поэтому параметр рассеяния b наряду с ядерным рассеянием b_n будет содержать член, описывающий магнитное рассеяние

$$b = b_n + b_m. \quad (1.39)$$

Рассмотренные выше особенности в рассеянии нейтронов веществом показывают, что метод нейтронографии дополняет рентгенографию и электронографию, а в целом ряде случаев оказывается даже более эффективным. Во-первых, дифракция нейтронов является по существу единственным методом определения положения атомов водорода и других легких элементов в кристаллической решетке. Во-вторых, исследование положений атомов в решетке в случае, когда они занимают соседние места в таблице элементов Менделеева (из-за, иногда, существенного различия параметров b). В-третьих, исследование рассеяния поляризованных нейтронных пучков дает информацию о структуре магнитных подрешеток (ферриты, антиферромагнетики). И, наконец, в-четвертых, изучение неупругого рассеяния нейтронов позволяет получать фонный спектр кристаллов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА АМПЛИТУДУ РАССЕЯНИЯ

Тепловые колебания атомов должны существенно влиять на интенсивность излучения, рассеянного веществом, поскольку колеблющиеся атомы решетки как бы размываются в пространстве, приобретая большие пространственные размеры. Если средние смещения атомов из положений равновесия во всех направлениях одинаковы, электронное облако сохраняет сферическую симметрию, а рассеянная амплитуда будет более круто спадать с ростом $\sin\theta/\lambda$, по сравнению с покоящимся атомом.

Предположим для простоты, что каждый атом колеблется независимо от соседних атомов и изотропно (приближение Дебая). Если атом в положении равновесия имеет

координату \mathbf{r}_j , а мгновенное значение смещения этого атома \mathbf{u}_j , тогда мгновенное значение рассеянной амплитуды будет определяться соотношением

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot e^{i\omega t} \sum_j f_j \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j + \mathbf{u}_j)} \quad (1.40)$$

Для определения мгновенного значения рассеянной интенсивности необходимо полученное значение амплитуды умножить на величину комплексно-сопряженную

$$\begin{aligned} I &= |\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^*| = \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{u}_j)} \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{u}_{j'})} = \\ &= \left(\frac{E_0}{R} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'})} \end{aligned} \quad (1.41)$$

Среднее значение рассеянной интенсивности получится путем усреднения по времени мгновенного значения интенсивности. Фактически от времени зависит только множитель, содержащий мгновенные значения смещений атомов из положения равновесия. Первый экспоненциальный множитель соответствует фазовому множителю для идеальной решетки. Следует иметь в виду, что частоты тепловых колебаний атомов в кристаллической решетке существенно меньше частот колебаний падающей волны, и, следовательно, при каждом акте рассеяния атом можно считать неподвижным. С другой стороны, время наблюдения велико по сравнению с периодом колебаний атомов, поэтому усреднение следует проводить по всем возможным значениям \mathbf{u}_j .

Введем обозначение $(\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}) = \rho_{jj'}$, тогда для среднего значения множителя, содержащего смещения атомов, получим

$$\overline{e^{-i\rho}} = 1 - i\rho - \frac{\rho^2}{2!} + \frac{i\rho^3}{3!} + \dots = 1 - \frac{\rho^2}{2} + \frac{\rho^4}{24} - \dots \approx 1 - \frac{\rho^2}{2} \quad (1.42)$$

Среднее значение членов, содержащих нечетные степени ρ , равно нулю, так как положительные и отрицательные значения разности смещений равновероятны. Ввиду малости величины смещений с хорошим приближением можно записать $\overline{e^{-i\rho_{jj'}}} \approx 1 - \frac{\overline{\rho_{jj'}^2}}{2} \approx e^{-\frac{1}{2}\overline{\rho_{jj'}^2}}$. Вспоминая, что

$$\rho_{jj'} = (\mathbf{H}, \mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}) = k \cdot \sin\theta \cdot |\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}|_{\mathbf{H}} = \frac{4\pi \cdot \sin\theta}{\lambda} \cdot |\mathbf{u}_j - \mathbf{u}_{j'}|_{\mathbf{H}}, \quad (1.43)$$

и, что квадрат среднего значения смещений можно представить как

$$\overline{(\mathbf{u}_{js} - \mathbf{u}_{j's})^2} = \overline{u_{js}^2} + \overline{u_{j's}^2} - 2\overline{u_{js}u_{j's}}, \quad (1.44)$$

а также имея в виду предположение, сделанное выше, что колебания различных узлов решетки независимы друг от друга и обладают одной и той же энергией, т.е.

$\overline{u_{js}^2} = \overline{u_{j's}^2} = \overline{u_s^2}$; $\overline{u_{js}u_{j's}} = 0$, для среднего значения рассеянной интенсивности можно записать

$$\begin{aligned} \bar{I} &= \left(\frac{\mathbf{E}_0}{\mathbf{R}} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot e^{-\frac{1}{2} p^2_{jj'}} = \\ &= \left(\frac{\mathbf{E}_0}{\mathbf{R}} \right)^2 \cdot \sum_j \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left[\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \right]^2 \cdot 2u_s^2} \end{aligned} \quad (1.45)$$

Обозначив выражение, стоящее в показателе степени и содержащее среднее значение квадрата смещений, через $M = 8\pi^2 \cdot \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \cdot \overline{u_s^2}$, преобразуем сумму, исключив из нее члены с одинаковыми индексами. Число таких членов равно числу атомов N в решетке. Экспоненциальные множители для этих слагаемых равны 1. Поэтому выражение для усредненной интенсивности можно упростить и оно примет вид

$$\bar{I} = \left(\frac{\mathbf{E}_0}{\mathbf{R}} \right)^2 \cdot \left[N + e^{-2M} \cdot \sum_{j \neq j'} \sum_{j'} f_j f_{j'} \cdot e^{-i(\mathbf{H}, \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'})} \right] \quad (1.46)$$

Если обозначить через I' интенсивность, рассеиваемую решеткой с неподвижными атомами, тогда двойная сумма может быть записана как $I' - \left(\frac{\mathbf{E}_0}{\mathbf{R}} \right)^2 \cdot N$. Таким образом, окончательное выражение для рассеянной интенсивности примет вид

$$\bar{I} = \left(\frac{\mathbf{E}_0}{\mathbf{R}} \right)^2 \cdot N(1 - e^{-2M}) + I' \cdot e^{-2M} \quad (1.47)$$

Этот результат был получен Дебаем и Валлером еще в 1935 году при очень простых предположениях о природе колебаний решетки. Анализ полученного выражения показывает, что интенсивность всех интерференционных максимумов в результате колебаний атомов в решетке будет уменьшена в e^{-2M} , при этом форма и положения максимумов сохраняются (последнее слагаемое в (1.47)). Этот множитель получил в литературе название температурного фактора или множителя Дебая-Валлера [1,4-10]. Таким образом влияние тепловых колебаний решетки на дифракционные спектры рассеяния фактически сводится к уменьшению рассеивающей способности узлов решетки в e^{-2M} раз.

Первый член в рассматриваемой формуле описывает широкий слабый максимум общего рассеяния в области средних углов. Более строгий учет влияния тепловых колебаний решетки дает для интерференционных максимумов такой же результат. Однако, член, описывающий общее рассеяние, существенно меняется - появляются слабые размытые максимумы в области основных интерференционных максимумов (диффузное рассеяние).

Предположения о независимости колебаний узлов решетки, лежащие в основе проведенного рассуждения, на самом деле справедливы лишь в первом приближении. Атомы в решетке связаны между собой силами связи, и колебания каждого узла будут влиять на колебания соседей. Поэтому выражение для $p_{jj'}^2$ будет сложным образом связано со спектром колебаний решетки. Однако для большего числа задач структурного анализа приведенное приближение оказывается достаточным и весьма полезным для понимания основных механизмов влияния тепловых колебаний на спектры рассеяния.

