

УДК 548.732

## ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ И ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2019 г. М. М. Борисов<sup>1</sup>, В. Е. Дмитриенко<sup>2</sup>, К. А. Козловская<sup>3</sup>,  
Э. Х. Мухамеджанов<sup>1</sup>, Е. Н. Овчинникова<sup>3, \*</sup>, А. П. Орешко<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,  
119333 Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
119991 Москва, Россия

\*E-mail: ovtchin@gmail.com

Поступила в редакцию 21.03.2018 г.

После доработки 07.02.2019 г.

Принята к публикации 08.02.2019 г.

Рассматриваются особенности метода резонансной дифракции синхротронного излучения, в котором изучаются энергетические, угловые, поляризационные, температурные зависимости брэгговских отражений при значениях энергии падающего излучения, близких к краям поглощения атомов вещества. В этих зависимостях содержится информация об электронных, магнитных, структурных особенностях изучаемых объектов. Вклад нескольких каналов рассеяния в формирование дифракционного спектра приводит к возникновению интерференционных эффектов, позволяющих получить информацию о фазе рассеянного излучения. Приводятся результаты некоторых исследований резонансной дифракции синхротронного излучения, выполненных на источнике “КИСИ-Курчатов”.

**Ключевые слова:** синхротронное излучение, резонансное рассеяние рентгеновского излучения, запрещенные отражения, анизотропия рассеяния, электронные состояния, восприимчивость кристаллов.

**DOI:** 10.1134/S0207352819100068

### ВВЕДЕНИЕ

Резонансная дифракция рентгеновского излучения – частный случай более общего понятия резонансного рассеяния рентгеновского излучения [1, 2], в котором можно разделить резонансное упругое [3] и резонансное неупругое рассеяние [4, 5]. Практическая реализация этих методов осуществляется на источниках синхротронного излучения (СИ) второго и третьего поколений при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения атомов исследуемого вещества. В свою очередь, под резонансной дифракцией СИ подразумевается изучение энергетической, поляризационной, угловой зависимостей брэгговских отражений. Изучение дальней тонкой структуры спектров брэгговских отражений лежит в основе методов аномальной дифракции (DAFS – Diffraction Anomalous Fine Structure) и многоволновой аномальной дифракции [6, 7], которые используются, в основном, для расшифровки сложных биологических структур. В области энергии вблизи края поглощения тонкая структура спектров дифракционных отражений определяется состояниями валентных электро-

нов [8, 9]. В этой области сильно проявляются анизотропные свойства резонансного рассеяния, которые обусловлены влиянием симметрии локального окружения резонансного атома на электронные состояния. Одним из проявлений анизотропии резонансного рассеяния является возникновение при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения каких-либо атомов исследуемого вещества дополнительных “запрещенных” (чисто резонансных) отражений, которые отсутствуют вдали от краев поглощения, т.е. там, где рассеяние изотропно. Существование таких отражений в немагнитных кристаллах было предсказано в [10], подробно теоретически обосновано в [11–13], а затем обнаружено экспериментально в [14]. Так как эти отражения слабые, измерения проводятся на источниках синхротронного излучения, обеспечивающих необходимую интенсивность, а также необходимую настройку энергии на край поглощения рассматриваемых атомов.

К настоящему времени “запрещенные” отражения изучены в нескольких десятках кристаллов (NaBrO<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeS<sub>2</sub>, HoFe<sub>2</sub> и других) [14]. Их фи-

зическая природа разнообразна: магнитные отражения наблюдаются в веществах со сложной магнитной структурой (с анизотропией тензора восприимчивости), в немагнитных веществах, в которых локальная симметрия расположения резонансных атомов ниже кубической [8, 15]. Наблюдалась также отражения, обусловленные упорядочением орбиталей или локальной киральностью расположения резонансных атомов [16–18]. Во всех этих случаях “запрещенные” отражения были вызваны какой-либо одной причиной. Однако в последнее время все больше исследований, в которых выявляют две и более причины возникновения “запрещенных” отражений. Например, в гематите они могут быть вызваны как диполь-квадрупольными, так и квадруполь-квадрупольными переходами, а их интерференция проявляется в особенностях азимутальной зависимости отражений [19, 20]. Другим примером могут быть магнитные кристаллы, в которых резонансные атомы занимают положения с достаточно низкой симметрией, поэтому “запрещенные” отражения вызваны не только магнитным упорядочением, но и локальной кристаллической анизотропией [21]. Интерференция излучения, рассеянного через диполь-квадрупольные и диполь-дипольные (связанные с тепловыми колебаниями атомов) каналы, наблюдалась в кристаллах германия, оксида цинка и нитрида галлия [22–24]. Поскольку относительные величины вкладов в структурный фактор, соответствующих таким переходам, меняются с температурой, наблюдалась резкая перестройка энергетических спектров “запрещенных” отражений с температурой [24]. Известно много других случаев, когда “запрещенные” отражения обусловлены интерференцией лучей, рассеянных на атомах, находящихся в разных возбужденных состояниях, вызванных одновременно несколькими анизотропными факторами.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследований резонансной дифракции рентгеновского излучения в кристаллах, проводившихся на Курчатовском источнике синхротронного излучения (“КИСИ-Курчатов”). Показана информативность этого метода при изучении локальных физических свойств кристаллов, особенно когда детектируются “запрещенные” отражения, а в их формировании участвует несколько каналов резонансного рассеяния.

### ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА “ЗАПРЕЩЕННЫХ” ОТРАЖЕНИЙ

Для описания интенсивности “запрещенных” отражений вполне достаточно использовать кинематическое приближение теории дифракции, поскольку соответствующая этим отражениям атомная амплитуда рассеяния мала [25].

Как показано в [26], интенсивность “запрещенных” отражений определяется соотношением:

$$I_{\alpha\beta}(\mathbf{H}) \sim \frac{1}{\mu_H/\gamma_H + \mu_0/\gamma_0} \left| e_j^* F_{jk}(\mathbf{H}) e_k \right|^2, \quad (1)$$

где  $\mathbf{H}$  – вектор рассеяния;  $F_{jk}(\mathbf{H})$  – тензорная структурная амплитуда отражения;  $e_j'$  и  $e_k$  – декартовы компоненты векторов поляризации падающего и рассеянного (дифрагированного) излучения;  $\mu_H$  и  $\mu_0$  – коэффициенты поглощения, соответствующие направлениям падения и дифракции;  $\gamma_H = \sin(\theta_B + \delta)$  и  $\gamma_0 = \sin(\theta_B - \delta)$ ,  $\delta$  – угол между отражающей атомной плоскостью и поверхностью кристалла,  $\theta_B$  – угол Брэгга для данного отражения;  $\alpha$  и  $\beta$  – поляризационные индексы. Наиболее часто в рентгеновской дифракции используются  $\pi$ - и  $\sigma$ -состояния поляризации. Векторы  $e_\sigma$  и  $e'_\sigma$  перпендикулярны плоскости рассеяния, а  $e_\pi$  и  $e'_\pi$  лежат в плоскости рассеяния. Комплексное сопряжение используется в тех случаях, когда поляризация является круговой или эллиптической.

В случае неполяризованного излучения интенсивность может быть рассчитана как сумма:

$$I = \frac{1}{2}(I_\sigma + I_\pi), \quad (2)$$

где

$$I_\sigma = I_{\sigma\sigma} + I_{\sigma\pi}, \quad I_\pi = I_{\pi\sigma} + I_{\pi\pi}, \quad (3)$$

$$I_{\sigma\sigma} \sim \left| e_\sigma^* \hat{F} e_\sigma \right|^2, \quad I_{\pi\pi} \sim \left| e_\pi^* \hat{F} e_\pi \right|^2, \quad (4)$$

$$I_{\pi\sigma} = I_{\sigma\pi} = \left| e_\pi^* \hat{F} e_\sigma \right|^2 = \left| e_\sigma^* \hat{F} e_\pi \right|^2. \quad (5)$$

В [11, 26] в дипольном приближении найдены поляризационные свойства всех “запрещенных” отражений, возникающих благодаря винтовым осям и плоскостям скольжения. В [26] показано, что эти отражения можно разделить на два типа, I и II, в зависимости от того, какие компоненты тензора структурной амплитуды отвечают за возникновение отражения.

В случае отражений типа I отличны от нуля только компоненты  $F_{xz}(\mathbf{H})$  и  $F_{yz}(\mathbf{H})$  тензора структурной амплитуды (ось  $z$  направлена вдоль вектора  $\mathbf{H}$ ). К ним относятся отражения типа  $00l$ , порождаемые винтовыми осями:  $2_1$  ( $l = 2n \pm 1$ );  $4_1, 4_3$  ( $l = 4n \pm 1$ );  $6_1, 6_5$  ( $l = 6n \pm 1$ ). Поляризационные свойства отражений этого типа оказываются очень простыми:  $I_{\sigma\sigma} = I_{\pi\pi} = 0$ ,  $I_{\sigma\pi} = I_{\pi\sigma} \neq 0$ , т.е. происходит переворот вектора поляризации. Явные выражения для  $I_{\sigma\pi} = I_{\pi\sigma}$  приведены в [26].

Поляризационные свойства отражений типа II более сложные. Например, возможно преимущественное отражение волн с круговой поляризацией одного вида [11, 26], что было использовано

для определения знака винтовой оси в кристаллах Те,  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> и других.

Использование поляризованного синхротронного излучения позволяет проводить поляризационные измерения и анализировать интенсивность отражений в отдельных каналах рассеяния. В последние годы благодаря созданию специальных станций на источниках СИ стало возможным проведение рентгеновских экспериментов с излучением с круговой поляризацией. Для этих целей исследовательские станции СИ оборудованы специальными ондуляторами или пластинками  $\lambda/4$ . В геометрии пропускания исследование рентгеновского кругового дихроизма является уже достаточно распространенным методом изучения магнитных свойств [27, 28] и смешанных электронных состояний разной четности в хиральных средах [29]. Было также предложено использовать рентгеновское излучение с круговой поляризацией в геометрии рассеяния для определения знака взаимодействия Дзялошинского-Мории [30].

Структурный фактор при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения является тензором  $F_{jk}(\mathbf{H})$  и может быть представлен в виде суммы (здесь применяется суммирование по повторяющимся индексам) [31]:

$$F_{jk}(\mathbf{H}) = \sum_s \left( (f_{0,s} + f'(E) + if''(E))\delta_{jk} + \left( + if_{ijk}^{\text{magn},s} + f_{jk}^{\prime,s}(E) + f_{jk}^{\prime\prime,s}(E) \right) \right) \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}_s), \quad (6)$$

где  $f_0$  – амплитуда потенциального (томсоновского) рассеяния;  $f_0'$  и  $f_0''$  – добавки, включающие в себя изотропную часть эффектов дисперсии и поглощения ( $\sim 10^{-1}f_0$ );  $f_{jk}'(E)$  и  $f_{jk}''(E)$  описывают анизотропное рассеяние ( $\sim 10^{-1}-10^{-3}f_0$ );  $f_{jk}^{\text{magn}}$  – амплитуда магнитного нерезонансного рассеяния ( $\sim 10^{-2}-10^{-3}f_0$ ). В рентгеновской оптике именно добавка, связанная с анизотропным членом

$f_{jk} = f_{jk}' + if_{jk}''$  отвечает за явления, аналогичные наблюдаемым в оптике видимого диапазона, – двулучепреломление и дихроизм. Существенное отличие от нерезонансной брэгговской дифракции состоит в том, что анизотропные поправки являются тензорами, оси которых по-разному ориентированы для кристаллографически эквивалентных атомов. Из-за этого, во-первых, возникает возможность рассеяния с изменением поляризации, а, во-вторых, амплитуды рассеяния кристаллографически эквивалентных атомов становятся различными, что и приводит к появлению “запрещенных” отражений.

В соответствии с правилами отбора резонансные переходы могут сопровождаться изменением орбитального момента (спины в электронных пе-

реходах не переворачиваются), а амплитуда рассеяния может быть представлена в виде суммы мультипольных вкладов [32]:

$$f_{jk} = -\frac{e^2}{mc^2} e_j^{*s} e_k^m \sum_c p_a \exp(i\mathbf{H}\mathbf{r}_{ns} - W_s) \times \frac{(E_c - E_a)^3}{\hbar^3 \omega} \left[ D_{jk} - \frac{i}{2} (k_m^e I_{jkm} - k_m^{s*} I_{kjm}) + \frac{1}{4} k_m^s k_n^e Q_{jkmn} - \frac{1}{6} (k_m^e k_n^e O_{jkmn} + k_m^s k_n^s O_{jkmn}) \right]. \quad (7)$$

Здесь  $D_{jk}$ ,  $I_{jkm}$  и  $Q_{jkmn}$  – диполь-дипольный, диполь-квадрупольный и квадруполь-квадрупольный вклады в резонансный атомный рассеивающий фактор соответственно:

$$D_{jk} = \sum_{v,g} \langle g | r_j | v \rangle \langle v | r_k | g \rangle j_{\text{rez}}, \quad (8)$$

$$I_{jkm} = \sum_{v,g} \langle g | r_j | v \rangle \langle v | r_k r_m | g \rangle j_{\text{rez}},$$

$$Q_{jkmn} = \sum_{v,g} \langle g | r_j r_k | v \rangle \langle v | r_n r_m | g \rangle j_{\text{rez}}, \quad (9)$$

$$j_{\text{rez}} = \left( \hbar\omega - E_{gv} + \frac{i\Gamma(E)}{2} \right)^{-1},$$

$|g\rangle$  и  $|v\rangle$  обозначают волновые функции основного и возбужденного состояний резонансных атомов,  $\Gamma(E)$  – полная ширина возбужденного состояния, которая в конденсированной среде зависит от энергии фотоэлектрона. Тензорный характер мультипольных вкладов в атомный фактор определяется кристаллической и магнитной структурами вещества, которые вызывают расщепление электронных возбужденных состояний. Все коэффициенты тензоров  $f_{jk}$  являются комплексными и резонансным образом зависят от энергии падающего излучения.

В немагнитных веществах тензорный диполь-дипольный атомный фактор должен быть инвариантен относительно группы симметрии положения резонансного атома и симметричен относительно перестановки индексов. В магнитных веществах диполь-дипольный тензорный атомный фактор содержит антисимметричную часть, которая мала вблизи  $K$ -краев поглощения, но существенна для  $L_{2,3}$ -краев переходных металлов и  $M_{4,5}$ -краев редкоземельных элементов.

Когда атомный, а, следовательно, и структурный факторы являются суммой нескольких членов, интенсивность дифракционных отражений содержит интерференционные вклады. Это делает энергетические спектры отражений более информативными, так как отдельные вклады могут обладать разной энергетической и поляризационной зависимостью. Если структурная амплитуда может быть представлена в виде двух вкладов, отвечающих двум каналам рассеяния, то

$$\begin{aligned}
 I(E) &= |F_1(E) + F_2(E)|^2 = |F_1(E)|^2 + |F_2(E)|^2 + \\
 &+ 2 \left[ \begin{aligned} &\text{Re } F_1(E) \text{Re } F_2(E) + \\ &+ \text{Im } F_1(E) \text{Im } F_2(E) \end{aligned} \right] = \quad (10) \\
 &= I_1(E) + I_2(E) + I_{\text{int}}(E).
 \end{aligned}$$

Амплитуда рассеяния может включать не два, а большее количество различных вкладов, что делает энергетические, угловые и поляризационные характеристики брэгговских отражений еще сложнее. В большинстве случаев, однако, один из вкладов существенно больше остальных, поэтому остальными можно пренебречь. Во многих исследованных кристаллах существование “запрещенных” отражений приписано определенному типу мультипольного перехода. Например, энергетические спектры отражений 14 0 0 и 13 13 0 в иттрий-алюминиевом гранате, которые были измерены на источнике “КИСИ-Курчатов” при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения иттрия (рис. 1), хорошо описываются диполь-дипольным вкладом в резонансное рассеяние, хотя теоретически присутствуют и мультипольные вклады более высоких порядков [33, 34].

Если различные вклады в структурный фактор сравнимы по величине, то это приводит к нетривиальным зависимостям энергетических спектров “запрещенных” отражений. Так, в ортоборате железа атомы железа занимают две кристаллографически неэквивалентные позиции. Интерференция диполь-квадрольных и квадруполь-квадрупольных вкладов обеих позиций проявилась в резком изменении азимутальных кривых с энергией в предкраевой области спектра [35].

### ИНТЕРФЕРЕНЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ “ЗАПРЕЩЕННЫХ” ОТРАЖЕНИЙ

Наличие интерференционного члена в (10) позволяет не только разделить вклады в резонансный структурный фактор, но и определить фазу рассеянного излучения. Так, в эксперименте, выполненном на источнике “КИСИ-Курчатов”, была определена фаза резонансного вклада в отражение 222 в кристалле германия, обусловленного тепловыми колебаниями атомов. Это отражение запрещено законами погасаний пространственной группы *vd* вдали от краев поглощения, но его существование обусловлено асимметрией электронной плотности и ангармонизмом тепловых колебаний [36, 37]. В то же время при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения германия возможно появление чисто резонансного вклада в “запрещенные” отражения, обусловленного тепловыми колебаниями атомов (термоиндуцированный вклад), которые переводят атомы из высокосимметричных положений равновесия в положения с низкой симмет-

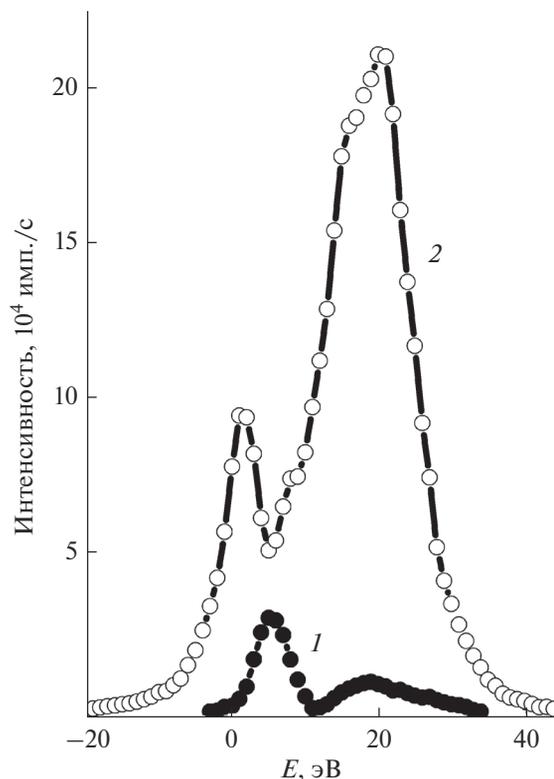


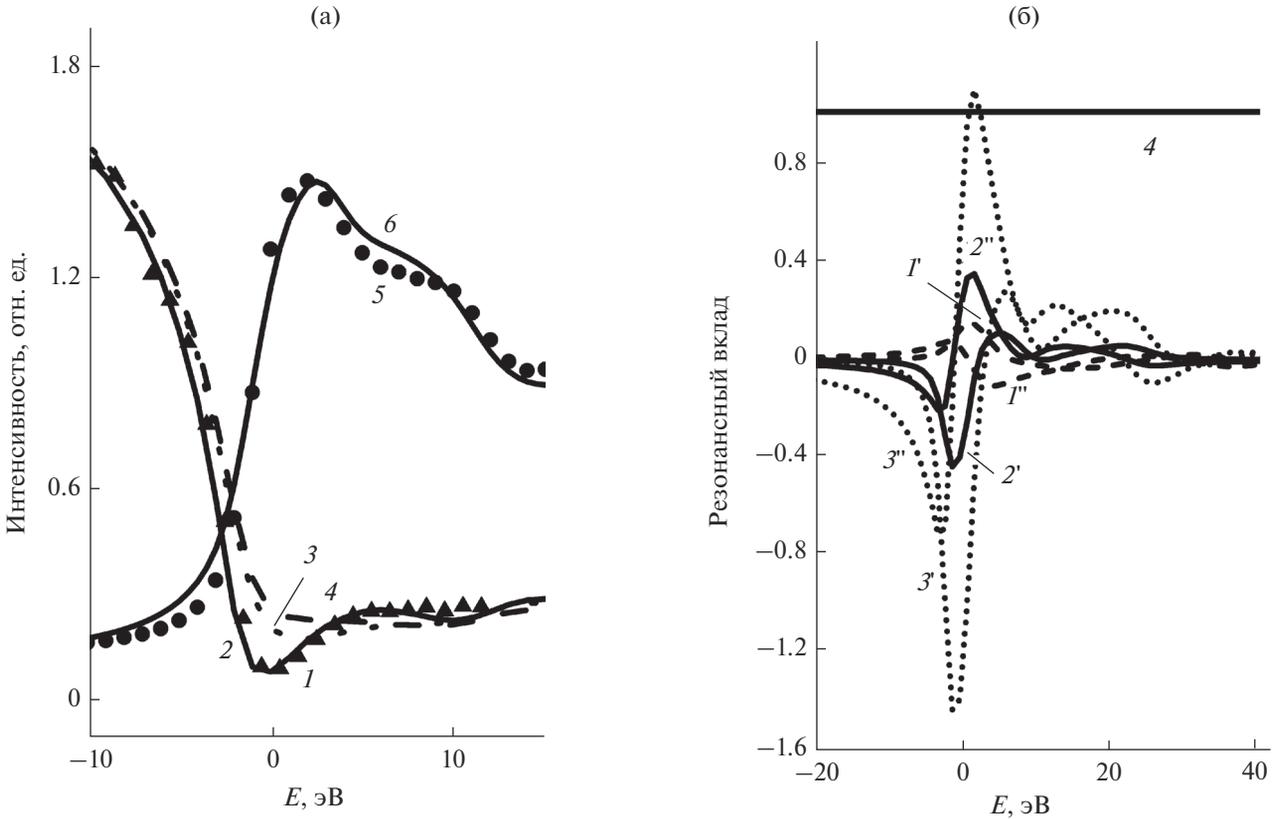
Рис. 1. Экспериментальные спектральные зависимости интегральной интенсивности “запрещенных” отражений 13 13 0 (1) и 14 0 0 (2) в кристалле иттрий-алюминиевого граната при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения иттрия.

рией [38, 39]. Возможен также диполь-квадрупольный вклад в эти отражения.

В германии диполь-дипольный вклад, отвечающий симметрии положения равновесия отдельного резонансного атома  $\bar{4}3m$ , является скалярным, и при суммировании по всем атомам структурный фактор обращается в нуль для отражений типа *hkl*,  $h + k + l = 4n + 2$ . Однако благодаря тепловым смещениям атомов, которые нарушают локальную симметрию расположения атомов, погасание в диполь-дипольном приближении снимается, так как индуцированная анизотропия коррелирует с направлением смещений. Таким образом, структурный фактор отражения 222 может быть представлен в виде:

$$I(222) \sim \frac{1}{\mu(E)} [F_0(222) + F_{jk}^{TMI}(E) + F_{jk}^{dq}(E)], \quad (11)$$

где  $F_0(222) = +1.02$  – структурный фактор нерезонансного рассеяния,  $F_{jk}^{TMI}(E) \sim -iH_l F_{jkl}^{dd}(222)$  – термоиндуцированный вклад в резонансную часть структурного фактора,  $F_{jk}^{dq}(E) \sim -iH_l F_{jkl}^{dq}(222)$  – ди-



**Рис. 2.** Спектральные зависимости для отражения 222 в кристалле германия при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения германия: а – интегральной интенсивности (1 – экспериментальная, 2 – расчет без учета резонансного вклада, 3 – с учетом резонансного диполь-квадрупольного вклада, 4 – с учетом диполь-квадрупольного и термоиндуцированного вкладов, 5, 6 – коэффициент поглощения (эксперимент и расчет соответственно)); б – действительной (') и мнимой (") частей резонансных вкладов в структурный фактор (1 – диполь-квадрупольного, 2 – полного при комнатной температуре, 3 – полного при 700 К (расчет), 4 – нерезонансного).

поль-квадрупольный вклад, отвечающий положениям равновесия атомов германия.

Поскольку амплитуда нерезонансного рассеяния действительная, анализируя энергетический спектр “запрещенного” отражения при энергии падающего излучения вблизи *K*-края поглощения германия, в [40] определили абсолютную величину и фазу резонансного рассеяния СИ (рис. 2).

Некоторые эффекты в резонансном рассеянии СИ связаны с нарушением локальной симметрии расположения атомов. В системе, обладающей симметрией, гамильтониан инвариантен относительно преобразования симметрии  $P(R)$ :

$$\hat{H}(\mathbf{r}) = \hat{P}(R)H(\mathbf{r})\hat{P}(R)^{-1}, \quad (12)$$

$$\hat{P}(R)\hat{H}(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r})\hat{P}(R)^{-1}. \quad (13)$$

Следовательно, собственные функции гамильтониана одновременно являются собственными функциями операторов симметрии. Нарушение симметрии системе влечет за собой нарушение симметрии волновых функций внешних электронов, а, следовательно, и изменение резонансного атомного рассеивающего фактора.

Симметрия гамильтониана определяется симметрией расположения атомов, или локальной симметрией окружения резонансного атома. Она зависит как от положений резонансных атомов, так и от степени заселения атомных позиций. Рассматривая эти величины как параметры, можно записать общее выражение для изменения диполь-дипольного резонансного атомного фактора:

$$\begin{aligned} f_{jk}^{dd} &\sim \sum_{v,g} \left\langle g|r_j|v + \frac{\partial v}{\partial \rho} d\rho \right\rangle \left\langle v + \frac{\partial v}{\partial \rho} d\rho |r_k|g \right\rangle j_{\text{rez}} = \\ &= \sum_{v,g} \langle g|r_j|v \rangle \langle v|r_k|g \rangle j_{\text{rez}} + \\ &+ 2 \frac{\partial}{\partial \rho} \sum_{v,g} \langle g|r_j|v \rangle \langle v|r_k|g \rangle d\rho j_{\text{rez}} = \\ &= f_{jk}^{0,dd} + 2 \frac{\partial f_{jk}^{dd}}{\partial \rho} d\rho, \end{aligned} \quad (14)$$

где под  $\rho$  может подразумеваться изменение зарядовой плотности как из-за смещений атомов (статических или динамических), так и из-за изменения распределения зарядов вокруг резонансного атома. Примером динамического изменения рас-

пределения зарядов является миграция атомов водорода между двумя положениями в двухъямном потенциале в кристаллах дигидрофосфата калия и рубидия. Пример статического изменения — наличие точечных дефектов [38].

В кристаллах дигидрофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и рубидия  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  (RDP) при энергии падающего излучения вблизи краев поглощения металла (Rb, K) или фосфора возможно существование отражений типа  $00l$  ( $l = 4n + 2$ ),  $hh0$  ( $h = 2n + 1$ ),  $hhh$  ( $h = 2n + 1$ ), которые запрещены симметрией пространственной группы  $I\bar{4}2d$  (параэлектрическая фаза). В этой группе симметрия положений равновесия атомов металла (Rb, K)  $\bar{4}$  запрещает существование диполь-дипольного вклада в резонансный структурный фактор. Поэтому возникающие “запрещенные” отражения могут быть обусловлены либо вкладами высших порядков, либо производными диполь-дипольного вклада в резонансный атомный рассеивающий фактор.

Первые эксперименты по наблюдению “запрещенных” отражений в кристалле RDP были выполнены на станции “Прецизионная рентгеновская оптика” источника “КИСИ-Курчатов” [41, 42]. В эксперименте наблюдались чисто резонансные отражения 006,  $5\bar{5}0$  и 666, возникающие при энергии СИ вблизи  $K$ -края поглощения рубидия ( $E_{\text{края}} = 15.3$  кэВ). Измерения проводились при комнатной температуре. Использовался многокружный гониометр, позволяющий вращать образец в разных плоскостях, в том числе вокруг нормали к отражающей плоскости, с целью измерения азимутальной зависимости отражения. При измерении энергетической зависимости отражений был выбран азимутальный угол  $45^\circ$ , что соответствовало максимуму интенсивности рассеяния. Нулевой азимутальный угол соответствовал случаю, когда ось  $[001]$  лежала в плоскости рассеяния. При изменении энергии падающего излучения образец выводили в отражающее положение в автоматическом режиме. Предварительно было исследовано качество кристаллов путем измерения кривых качения для основных отражений 004,  $4\bar{4}0$  и 444, полуширины которых не превышали 10 угл. с, что свидетельствовало о высоком кристаллическом совершенстве образцов. Энергетические зависимости коэффициента поглощения были измерены и на порошковом, и на тонком кристаллическом образце.

Исследования резонансной дифракции в кристалле RDP были продолжены на источнике синхротронного излучения PETRA III (Гамбург, Германия). Были измерены энергетические спектры и их азимутальные зависимости для отражений 006 и 550 при энергии падающего излучения вблизи  $K$ -края поглощения рубидия в широком интервале температур (140–400 К). На рис. 3 показаны экспериментальные и расчетные азиму-

тальные зависимости этих отражений для каналов рассеяния  $\sigma\sigma$  и  $\sigma\pi$ . Для обоих отражений наблюдается частичный переворот вектора поляризации.

Существуют две причины, которые влияют на резонансный рассеивающий фактор атомов рубидия: смещения атомов и изменение вероятности присутствия атомов водорода на определенных расстояниях от резонансного атома. Оба фактора динамические, поэтому при вычислении структурной амплитуды требуется усреднение по времени. Так как характерные времена тепловых смещений и миграции атомов водорода ( $\sim 10^{-12}$  с) много больше характерного времени резонансного рассеяния рентгеновского излучения ( $\sim 10^{-15}$  с), разнообразные конфигурации атомов кристалла выглядят как статические. Следовательно, усреднение должно проводиться по всем возможным конфигурациям. Поскольку существуют два параметра, влияющих на зарядовую плотность, в [43] была сделана попытка учесть влияние этих параметров на резонансный атомный рассеивающий фактор.

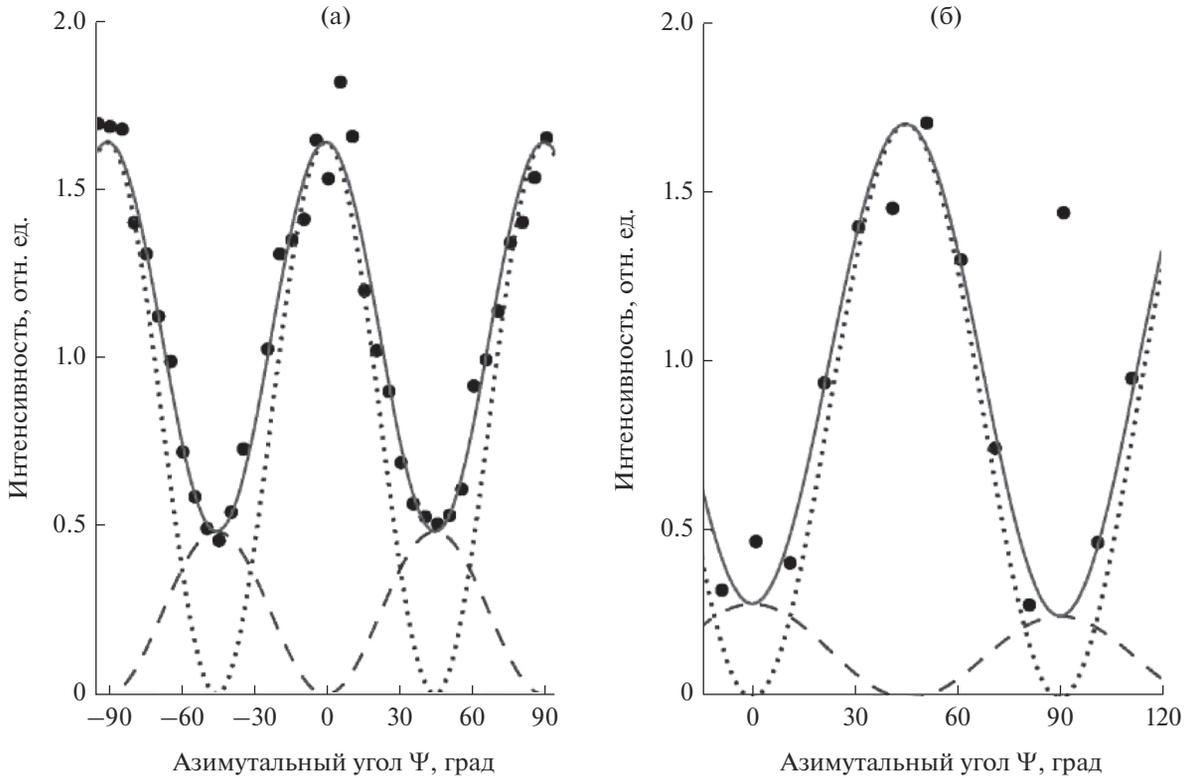
В модели, использованной для интерпретации температурной и азимутальной зависимостей спектров “запрещенных” отражений в кристалле RDP, предполагалось, что два параметра, нарушающие среднюю симметрию, независимы, и диполь-дипольный рассеивающий фактор атома рубидия можно представить в виде суммы:

$$f_{jk}^{dd} = f_{jk}^{0,dd} + \frac{\partial f_{jk}^{dd}}{\partial u_l} u_l + \frac{\partial f_{jk}^{dd}}{\partial c_l} c_l. \quad (15)$$

Локальная симметрия расположения резонансных атомов искажается из-за тепловых смещений (параметр  $u$ ) и изменения концентрации атомов водорода в соответствующей координатной сфере атомов рубидия (параметр  $c$ ). При вычислении структурного фактора проводилось усреднение по тепловым смещениям и возможным мгновенным конфигурациям атомов водорода. Для упрощения расчетов эти конфигурации были разделены на три типа: полярные, типа Слейтера и типа Такаги, что соответствовало представлениям, развитым ранее в научной литературе для описания сегнетоэлектрического фазового перехода в дигидрофосфате калия и рубидия [44–46].

Вопрос о том, насколько правомерно представлять амплитуду рассеяния в виде суммы вкладов, отвечающих разным анизотропным факторам, был рассмотрен в [47], где была показана возможность возникновения перекрестных членов. Однако до настоящего времени не обнаружено структуры, для которой такой вклад был бы существенным ввиду его малости.

Таким образом, структурный фактор “запрещенных” отражений в кристалле RDP, которые существуют при энергии падающего излучения



**Рис. 3.** Зависимость от азимутального угла  $\psi$  интегральной интенсивности “запрещенных” отражений 006 (а) и 550 (б) в кристалле RDP при энергии падающего излучения 15.2 кэВ вблизи  $K$ -края поглощения рубидия: для каналов рассеяния  $\sigma\sigma$  (пунктир),  $\sigma\pi$  (штриховая линия), средней (точки) и суммарной (сплошная линия).

вблизи краев поглощения рубидия, можно представить в виде трех слагаемых: диполь-квадрупольного, термоиндуцированного и вклада, обусловленного мгновенными конфигурациями протонов:

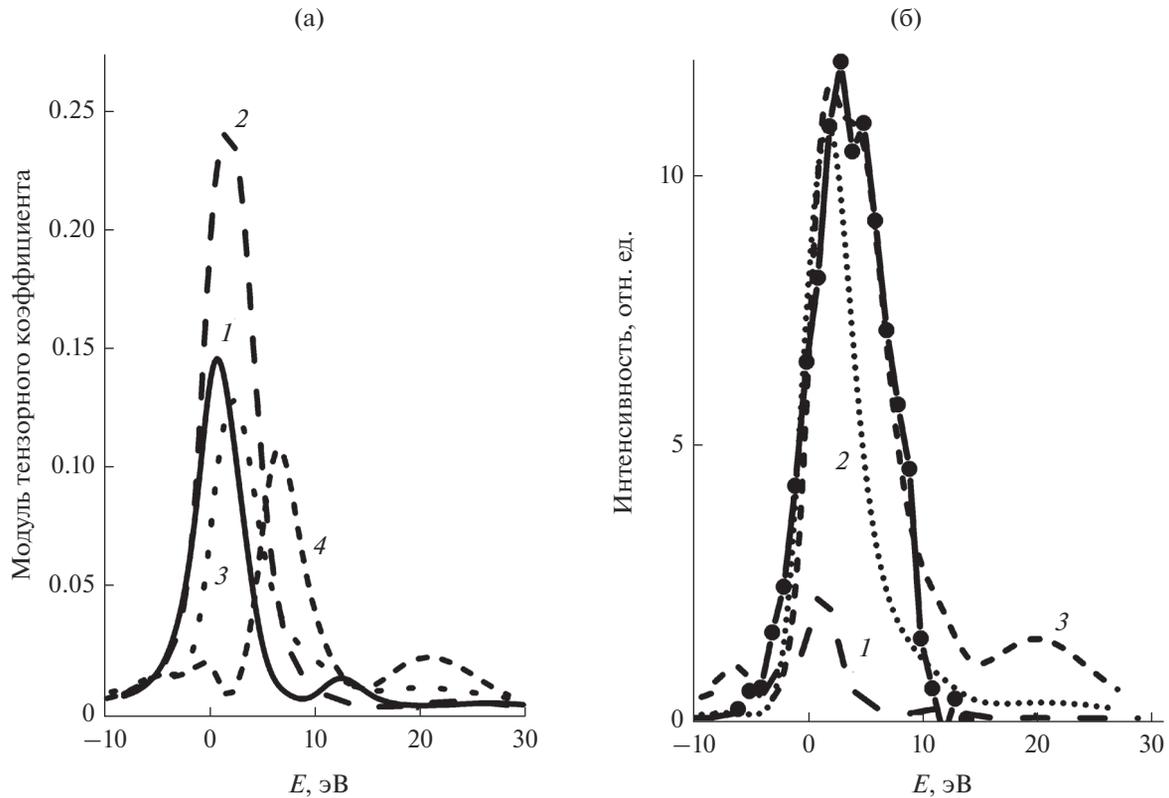
$$F(\mathbf{H}) = a_1 F^{dq}(\mathbf{H}) + a_2 F^{TMI}(\mathbf{H}) + a_3 F^p(\mathbf{H}) + a_4 F^s(\mathbf{H}) + a_5 F^T(\mathbf{H}), \quad (16)$$

где  $F^{dq}(\mathbf{H})$  – диполь-квадрупольный вклад в структурную амплитуду,  $F^{TMI}(\mathbf{H})$  – термоиндуцированный вклад,  $F^p(\mathbf{H})$ ,  $F^s(\mathbf{H})$  и  $F^T(\mathbf{H})$  – вклады, обусловленные мгновенными конфигурациями протонов: полярной, Слейтера и Такаги;  $a_i$  – коэффициенты смешивания, зависящие от темпе-

ратуры и подлежащие определению при сопоставлении расчетов с экспериментальными данными. Из симметричного рассмотрения, однако, следует, что в отражения типа  $00l$  ( $l = 4n + 2$ ) дают вклады в основном мгновенные конфигурации протонов полярного типа, а в отражения типа  $hh0$  ( $h = 2n + 1$ ) – конфигурации типа Слейтера. Это ограничивает число независимых параметров в (16) до трех при рассмотрении отражений определенного типа.

В эксперименте по резонансной дифракции СИ измеряют энергетические спектры отражений, т.е. зависимость интенсивности от энергии падающего излучения. Так как структурная амплитуда представляет собой три вклада, описываемых разными энергетическими зависимостями, интенсивность имеет вид:

$$I(E) = |a_1 F^{dq}(\mathbf{H}) + a_2 F^{TMI}(\mathbf{H}) + a_3 F^p(\mathbf{H})|^2 = |F^{dq}(E)|^2 + |F^{TMI}(E)|^2 + |F^p(E)|^2 + 2 \left[ \begin{aligned} & \text{Re } F^{dq}(E) \text{Re } F^{TMI}(E) + \text{Re } F^{dq}(E) \text{Re } F^p(E) + \\ & + \text{Re } F^p(E) \text{Re } F^{TMI}(E) + \text{Im } F^{dq}(E) \text{Im } F^{TMI}(E) + \\ & + \text{Im } F^{dq}(E) \text{Im } F^p(E) + \text{Im } F^p(E) \text{Im } F^{TMI}(E) \end{aligned} \right]. \quad (17)$$



**Рис. 4.** Спектральные зависимости для “запрещенного” отражения 550 в кристалле RDP при энергии падающего излучения вблизи  $K$ -края поглощения рубидия и азимутальном угле  $45^\circ$ : а – квадратов модулей тензорных коэффициентов, дающих различные вклады в структурный фактор (1 – компонента  $f_{xx}^{dq}$ , 2 –  $f_{zx}^{dq}$ , 3 –  $f_{zx}^{TMI}$ , 4 –  $f_{zx}^s$  ( $s_1 + s_2$ ), интенсивности вкладов нормированы); б – в параэлектрической фазе при температуре 180 К (1 – диполь-квадрупольный вклад в резонансное рассеяние, 2 – сумма диполь-квадрупольного и термоиндуцированного вкладов, 3 – сумма трех вкладов с учетом вклада мгновенных протонных конфигураций). Экспериментальные зависимости измерены на станции P09 источника PETRA III и показаны точками.

На рис. 4а представлены рассчитанные квадраты модулей различных вкладов в структурную амплитуду отражения 550 в кристалле RDP, которые демонстрируют различие их энергетических зависимостей. В свою очередь, на рис. 4б проводится сопоставление полученных экспериментальных результатов с расчетом.

Вследствие интерференции излучения, рассеянного через разные каналы, энергетические спектры отражений зависят от амплитуды и относительных фаз излучения. Поэтому энергетические спектры очень чувствительны к температуре, при которой меняются как амплитуды термоиндуцированного вклада в резонансное рассеяние, так и амплитуды, соответствующие мгновенным конфигурациям протонов. В результате сравнения расчетов с использованием методов *ab initio* и экспериментальных данных для разных температур было доказано существование вклада в резонансную амплитуду атомов рубидия, обусловленного динамическим поведением атомов водорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резонансная дифракция СИ является методом, который позволяет получить большее количество информации по сравнению с традиционным (нерезонансным) методом. Помимо интенсивности, положения и ширины брэгговских отражений измеряются их энергетическая, азимутальная и поляризационная зависимости. В тех случаях, когда в резонансном рассеянии СИ участвует несколько резонансных каналов, их интерференционные вклады в отражение дают также информацию о фазах излучения, рассеянного через разные каналы.

Современное состояние теории резонансного рассеяния рентгеновского излучения позволяет считать резонансное рассеяние через отдельные каналы независимыми и из сопоставления с экспериментальными данными определять их вклады. Каждый из них несет определенную физическую информацию об изучаемом объекте. Так, в [48] были найдены значения функции, описывающей корреляцию смещений атомов Zn и O в ок-

сиде цинка, в [49] определены значения энергии активации различных конфигураций атомов водорода в кристалле дигидрофосфата калия, в [50, 51] определены величины и знаки взаимодействия Дзялошинского—Мория в ряде соединений переходных металлов.

Таким образом, резонансная дифракция СИ все шире используется как метод исследования электронных, магнитных, фоновых, структурных свойств кристаллов, дающий количественные результаты, которые часто невозможно получить никакими другими методами.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа была выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования “Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса” НИЦ “Курчатовский институт”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Materlik G., Spark J., Fisher K.* Resonant Anomalous X-Ray Scattering. Amsterdam: Elsevier, 1994.
2. *Murakami Y., Ishihara S.* Resonant X-Ray Scattering in Correlated Systems. Berlin—Heidelberg: Springer—Verlag, 2017. 241 p.
3. *Vettier C.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2012. V. 208. P. 3. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01602-7>
4. *Kotani A., Shin S.* // Rev. Mod. Phys. 2001. V. 73. P. 203. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.73.203>
5. *Ament L.J.P., van Veenendaal M., Devereaux T.P. et al.* // Rev. Mod. Phys. 2011. V. 83. P. 705. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.705>
6. *Hodeau J.L., Favre-Nicolin V., Bos S. et al.* // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1843. <https://doi.org/10.1021/cr0000269>
7. *Favre-Nicolin V., Proietti M.G., Leclere C. et al.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2012. V. 208. P. 189. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01619-x>
8. *Дмитриенко В.Е., Овчинникова Е.Н.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 6. С. S59.
9. *Beale T.A.W., Beutier G., Bland S.R. et al.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2012. V. 208. P. 89. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01609-0>
10. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // Acta Crystallogr. A. 1980. V. 36. P. 237. <https://doi.org/10.1107/S0567739480000472>
11. *Dmitrienko V.E.* // Acta Crystallogr. A. 1983. V. 39. P. 29. <https://doi.org/10.1107/S0108767383000057>
12. *Dmitrienko V.E.* // Acta Crystallogr. A. 1984. V. 40. P. 89. <https://doi.org/10.1107/S0108767384000209>
13. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // Acta Crystallogr. A. 1985. V. 41. P. 133. <https://doi.org/10.1107/S0108767385000277>
14. *Kokubun J., Dmitrienko V.E.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2012. V. 208. P. 39. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01605-4>
15. *Dmitrienko V.E., Ishida K., Kirfel A., Ovchinnikova E.N.* // Acta Crystallogr. A. 2005. V. 61. P. 481. <https://doi.org/10.1107/S0108767305018209>
16. *Murakami Y., Hill J.P., Gibbs D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 81. P. 582. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.582>
17. *Lovesey S.W., Balcar E., Knight K.S., Fernández Rodríguez J.* // Phys. Rep. 2005. V. 411. P. 233. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2005.01.00>
18. *Zschornak M., Richter C., Nentwich M. et al.* // Cryst. Res. Technol. 2014. V. 49. P. 43. <https://doi.org/10.1002/crat.201300430>
19. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N.* // Acta. Crystallogr. A. 2001. V. 57. P. 642. <https://doi.org/10.1107/S010876730100890X>
20. *Kokubun J., Watanabe A., Uehara M. et al.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 78 P. 115112. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.115112>
21. *Ji S., Song C., Koo J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 257205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.257205>
22. *Kokubun J., Kanazawa M., Ishida K., Dmitrienko V.E.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 073203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.073203>
23. *Collins S.P., Laundry D., Dmitrienko V.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064110. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.064110>
24. *Beutier G., Collins S.P., Nisbet G. et al.* // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2012. V. 208. P. 53. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01606-3>
25. *Орешко А.П.* // Кристаллография. 2014. Т. 59. С. 11. <https://doi.org/10.7868/S002347611401010X>
26. *Беляков В.А., Дмитриенко В.Е.* // УФН. 1989. Т. 158. Вып. 4. С. 679. <https://doi.org/10.3367/UFN.0158.198908e.0679>
27. *Van der Laan G.* // Magnetism and Synchrotron Radiation: Towards the Fourth Generation Light Sources. Springer, 2013. P. 257.
28. *Rogalev A., Wilhelm F., Goulon J., Goujon G.* // Magnetism and Synchrotron Radiation: Towards the Fourth Generation Light Sources. Springer, 2013. P. 289.
29. *Rogalev A., Goulon J., Wilhelm F., Bosak A.* // Magnetism and Synchrotron Radiation: New Trends. Springer, 2010. P. 169.
30. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Kokubun J., Ishida K.* // JETP Lett. 2010. V. 92. P. 383.
31. *Blume M.* // Resonant Anomalous X-ray Scattering. N.Y.: Elsevier, 1991. P. 495.
32. *Joly Y., Di Matteo S., Bunau O.* // Eur. Phys. J. Spec. Topics. 2012. V. 208. P. 21. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2012-01604-5>
33. *Колчинская А.М., Артемьев А.Н., Дмитриенко В.Е. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 222.
34. *Мухамеджанов Э.Х., Ковальчук М.В., Борисов М.М. и др.* // ЖЭТФ. 2011. Т. 139. С. 110.
35. *Beutier G., Ovchinnikova E.N., Collins S.P. et al.* // J. Phys.: Cond. Mat. 2009. V. 21. P. 265402. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/26/265402>
36. *Roberto J.R., Batterman B.W., Keating D.T.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 2590. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.9.2590>

37. *Tischler J.Z., Batterman B.W.* // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. P. 7060.  
<https://doi.org/0.1103/PhysRevB.30.7060>
38. *Dmitrienko V., Ovchinnikova E.* // Acta Crystallogr. A. 2000. V. 56. P. 340.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767300003421>
39. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Ishida K. et al.* // Phys. Stat. Sol. C. 2004. V. 1. P. 3081.  
<https://doi.org/10.1002/pssc.200405396>
40. *Мухамеджанов Э.Х., Борисов М.М., Морковин А.Н. и др.* // Письма в ЖЭТФ. 2007. Т. 86. С. 897.
41. *Мухамеджанов Э.Х., Ковальчук М.В., Борисов М.М. и др.* // Кристаллография. 2010. Т. 55. С. 203.
42. *Овчинникова Е.Н., Мухамеджанов Э.Х.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. С. 745.  
<https://doi.org/10.7868/S0023476116050179>
43. *Richter C., Novikov D.V., Mukhamedzhanov E.K. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 094110.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.094110>
44. *Иона Ф., Шуране Д.* Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 402 с.
45. *Slater J.C.* // J.; Chem. Phys. 1941. V. 9. P. 16.  
<https://doi.org/10.1063/1.1750821>
46. *Takagi Y.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1948. V. 3. P. 271.  
<https://doi.org/10.1143/JPSJ.3.271>
47. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E.* // Acta Crystallogr. A. 2000. V. 56. P. 2.  
<https://doi.org/10.1107/S0108767399010211>
48. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E., Oreshko A.P. et al.* // J. Phys.: Cond. Mat. 2010. V. 22. P. 355404.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/35/355404>
49. *Beutier G., Collins S.P., Nisbet G. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 214116.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.92.214116>
50. *Beutier G., Collins S.P., Dimitrova O.V. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2017. V. 119. P. 167201.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.119.167201>
51. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N., Collins S.P. et al.* // Nature Phys. 2014. V. 10. P. 202.  
<https://doi.org/10.1038/nphys2859>

## Polarization and Interference Effects in Resonant Diffraction of Synchrotron Radiation

M. M. Borisov, V. E. Dmitrienko, K. A. Kozlovskaya, E. Kh. Mukhamedzhanov,  
E. N. Ovchinnikova, A. P. Oreshko

The paper discusses the features of the technique of resonance diffraction of synchrotron radiation, in which the energy, angular, polarization, and temperature dependences of Bragg reflections are studied at energies of incident radiation close to the atomic absorption edges. These dependencies contain information about the electronic, magnetic, and structural features of the objects under study. The contribution of several scattering channels to the formation of the diffraction spectrum results in appearance of interference effects, which allow obtaining information about the phase of the scattered radiation. The results of some studies of the resonant diffraction of synchrotron radiation, performed at Kurchatov SR Source, are presented.

**Keywords:** synchrotron radiation, resonant X-ray scattering, forbidden reflections, scattering anisotropy, electronic states, crystal susceptibility.