ЖЭТФ, 2013, том 144, вып. 2 (8), стр. 253–261

ЭФФЕКТ БОРМАНА В РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А. П. Орешко[*]

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 24 января 2013 г.

Развивается динамическая теория резонансной (при энергии падающего излучения близкой к энергии края поглощения какого-либо элемента, входящего в состав исследуемого вещества) дифракции рентгеновского синхротронного излучения в двухволновом приближении в компланарной геометрии Лауэ при больших углах скольжения в совершенных кристаллах. Показано резкое уменьшение коэффициента поглощения в веществе при одновременном выполнении условий дифракции (эффекта Бормана) и проводится сопоставление теоретических и первых экспериментальных результатов. Проведенные вычисления показали возможность применения данной методики для исследования квадруполь-квадрупольного вклада в коэффициент поглощения.

DOI: 10.7868/S004445101308004X

1. ВВЕДЕНИЕ

Резонансная дифракция (РД) рентгеновского излучения (РИ) наблюдается при энергии падающего излучения, близкой к краю поглощения какого-либо элемента, входящего в состав кристалла, и является интенсивно развивающимся методом изучения свойств кристаллов [1–3]. Более доступным метод РД стал при появлении источников синхротронного излучения, сочетающих большую яркость и высокую степень поляризации излучения с возможностью выбора нужной длины волны.

Резонансные методы используются как в поглощении (EXAFS и XANES), так и в рассеянии (например, DAFS [4], магнитное рассеяние [5], RXS (рентгеновское резонансное рассеяние)). С их помощью были обнаружены либо подтверждены новые типы упорядочения в кристаллах, как, например, зарядовое и орбитальное упорядочения [6, 7], а также изучены более тонкие свойства, такие как тороидальные моменты [8], локальная хиральность атомов в центросимметричных кристаллах [1, 9], магнитные квадрупольные моменты и др., которые невозможно, либо очень трудно исследовать с помощью каких-либо других методов [10].

[*]E-mail: ap.oreshko@physics.msu.ru

Так как вблизи краев поглощения величина коэффициента поглощения резко увеличивается и, тем самым, уменьшается глубина проникновения излучения в вещество, для интерпретации полученных экспериментальных данных по РД используется кинематическое приближение теории дифракции [1, 2, 11].

Однако в работе [12] была показана возможность возникновения при РД в совершенных кристаллах динамического эффекта аномального прохождения, аналогичного эффекту Бормана в динамической теории дифракции РИ [13, 14] и эффекту Кагана – Афанасьева [15–17] — эффекту аномального прохождения γ-квантов, резонансно взаимодействующих с ядрами в кристалле.

В работах [18–21] эффект аномального прохождения при РД рентгеновского синхротронного излучения впервые наблюдался экспериментально в симметричной геометрии Лауэ в кубических кристаллах железо-иттриевого и гадолиний-галлиевого гранатов соответственно вблизи K-края поглощения железа и L-краев поглощения гадолиния.

В настоящей работе на основе решения уравнений Максвелла в среде с периодически меняющейся поляризуемостью решена задача динамического рассеяния РИ в условиях РД в компланарной геометрии Лауэ и проведено сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными.

2. ДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ

Основой построения динамической теории дифракции в стационарных кристаллических средах является предположение о том, что материальные константы среды (тензоры диэлектрической $\hat{\varepsilon}$ и магнитной $\hat{\mu}$ проницаемостей) в приближении линейной связи $\mathbf{D} = \hat{\varepsilon}\mathbf{E}$ и $\mathbf{B} = \hat{\mu}\mathbf{H}$ являются трехмерно-периодическими функциями координат. Вместо тензора диэлектрической проницаемости оказывается удобно ввести тензор диэлектрической поляризуемости (ДП) $\hat{\chi}$ ($\hat{\varepsilon} = 1 + \hat{\chi}$), а в немагнитных кристаллах можно положить $\hat{\mu} = 1$ [22]. В этом случае тензор диэлектрической поляризуемости можно представить в виде разложения по векторам обратной решетки кристалла $\mathbf{h}$ (временной зависимостью в стационарных средах пренебрегаем).

В указанном выше приближении из микроскопических уравнений Максвелла можно получить систему уравнений для фурье-амплитуд поля в совершенном кристалле с учетом анизотропии, пространственной и временной дисперсии [22]:

$$\left[1 - \frac{(\mathbf{k}\cdot\mathbf{k})}{\kappa_0^2} + \hat{\chi}^0(\omega,\mathbf{k})\right]\mathbf{E}(\omega,\mathbf{k}) + \\ + \frac{1}{\kappa_0^2}\left((\mathbf{E}(\omega,\mathbf{k})\cdot\mathbf{k})\cdot\mathbf{k}\right) + \\ + \sum_{\mathbf{h}\neq 0}\hat{\chi}^{\mathbf{h}}(\omega,\mathbf{k})\mathbf{E}(\omega,\mathbf{k}+\mathbf{h}) = 0, \quad (1)$$

где $\mathbf{E}(\omega,\mathbf{k})$ — фурье-компоненты напряженности электрического поля в кристалле, κ_0 — величина волнового вектора в вакууме, а общие соотношения симметрии для величины ДП среды $\chi_{ij}(\omega,\mathbf{k})$ рассмотрены в работе [23]. Второй член выражения (1) учитывает непоперечность поля.

Решение уравнений (1) с привлечением граничных условий и является основной задачей динамической теории дифракции РИ.

В традиционной рентгеновской кристаллооптике расчет поляризуемости проводится обычно в приближении сильной связи [23], в котором не учитываются явления анизотропии и пространственной дисперсии, т.е. поляризуемости χ_{ij} считаются скалярами, а поля — поперечными. Однако вблизи краев поглощения явлением анизотропии пренебрегать нельзя. Как было показано в работе [1], в общем виде с учетом всех вкладов, возникающих как вблизи, так и вдали от краев поглощения, тензор ДП можно представить в виде

$$\chi_{ij} = \left(\chi_p + \chi'_p + i\chi''_p\right)\delta_{ij} + \chi_{ij}^{an} + \chi_{ij}^{mag},$$

где χ_p вызван потенциальным вкладом в диэлектрические свойства кристалла; χ'_p, χ''_p — добавки, включающие в себя изотропную часть эффектов дисперсии и поглощения; χ_{ij}^{mag} вызван нерезонансным магнитным рассеянием; а χ_{ij}^{an} вызван анизотропным резонансным вкладом. Для рентгеновских длин волн можно считать пространственную дисперсию кристалла слабой и воспользоваться разложением тензора ДП по волновым векторам падающей ($\mathbf{k}$) и рассеянной ($\mathbf{k}'$) (дифрагированной) волн [1, 22, 24]:

$$\chi_{ij}^{an}(\omega,\mathbf{k}) = \chi_{ij}^{an}(\omega) + (\chi_{ijl}(\omega)k_l + \chi_{ijl}(\omega)k'_l) + \\ + \chi_{injl}(\omega)k'_n k_l + \ldots \quad (2)$$

Как показано в работе [25], в силу малости анизотропного вклада в тензор диэлектрической поляризуемости, волновые векторы в разложении (2) можно считать волновыми векторами в вакууме.

Для нахождения амплитуд электрического и магнитного полей в среде уравнение (1) необходимо дополнить соответствующими граничными условиями, в общем виде состоящими в удовлетворении условий непрерывности тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей, $\mathbf{E}$ и $\mathbf{H}$, а также нормальных составляющих векторов электрической и магнитной индукции, $\mathbf{D}$ и $\mathbf{B}$ [26]. В теории дифракции из условия однородности решения вдоль поверхности эти условия записываются отдельно для проходящих и дифрагированных волн.

Решение задачи динамической теории в общем случае скользящей некомпланарной геометрии является весьма громоздкой задачей. Однако ситуация значительно упрощается в компланарной геометрии — в этом случае собственные поляризации дифракционной и граничной задачи совпадают [11] и граничная задача может решаться в скалярном виде отдельно для σ- и π-поляризаций излучения.

Эксперименты по резонансной дифракции рентгеновского излучения проводятся в двухволновом приближении в компланарной геометрии при больших углах скольжения (в симметричном случае углы скольжения могут достигать единиц и десятков градусов). В таком приближении ситуация еще больше упрощается: в этом случае можно пренебрегать непоперечностью электрического поля в кристалле [27], что позволяет записать систему уравнений (1) в случае двухволновой дифракции в простой координатной форме:

$$\delta_0\mathbf{e}_0^j E_0^{(j)} - \hat{\chi}^0\mathbf{e}_0^j E_0^{(j)} - \hat{\chi}^{-\mathbf{h}}\mathbf{e}_h^j E_h^{(j)} = 0, \quad (3а)$$

$$\delta_h\mathbf{e}_h^j E_h^{(j)} - \hat{\chi}^0\mathbf{e}_h^j E_h^{(j)} - \hat{\chi}^{\mathbf{h}}\mathbf{e}_0^j E_0^{(j)} = 0, \quad (3б)$$

где $E^{(j)}_{0,h}$ — скалярные амплитуды, а $\mathbf{q}_0$ и $\mathbf{q}_h = \mathbf{q}_0 + \mathbf{h}$ — волновые векторы соответственно проходящей $\mathbf{E}_0 = \mathbf{e}^{(j)}_0 E^{(j)}_0$ и дифрагированной $\mathbf{E}_h = \mathbf{e}^{(j)}_h E^{(j)}_h$ волн в кристалле, $\mathbf{e}^j_{0,h}$ $(j = 1, 2)$ — единичные векторы σ- и π-поляризации проходящего и дифрагированного излучения $(\mathbf{e}^1_0 = \mathbf{e}^1_h)$, $\mathbf{e}^3_{0,h}$ — единичные векторы вдоль волновых векторов $\mathbf{q}_{0,h}$, а $\delta_{0,h} = \left[(\mathbf{q}_{0,h}, \mathbf{q}_{0,h})/k^2_0\right] - 1$. В формулах (3) проводится суммирование по повторяющимся индексам $j = 1$—3. Схематичное пространственное расположение векторов $\mathbf{e}^j_{0,h}$ и $\mathbf{q}_{0,h}$ приведено на рис. 1. Из условия поперечности полей следует, что $E^{(3)}_{0,h} = 0$. Введем обозначения $C^{(i)} = (\mathbf{e}^i_0, \mathbf{e}^i_h) = \{1 (i = 1); \cos 2\theta (i = 2)\}$, $C^{(3)} = \sin 2\theta$, где θ — угол между падающим излучением и отражающими плоскостями (hkl) и получим следующую основную систему уравнений динамической теории резонансной рентгеновской дифракции:

$$
\begin{gathered}
(\delta_0 - \chi^0_{11}) E^{(1)}_0 - C^{(1)} \chi^{-h}_{11} E^{(1)}_h - \\
- \chi^0_{12} E^{(2)}_0 - \left(C^{(2)} \chi^{-h}_{12} - C^{(3)} \chi^{-h}_{13} \right) E^{(2)}_h = 0, \\
-C^{(1)} \chi^h_{11} E^{(1)}_0 + (\delta_h - \chi^0_{11}) E^{(1)}_h - \\
- \chi^h_{12} E^{(2)}_0 - \left(C^{(2)} \chi^0_{12} - C^{(3)} \chi^0_{13} \right) E^{(2)}_h = 0, \\
-\chi^0_{21} E^{(1)}_0 - \chi^{-h}_{21} E^{(1)}_h + (\delta_0 - \chi^0_{22}) E^{(2)}_0 - \\
- \left(C^{(2)} \chi^{-h}_{22} - C^{(3)} \chi^{-h}_{23} \right) E^{(2)}_h = 0, \\
- \left(C^{(2)} \chi^h_{21} - C^{(3)} \chi^h_{31} \right) E^{(1)}_0 - \\
- \left(C^{(2)} \chi^0_{21} - C^{(3)} \chi^0_{31} \right) E^{(1)}_h - \\
- \left(C^{(2)} \chi^h_{22} - C^{(3)} \chi^h_{32} \right) E^{(2)}_0 + \\
+ \left\{ \left(\delta_h - \left[\chi^0_{22} C^{(2)2} + \chi^0_{33} C^{(3)2} \right] \right) + \right. \\
\left. + C^{(2)} C^{(3)} \left(\chi^0_{23} + \chi^0_{32} \right) \right\} E^{(2)}_h = 0.
\end{gathered}
\tag{4}
$$

Отличие системы уравнений (4) от хорошо известной основной системы динамической теории в случае скалярной восприимчивости среды состоит в наличии недиагональных элементов тензора ДП χ_{ij}, что приводит к взаимосвязи σ- и π-компонент электрического поля, отсутствующей в случае скалярной ДП. В предположении того, что χ — скалярная величина, система (4) совпадает с традиционной основной системой уравнений динамической теории [13].

Система основных уравнений имеет нетривиальное решение только в случае равенства нулю детерминанта этой системы

$$
\det A = 0, \tag{5}
$$

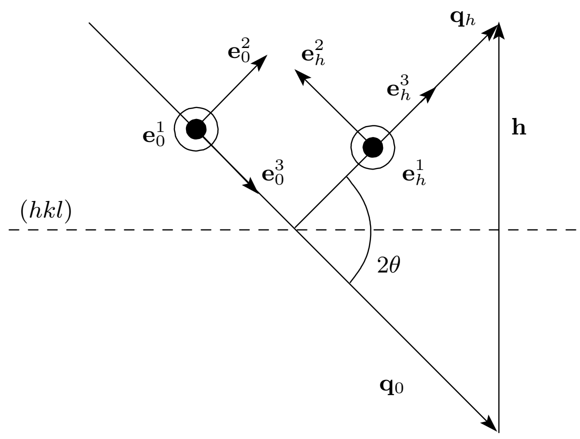

Рис. 1. Схема расположения единичных векторов $\mathbf{e}^j_{0,h}$, волновых векторов проходящего $\mathbf{q}_0$ и дифрагированного $\mathbf{q}_h$ излучения и вектора обратной решетки $\mathbf{h}$, (hkl) — отражающая плоскость

где A — матрица коэффициентов a_{ij} (5). Дисперсионное уравнение (5) позволяет с привлечением граничных условий для волновых векторов на границе раздела сред найти комплексные величины волновых векторов $\mathbf{q}_{0,h}$ в кристалле и, тем самым, рассмотреть процессы динамического дифракционного рассеяния рентгеновских лучей.

Как следует из (4), амплитуды проходящих и дифрагированных волн в кристалле связаны соотношениями:

$$
\begin{gathered}
E^{\sigma}_{hj} = R^{\sigma}_{hj} E^{\sigma}_{0j}, \quad E^{\pi}_{hj} = R^{\pi}_{hj} E^{\pi}_{0j}, \\
E^{\pi}_{0j} = R^{\sigma\pi}_{0j} E^{\sigma}_{0j},
\end{gathered}
\tag{6}
$$

где

$$
R^{\sigma}_{hj} = -\frac{c_{1j} + (c^2_{1j} - 4c_{2j}c_{0j})^{1/2}}{2c_{2j}},
$$

$$
R^{\pi}_{hj} = -\frac{b_{21j} + b_{22j} R^{\sigma}_{hj}}{b_{23} + b_{24j} R^{\sigma}_{hj}},
$$

$$
R^{\sigma\pi}_{0j} = -\frac{a_{21} + a_{22j} R^{\sigma}_{hj}}{a_{23} + a_{24} R^{\pi}_{hj}},
$$

и введены обозначения

$$
b_{11j} = a_{11j} a_{23} - a_{21} a_{13}, \quad b_{12j} = a_{23} a_{12} - a_{22j} a_{13},
$$

$$
b_{13j} = a_{11j} a_{24} - a_{21} a_{14}, \quad b_{14j} = a_{12} a_{24} - a_{22j} a_{14},
$$

$$
b_{21j} = a_{31} a_{23} - a_{21} a_{33j}, \quad b_{22j} = a_{32} a_{23} - a_{22j} a_{33j},
$$

$$
b_{23} = a_{31} a_{24} - a_{21} a_{34}, \quad b_{24j} = a_{32} a_{24} - a_{22j} a_{34},
$$

$$
c_{0j} = b_{11j} b_{23} - b_{13j} b_{21j},
$$

$$
c_{1j} = b_{11j} b_{24j} + b_{12j} b_{23} - b_{13j} b_{22j} - b_{21j} b_{14j},
$$

$$c_{2j} = b_{12j}b_{24j} - b_{14j}b_{22j}.$$

Вдали от условий резонанса, т. е. в случае, когда недиагональными элементами тензора ДП можно пренебречь, соотношения (6) принимают вид

$$R_{hj}^{\sigma} = -\frac{a_{11j}}{a_{12}}, \quad R_{hj}^{\pi} = -\frac{a_{33j}}{a_{34}}, \quad R_0^{\sigma\pi} = 0,$$

что совпадает с результатами традиционной динамической теории.

Из граничных условий следует, что волновой вектор проходящей в среде волны $\mathbf{q}_0$ получает приращение только вдоль нормали к поверхности (направленной в глубь среды) $\mathbf{n}$, т. е.

$$\mathbf{q}_0 = \mathbf{k}_0 + k_0\varepsilon\mathbf{n}, \tag{7}$$

где ε — так называемая аккомодация, подлежащая дальнейшему определению, а $\mathbf{k}_0$ — волновой вектор падающей на кристалл волны ($k_0 = 2\pi/\lambda$).

Дисперсионное уравнение (5) является уравнением четвертой степени относительно величины аккомодации ε. Тем самым, внутри кристалла могут распространяться четыре проходящие и четыре дифрагированные волны каждой поляризации с амплитудами $E_{gj}^{\sigma,\pi}$. При этом в случае толстого кристалла физический смысл имеют только решения, обладающие положительной мнимой частью $\mathrm{Im}\,\varepsilon_j > 0$. На основании анализа [28], только два корня (5) имеют положительную мнимую часть, а два — отрицательную.

С учетом (7) и $\mathbf{q}_h = \mathbf{q}_0 + \mathbf{h}$, выражения для δ_0, δ_h примут вид (при больших углах падения членами более высокого порядка малости ε^2 пренебрегаем):

$$\delta_0 = 2\gamma_0\varepsilon, \quad \delta_h = 2\gamma_{h0}\varepsilon - \alpha,$$

где $\gamma_0 = \cos(\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{n})$, $\gamma_{h0} = \cos\left((\mathbf{k}_0 + \mathbf{h}) \cdot \mathbf{n}\right)$ — направляющие косинусы соответственно для падающей и дифрагированной волн. Если φ_0 — скользящий угол падения, тогда

$$\gamma_0 = \sin\varphi_0, \quad \gamma_{h0} = \gamma_0 - \psi_B,$$

где $\psi_B = 2\sin\psi\sin\theta_B$ — эффективный параметр наклона отражающих плоскостей, характеризующий угол наклона отражающих плоскостей по отношению к нормали $\mathbf{n}$ (z — проекция вектора обратной решетки $h_z = -h\sin\psi$), θ_B — угол Брэгга.

Таким образом, для решения уравнений (4), (5) нам необходимо предварительно вычислить тензор ДП и далее считать его постоянным. Для решения этой проблемы можно воспользоваться различными программными продуктами, например FDMNES [29, 30].

3. КОМПЛАНАРНАЯ ГЕОМЕТРИЯ ЛАУЭ

Рассмотрим задачу о дифракционном отражении плоской монохроматической волны $\mathbf{E}_0\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r})$ от идеального монокристалла конечной толщины d в условиях РД в компланарной геометрии Лауэ. Излучение падает из вакуума под углом скольжения $\varphi_0 \gg \varphi_C$ ($\varphi_C = \arcsin(|\chi_0|^{1/2})$ — критический угол полного внешнего отражения) к поверхности так, что имеет место дифракционное отражение от атомно-кристаллических плоскостей, составляющих угол ψ с нормалью $\mathbf{n}$, направленной в глубь кристалла вдоль оси z.

Поле в вакууме над поверхностью кристалла состоит из одной падающей волны с амплитудой A_0:

$$\mathbf{E}_{vac}(\mathbf{r}) = \mathbf{A}_0\exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}).$$

Рентгеновская волна возбуждает в кристалле когерентную суперпозицию проходящей и дифрагированной волн. Как отмечалось выше, дисперсионное уравнение (5) в этом случае является уравнением четвертой степени, и при рассмотрении поля в кристаллической пластинке нужно учитывать все корни дисперсионного уравнения:

$$\mathbf{E}_{cr}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{4}\left[\mathbf{E}_{0j}\exp(i\mathbf{q}_{0j} \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{E}_{hj}\exp(i\mathbf{q}_{hj} \cdot \mathbf{r})\right],$$

где $E_{0,h}$ — амплитуды, $\mathbf{q}_{0,h}$ — волновые векторы проходящей и дифрагированной волн в кристалле. Поле в вакууме «под кристаллом» состоит из проходящей волны с амплитудой $\mathbf{B}_0$ и волновым вектором $\mathbf{b}_0$ и дифрагированной волны с амплитудой $\mathbf{B}_h$ и волновым вектором $\mathbf{b}_h$:

$$\mathbf{E}_{vac}^{(2)}(\mathbf{r}) = \mathbf{B}_0\exp(i\mathbf{b}_0 \cdot \mathbf{r}) + \mathbf{B}_h\exp(i\mathbf{b}_h \cdot \mathbf{r}).$$

В геометрии Лауэ волновые векторы волн в вакууме связаны соотношениями $|\mathbf{k}_0| = |\mathbf{b}_0| = |\mathbf{b}_h| = k_0$, $k_{0z} = b_{0z} = \gamma_0 k_0$, $b_{hz} = \gamma_h k_0$, где φ_h — угол выхода дифрагированного излучения в вакуум по отношению к «выходной» поверхности кристалла. Отличительной особенностью геометрии Лауэ является тот факт, что $\gamma_{h0} > 0$.

Введем обозначения $f_{0(h)} = \exp\{ib_{0(h)z}d\}$, $g_{0(h)j} = \exp\{iq_{0(h)jz}d\}$, и учтем связь между амплитудами дифрагированных и проходящих волн в кристалле (6). В этом случае граничные условия непрерывности тангенциальных компонент электрических и магнитных полей на границе вакуум–кристалл и кристалл–вакуум примут вид

$$A_0^\sigma = \sum_{j=1}^4 E_{0j}^\sigma, \quad 0 = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma,$$
$$A_0^\pi = \sum_{j=1}^4 R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \quad 0 = \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma, \tag{8}$$

$$\sum_{j=1}^4 E_{0j}^\sigma g_{0j} = B_0^\sigma f_0, \quad \sum_{j=1}^4 R_{hj}^\sigma E_{0j}^\sigma g_{hj} = B_h^\sigma f_h,$$
$$\sum_{j=1}^4 R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma g_{0j} = B_0^\pi f_0, \tag{9}$$
$$\sum_{j=1}^4 R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} E_{0j}^\sigma g_{hj} = B_h^\pi f_h,$$

а решение системы граничных условий (8), (9) для амплитуд дифрагированных и прошедших волн — вид

$$B_0^\sigma = R_{32}A_0^\sigma + R_{31}A_0^\pi, \quad B_0^\pi = R_{42}A_0^\sigma + R_{41}A_0^\pi,$$
$$B_h^\sigma = R_{52}A_0^\sigma + R_{51}A_0^\pi, \quad B_h^\pi = R_{62}A_0^\sigma + R_{61}A_0^\pi, \tag{10}$$

где введены обозначения

$$G_{4j} = -\frac{R_{hj}^\sigma}{R_{h4}^\sigma}, \quad G_{3j} = -\frac{R_{hj}^\pi R_{0j}^{\sigma\pi} + R_{h4}^\pi R_{04}^{\sigma\pi} G_4}{R_{h3}^\pi R_{03}^{\sigma\pi} + R_{h4}^\pi R_{04}^{\sigma\pi} G_{43}},$$
$$F_{4j} = G_{4j} + G_{43}G_{3j}, \quad P_{1r} = 1 + G_{3r} + F_{4r},$$
$$P_{1r} = R_{0r}^{\sigma\pi} + R_{03}^{\sigma\pi} G_{3r} + R_{04}^{\sigma\pi} F_{4r} \quad (r = 1, 2),$$
$$P_{3r} = (g_{0r} + g_{03}G_{3r} + g_{04}F_{4r})/f_0,$$
$$P_{4r} = (R_{0r}^{\sigma\pi} g_{0r} + R_{03}^{\sigma\pi} g_{03} G_{3r} + R_{04}^{\sigma\pi} g_{04} F_{4r})/f_0,$$
$$P_{5r} = (R_{0r}^\sigma g_{hr} + R_{0r}^\sigma g_{h3} G_{3r} + R_{0r}^\sigma g_{h4} F_{4r})/f_h,$$
$$P_{6r} = (R_{hr}^\pi R_{0r}^{\sigma\pi} g_{hr} + R_{h3}^\pi R_{03}^{\sigma\pi} g_{h3} G_{3r} + {} + R_{h4}^\pi R_{04}^{\sigma\pi} g_{h4} F_{4r})/f_h,$$
$$T_0 = P_{11}P_{22} - P_{21}P_{12},$$
$$T_{uv} = (-1)^v (Q_{u1}Q_{v2} - Q_{u2}Q_{v1}),$$
$$R_{uv} = T_{uv}/T_0 \quad (u = 3, 4; \quad v = 1, 2),$$
$$T_{wv} = (-1)^v (P_{w1}Q_{v2} - Q_{w2}Q_{v1}),$$
$$R_{wv} = T_{wv}/T_0 \quad (w = 5, 6; \quad v = 1, 2).$$

Еще больше задача упрощается при рассмотрении дифракционного отражения при больших углах скольжения от совершенного монокристалла, обладающего кристаллической решеткой с кубической симметрией. В этом случае фурье-компоненты тензора диэлектрической поляризуемости примут вид

$$\hat{\chi}^{0,\pm h} = \chi^{0,\pm h}\delta_{ij} + \chi_{ij}^{0,\pm h}\delta_{ij} \quad (i, j = 1\text{–}3),$$

а под фурье-компонентами $\chi_{ij}^{0,\pm h}$ будем понимать не только диполь-дипольный, но и диполь-квадрупольный, квадруполь-квадрупольный и т. д. вклады:

$$\chi_{ij}^{0,\pm h} = \chi_{ij}^{dd0,\pm h} + (\chi_{ijl}k_l + \chi_{ijl}k_l')^{0,\pm h} + {} + (\chi_{injl}k_n'k_l)^{0,\pm h} + \ldots$$

Основная система уравнений динамической теории примет вид

$$(\delta_0 - \chi^0)E_0^{(1)} - \chi_{11}^0 E_0^{(1)} - \chi^{-h}E_h^{(1)} - \chi_{11}^{-h}E_h^{(1)} = 0,$$
$$-\chi^h E_0^{(1)} - \chi_{11}^h E_0^{(1)} + (\delta_h - \chi^0)E_h^{(1)} - \chi_{11}^0 E_h^{(1)} = 0,$$

$$(\delta_0 - \chi^0)E_0^{(2)} - \chi_{22}^0 E_0^{(2)} - C^{(2)}\chi^{-h}E_h^{(2)} - {} - C^{(2)}\chi_{22}^{-h}E_h^{(2)} = 0,$$

$$C^{(2)}\chi^h E_0^{(2)} - C^{(2)}\chi_{22}^h E_0^{(2)} + (\delta_h - \chi^0)E_h^{(2)} - {} - \left(\chi_{22}^0 C^{(2)2} - \chi_{33}^0 C^{(3)2}\right)E_h^{(2)} = 0,$$

где волны с разными состояниями поляризации разделяются, а дисперсионное уравнение становится уравнением второй степени (т. е. в кристалле распространяются только две проходящие и две дифрагированные волны), его решения определяются простым аналитическим выражением (для σ-поляризации падающей волны):

$$\varepsilon_{1,2} = \left[\left\{\eta^0(1-b) - \alpha b\right\} \pm {} \pm \left\{\left[\eta^0(1+b) + \alpha b\right]^2 - 4b\eta^h\eta^{-h}\right\}^{1/2}\right]/4\gamma_0,$$

где $\eta^{0,\pm h} = \chi^{0,\pm h} + \gamma_{11}^{0,\pm h}$, а $b = \gamma_0/|\gamma_{h0}|$ — фактор асимметрии.

В случае симметричной дифракции ($b = -1$) выражение для величин аккомодации еще упрощается и принимает вид

$$\varepsilon_{1,2} = \left[\left\{2\eta^0 - \alpha\right\} \pm \left\{\alpha^2 + 4\eta^h\eta^{-h}\right\}^{1/2}\right]/4.$$

Каждое из волновых полей затухает по мере прохождения в глубь кристалла со своим интерференционным коэффициентом поглощения μ [14, 31]

$$\mu_{1,2} = \frac{2\pi}{\lambda}\,\mathrm{Im}\,\varepsilon_{1,2}.$$

Таким образом, одно из волновых полей будет ослабляться с коэффициентом меньшим, чем нормальный коэффициент поглощения $\mu_{1,2} = (\pi/\lambda)\,\mathrm{Im}(\eta^0)$, а другое — с большим. При этом волновое поле, соответствующее меньшему коэффициенту поглощения, имеет такое пространственное распределение, что на атомные плоскости приходятся узлы суммарного поля, что и объясняет физическую природу уменьшения поглощения — эффекта Бормана.

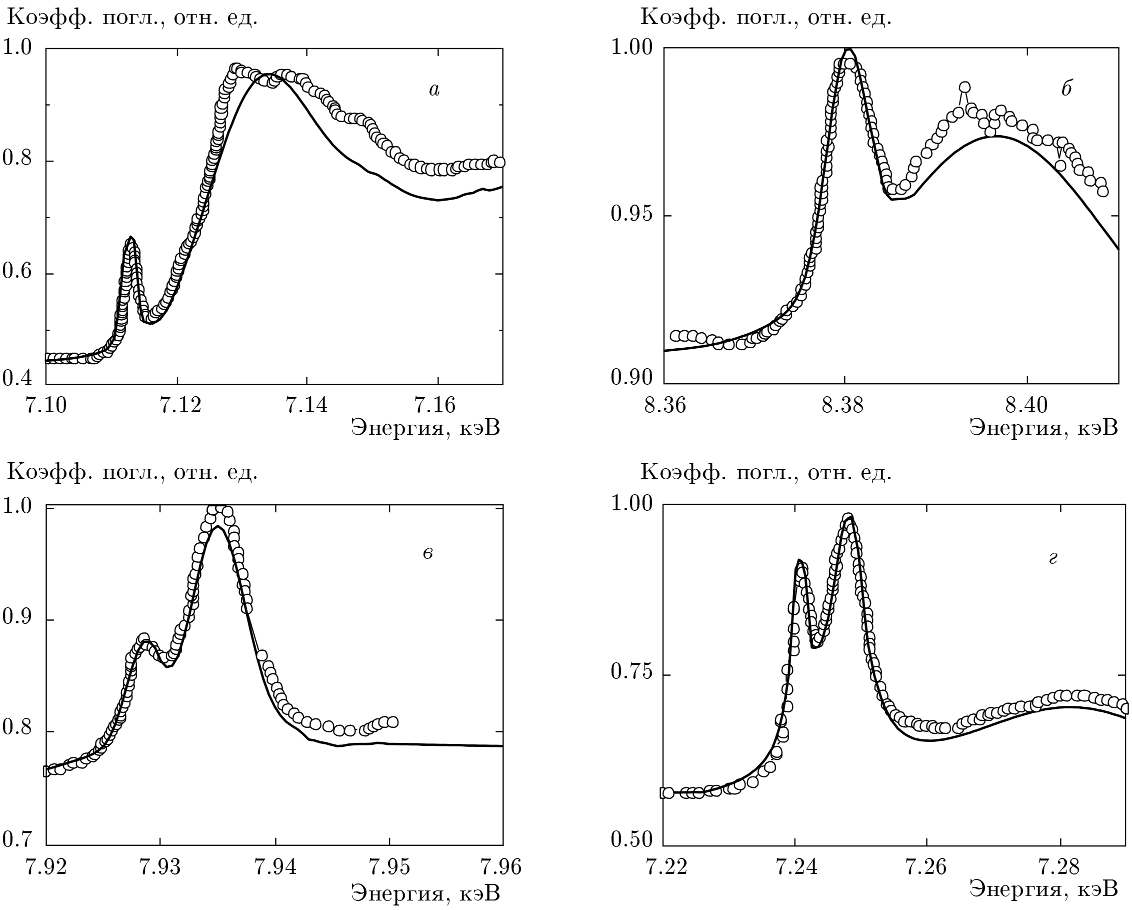

Рис. 2. Экспериментальная и расчетная зависимости коэффициента поглощения вблизи края поглощения для отражения (008) в кристаллах YIG (толщина 0.5 мм) (*а* — K-край поглощения Fe) и GGG (толщина 0.57 мм) (*б* — L_1-край поглощения Gd, *в* — L_2-край поглощения Gd, *г* — L_3-край поглощения Gd) от энергии падающего излучения: ○ — экспериментальные данные [19], сплошная кривая — расчет

4. ЭФФЕКТ БОРМАНА В РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ

Для количественного описания эффекта Бормана проведем вычисление интенсивности прошедшей волны $|B_0^\sigma|^2$ (10) в симметричной геометрии Лауэ для σ-поляризованного падающего РИ для отражения (008) излучения в железо-иттриевом ($Y_3Fe_5O_{12}$–YIG) и гадолиний-галлиевом ($Gd_3Ga_5O_{12}$–GGG) гранатах (пространственная группа $Ia3d$)с толщинами соответственно 0.5 мм и 0.57 мм вблизи K-края поглощения в железе и L-краев поглощения в гадолинии, и проведем сравнение полученных результатов с экспериментом [18–21]. При таком выборе толщин t кристаллов YIG и GGG выполняется условие $\mu t > 10$, где μ — коэффициент поглощения.

На рис. 2 представлены нормированные результаты вычисления коэффициента поглощения

$$\mu = -\frac{1}{t}\ln\frac{I}{I_0},$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения ($I_0 = 1$), I — интенсивность прошедшего через кристалл излучения $|B_0^\sigma|^2$. Предварительно вычислялся тензор ДП для идеального кристалла без учета колебаний атомов около их положения равновесия (т. е. при $T = 0$ K) с учетом всех вкладов до квадруполь-квадрупольного включительно [32].

Видно, что результаты вычисления находятся в хорошем соответствии с результатами эксперимента. Так как эксперимент проводился при конечных температурах, неизбежно присутствовали тепловые колебания атомов, что приводит к смещению атомов из узлов и пучностей поля и проявляется в увеличении коэффициента поглощения относительно идеального случая (экспериментальные значения выше теоретических, что наиболее ярко заметно на хвостах кривых).

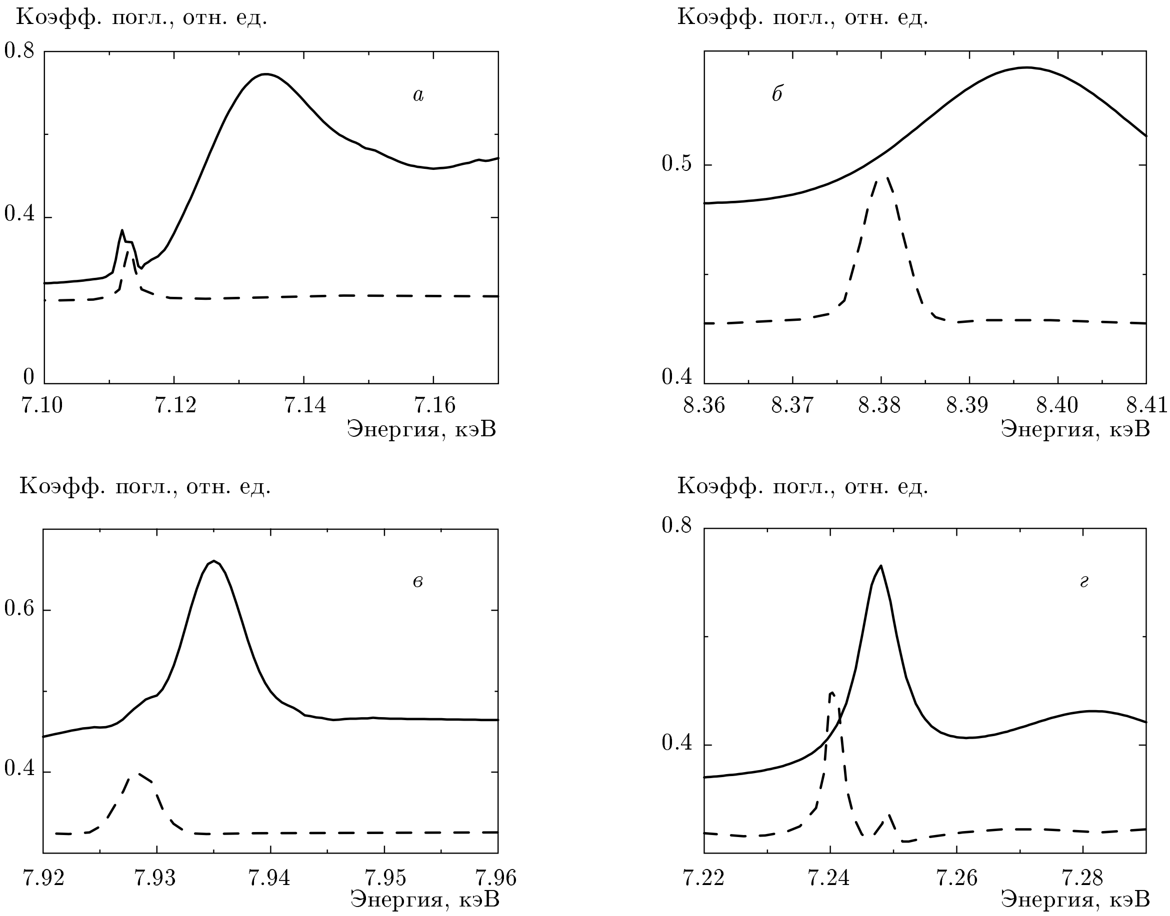

Рис. 3. Расчетные зависимости диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного вкладов в коэффициент поглощения для отражения (008) в кристаллах YIG (толщина 0.5 мм) (*а* — K-край поглощения Fe) и GGG (толщина 0.57 мм) (*б* — L_1-край поглощения Gd, *в* — L_2-край поглощения Gd, *г* — L_3-край поглощения Gd) от энергии падающего излучения: сплошная кривая — диполь-дипольный вклад, штриховая кривая — квадруполь-квадрупольный вклад

На рис. 3 приведены зависимости диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного вкладов в коэффициент поглощения (диполь-квадрупольный вклад в коэффициент поглощения для кубически симметричных кристаллов равен нулю) с учетом дифракции для отражения (008) в кристаллах YIG и GGG от энергии падающего излучения. Видно, что в этом случае величины диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного вкладов сопоставимы по величине, а положение и величина максимума квадруполь-квадрупольного вклада соответствует максимуму полного коэффициента поглощения в предкраевой области.

На рис. 4 схематично представлено расчетное распределение полного поля внутри кристалла.

Сильно поглощающие атомы — Ga/Fe (светло-серые большие кружки на рис. 4) и Gd/Y (темно-серые большие кружки) находятся в точках с нулевой амплитудой поля, но максимальным градиентом изменения поля. В то же самое время слабо поглощающие атомы O (маленькие светлые кружки) находятся в точках с ненулевой амплитудой поля. Таким образом, обычно доминирующий диполь-дипольный вклад в поглощение (в данном случае в него дают вклад только атомы кислорода) уменьшается и становится сопоставимым с квадруполь-квадрупольным вкладом (в него дают вклад тяжелые атомы), что приводит к возникновению дополнительной структуры краев поглощения и проявлению заметного максимума в предкраевой области.

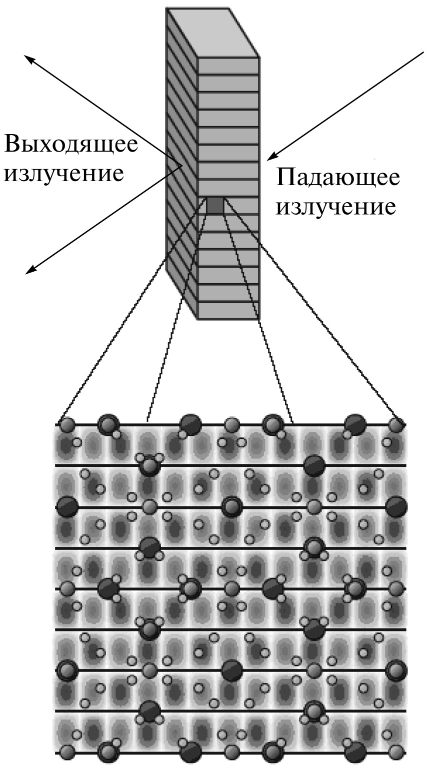

Рис. 4. Схематичная структура полного поля в кристаллах граната

Это заметным образом проявляется на энергетической зависимости коэффициента поглощения и легко может быть определено экспериментально, что позволяет нам исследовать, например, $3d$-состояния в переходных металлах по K-краям поглощения и $4f$-состояния в редкоземельных элементах по L-краям поглощения.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируя все сказанное выше, можно говорить о том, что эффект Бормана в резонансной дифракции рентгеновского излучения — мощный инструмент для исследования природы предкраевых пиков в ближней тонкой структуре края поглощения рентгеновских лучей (XANES). Так как квадрупольный вклад в общий коэффициент поглощения увеличивается в спектрах поглощения по Борману, этот способ выигрывает по сравнению со способами, где предлагается проводить сравнение слабых пиков в традиционных спектрах XANES. Изучение квадрупольного вклада в поглощение важно для исследования свойств основного состояния вещества, например переходных $3d$-металлов и соединений лантанидов.

Однако следует отметить, что наряду с простой экспериментальной техникой, вычисление тензора ДП все еще представляет значительные трудности и усложняет вычисления в рамках динамической теории резонансной дифракции РИ.

Автор выражает глубокую благодарность М. А. Андреевой, В. А. Бушуеву, В. Е. Дмитриенко и Е. Н. Овчинниковой за интерес к работе и плодотворные обсуждения полученных результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 12-02-00924-а, 13-02-00760-а). Вычисления выполнены на суперкомпьютерном комплексе СКИФ МГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. E. Dmitrienko, K. Ishida, A. Kirfe et al., Acta Cryst. A **61**, 481 (2005).

2. J. L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos et al., Chem. Rev. **101**, 1843 (2001).

3. S. W. Lovesey, E. Balcar, K. S. Knight et al., Phys. Rep. **411**, 233 (2005).

4. H. Stragier, J. O. Cross, J. J. Rehr et al., Phys. Rev. Lett. **69**, 3064 (1992).

5. S. W. Lovesey and S. P. Collins, *X-ray Scattering and Absorption by Magnetic Materials*, Oxford Series on Synchroton Radiation, Clarendon Press, Oxford (1996).

6. D. J. Huang, H.-J. Lin, J. Okamoto et al., Phys. Rev. Lett. **96**, 096401 (2006).

7. Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata et al., Phys. Rev. Lett. **80**, 1932 (1998).

8. J. Goulon, A. Rogalev, F. Wilhelm et al., ЖЭТФ **124**, 445 (2003).

9. J. Kokubun, A. Watanabe, M. Uehara et al., Phys. Rev. B **78**, 115112 (2008).

10. S. DiMatteo, Y. Joly, and C. R. Natoli, Phys. Rev. B **72**, 144406 (2007).

11. В. А. Беляков, В. Е. Дмитриенко, УФН **158**, 679 (1989).

12. А. П. Орешко, Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. № 3, 49 (2007).

13. З. Г. Пинскер, *Рентгеновская кристаллооптика*, Наука, Москва (1982).

14. А. М. Афанасьев, П. А. Александров, Р. М. Имамов, *Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев*, Наука, Москва (1989).

15. А. М. Афанасьев, Ю. Каган, ЖЭТФ **48**, 327 (1965).

16. А. М. Афанасьев, Ю. Каган, ЖЭТФ **49**, 1504 (1965).

17. В. А. Беляков, УФН **115**, 552 (1975).

18. R. F. Pettifer, S. P. Collins, and D. Laundy, Nature **454**, 196 (2008).

19. S. P. Collins, M. Tolkiehn, R. F. Pettifer et al., J. Physics: Conference Series. **190**, 012045 (2009).

20. M. Tolkiehn, T. Laurus, and S. P. Collins, Phys. Rev. B **184**, 241101(R) (2011).

21. S. P. Collins, M. Tolkiehn, T. Laurus et al., Eur. Phys. J. Special Topics. **208**, 75 (2012).

22. В. М. Агранович, В. Л. Гинзбург, *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов*, Наука, Москва (1979).

23. А. В. Колпаков, В. А. Бушуев, Р. Н. Кузьмин, УФН **126**, 479 (1978).

24. M. Blume, in *Resonant Anomalous X-Ray Scattering*, ed. by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fisher, Elsevier, Amsterdam (1994), p. 495.

25. А. П. Орешко, Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. (2013), в печати.

26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1992).

27. М. А. Андреева, С. Ф. Борисова, Р. Н. Кузьмин, Опт. и спектр. **48**, 367 (1980).

28. В. А. Бушуев, А. П. Орешко, *Зеркальное отражение рентгеновских лучей в условиях скользящей дифракции*, Изд-во МГУ, Москва (2002).

29. http://www-cristallo.polycnrs-gre.fr/Themes_de_recherche/Simul/.

30. O. Bunau and Y. Joly, J. Phys.: Condens. Matter. **21**, 345501 (2009).

31. В. А. Бушуев, Р. Н. Кузьмин, *Вторичные процессы в рентгеновской оптике*, Изд-во МГУ, Москва (1990).

32. А. М. Колчинская, А. Н. Артемьев, В. Е. Дмитриенко и др., Кристаллография **51**, 222 (2006).