

ДИФРАКЦИЯ И РАССЕЯНИЕ
ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

УДК 539.26

РЕЗОНАНСНАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ
В КОБАЛЬТОВОМ АКЕРМАНИТЕ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2006 г. Л. Бинди, В. Е. Дмитриенко*, Е. Н. Овчинникова**, Ю. Соеджима***

Флорентийский университет, Италия

*Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: dmitrien ns.crys.ras.ru

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова им. М.В. Ломоносова, Россия

***Университет Кюсю, Фукуока, Япония

Поступила в редакцию 06.05.2006 г.

Проведены вычисления структурных факторов для рентгеновской резонансной дифракции вблизи K -края поглощения кобальта в кобальтовом акерманите с учетом имеющейся информации о его несоразмерной двумерной модуляции. Показано, что локальная симметрия расположения атомов кобальта в немодулированной структуре не допускает чисто резонансных рефлексов в диполь-дипольном приближении, однако такие рефлексы вида $h00$ ($h = 2n + 1$) возможны при учете диполь-квадрупольного вклада. Для несоразмерно модулированной структуры использован пятимерный подход. Показано, что возникающие из-за смещений добавки к анизотропным тензорным атомным факторам дают вклад главным образом в сателлиты первого порядка, приводя к чисто резонансным сателлитным рефлексам типа $hhlm0$ ($m = 2n + 1$) и $h00m\bar{m}$ ($h = 2n + 1$).

PACS: 61.10.-i, 61.14.Dc

ВВЕДЕНИЕ

Резонансная дифракция рентгеновского излучения, т.е. дифракция при энергиях фотонов вблизи края атомного поглощения является ныне мощным инструментом для изучения структурных и физических свойств кристаллов [1–3]. В частности, высокая чувствительность тензорных атомных факторов (**АФ**) к положениям как самих резонансных атомов, так и их соседей может обеспечить дополнительные, чисто резонансные рефлексы при рентгеновской дифракции на кристаллах с несоразмерными модуляциями [4]. Физической причиной является то, что благодаря смещениям локальная симметрия положения каждого резонансного атома становится ниже, чем в основной (без модуляции) структуре, следовательно, у атомных факторов могут появиться дополнительные тензорные компоненты. В настоящей работе мы развиваем эту идею для случая кобальтового акерманита.

Среди структур типа мелитита искусственный кобальтовый акерманит $\text{Ca}_2\text{CoSi}_2\text{O}_7$ привлек в последние годы много внимания из-за наличия дополнительных сателлитных рефлексов в плоскости $hk0$, свидетельствующих о двумерной несоразмерно модулированной структуре ([5] и приведенные там ссылки). Основная структура, имеющая пр. гр. $P\bar{4}2_1m$, состоит из связанных между собой тетраэдров T^1 и T^2 , образующих слои, параллельные плоскости (001). Большие

катионы находятся между этими слоями в положениях X с нерегулярной восьмерной координатой.

Несколько исследований искусственного кобальтового акерманита было предпринято с использованием структурного анализа монокристаллов [6–9], мессбауэровской спектроскопии [10, 11] и электронной микроскопии [12–14]. Формирование несоразмерной фазы, по-видимому, имеет химическую природу и является результатом структурного рассогласования между слоем тетраэдров и слоем полиэдров X . В [15, 16] несоразмерная структура кобальтового акерманита была определена с применением метода пятимерного структурного анализа. Было показано, что модуляция двумерная, имеет клетчатый вид и векторы модуляции равны $\mathbf{q}_1 = \alpha(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$ и $\mathbf{q}_2 = \alpha(-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$, где $\alpha \approx 0.2913$. На основе пятимерного анализа модулированной фазы было сделано заключение, что модуляция является результатом статического смещения соответствующих атомов из их средних позиций, т.е. модуляция возникает от позиционного, а не концентрационного разупорядочения. Все наблюдаемые рефлексы были проиндексированы с помощью пяти индексов – $hklmn$, соответствующих пятимерному базису: $\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m\mathbf{q}_1 + n\mathbf{q}_2$, где \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* – векторы обратной решетки немодулированной структуры. Однако в [15] были отмечены две проблемы: одна состоит в том, что в измерениях не наблюдались высшие гармоники, а другая в

том, что сверхрешеточные рефлексы не были приняты во внимание при структурном анализе. В случае если высшие гармоники и сверхструктурные рефлексы будут приняты во внимание, несоизмерная модуляция потребует более тщательного структурного описания.

Настоящая работа имеет целью развитие теории резонансной дифракции в несоизмерных структурах и изучение деталей распределения интенсивности в обратном пространстве, особенно в тех местах, где должны быть высшие гармоники и сверхструктурные рефлексы. С этой целью резонансная дифракция синхротронного излучения была измерена при энергии вблизи K -края поглощения кобальта. Этот метод, как известно, очень чувствителен к окружению резонансного атома, что позволяет определить очень маленькие смещения атомов из равновесного состояния, даже смещения из-за теплового движения. Наши предварительные эксперименты на искусственных монокристаллах кобальтового акерманита выявили некоторые дополнительные рефлексы по сравнению с тем что ожидалось. Некоторые из них могут быть объяснены как следствие тензорных свойств атомных факторов вблизи края поглощения.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ РЕФЛЕКСОВ В МОДУЛИРОВАННЫХ СТРУКТУРАХ

Ранее было показано [4], что при энергиях вблизи края поглощения могут появиться как чисто резонансные главные рефлексы, так и чисто резонансные спутники. Для вычисления их индексов и структурных факторов был применен многомерный подход. В этом разделе представлены вычисления тензорных структурных факторов для простейшего случая статических модуляций типа смещения и применение этих результатов к кобальтовому акерманиту.

Вблизи краев поглощения (непосредственно перед краем и в области XANES) существенны анизотропные свойства атомных факторов. В общем случае тензорные АФ могут быть записаны как [17]:

$$f_{jm} = f_0 \delta_{jm} + f_{jm}^{dd} + i f_{jmn}^{dqs} (k'_n - k_n) + i f_{jmn}^{dqa} (k'_n + k_n) + \dots, \quad (1)$$

где \mathbf{k} и \mathbf{k}' – волновые векторы падающей и рассеянной волн, f_0 – обычный нерезонансный АФ, f_{jm}^{dd} и f_{jmn}^{dqa} – тензоры соответствующие диполь-дипольному и диполь-квадрупольному вкладам в АФ (повсюду в этой статье подразумевается суммирование по повторяющимся нижним индексам от 1 до 3). Физической причиной анизотропии

атомного фактора является влияние кристаллических полей на внешние электронные оболочки.

Для каждого атома его АФ описывается тензором, который должен быть инвариантен относительно операций симметрии точечной группы, соответствующей локальной симметрии атомной позиции:

$$\hat{f}(\mathbf{r}) = \hat{R}_g \hat{f}(\mathbf{r}') \hat{R}_g^{-1}, \quad (2)$$

где $\mathbf{r}' = \hat{R}_g^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{a}_g)$, \hat{R}_g – матрица поворота, \mathbf{a}_g – вектор трансляционного смещения. Из-за анизотропии вблизи края поглощения могут появиться дополнительные рефлексы, запрещенные вдали от края операциями скользящих отражений и/или винтовых поворотов (т.е. чисто резонансные рефлексы) [18]. Впервые они наблюдались в NaBrO_3 [19], и с тех пор они были исследованы во многих кристаллах [2, 3]. Они могут наблюдаться даже в кубических кристаллах [2] и икосаэдрических квазикристаллах [21], несмотря на их высокую симметрию. Обычно диполь-дипольный вклад самый большой. Однако иногда такие рефлексы остаются запрещенными в диполь-дипольном приближении, например если локальная симметрия кубическая или когда все АФ в этом приближении одинаковы. Тогда такие рефлексы могут появиться благодаря диполь-квадрупольному и квадруполь-квадрупольному резонансным членам [22, 23].

Чисто резонансные рефлексы могут также возбуждаться благодаря диполь-дипольному вкладу возникающему из-за атомных смещений, вызванных тепловыми колебаниями, точечными дефектами [24] и несоизмерными модуляциями [4]. Высокая чувствительность тензорных АФ к атомным смещениям подтверждается сильным увеличением интенсивности чисто резонансных рефлексов в Ge [25, 26] и ZnO [27], связанным с вкладом от тепловых колебаний. В данной работе мы сконцентрируемся на рассмотрении резонансных рефлексов в кобальтовом акерманите и предложим теоретическое объяснение их появлению.

Ранее было показано, что следующее разложение тензорного АФ по степеням смещений \mathbf{u} :

$$f_{ij}^s = f_0 \delta_{ij} + f_{ij}^{0s} + \sum_{\mu=0}^N f_{ijk}^{\mu s} u_k(\mu) + \dots, \quad (3)$$

находится в хорошем согласии с наблюдаемыми рефлексами вызванными тепловыми колебаниями [25–27]. В выражении (3) f_{ij}^{0s} – резонансный тензорный АФ s -го атома в основной (немодулированной) структуре, $f_{ijk}^{\mu s}$ – первая производная от тензорного АФ s -го атома по смещениям μ -го атома в диполь-дипольном приближении. Индекс

$\mu = 0$ соответствует смещениям самого s -го резонансного атома.

Позиции атомов в волне модуляции представляются как [28–31]

$$\mathbf{r}^s = \mathbf{n} + \bar{\mathbf{r}}^s + \mathbf{u}^s, \quad (4)$$

где \mathbf{u}^s – смещение s -го атома из его положения $\bar{\mathbf{r}}^s$ в основной структуре, $\mathbf{n} = \mathbf{n}\mathbf{a}$ описывает трансляционное смещение, \mathbf{a} – один из периодов решетки. Смещение \mathbf{u}^s может быть записано как (для простоты мы рассматриваем одномерную модуляцию)

$$u_k^s = \sum_p [A_k^p \cos 2\pi p \bar{x}_4 + B_k^p \sin 2\pi p \bar{x}_4], \quad (5)$$

где $\bar{x}_4 = \mathbf{q}(\bar{\mathbf{r}}^s + \mathbf{n}) + t$, \mathbf{q} – волновой вектор модуляции, p – номер гармоники, A_k^p и B_k^p – амплитуды гармоник, t – общая фаза модуляционной волны. Таким образом любой рефлекс описывается четырьмя индексами: $\mathbf{H} = h_1\mathbf{a}^* + h_2\mathbf{b}^* + h_3\mathbf{c}^* + h_4\mathbf{q}$.

Для того чтобы вычислить структурный фактор модулированной структуры, надо усреднить его по фазовой переменной (или по “струне” в гиперпространстве). Усреднение дает следующее выражение для одномерной модуляции:

$$F_{jk}(h_1, h_2, h_3, h_4) = \sum_s \exp(2\pi i h_n \bar{x}_n) \times \int_0^1 d\bar{x}_4 f_{jk}^s \exp(2\pi i [(h_l + h_4 q_l) u_l^s + \bar{x}_4 h_4]), \quad (6)$$

которое отличается от соответствующего выражения в [28] наличием тензорных свойств у F_{jk} и f_{jk}^s . Рассмотрим вначале простую синусоидальную модуляцию, т.е. предположим, что только один коэффициент в (5) отличен от нуля: $B_k^1 \neq 0$. Предположим также наличие добавочного фазового сдвига, который может быть вызван операцией суперсимметрии содержащей дробную трансляцию, так что $u_k^s = B_k^s \sin(2\pi \bar{x}_4 - \alpha_s)$.

В выражении (3) два члена независимы от смещений, но третий зависит от них. Чтобы вычислить его вклад в амплитуду рассеяния, предположим, что он зависит только от смещения самого резонансного атома. Тогда третий член в (3) равен

$$f_{jkl}^s u_l^s = f_{jkl}^s B_l^s \sin(2\pi \bar{x}_4 - \alpha_s) = \frac{1}{2} i f_{jkl}^s B_l^s (\exp(2\pi i \bar{x}_4 - i\alpha_s) - \exp(-2\pi i \bar{x}_4 + i\alpha_s)). \quad (7)$$

Принимая во внимание все члены в тензорном АФ и подставляя выражения (5) и (4) в (3), получаем следующее выражение для структурного фактора:

$$F_{jk}(h_1 h_2 h_3 h_4) \sim \sum_s \exp(2\pi i h_n \bar{x}_n) \exp(i m (\alpha_s + \pi)) \times \{ [f^s(\mathbf{h}) \delta_{jk} + f_{jk}^{0s}] J_m(2\pi(h_l + h_4 q_l) B_l^s) - i f_{jkl}^s B_l^s (J_{m+1}(2\pi(h_l + h_4 q_l) B_l^s) - J_{m-1}(2\pi(h_l + h_4 q_l) B_l^s)) \}. \quad (8)$$

Рассмотрим главный рефлекс с $h_4 = 0$:

$$F_{jk}(h_1 h_2 h_3 0) \sim \sum_s \exp(2\pi i h_n \bar{x}_n) \{ [f^s(\mathbf{h}) \delta_{jk} + f_{jk}^{0s}] J_0(2\pi h_l B_l^s) - i f_{jkl}^s B_l^s [J_1(2\pi h_l B_l^s) - J_{-1}(2\pi h_l B_l^s)] \}. \quad (9)$$

Используя представление функций Бесселя в виде $J_0(z) \sim 1 - \frac{z^2}{4} + \dots$, $J_{\pm 1}(z) \sim \pm z + \dots$ и пренебрегая членами высших порядков, получаем:

$$F_{jk}(h_1 h_2 h_3 0) \sim \sum_s \exp(2\pi i h_n \bar{x}_n) [f^s(\mathbf{h}) \delta_{jk} + f_{jk}^{0s} - 4\pi i f_{jkl}^s B_l^s h_m B_m^s]. \quad (10)$$

Видно, что чисто резонансные главные рефлексы, которые могли бы появиться из-за тензорных свойств f_{jk}^{0s} , совпадают с рефлексами в немодулированной структуре. Третий член в выражении (3) тоже может давать вклад в главные рефлексы, но он зависит от квадрата амплитуды волны смещений.

Для сателлитов первого порядка получаем:

$$F_{jk}(h_1 h_2 h_3 1) \sim \sum_s \exp(2\pi i h_n \bar{x}_n) \exp(i(\alpha_s + \pi)) \times \{ [f^s(\mathbf{h}) \delta_{jk} + f_{jk}^{0s}] J_1(2\pi h_l B_l^s) - i f_{jkm}^s B_m^s [J_2(2\pi h_l B_l^s) - J_0(2\pi h_l B_l^s)] \}. \quad (11)$$

Пренебрегая членами со второй и более высокими степенями амплитуды волны смещения, получаем:

$$F_{jk}(h_1 h_2 h_3 1) \sim \sum_s \exp(2\pi i h_n \bar{x}_n) \exp(i(\alpha_s + \pi)) \times \{ 2\pi h_l B_l^s [f^s(\mathbf{h}) \delta_{jk} + f_{jk}^{0s}] + i f_{jkl}^s B_l^s \}. \quad (12)$$

Видно, что все члены зависят от B_l^5 линейно. Следовательно, в этом случае третий член в выражении (3) может дать существенный вклад в резонансное рассеяние.

Такой подход позволяет, в принципе, получить структурный фактор, так как коэффициенты в выражении (3) для тензорного АФ могут быть вычислены с использованием существующих программ, например FDMNES [32]. Чтобы применить подобный подход к экспериментальным результатам для кобальтового акерманита, выражения для структурного фактора должны быть изменены с учетом двумерной модуляции.

ПЯТИМЕРНОЕ РАССМОТРЕНИЕ РЕФЛЕКСОВ ВБЛИЗИ КРАЯ ПОГЛОЩЕНИЯ В КОБАЛЬТОВОМ АКЕРМАНИТЕ

Чисто резонансные рефлексы в немодулированной структуре. Модулированная структура кобальтового акерманита была определена рентгенодифракционным методом в [15]. Несоразмерные модуляции смещения описываются двумя волновыми векторами $\mathbf{q}_1 = 0.2913(\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$, $\mathbf{q}_2 = 0.2913(-\mathbf{a}^* + \mathbf{b}^*)$.

Немодулированная структура кобальтового акерманита обладает пр. гр. $P4_21m$. Два атома кобальта связаны операцией скользящего отражения σ_{db} и находятся в позициях $2(a)$ с локальной симметрией $\bar{4}$ и координатами (000) и $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$. Рассмотрим сначала чисто резонансные рефлексы в этой структуре. В диполь-дипольном приближении тензоры АФ для двух атомов кобальта в элементарной ячейке одинаковы:

$$\hat{f}^{1,2} = \begin{pmatrix} f_1 & 0 & 0 \\ 0 & f_1 & 0 \\ 0 & 0 & f_2 \end{pmatrix}. \quad (13)$$

Это означает, что в этом приближении чисто резонансные рефлексы отсутствуют. Однако они становятся разрешенными в диполь-квадрупольном приближении, которое с физической точки зрения соответствует p - d -гибридизации атомных электронов. Точечная группа $\bar{4}$ позиций кобальта разрешает четыре независимые компоненты диполь-квадрупольного симметричного тензора: $f_{xxz}^1 = -f_{yyz}^1 = f_1$, $f_{xzy}^1 = f_{yzx}^1 = f_2$, $f_{xzx}^1 = -f_{yzy}^1 = f_3$, $f_{zzz}^1 = f_4$. Так как два атома кобальта связаны плоскостью скользящего отражения, которая меняет местами x и y , соответствующие компоненты

тензора АФ для второго атома равны $f_{xxz}^2 = -f_{yyz}^2 = -f_1$, $f_{xzy}^2 = f_{yzx}^2 = f_2$, $f_{xzx}^2 = -f_{yzy}^2 = -f_3$, $f_{zzz}^2 = f_4$. Таким образом, в диполь-квадрупольном приближении структурный фактор чисто резонансных рефлексов дается выражением

$$\hat{F}(\mathbf{H}) = 2 \begin{pmatrix} f_1 H_z & 0 & f_3 H_x \\ 0 & -f_1 H_z - f_3 H_y & \\ f_3 H_x - f_3 H_y & 0 & \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Для точечной группы $\bar{4}$ тензор четвертого ранга имеет семь независимых компонент, но они не изменяются под действием операции скользящего отражения, так что квадруполь-квадрупольный вклад отсутствует. Таким образом, мы можем ожидать вблизи K -края поглощения кобальта существования чисто резонансных рефлексов вида $h00$ ($h = 2n + 1$), $0k0$ ($k = 2n + 1$) и hhl ($h = 2n + 1$), возникающих исключительно из-за диполь-квадрупольного вклада.

Чисто резонансные рефлексы в несоразмерно модулированной фазе. В [15] было показано, что несоразмерно модулированная фаза кобальтового

акерманита имеет симметрию $P_{p4mg}^{\bar{4}2_1m}$. Эта сверхпространственная группа имеет генераторы

$$(\sigma_4^+ | 0, 0, 0, 0, 0, 0) \text{ и } \left(\sigma_{db} \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right. \right),$$

которые дают следующие условия на разрешенные рефлексy: $hhlm0$ ($m = 2n$); $h00m\bar{m}$ ($h = 2n$). В [15] амплитуды модуляций были вычислены для всех типов атомов, также как и зависимости межатомных расстояний от переменных t и s в гиперпространстве. Несоразмерные модуляции структуры приписываются главным образом поворотам и деформациям тетраэдрических единиц в слоях, сопровождающимся сильным изменением длины связей Са–О и изменением координационного числа Са от шести до восьми. Расстояния Со–О изменяются меньше. Тем не менее из-за того что в резонансное рассеяние вовлечен некоторый атомный кластер окружающий резонансный атом, на тензоры АФ атомов кобальта существенно влияют смещения атомов внутри нескольких координационных сфер. Важно, что в модулированных кристаллах как сам резонансный атом, так и его соседи могут смещаться из положений с более высокой симметрий в положения с более низкой симметрией. Следовательно, тензоры АФ могут изменить свою анизотропию по сравнению с немодулированной структурой. В кобальтовом акерманите локальная симметрия каждого резонансного атома становится действительно ниже чем $\bar{4}$ благодаря модуляциям; поэто-

му недиагональные элементы тензора могут появиться даже в диполь-дипольном члене f_{ij}^{dd} .

В [15] определены изменения связей Со–О при различных значениях t и s . При фиксированных t и s расстояния между Со и О в базовой плоскости не равны между собой. Максимальное различие этих расстояний оказывается ~ 0.02 Å, а минимальное ~ 0.01 Å, но расстояния Са–О и Si–О меняются еще сильнее. Поэтому тензоры АФ тоже меняются с изменением t и s и могут обеспечить возникновение чисто резонансных рефлексов. Для сравнения, в кристалле германия колебания атомов при нулевой температуре с амплитудой примерно 3% от периода решетки обеспечивают наблюдаемую интенсивность вызванных колебаниями рефлексов.

Ниже используется феноменологический подход, описывающий появление как чисто резонансных главных рефлексов, так и сателлитов. Согласно [4] конструируем пятимерные тензоры, описывающие тензоры АФ и структурных факторов в гиперпространстве. Для кобальтового акерманита они должны быть инвариантны относительно преобразований сверхпространственной группы $P_{p4mg}^{p\bar{4}2,m}$.

Операция симметрии $(S_4^+ | 0, 0, 0, 0, 0)$ соответствует преобразованию $x \rightarrow -y, y \rightarrow x, z \rightarrow -z, t \rightarrow s, s \rightarrow -t$ (мы принимаем во внимание, что $\mathbf{q}_1 \rightarrow \mathbf{q}_2, \mathbf{q}_2 \rightarrow -\mathbf{q}_1$). Так как эта операция не содержит никакой трансляции, тензорный АФ должен быть инвариантен относительно нее, что приводит к следующим ограничениям на тензорные компоненты:

$$\hat{f}_1 = \begin{pmatrix} \tilde{f}_{11} & 0 & 0 & \tilde{f}_{14} & \tilde{f}_{24} \\ 0 & \tilde{f}_{11} & 0 & \tilde{f}_{24} & -\tilde{f}_{14} \\ 0 & 0 & \tilde{f}_{33} & 0 & 0 \\ \tilde{f}_{14} & \tilde{f}_{24} & 0 & \tilde{f}_{44} & 0 \\ \tilde{f}_{24} & -\tilde{f}_{14} & 0 & 0 & \tilde{f}_{44} \end{pmatrix}, \quad (15)$$

где \tilde{f}_{ij} – компоненты тензора второго ранга в пятимерном пространстве.

Принимая во внимание, что два атома кобальта связаны операцией скользящего отражения $(\sigma_{db} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, т.е. $x \rightarrow y + \frac{1}{2}, y \rightarrow x + \frac{1}{2}, z \rightarrow z, t \rightarrow t + \frac{1}{2}, s \rightarrow -s + \frac{1}{2}$, получаем следующее выражение для тензорного структурного фактора $\hat{F}(hhlm0, m = 2n + 1)$ чисто резонансных сателлитов:

$$\hat{F}(hhlm0, m = 2n + 1) =$$

$$= (\tilde{f}_{14} - \tilde{f}_{24}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Похожим образом для рефлекса $h00m\bar{m}$ ($h = 2n + 1$), связанного с винтовой осью $(C_{2x} | \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, имеем:

$$\hat{F}(h00m\bar{m}, h = 2n + 1) =$$

$$= (\tilde{f}_{14} + \tilde{f}_{24}) \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (17)$$

Стоит отметить, что из-за наличия оси четвертого порядка аналогичное выражение справедливо для рефлекса $0k0m\bar{m}$ ($k = 2n + 1$).

Чтобы получить тензорные структурные факторы в трехмерном пространстве, нужно спроецировать тензоры (16), (17) из R^5 на физическое пространство R^3 . Единичные векторы этих пространств связаны следующим образом: $\mathbf{a}' = \mathbf{a} - \alpha\mathbf{e}_4 + \alpha\mathbf{e}_5, \mathbf{b}' = \mathbf{b} - \alpha\mathbf{e}_4 - \alpha\mathbf{e}_5, \mathbf{c}' = \mathbf{c}, \mathbf{e}_4, \mathbf{e}_5$, где \mathbf{e}_4 и \mathbf{e}_5 – единичные векторы перпендикулярные R^3 . Для обратного пространства имеем: $\mathbf{a}^* = \alpha\mathbf{a}' + \alpha\mathbf{b}' + \mathbf{e}_4^*, \mathbf{b}^* = -\alpha\mathbf{a}' + \alpha\mathbf{b}' + \mathbf{e}_5^*$. Любой вектор пространства R^3 в пространстве R^5 соответствует вектору $\mathbf{x} = (x_1\mathbf{a} + (\alpha x_1 + t)\mathbf{e}_4 + \alpha(x_1 + s)\mathbf{e}_5) + (x_2\mathbf{b} + \alpha(x_2 + t)\mathbf{e}_4 - \alpha(x_2 + s)\mathbf{e}_5) + x_3\mathbf{c}$. Ортогональность физического и обратного пространства проверяется непосредственно. Технические детали проецирования тензоров можно найти в [4].

Таким образом, проекции тензоров (16) и (17) на R^3 оказываются следующими:

$$\hat{F}(hhlm0, m = 2n + 1) = 4q(\tilde{f}_{24} - \tilde{f}_{14}) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (18)$$

и

$$\hat{F}(h00m\bar{m}, h = 2n + 1) = -4q(\tilde{f}_{24} + \tilde{f}_{14}) \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (19)$$

$$\hat{f}_1 = \begin{pmatrix} \tilde{f}_{11} - 2q(\tilde{f}_{14} - \tilde{f}_{24}) + 2q^2\tilde{f}_{44} & -2q(\tilde{f}_{14} + \tilde{f}_{24}) & 0 \\ -2q(\tilde{f}_{14} + \tilde{f}_{24}) & \tilde{f}_{11} + 2q(\tilde{f}_{14} - \tilde{f}_{24}) + 2q^2\tilde{f}_{44} & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{f}_{33} \end{pmatrix}. \quad (20)$$

Это выражение подчеркивает тот факт, что благодаря модуляциям могут возникнуть недиагональные компоненты в тензорном АФ вблизи К-края поглощения кобальта по сравнению с тензором в отсутствие модуляций (13). Из полученных выражений можно видеть, что модуляции иска-

Отметим, что в выражении (19) случай $m = 0$ соответствует чисто резонансным главным рефлексам вызванным модуляциями.

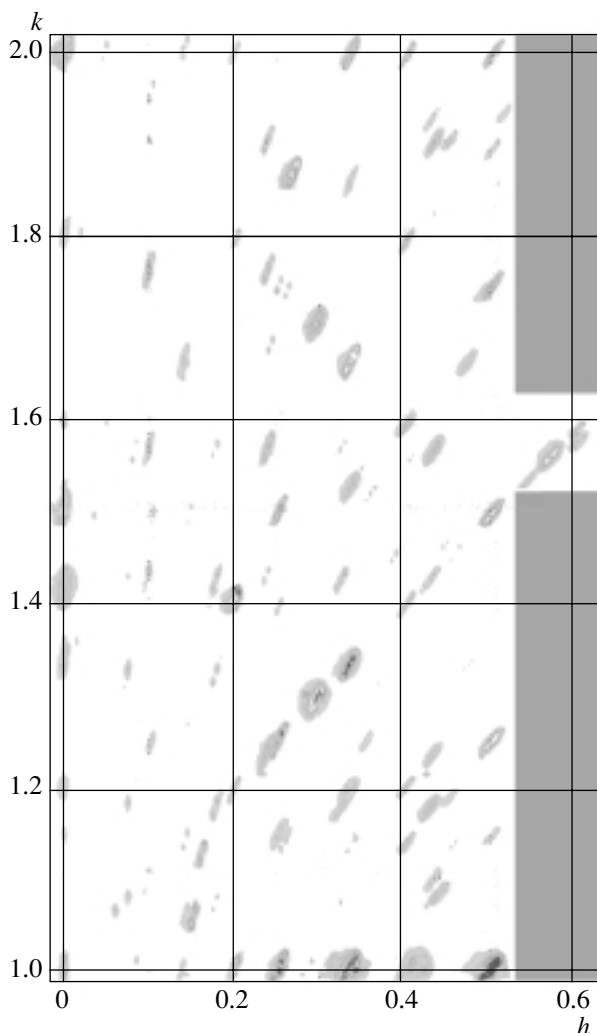
Полезно также найти проекцию тензорного АФ (15) на R^3 :

жают тензорные АФ немодулированной структуры, обеспечивая условия для появления чисто резонансных главных рефлексов и сателлитов даже в диполь-дипольном приближении.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Следуя процедуре описанной в [13], образец кобальтового акерманита, используемый в настоящей работе, был синтезирован из стехиометрического расплава смеси Ca_2CO_3 , CoO и SiO_2 при 1725 К и выдерживался при этой температуре в течение 12 часов. Охлаждение расплава со скоростью 5 К в час до температуры 1275 К и окончательная закалка в воде дали модулированные кристаллы кобальтового акерманита. Отбирая монокристаллы годные для эксперимента, мы отметили существенное уширение дифракционных профилей в результате воздействия на хорошие кристаллы минимального механического воздействия при комнатной температуре. Для того чтобы избежать этой проблемы, была использована процедура предложенная в [33] (дробление кристаллов в жидком азоте). Монокристаллический фрагмент размером $0.11 \times 0.13 \times 0.15 \text{ мм}^3$ был отобран таким образом, и его дифракционное качество было проверено на рентгенограммах вращения.

Измерения интенсивности были проведены на четырехкружном дифрактометре на линии BL-10А Фотонной фабрики в Цукубе, Япония [34]. Падающий рентгеновский пучок был настроен на 1.608 \AA с помощью плоского кремниевого 111-монокроматора. После определения параметров установки были проделаны измерения интенсивности в режиме сканирования обратного пространства в области $-0.020 < h < 0.525$, $0.980 < k < 1.520$, $l = 0$ с шагом $\Delta h = \Delta k = 0.005$. Интенсивность измерялась сцинтилляционным счетчиком в течение 10 секунд на каждом шаге. Экспериментальные результаты, отвечающие части изображения обратной решетки, представлены на рисунке. Можно видеть множество рефлексов, список индексов которых приведен в таблице.



Интенсивность рефлексов в плоскости $hk0$.

Координаты заметных пиков на рисунке

Типы рефлексов	$h\ k$ ($l = 0$ для всех рефлексов)
Главные Сверхрешеточные	0.00 1.00; 0.00 2.00
	0.20 1.00; 0.25 1.00; 0.33 1.00; 0.40 1.00; 0.50 1.00
	0.00 1.20; 0.20 1.20; 0.40 1.20
	0.00 1.33; 0.33 1.33
	0.00 1.40; 0.20 1.40; 0.40 1.40
	0.00 1.50; 0.25 1.50; 0.50 1.50
	0.00 1.60; 0.40 1.60
	0.33 1.66
	0.25 1.75
	0.00 1.80; 0.20 1.80
	0.20 2.00; 0.33 2.00; 0.40 2.00; 0.50 2.00
	Сателлиты
0.58 1.58; 0.42 1.42; 0.42 1.58; 0.29 1.87 (2-й порядок)	

Этот список содержит много рефлексов, которые не могут быть объяснены обычной теорией. Таким образом, надо рассмотреть возможность того, что эти рефлексы возникают благодаря тензорным свойствам атомного фактора вблизи края поглощения кобальта. Ниже мы покажем, что это предположение позволяет объяснить только часть рассматриваемых рефлексов.

СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ

Глядя в таблицу, где представлены индексы рефлексов наблюдаемых в кобальтовом акерманите вблизи K -края поглощения кобальта, можно увидеть следующие главные рефлексы: 010 , 030 , 100 , 300 , $0\bar{1}0$, $0\bar{3}0$, $\bar{1}00$, $\bar{3}00$, которые отсутствуют вдали от края поглощения. Их можно объяснить как чисто резонансные главные рефлексы, возникающие либо благодаря диполь-квадрупольному вкладу, либо благодаря диполь-дипольному вкладу в присутствии модуляции смещения. Необходимы численные расчеты, чтобы сравнить величины этих двух вкладов. Подобные вычисления, сделанные ранее для вызванных тепловыми колебаниями рефлексов в Ge и ZnO, которые также являются следствием смещений атомов (но динамических), показали, что в Ge диполь-квадрупольный член мал, тогда как в ZnO он велик по сравнению со вкладом от смещений при комнатной температуре.

Перечислим теперь наблюдаемые на эксперименте сателлиты по их пятимерным индексам: 01010 (0.29, 1.29, 0); $0200\bar{1}$ (0.29, 1.71, 0); $010\bar{1}\bar{1}$ (0.00, 1.42 0.00); 01020 (0.58, 1.58, 0.00); $120\bar{2}0$ (0.42, 1.42, 0); 11002 (0.42, 1.58, 0). Другие наблю-

даемые рефлексы не могут быть связаны с предполагаемыми несоразмерными модуляциями. Например, экспериментальная картина дифракции содержит большое число сверхрешеточных рефлексов.

Таким образом, только рефлексы $h00$ ($h = 2n + 1$) могли бы появиться в результате анизотропии атомного фактора вблизи края поглощения кобальта. Все наблюдаемые сателлиты, вероятно, обязаны своим существованием нерезонансной дифракции.

В данной работе мы развили феноменологическую теорию резонансной дифракции для случая кобальтового акерманита. Она позволяет предсказать индексы и поляризационные свойства чисто резонансных рефлексов, но не их энергетические спектры. Последние могли бы быть описаны с помощью вычислений из первых принципов, но только для немодулированной структуры. Первые наблюдения демонстрируют существование рефлексов, вызванных анизотропией рентгеновской восприимчивости. Очевидно, необходимы дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования.

Работа частично поддержана грантом INTAS 01-0822. Л.Б. благодарит проект M.I.U.R., P.R.I.N. 2005 "Complexity in minerals: modulation, modularity, structural disorder".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hodeau J.-L., Favre-Nicolin V., Bos S. et al. // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 1843.
2. Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N. // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. S59.
3. Dmitrenko V.E., Ishida K., Kirfel A., Ovchinnikova E.N. // Acta Cryst. A. 2005. V. 61. P. 481.

4. *Ovchinnikova E.N., Dmitrienko V.E.* // Acta Cryst. A. 1999. V. 55. P. 20.
5. *Bindi L., Bonazzi P., Dusek M. et al.* // Acta Cryst. B. 2001. V. 57. P. 739.
6. *Kimata M.* // N. Jahr. Miner. Abh. 1983. V. 146. P. 221.
7. *Riester M., Bohm H.* // Z. Kristallogr. 1997. V. 212. P. 506.
8. *Riester M., Bohm H., Petricek V.* // Z. Kristallogr. 2000. V. 215. P. 102.
9. *Hagiya K., Kusaka K., Ohmasa M., Iishi K.* // Acta Cryst. B. 2001. V. 57. P. 271.
10. *Seifert F., Czank M., Simons B., Schmahl W.* // Phys. Chem. Miner. 1987. V. 14. P. 26.
11. *Seifert F., Rothlisberger F.* // Miner. Petrol. 1993. V. 48. P. 179.
12. *Iishi K., Fujino K., Furukawa Y.* // Phys. Chem. Miner. 1990. V. 17. P. 467.
13. *Rothlisberger F., Seifert F., Czank M.* // Eur. J. Miner. 1990. V. 2. P. 585.
14. *Schaper A.K., Schosnig M., Kutoglu A. et al.* // Acta Cryst. B. 2001. V. 57. P. 443.
15. *Hagiya K., Ohmasa M., Iishi K.* // Acta Cryst. B. 1993. V. 49. P. 172.
16. *Kusaka K., Hagiya K., Ohmasa M. et al.* // Phys. Chem. Miner. 2001. V. 28. P. 150.
17. *Blume M.* // Resonant Anomalous X-ray Scattering./ Eds. Materlik G., Sparks C.J., Fisher K. Amsterdam: Elsevier, 1994. P. 495.
18. *Dmitrienko V.E.* // Acta Cryst. A. 1983. V. 39. P. 29.
19. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // Acta Cryst. A. 1985. V. 41. P. 365.
20. *Dmitrienko V.E.* // Acta Cryst. A. 1984. V. 40. P. 89.
21. *Dmitrienko V.E.* // Письма в ЖЭТФ. 1989. Т. 50. С. 153.
22. *Finkelstein K.D., Shen Q., Shastri S.* // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 69. P. 1612.
23. *Templeton D.H., Templeton L.K.* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 14850.
24. *Dmitrienko V.E., Ovchinnikova E.N.* // Acta Cryst. A. 2000. V. 56. P. 340.
25. *Kokubun J., Kanazawa M., Ishida K., Dmitrienko V.E.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 073203.
26. *Kirfel A., Grybos J., Dmitrienko V.E.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 165202.
27. *Collins S.P., Laundry D., Dmitrienko V.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2003. V. 68. P. 064110.
28. *De Wolff P.M.* // Acta Cryst. A. 1974. V. 30. P. 777.
29. *De Wolff P.M., Janssen T., Janner A.* // Acta Cryst. A. 1981. V. 37. P. 615.
30. *Janner A., Janssen T.* // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. P. 643.
31. *Yamamoto A., Janssen T., Janner A., de Wolff P.M.* // Acta Cryst. A. 1985. V. 41. P. 508.
32. *Joly Y.* // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 125120. Программа FDMNES: <http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation>
33. *Yang H., Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W.* // Phys. Chem. Miner. 1998. V. 24. P. 510.
34. *Soejima Y., Isshiki K., Bindi L. et al.* // Photon Factory Act. Rep. 2002. 2003. V. 20. P. 204.