

Поляризационный анализ для выделения резонансного вклада в разрешенные рентгеновские отражения

Е. Н. Овчинникова⁺¹⁾, В. Е. Дмитриенко*, К. А. Козловская⁺, А. Роголев[×]

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

*Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова Федерального научного центра “Кристаллография и фотоника” РАН, 119333 Москва, Россия

[×]European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), 38043 Grenoble, France

Поступила в редакцию 10 сентября 2019 г.

После переработки 19 сентября 2019 г.

Принята к публикации 20 сентября 2019 г.

Показано, что в разрешенных брэгговских отражениях могут присутствовать каналы резонансного рассеяния рентгеновского излучения с изменением поляризации. Измерение энергетической и азимутальной зависимости брэгговских отражений с изменением поляризации дает возможность изучать резонансную дифракцию в кристаллах симморфных групп, которые часто описывают симметрию функциональных материалов. Это может быть эффективно использовано для изучения структурных изменений при фазовых переходах или внешних воздействиях, а также для разделения вкладов в резонансное рассеяние от кристаллографически неэквивалентных положений атомов. В качестве простого примера продемонстрировано резкое увеличение интенсивности рассеяния π -поляризованного излучения в σ -поляризованное на примере понижения симметрии кристалла SrTiO_3 в результате перехода из кубической фазы в тетрагональную. Отмечается также, что изучение кругового рентгеновского дихроизма брэгговских отражений может быть использовано взамен поляризационного анализа рассеянного излучения.

DOI: 10.1134/S0370274X19200098

Дифракция рентгеновского излучения является методом исследования структуры вещества, развитие которого связано с совершенствованием источников излучения и новых аппаратных методов. Многие исследования проводятся с использованием синхротронных источников, преимущество которых является не только мощность, но также возможность варьирования энергии, поляризация и когерентность. Поляризационные свойства взаимодействия рентгеновского излучения с веществом ярко проявляются вблизи энергий падающего излучения, близких к краям поглощения атомов вещества, и активно используются в экспериментах в геометрии поглощения – XMCD (*X-ray Magnetic Circular Dichroism* – рентгеновский магнитный круговой дихроизм) [1–4], XNCD (*X-ray Natural Circular Dichroism* – рентгеновский естественный круговой дихроизм) [5–7], XMLD (*X-ray Magnetic Linear Dichroism* – рентгеновский магнитный линейный дихроизм) [8], XNLD (*X-ray Natural Linear Dichroism* – рентгеновский естественный линейный

дихроизм) [9, 10], а в геометрии дифракции приводят к появлению запрещенных отражений [11–14]. Изучение энергетических спектров брэгговских отражений вблизи краев поглощения является предметом исследования в методе DAFS [15, 16]. Преимуществом дифракционных методов является их селективность по отношению к положениям атомов, поскольку в дифракции вследствие фазовых соотношений может участвовать только часть резонансных атомов, в то время как все атомы одного химического элемента дают вклад в сигнал в геометрии поглощения. Однако в методе DAFS поляризационные свойства резонансного рассеяния рентгеновского излучения не играют роли, поскольку резонансный вклад очень мал по сравнению с вкладом, обусловленным нерезонансным томсоновским рассеянием, а энергетическая зависимость брэгговских отражений обусловлена, в основном, энергетической зависимостью коэффициента поглощения и изотропных дисперсионных поправок к амплитуде рассеяния.

Когда нерезонансный вклад в амплитуду рассеяния мал (хотя отражения не являются запрещенными), то изотропные дисперсионные поправки суще-

¹⁾e-mail: en_ovchinnikova@physics.msu.ru

ственно влияют на форму энергетического спектра дифракционного отражения. В работе [17] показано, что изучение таких слабых дифракционных отражений позволяет определять смещения атомов (статические или динамические) с рекордной пикометровой точностью. Это особенно важно, когда исследуются малые смещения атомов при фазовых переходах или при внешних воздействиях. Форма энергетического спектра этих отражений имеет форму провала (что связано с поглощением), тогда как энергетические спектры запрещенных отражений имеют форму пиков. В работе [18], напротив, изучалось запрещенное отражение 222 в кристалле германия, в котором присутствует слабый нерезонансный вклад, обусловленный анизотропией электронной плотности или тепловых колебаний. При низких температурах нерезонансный вклад в структурную амплитуду этого рефлекса больше, чем резонансный, но они оба определяют форму энергетического спектра. Проведенные в [18] расчеты показывают, что с ростом температуры резонансный вклад в амплитуду рассеяния растет, т.е. возможна перестройка спектра с провала на пик. Рост резонансного вклада в амплитуду рассеяния обусловлен появлением добавки к диполь-дипольной компоненте из-за деформации окружения резонансных атомов в результате тепловых колебаний – термоиндуцированного механизма рассеяния.

Запрещенные отражения, в которых отсутствуют нерезонансное рассеяние, а также резонансное диполь-дипольное рассеяние, очень чувствительны к малым атомным смещениям из-за тепловых колебаний, дефектов или других факторов [19]. Это позволило наблюдать скачок интенсивности отражений при фазовом переходе в KDP, а также выделить вклад от скачков водорода в параэлектрической фазе KDP и RDP [20–22]. К сожалению, метод изучения запрещенных отражений ограничен тем, что симметрия структуры должна принадлежать несимморфной пространственной группе, т.е. в числе генераторов группы должны присутствовать винтовые оси или плоскости скользящего отражения, в то время как многие функциональные материалы описываются симморфными группами. Даже если использовать метод, развитый в [17], анизотропная резонансная часть амплитуды рассеяния настолько мала по сравнению с изотропными вкладами, что ее невозможно выделить в эксперименте.

В настоящей работе мы предлагаем использовать поляризационный анализ для выделения анизотропного резонансного вклада в брэгговских разрешенных отражениях при энергиях вблизи краев поглощения. Такая возможность появилась благодаря су-

щественному развитию техники рентгеновских поляризационных измерений, в частности, широкого использования круговых поляризаций. Хотя, как будет показано далее, резонансные вклады в рассеяние рентгеновских лучей существуют всегда, вопрос о целесообразности такого рода исследований должен решаться, учитывая свойства конкретного объекта.

Интенсивность брэгговского отражения $\mathbf{H} = (hkl)$ вблизи краев поглощения является функцией энергии падающего излучения E и в кинематическом приближении имеет вид [16]:

$$I(hkl) \sim \frac{|F(E, \mathbf{H})|^2 [1 - \exp^{-(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta})\mu(E)t}]}{\mu(E)(1 + \frac{\sin \alpha}{\sin \beta})}, \quad (1)$$

здесь t – толщина кристалла, $\mu(E)$ – коэффициент поглощения, α и β – углы входа и выхода лучей относительно поверхности, а $F(E, \mathbf{H})$ – структурная амплитуда, описывающая рассеяние рентгеновских лучей элементарной ячейкой:

$$F(E, \mathbf{H}) = \sum_s f_{ij}^s(E, \mathbf{H}) \exp^{-M_s} \exp^{i\mathbf{H}\mathbf{r}_s}, \quad (2)$$

где суммирование ведется по атомам внутри элементарной ячейки, $f_{ij}^s(E, \mathbf{H})$ – атомный фактор s -го атома, \exp^{-M_s} – фактор Дебая–Валлера. $M_s = \frac{1}{2}(\mathbf{H} \cdot \mathbf{u}_s)^2$, \mathbf{u}_s – смещение атома из положения равновесия.

В случае малых смещений $\mathbf{r}_s = \mathbf{r}_s^0 + \mathbf{u}_s f_{ij}^s(E, \mathbf{H})$ можно разложить по степеням смещений (до второго порядка малости):

$$F_{ij}(E, \mathbf{H}) = \sum_s [(f_0^s + f'^p(E) + i f''^p(E))\delta_{ij} + f_{ij}^p(E, \mathbf{H}, \mathbf{r}_p)] \exp^{i\mathbf{H}\mathbf{r}_s^0} (1 + i(H_k \langle u_k^s \rangle - \frac{1}{2} H_k H_l \langle u_k^s u_l^s \rangle)), \quad (3)$$

где суммирование проводится по всем атомам, но дисперсионные и анизотропные поправки существенны только для атомов p , к краю поглощения которых близка энергия падающего излучения. Для динамических смещений произведение изотропных вкладов в амплитуду на член разложения, линейный по величине смещений, обращается в нуль после усреднения, но для статических смещений он может сохраниться. При малой величине структурной амплитуды, соответствующей средним положениям атомов, даже малые смещения сильно влияют на спектральную форму дифракционных отражений, что и лежит в основе метода, развитого в [17].

Резонансный вклад в атомный фактор может быть представлен в виде [23, 24]:

$$f'_{jk} + i f''_{jk} = \frac{m}{\hbar^3 \omega} \sum_{f,g} (E_f - E_g)^3 \frac{\langle g | O_j^* | f \rangle \langle f | O_k | g \rangle}{\hbar \omega - (E_f - E_g) - i \Gamma / 2 \hbar}, \quad (4)$$

где E_f и E_g соответствуют конечному и начальному состоянию, \hat{O} и \hat{O}' включают дипольный и квадрупольный члены: $O_j = D_j + i Q_{jm} k_m / 2$, $O'_j = D_j + i Q'_{jm} k'_m / 2$; $D_j = \sum_i r_j^i$, $Q_{jm} = \sum_i r_j^i r_m^i$, и суммирование ведется по всем электронам в атоме, Γ – ширина возбужденного электронно-дырочного состояния.

Из уравнения (4) следует, что тензорный атомный фактор может быть представлен в виде вкладов разных порядков: диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного. Каждый описывается тензором соответствующего ранга, причем величина вклада с увеличением мультипольности обычно уменьшается. Для того, чтобы вычислить амплитуду рассеяния, надо задать векторы поляризации падающей и рассеянной волн и осуществить свертку тензора с этими векторами. В результате амплитуда рассеяния представляется матрицей размерности 2×2 в базисе линейных или круговых поляризаций.

Зависящий от атомных смещений анизотропный вклад в атомный фактор может быть представлен в виде:

$$f_{ij}^p(E, \mathbf{H}, \mathbf{r}_p) = f_{ij}^{dd}(E, \mathbf{r}_p^0) + \sum_s \frac{\partial f_{ij}^{dd}(E, \mathbf{r}_p^0)}{\partial u_k^s} u_k^p + f_{ijk}^{dq}(E, \mathbf{H}, \mathbf{r}_p^0) + f_{ijkl}^{qq}(E, \mathbf{H}, \mathbf{r}_p^0), \quad (5)$$

где $f_{ij}^{dd}(E, \mathbf{r}_p^0)$ – диполь-дипольный, $f_{ijk}^{dq}(E, \mathbf{H}, \mathbf{r}_p^0)$ – диполь-квадрупольный, $f_{ijkl}^{qq}(E, \mathbf{H}, \mathbf{r}_p^0)$ – квадруполь-квадрупольный вклады в резонансный атомный фактор, $\frac{\partial f_{ij}^{dd}(E, \mathbf{r}_p^0)}{\partial u_k^s}$ – производная диполь-дипольного вклада по смещениям как самого резонансного атома, так и его окружения. Вклады более высоких порядков и их производные пренебрежимо малы. В случае несимметричной пространственной группы существуют брэгговские рефлексы, для которых изотропная часть структурной амплитуды обращается в нуль, но анизотропная может присутствовать. В некоторых случаях диполь-дипольный вклад, соответствующий средним положениям атомов $f_{ij}^{dd}(E, \mathbf{r}_p^0)$, также подавлен, но может присутствовать диполь-квадрупольный вклад в совокупности с термоиндуцированным, который обусловлен произведением члена с производной на линейный по смещениям член в (3). Эти вклады обычно сравнимы

по величине, хотя могут иметь разную спектральную зависимость. Еще одно их отличие в том, что термоиндуцированный вклад растет с увеличением амплитуды колебаний атомов, т.е. с ростом температуры. Интерференция этих вкладов приводит к тому, что спектральная форма таких запрещенных отражений меняется с температурой, и это позволяет извлечь из результатов измерений физическую информацию [21, 22, 25, 26]. Часто запрещенные отражения содержат только каналы рассеяния с изменением σ поляризации падающего излучения на π поляризацию рассеянного или наоборот. Эти каналы совершенно запрещены в нерезонансном томсоновском рассеянии, при котором не происходит изменения поляризации излучения. Особенно часто $\sigma \rightarrow \pi'$ и $\pi \rightarrow \sigma$ каналы присутствуют в рассеянии рентгеновского излучения на магнитной структуре, причем не обязательно резонансном. Однако рассеяние с изменением поляризации существует и в немагнитных кристаллах, например, в запрещенных отражениях в гематите [27] или оксиде цинка [28]. Интерференция нерезонансного магнитного и резонансного квадрупольного рассеяния в $\sigma \rightarrow \pi$ канале позволило определить знак взаимодействия Дзялошинского–Мории в борате железа и карбонатах переходных металлов [29, 30]. Измерение $\sigma \rightarrow \pi$ резонансного рассеяния рентгеновского излучения требует контроля поляризации падающего излучения и наличия кристалла-анализатора, что не представляет особой сложности для аппаратуры, установленной на современных источниках синхротронного излучения.

Рассмотрим несколько тривиальных примеров, иллюстрирующих наличие канала рассеяния в группах симметрии, которые описывают широко известные функциональные материалы. Часто важна не сама группа, а та локальная симметрия, которая соответствует положению резонансного атома. Например, атомы α -железа (группа $Im\bar{3}m$), атомы γ -железа (симметрия $Fm\bar{3}m$), атомы в структуре перовскита ($Pm\bar{3}m$) занимают позиции с симметрией $m\bar{3}m$. В этом случае диполь-дипольный вклад в резонансное рентгеновское рассеяние описывается изотропным тензором, и не может дать вклад в $\sigma \rightarrow \pi'$ рассеяние, а диполь-квадрупольный вклад запрещен из-за присутствия центра инверсии. Разрешен только квадруполь-квадрупольный вклад и соответствующий тензор четвертого ранга, симметричный по перестановкам двух первых и двух последних индексов, содержит три независимые компоненты $Q_{xxxx} = Q_{yyyy} = Q_{zzzz}$, $Q_{xyxy} = Q_{xxzz} = Q_{yzyz}$, $Q_{xyyx} = Q_{zyyz} = Q_{zxzx}$ (плюс перестановки индек-

сов, так как в кубической группе оси x , y , z равноправны [31]. В результате в брэгговских отражениях может появиться канал рассеяния $\sigma \rightarrow \pi'$, но отражения будут достаточно слабы, поскольку это квадрупольное рассеяние. Более интересными представляются случаи, когда резонансные атомы не находятся в центре симметрии, и тогда разрешены диполь-квадрупольный и термоиндуцированный вклады.

Рассмотрим еще пример: переход из кубической фазы в SrTiO_3 (пр. группа $Pm\bar{3}m$), в тетрагональную полярную фазу симметрией $P4mm$ при наложении внешнего электрического поля, который наблюдался в [17] и сопровождался малыми смещениями атомов. Обе группы симметрии являются симморфными, т.е. запрещенные отражения отсутствуют, а форма энергетических спектров имеет вид провала. В кубической фазе атомы стронция и титана находятся в положениях 1(a) и 1(b) с симметрией $m\bar{3}m$, поэтому разрешено только квадрупольное рассеяние. Однако в полярной фазе титаната стронция симметрия положения атомов титана и стронция понижается до $4mm$, и тензор второго ранга, описывающий диполь-дипольное рассеяние, является диагональным, но $D_{zz} \neq D_{xx} = D_{yy}$. Степень искажения тензора по сравнению с изотропным зависит от степени искажения симметрии окружения резонансных атомов. В результате в разрешенных отражениях возникает $\sigma \rightarrow \pi'$ рассеяние, которое значительно сильнее, чем квадрупольное. Для примера, амплитуда рассеяния для отражения типа $h0l$ имеет вид:

$$I(h0l) \sim \left| \frac{1}{2}(D_{zz} - D_{xx})(\pm \sin 2\phi \sin^2 \alpha \sin \theta + \cos \theta \cos \phi \sin 2\alpha) \right|^2, \quad (6)$$

где “+” берется, когда падающее излучение σ -поляризовано, а рассеянное π -поляризовано, а “-”, когда падающее π -поляризованное рассеивается в σ -поляризованное, ϕ – азимутальный угол, описывающий поворот волнового вектора вокруг нормали к плоскости $(h0l)$, θ – угол Брэгга, α – угол между нормалью к отражающей плоскости и осью z .

Из выражения (6) следует, что интенсивность рассеяния $I_{\sigma\pi'}(h0l)$ отличается от интенсивности $I_{\pi\sigma}$, а также, что $I(h0l)_{\sigma\pi'}$ и $I(h0l)_{\pi\sigma}$ обращаются в нуль, если $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$. Коэффициенты, входящие в выражение (6), зависят от энергии падающего излучения резонансным образом, они являются комплексными и определяются диполь-дипольным резонансным рассеянием, которое значительно превосходит квадрупольный вклад в кубической фазе. Таким образом, можно зафиксировать образование тетрагональной фазы и детали ее строения по скачку ин-

тенсивности отражения $h0l$ или другого в $\sigma \rightarrow \pi'$ или $\pi \rightarrow \sigma$ каналах рассеяния. При этом не столь важно, является ли нерезонансное рассеяние сильным или слабым, так как оно не дает вклада в этот канал. Сложность таких экспериментов связана с возможностью вкладов от рефлексов Реннингера, обусловленных многократным отражением, которые также всегда сопутствуют и запрещенным отражениям. Опыт уже имеющихся измерений позволяет отстроиться от них, подбирая удобный азимутальный угол. На рисунке 1а приведен расчет энергетического спектра отражения 405 в кубической и полярной фазах при энергии вблизи К-края стронция (16105 эВ), выполненный с помощью программы FDMNES [32]. Явно видно усиление величины отражения при переходе из кубической в полярную фазу, а также заметная разница в интенсивности $\sigma \rightarrow \pi'$ и $\pi \rightarrow \sigma$ каналов рассеяния.

Изучение $\sigma \rightarrow \pi$ канала рассеяния для разных брэгговских отражений может также быть полезно для разделения вкладов в резонансное рассеяние от кристаллографически неэквивалентных положений резонансных атомов. Например, кристаллы семейства лангаситов описываются симморфной пространственной группой $P321$, в которой атомы галлия занимают три неэквивалентных положения. В работе [33] разделение вкладов в коэффициент поглощения и сигнал естественного кругового дихроизма при энергии вблизи К-края галлия выполнено путем сопоставления расчетов *ab initio* с экспериментальными данными. Измерение $\sigma \rightarrow \pi$ каналов рассеяния для разных брэгговских отражений позволяет, в принципе, разделить вклады в резонансное рассеяние от разных атомов галлия, так как эти вклады имеют различные спектральные и азимутальные зависимости.

Вместо $\sigma \rightarrow \pi$ канала рассеяния рентгеновского излучения можно измерять круговой дихроизм как разность интенсивности брэгговских отражений для право- и левополяризованного падающего излучения. Переходя от матрицы амплитуды рассеяния в линейных поляризациях к круговым поляризациям, можно показать, что круговой дихроизм $\Delta I(hkl)$ в брэгговском отражении hkl равен [34]:

$$\Delta I(hkl) = I_+ - I_- = 2[F'_{\pi'\pi} F''_{\pi'\sigma} - F''_{\pi'\pi} F'_{\pi'\sigma} + F''_{\sigma\sigma} F'_{\sigma\pi} - F'_{\sigma\sigma} F''_{\sigma\pi}], \quad (7)$$

где F' и F'' – действительные и мнимые части коэффициентов матрицы амплитуды рассеяния в линейном базисе. Из выражения (7) следует, что $\Delta I(hkl) \neq 0$ только при наличии $\sigma \rightarrow \pi$ канала рассеяния и обращается в нуль для нерезонансного рас-

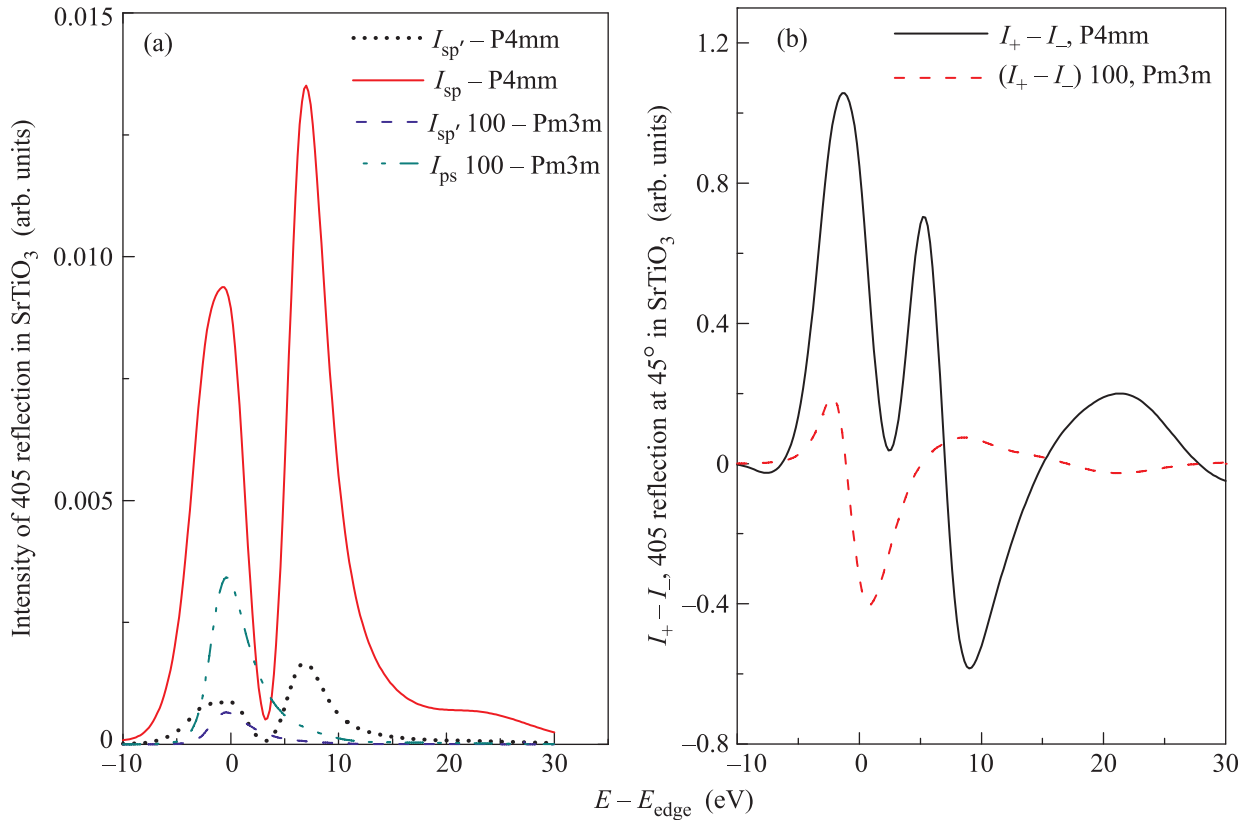


Рис. 1. (Цветной онлайн) (а) – Энергетические спектры отражения 405 в кубической $Pm\bar{3}m$ и полярной $P4mm$ фазах в титанате стронция для $\sigma \rightarrow \pi'$ и $\pi \rightarrow \sigma$ каналов рассеяния. (б) – Энергетическая зависимость разности интенсивностей отражения 405 для двух круговых поляризаций падающего излучения $I_+ - I_-$ при азимутальном угле 45° в кубической и полярной фазах титаната стронция. $E_{\text{edge}} = 16105$ эВ

сеяния рентгеновского излучения. Расчеты, проведенные для перехода из кубической в тетрагональную фазу в титанате стронция, показывают резкое (на два порядка) усиление величины $\Delta I(hkl)$ в полярной фазе по сравнению с кубической фазой (см. рис. 1b). Применение круговых поляризаций рентгеновского излучения хорошо отработано на синхротронах третьего поколения. Например, они рутинно используются на станции ID12 синхротрона ESRF (Гренобль, Франция).

Авторы признательны Д-ру М. Жорнаку (M. Zschornak) за полезные дискуссии. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 19-52-12029 в части рассмотрения влияния внешних воздействий и грант # 19-02-00483 в части использования круговых поляризаций), а также Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части изучения влияния реннингеровских отражений.

1. G. Schütz, W. Wagner, W. Wilhelm, P. Kienle, R. Zeller, R. Frahm, and G. Materlik, Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987).
2. B. T. Thole, G. van der Laan, and G. Sawatzky, Phys. Rev. Lett. **55**, 1943 (1985).
3. C. T. Chen, F. Sette, Y. Ma, and S. Modesti, Phys. Rev. B **42**, 7269 (1990).
4. A. Rogalev, F. Wilhelm, N. Jaouen, J. Goulon, and J.-P. Kappler, in *Magnetism: A Synchrotron Radiation Approach*, Springer, Lecture Notes in Physics, ed. by E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer, and J.-P. Kappler, Berlin (2006), v. 697, p. 71.
5. L. Alagna, T. Prospero, S. Turchini, J. Goulon, A. Rogalev, Ch. Goulon-Ginet, C.R. Natoli, R.D. Peacock, and B. Stewart, Phys. Rev. Lett. **80**, 4799 (1998).
6. R. Natoli, Ch. Brouder, Ph. Saintavit, J. Goulon, Ch. Goulon-Ginet, and A. Rogalev, Eur. Phys. J. B **4**, 1 (1998).
7. P. Carra and R. Benoist, Phys. Rev. B **62**, R7703 (2000).

8. G. van der Laan, B.T. Thole, G.A. Sawatzky, J.B. Goedkoop, J. C. Fuggle, J.-M. Esteve, R. Karnatak, J.P. Remeika, and H.A. Dabkowska, *Phys. Rev. B* **34**, 6529 (1986).
9. A. Kirfel and A. Petkov, *Zeitschrift fur Kristallographie* **195**, 1 (1991).
10. A. Sahiner, M. Croft, S. Guha, I. Perez, Z. Zhang, M. Greenblatt, P.A. Metcalf, H. Jahns, and G. Liang, *Phys. Rev.* **51**, 5879 (1995).
11. V.E. Dmitrienko, *Acta Crystallogr. A* **39**, 29 (1983).
12. V.E. Dmitrienko, *Acta Crystallogr. A* **40**, 89 (1984).
13. D.H. Templeton and L.K. Templeton, *Acta Crystallogr. A* **41**, 365 (1985).
14. V.E. Dmitrenko, K. Ishida, A. Kirfel, and E.N. Ovchinnikova, *Acta Crystallogr. A* **61**, 481 (2005).
15. J.-L. Hodeau, V. Favre-Nikolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo, and J.-F. Berar, *Chem. Rev.* **101**, 1843 (2001).
16. D.C. Meyer, A. Kupsch, and P. Paufler, *J. Synchrotron Radiat.* **10**, 144 (2003).
17. C. Richter, M. Zschornak, D. Novikov, E. Mehner, M. Nentwich, J. Hanzig, S. Gorfman, and D.C. Meyer, *Nat. Commun.* **9**, 178 (2018).
18. Э. Х. Мухамеджанов, Б. Б. Борисов, А. Н. Морковин, А. А. Антоненко, А. П. Орешко, Е. Н. Овчинникова, В. Е. Дмитриенко, *Письма в ЖЭТФ* **86**, 896 (2007).
19. V.E. Dmitrienko and E.N. Ovchinnikova, *Acta Cryst. A* **56**, 340 (2000).
20. G. Beutier, S.P. Collins, E.N. Ovchinnikova, G. Nisbet, and V.E. Dmitrienko, *J. Phys.: Conference Series* **519**, 012006 (2014).
21. G. Beutier, S.P. Collins, G. Nisbet, K. Akimova, E.N. Ovchinnikova, A.P. Oreshko, and V.E. Dmitrienko, *Phys. Rev. B* **92**, 214116 (2015).
22. C. Richter, D. Novikov, E.Kh. Mukhamedzhanov, K.A. Akimova, E.N. Ovchinnikova, A.P. Oreshko, J. Strempler, M. Zschornak, E. Mehner, D.C. Meyer, and V.E. Dmitrienko, *Phys. Rev. B* **89**, 094110 (2014).
23. M. Blume, in *Resonant Anomalous X-Ray Scattering*, ed. by G. Materlik, C. J. Sparks, and K. Fisher, Elsevier, Amsterdam (1994), p. 495.
24. Ch. Brouder, *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 701 (1990).
25. E.N. Ovchinnikova, V.E. Dmitrienko, A.P. Oreshko, G. Beutier, and S.P. Collins, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 355404 (2010).
26. A.P. Oreshko, E.N. Ovchinnikova, G. Beutier, S.P. Collins, G. Nisbet, A.M. Kolchinskaya, and V.E. Dmitrienko, *J. Phys.: Condens. Matter.* **24**, 245403 (2012).
27. J. Kokubun, A. Watanabe, M. Uehara, E.N. Ovchinnikova, V.E. Dmitrienko, A.P. Oreshko, G. Beutier, and S.P. Collins, *Phys. Rev. B* **78**, 115112 (2008).
28. S.P. Collins, D. Laundry, V.E. Dmitrienko, D. Mannix, and P. Thompson, *Phys. Rev. B* **68**, 064110 (2003).
29. V.E. Dmitrienko, E.N. Ovchinnikova, S. Collins, G. Nisbet, G. Beutier, Y. O. Kvashnin, V. V. Mazurenko, A.I. Lichtenstein, and M.I. Katsnelson, *Nat. Phys.* **10**, 202 (2014).
30. G. Beutier, S.P. Collins, O.V. Dimitrova, V.E. Dmitrienko, M.I. Katsnelson, Y. O. Kvashnin, A.I. Lichtenstein, V.V. Mazurenko, G. Nisbet, E.N. Ovchinnikova, and D. Pincini, *Phys. Rev. Lett.* **119**, 167201 (2017).
31. Ю. И. Сиротин, М. П. Шаскольская, *Основы кристаллофизики*, Наука, М. (1975).
32. Y. Joly, *Phys. Rev. B* **63**, 125120 (2001); <http://www-cristallo.grenoble.cnrs.fr/simulation>.
33. A.P. Oreshko, E.N. Ovchinnikova, and A. Rogalev, *J. Synchrotron Rad.* **25**, 222 (2018).
34. E.N. Ovchinnikova, A. Rogalev, F. Wilhelm, F. de Bergevin, V.E. Dmitrienko, A.P. Oreshko, and K.A. Kozlovskaya, in press.