

**Jmulti – программа для построения  
азимутально-энергетических карт  
интенсивности трехволновых  
рентгеновских отражений**

**С.В. Иванов, К.А.Козловская, А.М.Устюгов**

Москва

2021

# Оглавление

<b>1</b>	<b>Компьютерное моделирование трёхволновой рентгеновской дифракции</b>	<b>2</b>
1.1	Задачи и возможности Jmulti . . . . .	2
1.2	Принципы расчёта Jmulti . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Программа Jmulti</b>	<b>4</b>
2.1	Установка . . . . .	4
2.2	Пользовательский интерфейс Jmulti . . . . .	4
2.3	Входные файлы . . . . .	5
2.4	Запись степени окисления во входной cif файл . . . . .	10
2.5	Выходные файлы . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Вычисления</b>	<b>15</b>
3.1	Выбор системы координат для расчётов . . . . .	15
3.2	Расчёт структурных факторов . . . . .	16
3.3	Использованные в программе константы и простые соотношения . . . . .	17
3.4	Отбор пар плоскостей . . . . .	18
3.5	Расчёт интенсивности трехволновых отражений . . . . .	19
3.6	Интенсивность трёхволновых отражений в кристалле кварца . . . . .	21
	<b>Список литературы</b>	<b>23</b>

# Глава 1

## Компьютерное моделирование трёхволновой рентгеновской дифракции

### 1.1. Задачи и возможности Jmulti

Программа Jmulti (Java multi-wave) рассчитывает интенсивность трёхволновых рентгеновских отражений в кристаллах. Расчёт выполняется для правой и левой круговой поляризации падающего излучения, и позволяет получить азимутальную зависимость интенсивности трёхволновых отражений, энергетический спектр или азимутально-энергетическую карту интенсивности трёхволновых отражений.

С помощью расчёта Jmulti можно решать следующие задачи: во-первых, подбор условий для наблюдения "запрещенных" отражений, при которых многоволновой вклад будет минимальным [1]; во-вторых, уточнение параметров ячейки кристалла по положениям многоволновых отражений [1, 2, 3]; в-третьих, определение абсолютной атомной конфигурации хиральных кристаллов [4].

Программа Jmulti распространяется бесплатно, её можно скачать по адресу:

При публикации результатов, полученных с помощью программы Jmulti, пожалуйста сошлитесь на работу:

Козловская, К.А. and Устюгов, А.М. and Иванов, С.В. and Овчинникова, Е.Н. and Куликов, А.Г. and Рогалев, А. (2020). *Jmulti – программа для построения азимутально-энергетических карт интенсивности трехволновых рентгеновских отражений*. Ученые Записки Физического Факультета, 2060501, 1–9.

### 1.2. Принципы расчёта Jmulti

Многоволновые отражения в кристалле возникают, когда для двух и более наборов плоскостей одновременно выполняется условие Вульфа-Брэгга, что наблюдалось в эксперименте ещё в начале XX века [5, 6]. Для измерения интенсивности многоволновых отражений можно установить дополнительные детекторы в направлении каждого отражения или применить схему Реннингера [6]: выполнить азимутальное сканирование интенсивности отражения, запрещённого для двухволновой дифракции.

Чтобы предсказать положения пиков на азимутальной зависимости интенсивности двухволнового отражения, полученного в результате реннингеровского сканирования, достаточно учесть только трёхволновые переотражения. Многоволновые переотражения больших порядков – четырёх, пяти и т.д. могут давать вклад в величину пиков, но не влияют на положение многоволновых пиков, т.к. для появления трёхволнового отражения необходимо выполнение условия Вульфа-Брэгга для двух наборов плоскостей в кристалле, а выполнение условия Вульфа-Брэгга для трёх и более наборов плоскостей является частным случаем выполнения двух условий.

В 1990-х годах Элизабет Росманит опубликовала серию статей о программах UMWEG и PSILAM, моделирующих трёхволновую рентгеновскую дифракцию. UMWEG вычисляет положения трёхволновых пиков в зависимости от длины волны падающего излучения и угла поворота вокруг вектора нормали к отражающей плоскости. PSILAM рассчитывает азимутально-энергетические карты интенсивности трёхволновых отражений. Последние версии программ описаны в работах [7, 8]. В UMWEG и PSILAM используется чисто кинематическое приближение, позволяющее определять положения пиков, ширина которых далее оценивается, исходя из распределения Гаусса. К сожалению, на сегодняшний день программы UMWEG и PSILAM удалены из открытого доступа и не поддерживаются.

Численные расчёты интенсивности многоволновых отражений на основе динамической теории описаны в работах [9, 10, 11, 12, 13]. На основе алгоритма С.А. Степанова и А.П. Ульяненко, описанного в работе [13], была создана программа BRL, рассчитывающая многоволновую дифракцию в геометриях Брэгга и Лауэ. Программа BRL доступна онлайн [14], она позволяет рассчитать кривую качания для набора отражений, заданных пользователем. К сожалению, несмотря на широкий функционал и высокую скорость счёта, программу BRL сложно использовать для моделирования реннингеровского сканирования и расчёта многоволнового вклада в энергетические зависимости интенсивности брэгговских отражений.

Программа Jmulti вычисляет вклад трёхволновых отражений в азимутальные и энергетические зависимости интенсивности брэгговских отражений, и позволяет строить азимутально-энергетические карты распределения интенсивности трёхволновых отражений. Расчёты выполняются исходя из предположения, что в трёхволновой дифракции амплитуда промежуточной волны меньше амплитуд падающей и отражённой волн [15, 16], что позволяет упростить вычисления, по сравнению с вычислениями на основе динамической теории дифракции. В то же время, такое приближение позволяет не только определить положения трёхволновых отражений, но и оценить их ширину на кривых азимутальной и энергетической зависимости интенсивности.

Программа Jmulti рассчитывает азимутальные и энергетические зависимости интенсивности трёхволновых отражений в три этапа: на первом этапе работы программа считывает из CIF файла информацию о кристалле; затем, в зависимости от заданной геометрии (индексов двухволнового отражения) и формы элементарной ячейки, Jmulti выбирает направление для начала отсчёта по углу поворота  $\psi$ ; в последнем, самом длительном этапе, перебираются все возможные «окольные» переотражения, приводящие к появлению трёхволновых отражений, совпадающих по направлению с основным двухволновым отражением, и вычисляется их суммарная интенсивность.

## Глава 2

# Программа Jmulti

### 2.1. Установка

Программа может быть установлена на Linux, Windows и Mac. Для работы требуется JDK 11. Исполняемый файл jmulti-0.9.2.jar.

### 2.2. Пользовательский интерфейс Jmulti

Программа Jmulti обладает простым пользовательским интерфейсом. При запуске открывается окно, изображённое на рисунке 2.1. Для наглядности в Jmulti интегрировано окно с визуализацией элементарной ячейки от Java-приложения JMol [17, 18, 19].

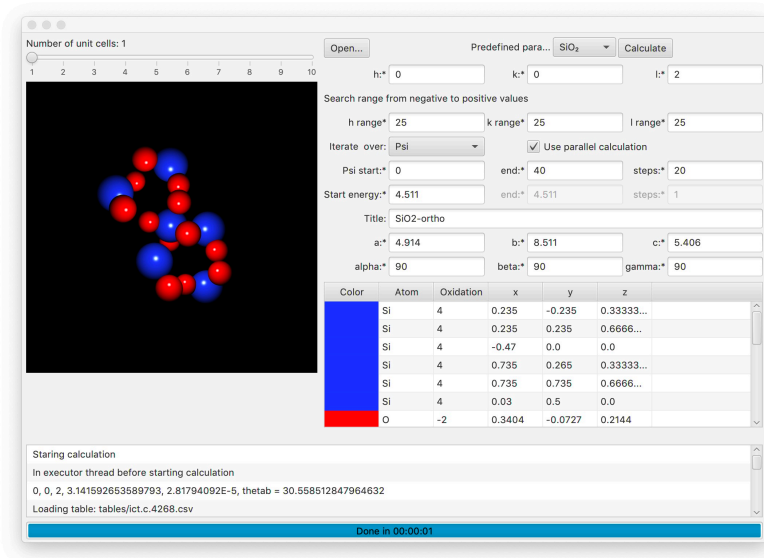


Рис. 2.1: Окно программы Jmulti

По умолчанию программа запускается с загруженными параметрами ячейки и координатами атомов для кварца.

Кнопка **Open** позволяет загрузить данные о кристаллической структуре из cif файла.

Выпадающее меню **Predefined parameters** позволяет загрузить данные для кварца или метабора-та меди.

Кнопка **Calculate** запускает счет.

Поля **h**, **k** и **l** служат для ввода и редактирования индексов береговского отражения, в геометрии которого проводятся вычисления.

Под заголовком **Search range from negative to positive values** расположены поля **h range**, **k range**, **l range** которые позволяют задать глубину перебора – максимальные и минимальные значения индексов отражений, вклад от которых будет учтён при вычислении суммарной интенсивности. Чем меньше глубина перебора, тем меньше времени занимает счёт. Если задача расчёта – найти положения трёхволновых отражений, то достаточно учесть отражения со значениями  $h$ ,  $k$ ,  $l$  от -5 до 5. Примеры расчёта с разной глубиной перебора приведены на рисунке 2.2. Если расчет выполняется чтобы увидеть разницу в азимутальных зависимостях отражений в правых и левых хиральными структурах, стоит задавать  $h$ ,  $k$ ,  $l$  от -25 до 25 и больше.

Выпадающее меню **Iterate over** позволяет выбрать тип расчёта:

- **Psi** – азимутальная зависимость интенсивности при фиксированной энергии;
- **Energy** - энергетическая зависимость интенсивности при фиксированном азимутальном угле;
- **Psi x Energy** азимутально-энергетическая карта интенсивности.

В поле **Psi start** задается начальное значение азимутального угла. В следующим за ним поле **end** задается конечное значение азимутального угла. В последнем поле этой строки **steps** задается число значений азимутального угла, в которых будет произведен расчёт.

В поле **Energy start** задается начальное значение энергии падающего излучения. В следующим за ним поле **end** задается конечное значение энергии падающего излучения. В последнем поле этой строки **steps** задается число значений энергии падающего излучения, в которых будет произведен расчёт.

Поле **Title** позволяет задать название выходных файлов. По умолчанию программа записывает туда имя загруженного CIF файла.

Поля **a**, **b**, **c**, **alpha**, **beta**, **gamma** позволяют задавать параметры элементарной ячейки.

Таблица **Atom**, **Oxidation**, **x**, **y**, **z** демонстрирует названия, степени окисления и координаты атомов, загруженные из входного файла, либо установленные по умолчанию.

Поле **Color** демонстрирует цвет, которым данный атом отображается в окне визуализации кристаллического базиса.

## 2.3. Входные файлы

Чтобы загружать данные о кристаллических структурах, встроенное приложение Jmol считывает данные из CIF файлов. CIF расшифровывается как Crystallography Information File, это стандарт текстовой записи кристаллографических данных, который принят Международным союзом кристаллографов (IUCr) в 1990 году для сохранения и обмена данными о кристаллических структурах [20].

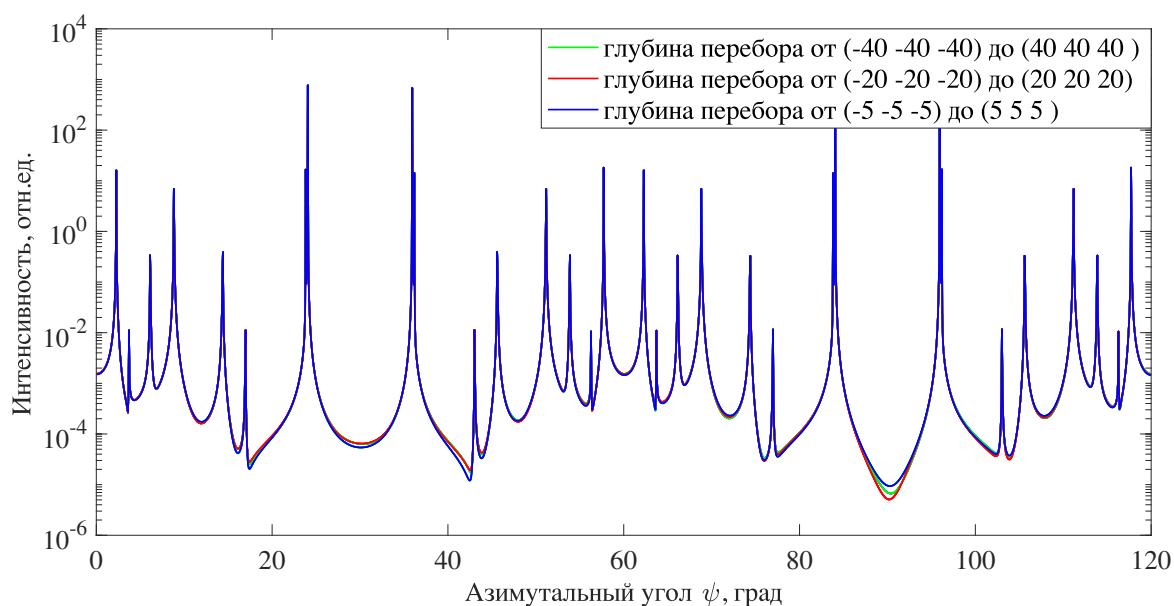


Рис. 2.2: Расчёт трёхволнового вклада в азимутальную зависимость интенсивности отражения 002 в кристалле кварца при энергии падающего излучения  $E = 4.275$  кэВ. Синяя кривая рассчитана с перебором возможных трёхволновых отражений от плоскостей с индексами от (-5 -5 -5) до (5 5 5), красная с перебором от (-20 -20 -20) до (20 20 20), синяя с перебором от (-40 -40 -40) до (40 40 40).

Каждый CIF файл содержит информацию об атомах и симметрии определённого кристалла. Jmulti берет из CIF файла группу пространственной симметрии кристалла, параметры ячейки ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), названия химических элементов, составляющих кристалл, координаты базисных атомов и их степени окисления. Параметры ячейки можно отредактировать перед запуском счёта. Проверка корректности этих параметров не производится.

Опишем общую структуру CIF файлов, отдельно останавливаясь на величинах, необходимых для запуска Jmulti. Подробное описание синтаксиса CIF файлов можно найти в [21]. Пример CIF файла для оксида цинка приведен на рисунке 2.3.

Любой CIF файл начинается с тега data\_, за которым следует номер (например, data\_12345).

Сам файл состоит из блоков (таблиц), начинающихся тегом loop\_. Для простоты мы разбили их на блоки с 1 по 4.

**Блок 1.** Общая информация о структуре.

Основные теги:

**\_chemical\_formula\_structural** – химическая структурная формула. Пример:

\_chemical\_formula\_structural 'Zn O';

**\_space\_group\_IT\_number** – номер пространственной группы симметрии, указанный в Интернациональных кристаллографических таблицах том A (International Tables for Crystallography Vol. A).

Пример:

\_space\_group\_IT\_number 186;

data_1011258		
loop_		
_chemical_formula_structural	'Zn O'	
_chemical_name_mineral	Zincite	
_chemical_name_systematic	'Zinc oxide'	
_space_group_IT_number	186	
_symmetry_cell_setting	hexagonal	
_symmetry_Int_Tables_number	186	
_symmetry_space_group_name_Hall	'P 6c -2c'	
_symmetry_space_group_name_H-M	'P 63 m c'	
_cell_angle_alpha	90	
_cell_angle_beta	90	
_cell_angle_gamma	120	
_cell_formula_units_Z	2	
_cell_length_a	3.22	
_cell_length_b	3.22	
_cell_length_c	5.2	
_cell_volume	46.7	
_exptl_crystal_density_meas	5.7	
_cod_database_code	1011258	1
loop_		
_symmetry_equiv_pos_as_xyz		
x,y,z		
-y,x-y,z		
y-x,-x,z		
-y,-x,z		
y-x,y,z		
x,x-y,z		
-x,-y,1/2+z		
y,y-x,1/2+z		
x-y,x,1/2+z		
y,x,1/2+z		
x-y,-y,1/2+z		
-x,y-x,1/2+z		2
loop_		
_atom_type_symbol		
_atom_type_oxidation_number		
Zn2+ 2.000		3
O2- -2.000		
loop_		
_atom_site_label		
_atom_site_type_symbol		
_atom_site_fract_x		
_atom_site_fract_y		
_atom_site_fract_z		
Zn1 Zn2+ 0.3333 0.6667 0.		4
O1 O2- 0.3333 0.6667 0.375		

Рис. 2.3: Пример CIF файла. 1 – таблица, содержащая информацию о структуре вещества. 2 – таблица, содержащая эквивалентные положения атомов в веществе. 3 – таблица, содержащая данные о степенях окисления атомов, входящих в структуру. 4 – таблица, содержащая информацию о координатах атомов в ячейке.



**\_symmetry\_space\_group\_name\_H-M** – символ пространственной группы в обозначениях Германа-Могена. Если вы не уверены, что эквивалентные позиции атомов однозначно выводятся из этого обозначения, то необходимо использовать блок **\_symmetry\_equiv\_pos\_as\_xyz**, который мы опишем далее. При заполнении данных оставляйте пробелы между символами, относящимися к разным осям. Пример:

```
_symmetry_space_group_name_H-M      'P 63 m c';
```

**\_symmetry\_space\_group\_name\_Hall** – символ пространственной группы в обозначениях Холла. Служит дополнением к **\_symmetry\_space\_group\_name\_H-M**, если эквивалентные положения атомов выводятся неоднозначно. Помогает избежать ошибок в расположении атомов. При заполнении данных оставляйте пробелы между символами, относящимися к разным осям. Пример:

```
_symmetry_space_group_name_Hall      'P 6c -2c';
```

**\_cell\_angle\_alpha (\_cell\_angle\_beta, \_cell\_angle\_gamma)** – угол между осями элементарной ячейки. Указывается в градусах. Пример:

```
_cell_angle_alpha      90;
```

**\_cell\_length\_a (\_cell\_length\_b, \_cell\_length\_c)** – параметр элементарной ячейки. Указывается в ангстремах. Пример:

```
_cell_length_a      3.22;
```

**\_cell\_volume** – объем элементарной ячейки. Указывается в кубических ангстремах. Пример:

```
_cell_volume      46.7;
```

## Блок 2. Симметричные эквивалентные положения:

**\_symmetry\_equiv\_pos\_as\_xyz** – симметричные эквивалентные положения в представлении x, y, z. Необходимы, чтобы избежать неопределенности при выводе этих положений из символов пространственной группы. Не являются обязательным пунктом, но рекомендуем их тоже записывать. Каждое положение записывается с новой строки. Между координатами ставится запятая. Пример:

```
loop_  
_symmetry_equiv_pos_as_xyz  
x,y,z  
-y,x-y,z  
y-x,-x,z  
...
```

## Блок 3. Степени окисления атомов:

**\_atom\_type\_symbol** – код, используемый для идентификации вида атома. Как правило используется стандартное обозначение химического элемента с указанием его степени окисления в данном

соединении (например, O<sub>2</sub><sup>-</sup>);

**\_atom\_type\_oxidation\_number** – степень окисления (валентность) атома в данном соединении.

Указывается числовое значение.

Весь этот блок заполняется аналогично предыдущему: сначала указываются оба тега, каждый с новой строки, а затем указываются данные, также записываемые с новой строки для каждого типа атомов. Информация, относящаяся к разным тегам в одной строке записывается через пробел. Пример:

```
loop_  
_atom_type_symbol  
_atom_type_oxidation_number  
Zn2+      2.000  
O2-       -2.000
```

**Блок 4.** Положения атомов (заполняется аналогично предыдущему блоку):

**\_atom\_site\_label** – уникальный идентификатор конкретного положения атома в ячейке. Унифицированной записи нет. Мы, как правило, используем название химического элемента и порядковый номер этого элемента в нашем веществе (например, для H<sub>2</sub>O мы используем следующие идентификаторы: O1, O2, H1);

**\_atom\_site\_type\_symbol** – код для идентификации вида атома. Используются те же коды, что мы задали в блоке 4. Таким образом программа считывает валентность атома, расположенного в данной ячейке;

**\_atom\_site\_fract\_x (\_atom\_site\_fract\_y, \_atom\_site\_fract\_z)** – положение атома в элементарной ячейке. Указывается в долях от параметров соответствующих осей. Пример:

```
loop_  
_atom_site_label  
_atom_site_type_symbol  
_atom_site_fract_x  
_atom_site_fract_y  
_atom_site_fract_z  
Zn1   Zn2+   0.3333  0.6667  0.  
O1     O2-   0.3333  0.6667  0.375
```

## 2.4. Запись степени окисления во входной файл

Информация о степени окисления атомов используется программой при вычислении атомных факторов по формуле

$$f_0 = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + c \quad (2.1)$$

где параметры  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c$  для каждого атома берутся из таблицы (6.1.1.4) тома *C* «Интернациональных кристаллографических таблиц» [22]. Информация о степени окисления позволяет выбрать нужную строку из таблицы, которая находится в папке tables, файле ict.c.6115.csv.

Довольно часто в cif файлах отсутствует информация о степенях окисления, в таком случае её нужно дописать. Для этого необходимо добавить таблицу с информацией о степенях окисления внутрь файла. Она должна располагаться после таблицы с информацией об эквивалентных положениях (блок 2 на Рис. 2.3). Важно, чтобы таблица с начальными положениями атомов (блок 4 на Рис. 2.3) шла после неё.

Запись производится следующим образом:

1. Указываем начало таблицы написанием тега loop\_;
2. Записываем названия параметров, каждый с новой строки, в правильном порядке: сначала \_atom\_type\_symbol, затем \_atom\_type\_oxidation\_number;
3. Записываем информацию о всех атомах, входящих в соединение, о каждом с новой строки. Сами значения параметров в каждой строке указываются через пробел. Сначала записываем название атома. Оно строится прибавлением степени окисления к латинскому обозначению элемента (например, O2- или H1+). Затем, через пробел, записываем степень окисления этого атома в числовом формате. Таким образом порядок следования параметров совпадет с порядком следования имён этих параметров в начале таблицы. Должно получиться количество строк, соответствующее количеству различных атомов в соединении. Содержание этих строк выглядит так: O2- -2.000.

Общий вид такой таблицы можно увидеть на Рис. 2.3 (блок 3) или в описании данных блока 3.

## 2.5. Выходные файлы

Программа Jmulti может быть запущена в одном из трёх режимов: расчёт азимутальной зависимости интенсивности трёхволновых отражений; расчёт энергетической зависимости интенсивности трёхволновых отражений; и расчёт азимутально-энергетических карт интенсивности трёхволновых отражений.

При расчёте азимутальных и энергетических зависимостей интенсивности трёхволновых отражений, программа записывает три выходных файла вида:

1. azimuth-circ-SiO2-ortho-(002)-E 4.511-psi 0.0 40.0 20 par.csv

2. azimuth-SiO2-ortho-(002)-E 4.511-psi 0.0 40.0 20 par.csv

3. paramsSiO2-ortho-(002)-E 4.511-psi 0.0 40.0 20 par.txt

Имена файлов генерируются как записанные в строку: тип вычислений (azim-circ, azim-lin или params), имя входного файла (в нашем примере SiO2-ortho), значение энергии (в нашем примере E 4.511), диапазон изменения азимутального угла (в нашем примере psi 0.0 40.0), число шагов по  $\psi$  (в нашем примере 20).

Файл, название которого начинается с "azim-circ" содержит таблицу данных с разделителем ";" вида 2.1. Где первый столбец под заголовком Psi содержит значения азимутального угла, при котором выполнен расчёт. Столбцы h, k, l содержат индексы отражения, имеющего при данном угле наибольшую абсолютную величину структурного фактора. Столбцы Rr2 и Rl2 содержат суммарную интенсивность всех трёхволновых отражений при правой и левой поляризации падающего излучения соответственно, вычисленные по формулам (3.53) и (3.54). Следующие столбцы - линейные комбинации столбцов Rr2 и Rl2:  $(Rr2-Rl2)/(Rr2+Rl2)$  и  $(Rr2+Rl2)/2$ .

Psi	h	k	l	Rr2	Rl2	$(Rr2-Rl2)/(Rr2+Rl2)$	$(Rr2+Rl2)/2$	Energy=4.511
0.0	0	-2	1	2.0583E-4	1.9425E-4	0.028	2.0004623810793382E-4	
2.0	-3	-1	2	3.5837E-4	1.9754E-4	0.2893	2.7795E-4	
4.0	-3	-1	2	0.0044	0.0049	-0.0563	0.0047	
6.0	0	-2	1	9.5006E-4	0.0011	-0.0984	0.0010	
8.0	0	-2	1	0.0436	0.0457	-0.0225	0.0446	
10.0	-1	-3	0	0.001	4.0218E-4	0.4885	7.8636E-4	

Таблица 2.1: Содержимое выходного файла azim-circ.

Выходной файл, название которого начинается с azim-lin, содержит таблицу с результатами промежуточных вычислений, описанных в разделе 3.5.

Выходной файл, название которого начинается с params (рисунок 2.4), содержит параметры ячейки кристалла, энергию и длину волны падающего излучения и координаты атомов в ячейке.

При расчёте азимутально-энергетических карт интенсивности трёхволновых отражений программа Jmulti записывает четыре выходных файла, с названиями вида:

1. peaks-hkl-SiO2-(002)-E 4.0 5.0 10-psi 0.0 40.0 20 par.dat

2. Rl2-field-SiO2-(002)-E 4.0 5.0 10-psi 0.0 40.0 20 par.csv

3. Rr2-field-SiO2-(002)-E 4.0 5.0 10-psi 0.0 40.0 20 par.csv

4. paramsSiO2-(002)-E 4.0 5.0 10-psi 0.0 40.0 20 par.txt

Как и в предыдущем случае, названия выходных файлов формируются из имени входного файла и параметров запуска программы. Файл, имя которого начинается с peaks-hkl, имеет вид таблицы (2.2) с разделителями ";". Он содержит индексы отражений, имеющий наибольший модуль структурного фактора при заданном значении энергии и азимутального угла.

```

4.91410000 -lattice const a
8.51147087 - lattice const b
5.40600000 - lattice const c
90.00000000 - alpha (grad) 90 for orthorhombic unit cell
90.00000000 - beta (grad) 90 for orthorhombic unit cell
90.00000000 - gamma (grad) 90 for orthorhombic unit cell
30.55851285 - Bragg angle thetaB (grad)
2.74850787 - wavelength (angstrom)
4.51100000 - Ex- x-ray energy

Si 0.235 -0.235 0.33333333
Si 0.235 0.235 0.66666667
Si -0.47 0.0 0.0
Si 0.735 0.265 0.33333333
Si 0.735 0.735 0.66666667
Si 0.03 0.5 0.0
O 0.3404 -0.0727 0.2144
O -0.06115 0.20655 0.54773333
O -0.27925 -0.13385 0.88106667
O 0.3404 0.0727 -0.2144
O -0.06115 -0.20655 -0.54773333
O -0.27925 0.13385 -0.88106667
O 0.8404 0.4273 0.2144
O 0.43885 0.70655 0.54773333
O 0.22075 0.36615 0.88106667
O 0.8404 0.5727 -0.2144
O 0.43885 0.29345 -0.54773333
O 0.22075 0.63385 -0.88106667

```

Рис. 2.4: Пример содержимого выходного файла params.

Energy\Psi	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
4.0	(-2, -2, 2)	(-2, -2, 2)	(-2, -2, 2)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)
4.1	(-2, -2, 2)	(-2, 2, 0)	(0, -2, 1)	(-1, -3, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)
4.2	(-3, -1, 1)	(-3, -1, 1)	(-2, 2, 0)	(-3, -1, 1)	(-3, -1, 1)	(-3, -1, 1)
4.3	(-3, -1, 1)	(-3, 1, 1)	(-3, 1, 1)	(-2, 2, 0)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)
4.4	(0, -2, 1)	(-1, -3, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(-3, 1, 1)
4.5	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(-3, -1, 2)	(-3, -1, 2)	(0, -2, 1)	(-1, -3, 0)
4.6	(-1, 3, 1)	(0, -2, 1)	(-3, 1, 0)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(-1, -3, 0)
4.7	(-2, 0, 3)	(-2, 0, 3)	(-2, 0, 3)	(-2, 0, 3)	(-1, -3, 0)	(0, -2, 1)
4.8	(0, -2, 1)	(-1, 3, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)
4.9	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(-1, -3, 0)	(0, -2, 1)	(-3, -3, 1)
5.0	(-1, 1, -1)	(0, -2, 1)	(-1, -3, 0)	(0, -2, 1)	(0, -2, 1)	(-1, -1, 3)

Таблица 2.2: Пример содержимого выходного файла peaks-hkl.

Выходные файлы, название которых начинается на Rr2 и Rl2 содержат таблицы значений интенсивности трехволновых отражений при заданных значениях энергии и азимутального угла (таблица 2.3). Rr2 - интенсивность отражений при правой круговой поляризации падающего излучения, Rl2 - интенсивность отражений при левой круговой поляризации падающего излучения.

Выходной файл, название которого начинается на params, при расчёте азимутально-энергетических карт, содержит параметры ячейки кристалла, координаты атомов в ячейке, значения энергии падающего излучения и его длину волны, угол Брэгга для отражения, в геометрии которого выполняется расчет.

Energy\Psi	0.0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0
4.0	7.92E-5	3.98E-4	3.18E-4	1.94273E-4	7.16E-4	0.0238
4.1	2.1745E-4	3.8022E-4	1.1099E-4	2.5381E-4	8.1661E-4	0.0046
4.2	3.8715E-5	7.4919E-5	0.0158	0.0035	0.2663	0.0045
4.3	7.8622E-4	0.0010	0.0483	4.6092E-4	0.0032	7.836E-4
4.4	3.1429E-4	3.6842E-4	4.4367E-4	8.5614E-4	0.0103	0.009
4.5	2.1542E-4	2.2726E-4	2.8394E-4	0.0035	0.0375	2.8836E-4
4.6	4.6872E-4	4.8928E-4	0.0280	9.4790E-4	11.1941	8.7039E-4
4.7	3.1273E-4	4.4105E-4	0.0030	0.0063	0.1766	3.242E-4
4.8	2.3920E-4	3.024E-4	4.308E-4	0.0018	0.0077	3.338E-4
4.9	3.0251E-4	3.4687E-4	6.1433E-4	0.0021	0.0032	0.07890
5.0	3.8024E-4	4.4624E-4	0.0014	0.0023	0.0028	0.0216

Таблица 2.3: Пример содержимого выходного файлов Rr2 и Rl2.

## Глава 3

### Вычисления

#### 3.1. Выбор системы координат для расчётов

На рисунке 3.1 представлена схема эксперимента в наиболее простом случае, когда все углы элементарной ячейки прямые. В таком случае за начало отсчёта азимутального угла  $\psi$ , как правило, выбирается направление вектора  $\vec{a}$  в кристалле, либо направление вектора поляризации  $\mathbf{e}_\sigma$ . В этом разделе описан алгоритм, по которому программа Jmulti выбирает начало отсчёта для угла  $\psi$  в случае произвольных углов элементарной ячейки  $\alpha, \beta, \gamma$  и произвольных брэгговских индексов  $(hkl)$ .

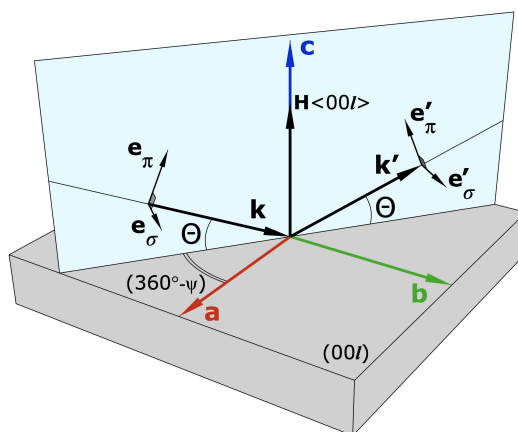


Рис. 3.1: Схема эксперимента в случае кристалла с кубической элементарной ячейкой и отражений типа  $\langle 00l \rangle$ .  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  - направления кристаллографических осей;  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k}'$  - волновые вектора падающего и отражённого излучения;  $\mathbf{H} \langle 00l \rangle$  - вектор, вокруг которого совершается поворот на азимутальный угол  $\psi$ ;  $\mathbf{e}_\pi, \mathbf{e}_\sigma$  - вектора поляризации падающего излучения,  $\mathbf{e}'_\pi, \mathbf{e}'_\sigma$  - вектора поляризации отражённого излучения.

На разных этапах вычислений в программе Jmulti используются три системы отсчёта: система координат ячейки  $(a, b, c)$ , система координат эксперимента  $(\psi, \theta)$  и прямоугольная система декартовых координат  $(x, y, z)$ . Чтобы правильно интерпретировать результаты работы программы, необходимо понимать, как эти системы координат связаны между собой.

Декартовы координаты используются как базовая система отсчёта, в ней ведётся расчёт структурных факторов отражений.

Система координат ячейки располагается относительно декартовой системы координат следующим



шим образом: ось  $\vec{a}$  совмещается с осью  $\vec{x}$ , а ось  $\vec{b}$  помещается в плоскости осей  $\vec{x}, \vec{y}$ , при этом плоскость  $xy$  системы координат совмещается с плоскостью  $ab$  ячейки, а вектора  $\vec{c}$  и  $\vec{z}$  должны оказаться с одной стороны от плоскости  $xy$ . Таким образом, в случае прямоугольной ячейки направления осей  $\vec{a}, \vec{b}$  и  $\vec{c}$  совпадают с направлениями осей  $\vec{x}, \vec{y}$  и  $\vec{z}$ , соответственно (рисунок 3.1).

Базисные вектора кристаллической ячейки  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$  в декартовой системе координат записываются по следующей формуле:

$$\vec{a} = [a; 0; 0] \quad (3.1)$$

$$\vec{b} = [b \cos \gamma; b \sin \gamma; 0] \quad (3.2)$$

$$\vec{c} = \left[ c \cos \beta; \frac{c(\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma)}{\sin \gamma}; cz \right], \quad (3.3)$$

где  $cz = \frac{c \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}}{\sin \gamma}$ .

В системе координат эксперимента  $\theta$  – это угол Брэгга, который отсчитывается от плоскости  $\mathbf{H}(hkl)$ ,  $\psi$  – азимутальный угол поворота вокруг оси, перпендикулярной плоскости  $\mathbf{H}$ . Для определения начала отсчёта по  $\psi$  формируется промежуточная прямоугольная декартова система координат  $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$ , где угол  $\psi$  отсчитывается от вектора  $\vec{x}'$  в направлении к  $\vec{y}'$ .

Базовые векторы этой промежуточной системы координат ориентируются так: вектор  $\vec{z}'$  направлен параллельно вектору нормали к плоскости  $\mathbf{H}$ ; вектор  $\vec{x}'$  направлен параллельно проекции одного из базовых векторов ячейки на плоскость  $\mathbf{H}$  в зависимости от индексов  $(hkl)$ ; вектор  $\vec{y}'$  дополняет вектора  $\vec{x}'$  и  $\vec{z}'$  таким образом, чтобы тройка  $(\vec{x}', \vec{y}', \vec{z}')$  была правой.

В результате вектора  $\vec{x}'$  и  $\vec{y}'$  лежат в плоскости  $\mathbf{H}$ , а вектор  $\vec{z}'$  перпендикулярен плоскости  $\mathbf{H}$  и совпадает с вектором нормали. Угол  $\psi$  отсчитывается от вектора  $\vec{x}'$  по направлению к вектору  $\vec{y}'$ .

## 3.2. Расчёт структурных факторов

Структурный фактор каждого отражения, для которого выполняется условие Вульфа-Брэгга до свёртки с векторами поляризации записывается как:

$$F = \sum_n f_n e^{i\pi(hx+ky+lz)}, \quad (3.4)$$

где  $f_n$  – это скалярный атомный фактор, а суммирование ведётся по всем атомам кристаллической ячейки,  $h, k, l$  – индексы Миллера рефлекса,  $x, y, z$  – координаты атома в ячейке.

Итоговый атомный фактор это комплексное число образованное суммой

$$f_n = f + f'(E) + i f''(E) \quad (3.5)$$

где  $f'(E)$  и  $f''(E)$  – дисперсионные поправки, которые в расчётах  $J_{\text{multi}}$  берутся из таблицы (4.2.6.8) тома *C* «Интернациональных кристаллографических таблиц» [22]. Расчёт величины  $f_0$  при  $0 <$

$(\sin \theta / \lambda) < 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  производится из аналитического приближения

$$f_0 = \sum_{i=1}^4 a_i \exp(-b_i \sin^2 \theta / \lambda^2) + c \quad (3.6)$$

где параметры  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c$  для каждого атома берутся из таблицы (6.1.1.4) тома *C* «Интернациональных кристаллографических таблиц» [22]. При  $2.0 \text{ \AA}^{-1} < (\sin \theta / \lambda) < 6.0 \text{ \AA}^{-1}$  используется приближение

$$\ln \{f_0\} = \sum_{i=1}^3 a_i (\sin \theta / \lambda)^i \quad (3.7)$$

где параметры  $a_i$ , для каждого атома берутся из таблицы (6.1.1.5) тома *C* «Интернациональных кристаллографических таблиц» [22]. Параметры  $a_i$ ,  $b_i$  и  $c$  в таблице (6.1.1.4) и параметры  $a_i$  в таблице (6.1.1.5) получены аналитически методами Хартри-Фока (HF) [23] и ограниченным методом Хартри-Фока (RHF) [24].

Величина  $\sin \theta / \lambda$  рассчитывается из условия Брегга по формуле:

$$\sin \theta / \lambda = \frac{\sqrt{d_{hkl}}}{2}, \quad (3.8)$$

где  $d_{hkl}$  обратный квадрат расстояния между кристаллографическими плоскостями соответствующих индексам Миллера  $hkl$ .

$$d_{hkl} = \frac{\left(\frac{h \sin \alpha}{a}\right)^2 + \left(\frac{k \sin \beta}{b}\right)^2 + \left(\frac{l \sin \gamma}{c}\right)^2 + \frac{2kl \cos \alpha}{bc} + \frac{2hl \cos \beta}{ac} + \frac{2hk \cos \gamma}{ab}}{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (3.9)$$

### 3.3. Используемые в программе константы и простые соотношения

Классический радиус электрона в м:

$$r_0 = 2.81794092 * 10^{-5} \quad (3.10)$$

Длина волны из энергии в кЭв:

$$\lambda = 12.398519 / E \quad (3.11)$$

Угол Брегга основного рефлекса:

$$\theta_b = \arcsin \left( \frac{\lambda \sqrt{d_{hkl}}}{2} \right) \quad (3.12)$$

Модуль волнового вектора:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.13)$$

Учёт взаимодействия с магнитным полем зашит в формулы, но поле задано нулевым.

$$F_{Mag} = 0 + i0 \quad (3.14)$$

$$F_{DQ} = 0 + i \quad (3.15)$$

$$F_{QQ} = -1 + i \quad (3.16)$$

Объем ячейки и базовые вектора обратной решётки:

$$V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) \quad (3.17)$$

$$\vec{a}_{Rec} = \frac{2\pi(\vec{b} \times \vec{c})}{V} \quad (3.18)$$

$$\vec{b}_{Rec} = \frac{2\pi(\vec{c} \times \vec{a})}{V} \quad (3.19)$$

$$\vec{c}_{Rec} = \frac{2\pi(\vec{a} \times \vec{b})}{V} \quad (3.20)$$

Рентгеновская восприимчивость:

$$\chi_G = \frac{-4\pi r_0 \sum_n f + f' + i f''}{k^2 V} \quad (3.21)$$

### 3.4. Отбор пар плоскостей

Перед расчётом интенсивности рефлекса производится выборка пар плоскостей (  $abc$  плоскость первого отражения,  $a'b'c'$  плоскость второго отражения). При этом из условия что нужны только такие пары, которые дают рефлекс в том же направлении, что и основной от плоскости  $hkl$ , следует, что индексы  $abc$  и  $a'b'c'$  связаны соотношением:

$$a' = h - a, b' = k - b, c' = l - c. \quad (3.22)$$

Таким образом выбор первой плоскости однозначно определяет и вторую плоскость.

Также производится вычисление структурного фактора двойного отражения  $F_{hkl}^{abc}$ , тут верхние индексы  $abc$  использованы для обозначения для какой пары плоскостей вычисляется этот структурный фактор:

$$F_{hkl}^{abc} = F_{abc} F_{a'b'c'} \quad (3.23)$$

Выборка плоскостей осуществляется перебором индексов  $abc$  в заданных пределах, в выборку попадают только плоскости удовлетворяющее условиям:

$$\frac{\sqrt{d_{abc}}}{2} \leq \frac{5}{\lambda} \quad (3.24)$$

$$\frac{\sqrt{d_{a'b'c'}}}{2} \leq \frac{5}{\lambda} \quad (3.25)$$

$$|F_{abc}| \geq 10^{-6} \quad (3.26)$$

$$|F_{a'b'c'}| \geq 10^{-6} \quad (3.27)$$

$$|F_{hkl}^{abc}| \geq 1 \quad (3.28)$$

### 3.5. Расчёт интенсивности трехволновых отражений

Пусть в схеме эксперимента, изображённой на рисунке 3.1, условие Вульфа-Брэгга выполняется не только для плоскости  $\mathbf{H}(hkl)$ , но и для плоскости  $\mathbf{G}$ . При этом первое отражение излучения с волновым вектором  $\mathbf{k}$  происходит от плоскости  $\mathbf{G}$  в промежуточную волну  $\mathbf{k}_m = \mathbf{k} + \mathbf{G}$  а второе отражение - волны  $\mathbf{k}_m$  в волну с вектором  $\mathbf{k}' = \mathbf{k}_m + \mathbf{H} - \mathbf{G}$ . Тогда направление трёхволнового отражения совпадает с направлением основного отражения.

Для расчёта интенсивности трехволновых отражений в программе Jmulti используется приближение, описанное в работах [15, 16, 25, 26]. В этом приближении предполагается, что в многоволновом случае амплитуды падающей и отражённой волн, соответствующих основному отражению, значительно больше амплитуды «окольного» возбуждения с вектором  $\mathbf{k}_m$ , которую можно считать малой величиной. Это позволяет применить к уравнениям динамической дифракции [27] теорию возмущений и записать выражение для структурного фактора трехволновых отражений в виде:

$$F \sim r_e^2 \frac{4\pi}{k^2 V} \sum_m F(\mathbf{H} - \mathbf{G}) F(\mathbf{G}) \frac{\mathbf{k}_m^2 (\mathbf{e}'^* \cdot \mathbf{e}) - (\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{e}'^*)(\mathbf{k}_m \cdot \mathbf{e})}{\mathbf{G}^2 + 2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{G}) - \mathbf{k}_m^2 \chi_{\mathbf{G}}}, \quad (3.29)$$

где суммирование ведётся по всем возможным «окольным» отражениям для которых выполняется условие дифракции,  $r_e$  – классический радиус электрона,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $V$  – объём элементарной ячейки,  $\mathbf{e}$  и  $\mathbf{e}'$  – вектора поляризации падающей и отражённой волн,  $\chi_{\mathbf{G}} = -r_e \frac{4\pi}{k^2 V} F(\mathbf{G})$  – рентгеновская восприимчивость.

В экспериментах с использованием синхротронного излучения обычно падающее излучение является поляризованным (чаще всего линейно- или кругополяризованным). При трёхволновой дифракции из-за того, что излучение отражается от непараллельных друг другу плоскостей,  $\mathbf{e}_\sigma$ -компонента поляризации, отражённая от первой плоскости, может оказаться смесью  $\mathbf{e}_\sigma$  и  $\mathbf{e}_\pi$ -компонент при падении на вторую плоскость. В программе рассматриваются все возможные варианты рассеяния с учётом поляризационного фактора, и по поляризациям отражённой волны выполняется усреднение.

Положения трёхволновых пиков определяются параметрами ячейки, азимутальным углом и энергией падающего излучения [28, 29], а наибольший вклад в суммарную интенсивность дают трёхволновые отражения с наименьшими индексами. Учёт отражений с высокими индексами даёт небольшой

вклад в форму «петель» между пиками (рисунок 2.2).

В расчёте для упрощения формул используются локальные декартовы координаты с базовыми векторами  $\vec{a}_0, \vec{b}_0, \vec{n}$ . Выбор этих векторов зависит от параметров ячейки и основного рефлекса  $hkl$ . Подробности выбора векторов опустим, скажем только, что  $\vec{n}$  совпадает с вектором нормали плоскости  $hkl$ , а угол  $\psi$  отсчитывается от вектора  $\vec{a}_0$  в направлении  $\vec{b}_0$ .

Волновой вектор  $\vec{k}$  и вектора поляризации падающего излучения  $\vec{e}_s, \vec{e}_p$  и после рассеянного  $\vec{e}'_s, \vec{e}'_p$ :

$$\vec{k} = k \left( \cos \theta_b \cos \psi \vec{a}_0 + \cos \theta_b \sin \psi \vec{b}_0 - \sin \theta_b \vec{n} \right) \quad (3.30)$$

$$\vec{e}_s = -\sin \psi \vec{a}_0 + \cos \psi \vec{b}_0 \quad (3.31)$$

$$\vec{e}_p = \sin \theta_b \cos \psi \vec{a}_0 + \sin \theta_b \sin \psi \vec{b}_0 + \cos \theta_b \vec{n} \quad (3.32)$$

$$\vec{e}'_p = -\sin \theta_b \cos \psi \vec{a}_0 - \sin \theta_b \sin \psi \vec{b}_0 + \cos \theta_b \vec{n} \quad (3.33)$$

Здесь  $a, b, c$  это индексы отобранных на предыдущем шаге плоскостей

$$\vec{p} = a\vec{a}_{Rec} + b\vec{b}_{Rec} + c\vec{c}_{Rec} \quad (3.34)$$

$$\vec{k}_n = \vec{k} + \vec{p} \quad (3.35)$$

$$k_n^2 = |\vec{k}_n|^2 \quad (3.36)$$

$$k_{ns} = \vec{k}_n \cdot \vec{e}_s \quad (3.37)$$

$$k_{np} = \vec{k}_n \cdot \vec{e}_p \quad (3.38)$$

$$k'_{np} = \vec{k}_n \cdot \vec{e}'_p \quad (3.39)$$

Части структурного фактора, отвечающие за различные поляризационные каналы:

$$F_{Mult}^{ss} = \frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc} (\vec{k}_n^2 - k_{ns}^2)}{\vec{k}_n^2 (1 - \chi_0) - k^2} \quad (3.40)$$

$$F_{Mult}^{pp} = \frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc} (\vec{k}_n^2 \cos 2\theta_b - k_{np} k'_{np})}{\vec{k}_n^2 (1 - \chi_0) - k^2} \quad (3.41)$$

$$F_{Mult}^{ps} = -\frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc} k'_{np} k_{ns}}{\vec{k}_n^2 (1 - \chi_0) - k^2} \quad (3.42)$$

$$F_{Mult}^{sp} = -\frac{4\pi r_0}{k^2 V} \sum_{abc} \frac{F_{hkl}^{abc} k_{ns} k_{np}}{\vec{k}_n^2 (1 - \chi_0) - k^2} \quad (3.43)$$

$$(3.44)$$

$$c_{QQ} = F_{QQ} \sin 3\psi \quad (3.45)$$

$$|F_{Mod}^{ss}| = |F_{Mult}^{ss} + F_{Mag}| \quad (3.46)$$

$$|F_{Mod}^{pp}| = |F_{Mult}^{pp} + F_{Mag}| \quad (3.47)$$

$$|F_{Mod}^{ps}| = |F_{Mult}^{ps} - F_{Mag} + c_{QQ} + F_{DQ}| \quad (3.48)$$

$$|F_{Mod}^{sp}| = |F_{Mult}^{sp} + F_{Mag} + c_{QQ} - F_{DQ}| \quad (3.49)$$

$$F_{Mod}^s = |F_{Mod}^{ps}|^2 + |F_{Mod}^{ss}|^2 \quad (3.50)$$

$$F_{Mod}^p = |F_{Mod}^{pp}|^2 + |F_{Mod}^{sp}|^2 \quad (3.51)$$

$$(3.52)$$

Результирующие значения интенсивности трёхволновых отражений при правой и левой поляризации падающего излучения соответственно:

$$Rr2 = \frac{|F_{Mult}^{ss} + iF_{Mult}^{sp} - iF_{Mag}|^2 + |iF_{Mult}^{pp} + F_{Mult}^{ps} + F_{Mag}|^2}{2} \quad (3.53)$$

$$Rl2 = \frac{|F_{Mult}^{ss} - iF_{Mult}^{sp} + iF_{Mag}|^2 + |-iF_{Mult}^{pp} + F_{Mult}^{ps} + F_{Mag}|^2}{2} \quad (3.54)$$

### 3.6. Интенсивность трёхволновых отражений в кристалле кварца

В этом разделе мы проводим сравнение результатов реннингеровского сканирования, выполненного в кристалле кварца ( $\alpha - SiO_2$ ), с расчётами в программе Jmulti.

Схема измерения соответствовала рисунку 3.1, где интенсивность отражения  $I(\psi)$  измеряется на каждом шаге поворота по углу  $\psi$ . Перед началом измерений была выполнена тщательная юстировка образцов, позволявшая вращать кристалл строго вокруг вектора  $\mathbf{H}$  исследуемого отражения.

Измерения проводились на линии ID12 Европейского источника синхротронного излучения ESRF, (Гренобль, Франция) в геометрии запрещённого отражения 001 при энергии падающего излучения  $E = 4.54$  кэВ, вдали от краев поглощения кремния и кислорода. Таким образом был исключён двухволновой вклад в азимутальную зависимость интенсивности отражения.

На верхней панели рисунка 3.2 представлено сопоставление измеренной азимутальной зависимости интенсивности трёхволновых отражений кварца в геометрии 001, полученной при указанной энергии падающего излучения, с моделированием в программе Jmulti. Как видно из рисунка, положения максимумов азимутальной зависимости интенсивности у двух кривых совпадают. Отдельные узкие пики в окрестности  $\psi = 19^\circ$  и  $\psi = 41^\circ$  отсутствуют на экспериментальном спектре, поскольку шаг измерения ( $0.1^\circ$ - $0.5^\circ$ ) существенно превосходит шаг вычисления ( $0.04^\circ$ ), при этом полуширины пиков на азимутальной оси составляет порядка  $0.07^\circ$ . Небольшое увеличение уровня сигнала на хвостах пиков в эксперименте по отношению к соответствующему уровню в расчётах объясняется

наличием в эксперименте фоновой интенсивности.

На нижней панели рисунка 3.2 изображена азимутально-энергетическая карта интенсивности, построенная с помощью программы Jmulti. Горизонтальные сечения карты соответствуют азимутальным зависимостям интенсивности трёхволновых отражений, полученным при определённой энергии падающего излучения. Вертикальные сечения карты описывают энергетические спектры трёхволновых отражений, полученные при определённых азимутальных углах. С помощью такой карты можно подбирать такие условия эксперимента (значения энергии и азимутальные углы), при которых число трёхволновых отражений будет минимальным.

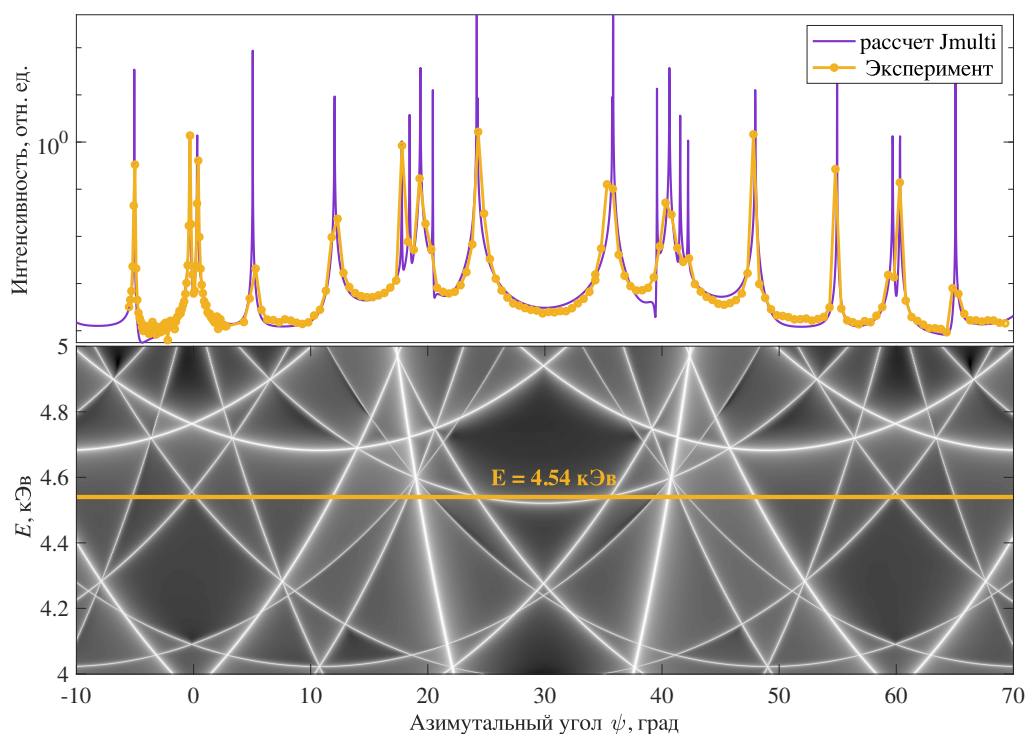


Рис. 3.2: Запрещённое отражение 001 в кристалле кварца. На верхней панели построена азимутальная зависимость интенсивности отражения 001 при энергии падающего излучения  $E = 4.54$  кэВ. Жёлтая линия – экспериментальная зависимость полученная при реннингеровском сканировании в геометрии отражения 001; фиолетовая линия – расчёт, выполненный в программе Jmulti. На нижней панели графика азимутально-энергетическая карта интенсивности трёхволновых отражений в геометрии 001, где светлые полосы соответствуют трёхволновым отражениям; в тёмных областях трёхволновые отражения отсутствуют; жёлтая прямая линия соответствует энергии, при которой был получен реннингеровский скан, изображённый на верхней панели

# Литература

- [1] Ksenia A. Kozlovskaya, Anton G. Kulikov, Dmitri Novikov, Elena N. Ovchinnikova, Alexey M. Ustyugov, and Vladimir E. Dmitrienko. Handling of Multiple-Wave Effects in the Measurement of Forbidden X-Ray Reflections in TeO 2. *Crystal Research and Technology*, 2000195:1–6, 2021.
- [2] M. Bevis, E. O. Fearon, and P. C. Rowlands. The accurate determination of lattice parameters and crystal orientations from Kossel patterns. *Physica Status Solidi (a)*, 1(4):653–659, 1970.
- [3] Hans Jürgen Ullrich. Progress in the field of Kossel and pseudo-Kossel technique. *Mikrochimica Acta*, 101(1-6):19–24, 1990.
- [4] K. A. Kozlovskaya, V. E. Dmitrienko, A. Rogalev, J. Kokubun, and E. N. Ovtchinnikova. Absolute atomic configuration of chiral crystals: a novel solution. Report presented at the meeting RACIRI Summer School, 2016.
- [5] Georg Mayer. XXXV. Über Aufhellungen in Röntgenspektrogrammen. *Zeitschrift für Kristallographie*, 66(1):585–636, 1928.
- [6] M. Renninger. ”Umweganregung”, eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen. *Zeitschrift für Physik*, 106(3-4):141–176, 1937.
- [7] E. Rossmanith. Approximate calculation of multiple-diffraction patterns based on Renninger’s kinematical ’simplest approach’. *Journal of Applied Crystallography*, 33(3 II):921–927, 2000.
- [8] Elisabeth Rossmanith. UMWEG: A program for the calculation and graphical representation of multiple-diffraction patterns. I. Polarization. *Journal of Applied Crystallography*, 37(3):493–497, 2004.
- [9] S.-L. Chang. *X-Ray Multiple-Wave Diffraction*. Springer Series in Solid-State Science. Springer-Verlag, 2004.
- [10] R. Colella. Multiple diffraction of X-rays and the phase problem. Computational procedures and comparison with experiment. *Acta Crystallographica Section A*, 30(3):413–423, 1974.
- [11] V. G. Kohn. On the Theory of the Bragg Reflection in the Case of Multiple X-Ray Diffraction. *Physica Status Solidi (a)*, 54(1):375–384, 1979.
- [12] A. Kazimirov, M. Kovalchuk, and V. Kohn. Study of multiple diffraction of X-rays in perfect crystals with the use of synchrotron radiation. *Crystallography Reports*, 39(2):216–226, 1994.



- [13] S. A. Stepanov and A. P. Ulyanenko. A new algorithm for computation of X-ray multiple Bragg diffraction. *Acta Crystallographica Section A*, 50(5):579–585, 1994.
- [14] S. A. Stepanov and A. P. Ulyanenko. Brl on the web. x-ray multiple bragg/laue diffraction. <https://x-server.gmca.aps.anl.gov/BRL.html>.
- [15] Jun Kokubun, Kohtaro Ishida, and Vladimir E. Dmitrienko. “Forbidden” Reflections Excited Owing to the Anisotropy of X-Ray Susceptibility. I. Interference with the Renninger Reflections. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(4):1291–1295, 1998.
- [16] Jun Kokubun, Masayuki Kanazawa, Kohtaro Ishida, and Vladimir E. Dmitrienko. Temperature-induced distortions of electronic states observed via forbidden Bragg reflections in germanium. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 64(7):732031–732034, 2001.
- [17] Jmol: an open-source java viewer for chemical structures in 3d. <http://jmol.sourceforge.net/>.
- [18] R. M. Hanson. Jmol - a paradigm shift in crystallographic visualization. *Journal of Applied Crystallography*, 43:1250–1260, 2010.
- [19] A. Herraez. Biomolecules in the computer: Jmol to the rescue. *Biochemistry and Molecular Biology Education*, 34(4):255–261, 2006.
- [20] S. R. Hall, F. H. Allen, and I. D. Brown. The crystallographic information file (cif): a new standard archive file for crystallography. *Acta Crystallographica A*, 47(6):655–685, 1991.
- [21] S. R. Hall, J. D. Westbrook, N. Spadaccini, I. D. Brown, H. J. Bernstein, and B. McMahon. *Specification of the Crystallographic Information File (CIF)*, pages 20–36. Springer Netherlands, Dordrecht, 2005.
- [22] D. C. Creagh and J. H. Hubbell. *X-ray absorption (or attenuation) coefficients*, volume B, chapter 4.2.4, pages 220–257. Wiley, 2004.
- [23] А. С. Давыдов. *Квантовая механика*. Наука, 2 edition, 1973.
- [24] О. Синанглу. *Современная квантовая химия*, volume 1. Мир, 1968.
- [25] V. E. Dmitrienko. Multiwave diffraction, phase problem, and extinction in imperfect crystals. *Crystallography Reports*, 54(6):937–940, 2009.
- [26] Jun Kokubun, Kohtaro Ishida, Delphine Cabaret, Francesco Mauri, R. V. Vedrinskii, V. L. Kraizman, A. A. Novakovich, E. V. Krivitskii, and Vladimir E. Dmitrienko. Resonant diffraction in FeS<sub>2</sub>: Determination of the x-ray polarization anisotropy of iron atoms. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 69(24):1–14, 2004.
- [27] A. Authier. *Dynamical theory of X-ray diffraction*, volume B, chapter 5.1, pages 534–551. Wiley, 2006.

- [28] B. Post. Accurate lattice constants from multiple diffraction measurements. I. Geometry, techniques and systematic errors. *Journal of Applied Crystallography*, 8(4):452–456, 1975.
- [29] B. Y. Tommy Hom and Walter Kiszenick. Accurate Lattice Constants from Multiple Reflection Measurements II. Lattice Constants of Germanium, Silicon and Diamond. *J. Appl. Cryst.*, 8:457–458, 1975.