

Заключение. Основными результатами проведенной работы являются следующие: определены параметры кинетик затухания триптофановой флуоресценции (в частности, среднее время жизни) для белка мелиттина в тетрамерной и мономерной формах при нескольких значениях температуры; для тетрамера мелиттина при каждом значении температуры определено время релаксации окружения хромофора и в предположении об активационном характере этой релаксации оценена эффективная энергия активации.

В дальнейших экспериментах мы предполагаем использование полученных данных при изучении взаимодействия мелиттина с модельными фосфолипидными мембранами.

Авторы выражают благодарность В. Ф. Камалову, Е. Г. Костржевской, Б. Н. Толеутаеву и А. П. Шкуринову за помощь в выполнении данной работы; Н. И. Коротееву и А. П. Демченко за участие в обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М., 1986. [2] Бурштейн Э. А.//Итоги науки и техники. Сер. Биофизика. М., 1976. Т. 6. [3] Левшин Л. В., Струганова И. А., Толеутаев Б. Н.//Опт. и спектр. 1988. 64, № 2. С. 314. [4] Камалов В. Ф., Ладохин А. С., Толеутаев Б. Н.//ДАН СССР. 1987. 296, № 3. С. 742. [5] Демченко А. П., Костржевская Е. Г.//Укр. биохим. журн. 1986. 58, № 5. С. 92. [6] Навертман Е.//Science. 1972. 177, № 4046. P. 314. [7] Vogel H.//FEBS Lett. 1981. 134, N 1. P. 37. [8] Демченко А. П., Ладохин А. С., Костржевская Е. Г., Диброва Т. И.//Молекулярная биология. 1987. 21, № 3. С. 663. [9] Brown L. R., Lauterwein J., Wüthrich K.//Biochim. et Biophys. Acta. 1980. 622, N 2. P. 231. [10] Камалов В. Ф., Разживин А. П., Толеутаев Б. Н. и др.//Квант. электроника. 1987. 14, № 6. С. 1303. [11] Tran C. D., Beddard G. S.//Eur. Biophys. J. 1985. 13. P. 59. [12] Georghiu S., Thompson M., Mukhopadhyay A. K.//Biochim. et Biophys. Acta. 1982. 688. P. 441.

Поступила в редакцию
22.02.88

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 3

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.26:535.312

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СКОЛЬЗЯЩЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

М. А. Андреева

(кафедра физики твердого тела)

Для случая мозаичных кристаллов дано матричное решение задачи скользящей рентгеновской дифракции в условиях полного отражения, позволяющее корректно учесть эффекты преломления для проходящей и дифрагированной волн в слоистой неоднородной среде.

Быстрое развитие нового метода — скользящей рентгеновской дифракции в условиях полного внешнего отражения (РДПВО) — определяется в настоящее время интенсификацией экспериментальных работ, проводимых на кристаллах различной степени совершенства [1—6]. Для случая совершенных кристаллов с поверхностными нарушениями типа аморфизации теория РДПВО хорошо развита в динамиче-

ском приближении [7—12]. Кинематической теории РДПВО, справедливой для кристаллов с мозаичной поверхностью, уделялось меньше внимания, хотя с объектами такого рода все чаще сталкиваются экспериментаторы (гетероструктуры, возникновение дислокационной сетки в поверхностном слое под действием имплантации и т. д.). И для динамически, и для кинематически рассеивающих кристаллов источником структурной информации в методе РДПВО являются не только дифракционные кривые (зависимость интенсивности дифрагированной волны I_h от $\Delta\theta = \theta - \theta_B$ (θ_B — угол Брэгга)), но и распределение I_h над поверхностью кристалла, в перпендикулярном к плоскости дифракции направлении — так называемые кривые по углу выхода φ_h (КУВ). Физическая причина КУВ для совершенных и мозаичных кристаллов различна: для совершенных кристаллов КУВ представляют собой развертку в другом масштабе дифракционной кривой в соответствии с соотношением $\varphi_h^2 = \varphi_0^2 - \alpha$, где φ_0 — угол скольжения падающего излучения, $\alpha = -2\Delta\theta \sin 2\theta_B$; для мозаичных кристаллов КУВ определяются естественной расходимостью излучения, рассеянного на объекте малого размера, трансформированную законами преломления для дифрагированной волны, φ_h и α в этом случае не связаны между собой. Для сверхструктурных максимумов, наблюдаемых в экспериментах по исследованию перестройки структуры поверхности, ширина $I_h(\varphi_h)$ определяла число монослоев, задействованных в перестройке [13—14]. Для полубесконечных мозаичных кристаллов конечная ширина КУВ объясняется малой глубиной проникновения излучения в кристалл в условиях ПВО [15], причем эффекты преломления существенны не только для падающей, но и для дифрагированной волны, которая также распространяется под малым углом к поверхности [16, 17]. В первых работах по кинематической теории РДПВО [15—17] в качестве функций Грина дифракционной задачи бралась френелевская затухающая волна. Однако для слоисто-неоднородных сред, представляющих наибольший интерес для исследования поверхностных нарушений, структура поля преломленных волн в среде существенно усложняется, что, безусловно, должно сказаться на КУВ. Решению этой задачи и посвящена настоящая работа.

Будем использовать матричный подход, развитый в [11, 12]. При переходе от динамического к кинематическому характеру рассеяния в матричном уравнении, описывающем изменение тангенциальных компонент электрического и магнитного полей излучения с глубиной (см. (2) в [12]), следует пренебречь обратным влиянием дифрагированной волны на проходящую, т. е. положить $\chi_{\bar{h}} = 0$ ($\chi_0, \chi_h, \chi_{\bar{h}}$ — фурье-компоненты восприимчивости среды) *:

$$\frac{d}{dz} \begin{pmatrix} E_{1t}(z) \\ H_1(z) \\ E_{2t}(z) \\ H_2(z) \end{pmatrix} = ik \begin{pmatrix} -\varphi_0 & \varphi_0^2 + \chi_0(z) & 0 & 0 \\ 1 & -\varphi_0 & 0 & 0 \\ 0 & \chi'_h(z) & -(\varphi_0 + \psi) & \varphi_h^2 + \chi_0(z) \\ 0 & 0 & 1 & -(\varphi_0 + \psi) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{1t}(z) \\ H_1(z) \\ E_{2t}(z) \\ H_2(z) \end{pmatrix} \quad (1)$$

(индексы 1, 2 относятся к проходящей и дифрагированной волнам соответственно, ψ — эффективный угол разориентации отражающих плоскостей относительно нормали к поверхности). Использованный формальный прием перехода к кинематическому рассеянию должен сопровождаться переосмысливанием входящих в (1) величин с учетом отмеченных различий в формировании КУВ в динамической и кинема-

* Уравнение записано для σ -поляризации: $H_{it} \approx H_i$, $E_{it} \sim dH_i/dz$, $i=1, 2$.

тической дифракции. В частности, угол φ_h теперь не зависит от дифракционного угла α , а χ'_h имеет смысл усредненной по поверхности амплитуды дифрагированной волны для регистрируемого в эксперименте диапазона по α , но абсолютное значение χ'_h несущественно, так как в кинематическом приближении амплитуда дифрагированной волны пропорциональна χ'_h .

Проверим правильность выбранного приближения для случая полубесконечного однородного кристалла. Оставляя из четырех возможных собственных волн только две, затухающие в глубь кристалла,

$$H_1(z) = ae^{ik(-\varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 + \chi_0})z}, \quad (2)$$

$$H_2(z) = b_1 e^{ik(-\varphi_0 + \sqrt{\varphi_0^2 + \chi_0})z} + b_2 e^{ik(-(\varphi_0 + \psi) + \sqrt{\varphi_h^2 + \chi_0})z}, \quad (3)$$

установим связь между тангенциальными компонентами электрического и магнитного полей на поверхности, подставляя (2), (3) в (1) и избавляясь от неизвестных коэффициентов a , b_1 , b_2 :

$$\begin{pmatrix} E_{1t} \\ E_{2t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_0 & 0 \\ \chi'_h & Q_h \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \end{pmatrix}, \quad (4)$$

где

$$Q_0 = \sqrt{\varphi_0^2 + \chi_0}, \quad Q_h = \sqrt{\varphi_h^2 + \chi_0}.$$

Уравнения связи (4) сразу позволяют решить граничную задачу, т. е. выразить амплитуды зеркально отраженной H_R и дифрагированной H_h волн через амплитуду падающей H_0 :

$$H_R = \frac{\varphi_0 - Q_0}{\varphi_0 + Q_0} H_0; \quad (5)$$

$$H_h = \frac{-\chi'_h}{\psi + Q_0 + Q_h} \frac{2\varphi_0}{\varphi_0 + Q_0} \frac{1}{\varphi_h + Q_h} H_0. \quad (6)$$

Как и должно быть в кинематическом случае, дифракция не влияет на зеркальное отражение: (5) — это просто формула Френеля, а (6) соответствует общим выражениям из [17]. Отметим также, что выражение (6) для амплитуды дифрагированной волны в кинематическом пределе было получено ранее независимым способом [18].

Найденные нами «импедансные соотношения» для случая кинематически рассеивающего полубесконечного кристалла (4) имеют более общее значение, чем полученные из них выражения (5), (6), так как позволяют решать граничную задачу при рассмотрении скользящей дифракции на кристалле с произвольным нарушенным слоем. В этом случае связь (4) будет относиться к границе раздела между нарушенным поверхностным слоем и ненарушенной частью кристалла.

Для сравнения приведем уравнения связи для случая динамической дифракции, использованные нами при расчетах КУВ от кристаллов с частично аморфизованным поверхностным слоем, например в работе [12]:

$$\begin{pmatrix} E_{1t} \\ E_{2t} \end{pmatrix} = \frac{1}{x^{(1)} - x^{(2)}} \begin{pmatrix} \eta^{(2)} x^{(1)} - \eta^{(1)} x^{(2)} & \eta^{(1)} - \eta^{(2)} \\ -x^{(1)} x^{(2)} (\eta^{(1)} - \eta^{(2)}) & (\eta^{(1)} + \psi) x^{(1)} - (\eta^{(2)} + \psi) x^{(2)} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} H_1 \\ H_2 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

($\eta^{(1,2)}$) — нормальные компоненты волновых векторов преломленных волн в единицах ω/c , $x^{(1,2)}$ — отношение амплитуды дифрагированной волны к проходящей в каждой моде).

Для случаев совершенного и мозаичного кристаллов КУВ различаются достаточно, чтобы правильно идентифицировать их в эксперименте (рис. 1). Расчетные параметры соответствуют отражению (220) от монокристалла кремния неполяризованного CuK_α -излучения, $\psi = 0$. Сужение интегральных кривых и КУВ при переходе от динамического к кинематическому характеру рассеяния наблюдалось экспериментально [1—3, 6].

Влияние аморфной пленки на КУВ в случае динамически рассеивающего кристалла исследовано подробно в работах [8, 9]. Не представляет труда получить аналитическое выражение для амплитуды дифрагированной волны в кинематическом случае с использованием (4) и того обстоятельства, что при $\chi'_h(z) = 0$, $\chi_0(z) = \text{const}$ возможно аналитическое решение (1):

$$H_h = \frac{-\chi'_h/2\varphi_h}{\psi + Q_0 + Q_h} e^{ikd(\psi + Q_0 + Q_h)} \frac{t_{01}^0 t_{12}^0 t_{01}^h t_{12}^h H_0}{(1 + R_{01}^0 R_{12}^0 e^{2ikdQ_0}) (1 + R_{01}^h R_{12}^h e^{2ikdQ_h})}, \quad (8)$$

где $R_{01}^{0,h}$, $R_{12}^{0,h}$, $t_{01}^{0,h}$, $t_{12}^{0,h}$ — френелевские коэффициенты отражения и пропускания соответственно в направлении проходящей и дифрагированной волн:

$$t_{01}^{0,h} = \frac{2\varphi_{0,h}}{\varphi_{0,h} + Q_{0,h}}; \quad t_{12}^{0,h} = \frac{2Q_{0,h}}{Q_{0,h} + Q_{0,h}^p}; \quad R_{01}^{0,h} = \frac{\varphi_{0,h} - Q_{0,h}}{\varphi_{0,h} + Q_{0,h}};$$

$$R_{12}^{0,h} = \frac{Q_{0,h} - Q_{0,h}^p}{Q_{0,h} + Q_{0,h}^p}; \quad (9)$$

$Q_{0,h} = \sqrt{\varphi_{0,h}^2 + \chi_0}$, $Q_{0,h}^p = \sqrt{\varphi_{0,h}^2 + \chi_0^p}$, χ_0 относится к пленке, χ_0^p — к подложке, d — толщина пленки. Если электронные плотности нарушенного слоя и подложки одинаковы, выражение (8) существенно упрощается ($\chi_0^p = \chi_0$, $Q_{0,h}^p = Q_{0,h}$; $R_{12}^{0,h} = 0$, $t_{12}^{0,h} = 1$):

$$H_h = \frac{-\chi'_h/2\varphi_h}{\psi + Q_0 + Q_h} e^{ikd(\psi + Q_0 + Q_h)} t_{01}^0 t_{01}^h H_0, \quad (10)$$

т. е. влияние аморфной пленки при этом сводится к простому затуханию проходящей и дифрагированной волн, и поскольку оно усиливается с уменьшением углов скольжения и выхода, интенсивность дифрагированной волны, как и в динамическом случае, «съедается» со стороны малых углов φ_0 и φ_h (рис. 1).

Более общее выражение (8) учитывает, что при различии электронных плотностей пленки и подложки в пленке в результате многолучевой интерференции волн, последовательно отраженных ее поверх-

ностями, френелевское затухание амплитуды волн сменяется осцилляциями поля стоячей волны, что, конечно, проявляется в изменении формы КУВ и их относительных интенсивностях при изменении угла скольжения. Конкретные расчеты для этого случая представлены в работе [19].

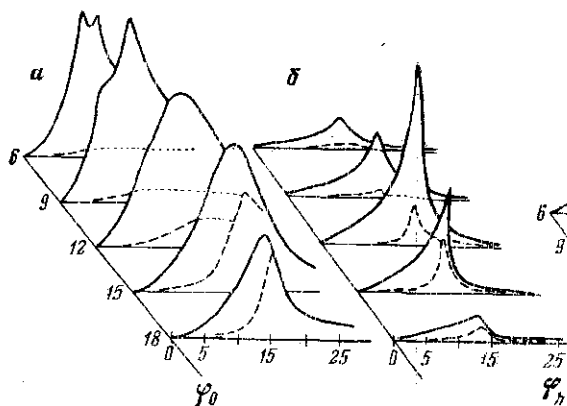


Рис. 1

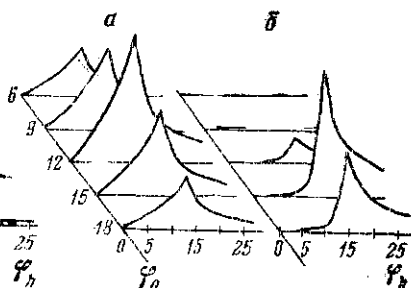


Рис. 2

Рис. 1. Сравнение КУВ для совершенного (а) и мозаичного (б) кристаллов при разных углах скольжения неполяризованного падающего излучения φ_0 . Значения φ_h и φ_0 — в угловых минутах. Сплошные кривые — кристалл без нарушенного слоя, пунктирные — с нарушенным слоем толщиной 10 нм. Кривые нормированы на максимум всей серии по φ_0 .

Рис. 2. КУВ для кинематически рассеивающей пленки толщиной 5 нм, лежащей на поверхности аморфной подложки (а) и на глубине 15 нм (б). Остальные параметры те же, что на рис. 1

Случай бикристалла (при РДПВО отражение происходит от плоскостей, перпендикулярных поверхности кристалла, поэтому здесь речь идет об изменении тангенциальной составляющей параметра решетки) для кинематической теории существенно проще, чем для динамической, так как в последнем случае необходимо учитывать «размножение» дифракционных волн. И так как эта задача аналитически или численно не решена [20], говорить о возможности обнаружения чрезвычайно малых ($\sim 10^{-7}$) изменений параметра решетки в поверхностном слое из КУВ для совершенного бикристалла, по-видимому, преждевременно. В случае кинематической теории математических сложностей не возникает, так как, пренебрегая обратным перерассеянием, одновременно исключаем из рассмотрения возбуждение $2N$ -волнового поля. Исходным моментом теории в этом случае является предположение о различии зависимостей $\chi_h(z)$ для различных значений α . Иначе говоря, смещением по углу дифракции мы отслеживаем по глубине слои атомов, характеризующиеся определенным значением параметра решетки. Но для различных $\chi_h(z)$ различаются КУВ — для иллюстрации мы провели модельный расчет (рис. 2). Различаются в этом случае и интегральные кривые РДПВО, что было экспериментально продемонстрировано в работе [21]. Отметим, что установить изменение параметра решетки вблизи поверхности можно и для не разрешенной на отдельные компоненты (от пленки и от подложки) дифракционной

кривой, если угловая ширина (по α) падающего излучения позволяет получать КУВ от различных ее участков.

Развитая матричная теория позволяет рассматривать произвольные профили изменения $\chi_0(z)$ и $\chi_h(z)$; усложнение структуры поля по сравнению с френелевским затуханием учитывается автоматически. Таким образом, в данной работе дано полное решение задачи кинематической скользящей дифракции.

В заключение автор выражает признательность Ф. Н. Чуховскому, С. А. Степанову и В. А. Бушуеву за полезные обсуждения проблемы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Имамов Р. М., Кондрашкина Е. А. // Кристаллография. 1986. 31, № 3. С. 582. [2] Имамов Р. М., Кондрашкина Е. А., Александров П. А. и др. // Поверхность. 1987. № 3. С. 41. [3] Имамов Р. М., Кондрашкина Е. А., Новиков Д. В., Степанов С. А. // Кристаллография. 1987. 32, № 4. С. 852. [4] Dosch H., Battermann B. W., Wack D. C. // Phys. Rev. Lett. 1986. 56, N 11. P. 1144. [5] Brunel M., Bergevin F. // Acta Cryst. 1986. A 42. P. 299. [6] Андреева М. А., Щеглов М. П., Кютт Р. Н. // Тез. II совещ. по всесоюзной компл. программе «Рентген» (Черновцы, сент. 1987 г.). Ереван, 1987. С. 166. [7] Андреев А. В., Ковьев Э. К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1983. 47, № 10. С. 1984. [8] Aleksandrov P. A., Afanas'ev A. M., Melkonyan M. K., Stepanov S. A. // Phys. Stat. Sol. (a). 1984. 81. P. 47. [9] Александров П. А., Афанасьев А. М., Степанов С. А. // Поверхность. 1984. № 8. С. 9. [10] Александров П. А., Афанасьев А. М., Степанов С. А. // Кристаллография. 1984. 29, № 2. С. 197. [11] Андреева М. А., Борисова С. Ф., Хапачев Ю. П. // Металлофизика. 1986. 8, № 5. С. 44. [12] Андреева М. А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1986. 27, № 6. С. 86. [13] Eisenberger P., Magga W. C. // Phys. Rev. Lett. 1981. 46, N 16. P. 1081. [14] Robinson I. K., Kuk Y., Feldman L. C. // Phys. Rev. 1984. B29, N 8. P. 4762. [15] Vineyard G. H. // Phys. Rev. 1982. B 26, N 8. P. 4146. [16] Dietrich S., Wagner H. // Phys. Rev. Lett. 1983. 51, N 16. P. 1469. [17] Dietrich S., Wagner H. // Z. f. Phys. B. 1984. 56. P. 207. [18] Степанов С. А. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М. (ИКАН), 1985. [19] Андреева М. А. // Поверхность. 1988. № 12. С. 17. [20] Александров П. А., Степанов С. А. // Поверхность. 1986. № 6. С. 117. [21] Brennan S., Eisenberger P. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. 1984. 222. P. 164.

Поступила в редакцию
26.10.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1989. Т. 30, № 3

УДК 536.413.3:539.213.2

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА В ИНТЕРВАЛЕ 4,2—300 К

[В. Е. Роде], С. А. Сорокина, Л. А. Архипкин, Е. Ю. Сумароков

(кафедра магнетизма)

Измерен коэффициент теплового расширения аморфных инварных сплавов Fe—(15±25) ат.%. В интервале температур 4,2—300 К и оценен магнитный вклад в тепловое расширение. Результаты интерпретируются в терминах сосуществования ферро- и антиферромагнитной компонент в аморфном сплаве.

В настоящее время существует целый ряд аморфных сплавов, проявляющих инварные свойства [1]. Однако природа инвариности этих сплавов до конца не изучена. Общепризнан тот факт, что инварные аномалии связаны с магнетизмом, однако исследования магнитной структуры достаточно сложны. При этом используются дифракция нейтронов, методы, основанные на эффекте Мёссбауэра, и другие. Как