

Вестник Российского фонда фундаментальных исследований

№ 2 (86) апрель-июнь 2015 года

Основан в 1994 году

Зарегистрирован Комитетом РФ по печати, рег. № 012620 от 03.06.1994 Сетевая версия зарегистрирована Роскомнадзором, рег. № ФС77-61404 от 10.04.2015

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение «Российский фонд фундаментальных исследований»

Главный редактор В.Я. Панченко, заместитель главного редактора В.В. Квардаков.

Редакционная коллегия:

В.А. Геловани, Ю.Н. Кульчин, В.П. Матвеенко, Е.И. Моисеев, А.С. Сигов, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, В.В. Ярмолюк, П.П. Пашинин, В.П. Кандидов, В.А. Шахнов

> <u>Редакция:</u> В.С. Бараева, А.П. Симакова, Н.В. Круковская

<u>Адрес редакции:</u> 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 32a Тел.: (499) 586-02-00 e-mail: pressa@rfbr.ru



Russian Foundation for Basic Research Journal

N 2 (86) April–June 2015

Founded in 1994

Registered by the Committee of the Russian Federation for Printed Media, 012620 of 03.06.1994 (print) Registered by the Roskomnadzor FS77-61404 of 10.04.2015 (online)

The Founder Federal State Institution "Russian Foundation for Basic Research"

Editor-in-Chief V. Panchenko, Deputy Chief Editor V. Kvardakov.

<u>Editorial Board:</u> V. Gelovani, J. Kulchin, V. Matveenko, E. Moiseev, A. Sigov, R. Petrov, I. Fedorov, V. Yarmolyuk, P. Pashinin, V. Kandidov, V. Shakhnov

<u>Editorial staff:</u> V. Baraeva, A. Simakova, N. Krukovskaya

<u>Editorial address:</u> 32a, Leninsky Prospect, Moscow, 119991, Russia Tel.: (499) 586-02-00 e-mail: pressa@rfbr.ru

«Вестник РФФИ»

№2 (86) апрель-июнь 2015 г. (Приложение к «Информационному бюллетеню РФФИ» № 23)

М.В. Ковальчук

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК: МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ИСТОЧНИКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ

М.В. Ковальчук, Н.Н. Новикова, М.А. Киселев, С.Н. Якунин Диагностика липидных наноструктур на основе высокоразрешающих структурно- чувствительных методов с использованием рентгеновского излучения и нейтронов11
А.Е. Благов, И.П. Куранова, В.И. Тимофеев, П.А. Просеков, Ю.А. Дьякова, М.А. Марченкова, Ю.В. Писаревский, В.В. Исаев-Иванов, Д.В. Лебедев, М.Г. Петухов, Ю.Н. Орлов Исследование структуры и свойств биологических макромолекул с применением рентгеновских и нейтронных методов и методов компьютерного моделирования
В.Л. Аксенов, Э.Х. Мухамеджанов, Ю.В. Никитенко, Ю.Н. Хайдуков Эффекты близости в слоистых наноструктурах сверхпроводник/ферромагнетик
Е.А. Кравцов, В.В.Устинов Эффекты близости в металлических магнитных наноструктурах: комплементарное применение нейтронных и синхротронных методик
С.В. Григорьев, А.А. Мистонов, В.А. Уклеев Развитие методов малоугловой дифракции, малоуглового рассеяния и рефлектометрии поляризованных нейтронов для диагностики магнитных наноматериалов
Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев, А.П. Менушенков, П.П. Паршин Аномалии структурных и динамических свойств систем на основе f- и d-элементов
М.В. Авдеев, А.О. Иванов, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин Эффекты взаимодействия в жидких коллоидных системах с магнитными наночастицами: аспекты исследования на синхротронных и нейтронных источниках
В.Т. Лебедев, А.Я. Вуль, Т.В. Тропин Нейтронные исследования и структурная диагностика функционализированных углеродных наноструктур в растворах
В.П. Глазков, Е.С. Коваленко, К.М. Подурец, Е.В. Яковенко Исследование веществ, материалов, изделий и процессов методами радиационной оптики 61
К.Э. Купер, К.В. Золотарев, А.А. Легкодымов, Б.Г. Гольденберг Высокоразрешающие фазово-контрастные изображения, полученные с помощью рентгеновского интерферометра Тальбота в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения 67
В.И. Бобровский, В.И. Воронин, А.Н. Пирогов, Ю.Г. Чукалкин Нейтронные исследования многокомпонентных функциональных материалов с радиационно- индуцированными дефектами после облучения высокими флюенсами быстрых нейтронов 72
В.А. Соменков, А.Н. Артемьев, В.В. Сумин, В.Т. Эм Разработка основ структурной нейтрон-синхротронной диагностики материалов и изделий с упругими напряжениями
А.М. Балагуров, А.Е. Благов, И.С. Занавескина, М.В. Ковальчук, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский Изучение дефектной структуры кристаллических материалов на основе нейтронной и рентгено- акустической дифрактометрии. Разработка рентгеноакустического метода изучения динамики механической деформации кристаллов «in situ»

"RFBR Journal" N 2 (86) April–June 2015 (Supplement to RFBR "Information Bulletin" N 23)

Editorial Council of the Themed Section	
M.V. Kovalchuk Abstract of the Themed Section 9	

THEMED SECTION: INTERDISCIPLINARY STUDIES ON SYNCHROTRON RADIATION AND NEUTRON SOURCES

M.V. Kovalchuk, N.N. Novikova, M.A. Kiselev, S.N. Yakunin Lipid Nanostructures Diagnostics by High Resolution Structure-Sensitive Methods Using X-Ray and Neutron Scattering
A.E. Blagov, I.P. Kuranova, V.I. Timofeev, P.A. Prosekov, Yu.A. Dyakova, M.A. Marchenkova, Yu.V. Pisarevsky, V.V. Isaev-Ivanov, D.V. Lebedev, M.G. Petukhov, Yu.N. Orlov Struture and Properties Investigations of Biological Macromolecules Using X-Ray and Neutron Methods and Computational Simulation Methods
V.L. Aksenov, E.Kh. Mukhamedzhanov, Yu.V. Nikitenko, Yu.N. Khaydukov Proximity Effects in Layered Nanostructures Superconductor-Ferromagnetic
E.A. Kravtsov, V.V. Ustinov Proximity Effects in Metallic Magnetic Nanostructures: Complementary Application of Neutron and Synchrotron Techniques
S.V. Grigoryev, A.A. Mistonov, V.A. Ukleev Development of Methods of Small-Angle Diffraction, Small-Angle Scattering and Reflectometry of Polarized Neutrons for Diagnostics of Magnetic Nanomaterials
E.S. Klementyev, P.A. Alekseev, A.P. Menushenkov, P.P. Parshin Anomalous Structural and Dynamic Properties in Systems Based on F- and D-Elements
M.V. Avdeev, A.O. Ivanov, Ya.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin Interaction Effect in Liquid Colloidal Systems with Magnetic Nanoparticles: Aspects of Research on Synchrotron Radiation and Neutron Sources
V.T. Lebedev, A.Ya. Vul, T.V. Tropin Neutron Research and Structural Characterization of Synthesized Via Arcjet and Functionalized Carbon Nanostructures in Solutions
V.P. Glazkov, E.S. Kovalenko, K.M. Poduretz, E.V. Yakovenko The Study of Substances, Materials, Products and Processes Methods of Radiation Optics
K.E. Kuper, K.V. Zolotarev, A.A. Legkodymov, B.G. Goldenberg High-Resolution Phase-Contrast Images Using X-Ray Interferometer Talbot at the Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center
V.I. Bobrovsky, V.I. Voronin, A.N. Pirogov, Yu.G. Chukalkin Neutron Study of Multicomponent Functional Materials with Radiation-Induced Defects After Irradiation by High Fluence of Fast Neutrons
V.A. Somenkov, A.N. Artemyev, V.V. Sumin, V.T. Em Development of the Neutron And Synchrotron Diagnosis Methods for Materials and Components with Elastic Stresses
A.M. Balagurov, A.E. Blagov, I.S. Zanaveskina, M.V. Kovalchuk, Yu.V. Pisarevsky, A.V. Targonsky Study of A Defect Structure of Crystalline Materials Using Neutron and X-Ray Acoustic Diffraction. Development of The X-Ray Acoustic Method of Studying the Dynamics of Mechanical Deformation of the Crystal « <i>in Situ</i> »

Редакционный совет тематического блока Editorial Council of the Themed Section



- Директор Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
- Член Президиума Совета при Президенте РФ по науке и образованию
- Член бюро Совета Российского фонда фундаментальных исследований
- Член Международного управляющего комитета Европейского рентгеновского лазера на свободных электронах (XFEL)
- Декан Физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Государственные награды, звания и премии:

- Кавалер орденов «За заслуги перед Отечеством» IV степени (2006) и III степени (2011)
- Лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники (2006)
- Лауреат премии Правительства РФ в области образования (2012)
- Лауреат премии имени Е.С. Федорова Президиума РАН (2009)

Председатель совета – член-корреспондент РАН, профессор М.В. Ковальчук

Chairman of the Council – RAS Corresponding Member, professor M. Kovalchuk

- Director of the National Research Centre (NRC "Kurchatov Institute")
- Presidium Member of the Presidential Council for Science and Education
- *Member of the Board of the Russian Foundation for Basic Research*
- Member of the International Management Committee of the European X–Ray Free-Electron Laser Facility (XFEL)
- Dean of the Faculty of Physics of Saint Petersburg State University

Honours and Awards:

- Order of Merit for the Fatherland, 4-th (2006) and 3-rd (2011) class
- Laureate of the Russian Federation Government Award in Science and Technology (2006)
- Laureate of the Russian Federation Government Award in Education (2012)
- Laureate of the Evgraf Fedorov Award of the RAS Presidium (2009)

Члены редакционного совета **Members of the Editorial Council**



AKCEHOB Виктор Лазаревич

член-корреспондент РАН, НИЦ «Курчатовский Институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

VICTOR L. AKSENOV

RAS Corresponding Member. National **Research Center** "Kurchatov Institute", Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute



Владимир

Валентинович

ля Совета РФФИ

VLADIMIR V.

KVARDAKOV

RAS Corresponding

of the RFBR Board

заместитель председате-



БЛАГОВ Александр Евгеньевич

член-корреспондент РАН, НИЦ «Курчатовский ИНСТИТУТ»

ALEXANDER E.

National Research Centre

BLAGOV

Member, Deputy Chairman "Kurchatov Institute"



МУХАМЕДЖАНОВ Энвер Хамзяевич

НИЦ «Курчатовский ИНСТИТУТ»



ГРИГОРЬЕВ Сергей Валентинович

НИЦ «Курчатовский Институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

ENVER KH. **MUKHAMEDZHANOV**

National Research Centre "Kurchatov Institute"

SERGEY V. GRIGORYEV

National Research Center "Kurchatov Institute". Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute

Аннотация к тематическому блоку

М.В. Ковальчук

В последние годы во всем мире все большее внимание уделяется развитию комплексных междисциплинарных исследований с использованием мегаустановок, объединяющих вокруг себя специалистов разных научных областей. К таким установкам относятся источники синхротронного излучения (ускорители электронов) и нейтронов (ядерные реакторы и ускорители протонов). Выведенные пучки на таких источниках являются уникальным инструментом изучения вещества, они используются в физике фундаментальных взаимодействий, физике конденсированного состояния, структурной и коллоидной химии, в молекулярной биологии, в физике и химии наносистем и новых материалов, физике Земли и др. Россия традиционно занимает одно из ведущих мест в мире в области синхротрон-нейтронных исследований вещества. В нашей стране имеется несколько источников синхротронного излучения и нейтронов, на которых проводятся структурные исследования вещества на выведенных пучках. Это Курчатовский источник синхротронного излучения и среднепоточные реакторы постоянного действия в Национальном исследовательском центре (НИЦ) «Курчатовский институт» (Москва и Гатчина), высокопоточный импульсный реактор ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ, Дубна), Сибирский центр синхротронного излучения на базе Института ядерной физики СО РАН (Новосибирск), реакторы в Институте реакторных материалов (п. Заречный) и Национальном исследовательском ядерном центре «МИФИ» (Москва), а также импульсный нейтронный источник ИН-06 в Троицке на базе протонного ускорителя в Институте ядерных исследований (Москва). В НИЦ «Курчатовский институт» завершается строительство исследовательского ядерного реактора ПИК (Гатчина) с рекордными параметрами по мощности и нейтронному потоку. Правительством Российской Федерации принято решение о создании Международного центра нейтронных исследований на базе реактора ПИК. Россия является страной-членом Европейского центра синхротронных исследований (ESRF) в Гренобле (Франция) и активным участником международного проекта «Рентгеновский лазер на свободных электронах (XFEL)» (Гамбург, Германия).

Современное развитие методов, использующих синхротронное излучение, связано с качественным расширением возможностей проведения экспери-

ментов в реальном времени (разрешение до 1 нс и менее) по исследованию различных кинетических процессов, в том числе структурные изменения при варьировании термодинамических параметров (температура, давление, концентрация), гидродинамических потоков, процессов кристаллизации и роста пленок. Активно развиваются и специализированные системы по созданию особых условий вокруг исследуемого образца, в частности, камеры для in situ изучения химических реакций (катализ и др.). Основу наиболее перспективных нейтронных структурных методов составляют, как правило, так называемые холодные (энергия порядка 1 мэВ) и ультрахолодные (энергия порядка 1 мкэВ) нейтроны, использование которых позволяет существенно расширять диапазоны пространственных и временных корреляций при изучении конденсированных сред. Для получения таких нейтронов требуются специализированные высокотехнологичные устройства - криогенные замедлители. В случае ультрахолодных нейтронов дополнительно требуется создание специализированных «ловушек» для их хранения.

Синхротронные и нейтронные методы диагностики материи являются комплементарными, их совместное использование позволяет получать принципиально новую структурную информацию при решении широкого круга фундаментальных проблем строения вещества, в том числе: в области физики конденсированного состояния (структура и физические свойства сложных мультиферроиков, природа спиновой киральности в интерметаллидах, спиновая структура и физические свойства многослойных систем, структурные свойства

манганитов с колоссальным магнитосопротивлением, строение и физическая природа радиационных дефектов, кинетика фазовых переходов), в области физики и химии дисперсных систем и полимеров (надмолекулярная структура композиционных полимерных материалов и керамик нового поколения, наноструктурированные материалы, динамика решетки смешанных соединений и нанокомпозитных материалов), в молекулярной биологии (структура и динамика молекулярных и надмолекулярных биологических комплексов, взаимодействие биологических макромолекул с наночастицами, стохастические связи и спектры тепловых флуктуаций, переходные процессы в биологических системах), в науках о материалах (перспективные материалы энергопреобразования с необычными физическими свойствами, обусловленными размерными эффектами). Непосредственные примеры приложений синхротронного излучения и нейтронов в этих и других областях приведены в статьях данного тематического блока.

Основные результаты представленных работ получены при финансовой поддержке РФФИ в рамках конкурса ориентированных фундаментальных исследований («офи_м») по теме «Разработка методов структурной диагностики для междисциплинарных исследований на источниках синхротронного излучения и нейтронов». Благодаря этому виду конкурса удалось не только выполнить отдельные исследования на мировом уровне, но и (что, возможно, важнее) наладить эффективную научную кооперацию коллективов, развивающих экспериментальные методы исследований с использованием различных типов излучений.

Abstract of the Themed Section

M.V. Kovalchuk

In recent years, increasingly more attention has been paid around the world to the development of comprehensive multidisciplinary studies using the socalled large-scale facilities, which unite specialists from various scientific fields. These facilities include sources of synchrotron radiation (electron accelerators) and neutrons (nuclear reactors and proton accelerators). Extracted beams on these sources are a unique tool for studying various states of matter. They are used in the physics of fundamental interactions, condensed matter physics, structural and colloidal chemistry, molecular biology, physics and chemistry of nanosystems and novel materials, physics of the Earth, etc. Russia tradi-

tionally holds one of the leading places in the world in the field of synchrotron and neutron studies providing several sources of synchrotron radiation and neutrons where structural researches are conducted on extracted beams. Among them are the Kurchatov synchrotron radiation source and medium-flux steady-state reactors at the National Research Center (NRC) "Kurchatov Institute" (Moscow and Gatchina), high-flux pulsed reactor IBR-2 at the Joint Institute for Nuclear Research (JINR, Dubna), Siberian Center for Synchrotron Radiation on the basis of the Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS (Novosibirsk), reactors at the Institute of Reactor Materials (Zarechny) and the National Nuclear Research University "MEPhI" (Moscow), as well as the pulsed neutron source IN-06 in Troitsk on the basis of the proton accelerator at the Institute for Nuclear Research (Moscow). In the NRC "Kurchatov Institute" the construction of the nuclear research reactor PIK (Gatchina) with record parameters of power and neutron flux is nearing completion. The Government of the Russian Federation has adopted a decision to establish the International Centre for Neutron Research on the basis of the PIK reactor. Russia is a Member State of the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (France) and an active participant of the international project "X-ray Free-Electron Laser (XFEL)" (Hamburg, Germany). The contemporary development of methods using synchrotron radiation is associated with the qualitative enhancement of possibilities for carrying out real-time experiments (resolution of 1 ns or less) to study various kinetic processes, including structural changes under varying thermodynamic parameters (temperature, pressure, concentration), hydrodynamic flows, processes of crystallization and film growth. Specialized sample environment systems are also being actively developed, in particular, chambers for insitu studies of chemical reactions (catalysis, etc.). The basis of the most promising neutron structural methods is formed, as a rule, by the so-called cold (energy of about 1 meV) and ultracold (energy of the order of 1 µeV) neutrons, the use of which can significantly extend the range of space and time correlations in condensed matter studies. Obtaining such neutrons requires specialized hightech devices - cryogenic moderators. Ultracold neutrons additionally require the creation of specialized "traps" for their storage. Synchrotron and neutron methods for diagnostics purposes can be considered as complementary tools; their combined use allows one to obtain principally new structural information for a wide range of fundamental problems of the matter structure in various fields including condensed matter physics (structure and physical properties of complex multiferroics, nature of spin chirality in intermetallic compounds, spin structure and physical properties of multilayer systems, structural properties of manganites with colossal magnetoresistance, structure and physical nature of radiation defects, kinetics of phase transitions), physics and chemistry of disperse systems and polymers (microstructure of polymer composite materials and a new generation of ceramics, nanostructured materials, lattice dynamics of mixed compounds and nanocomposite materials), molecular biology (structure and dynamics of biological macromolecules and their complexes, interaction of biological macromolecules with nanoparticles, stochastic nature and spectra of thermal fluctuations, transition processes in biological systems) and materials science (advanced energy conversion materials with unusual physical properties related to size effects). The immediate examples of applications of synchrotron radiation and neutrons in these and other areas are given in the articles of this themed section. The main results of the presented studies were obtained with the RFBR financial support in the framework of the competition of oriented fundamental research projects ("ofi_m") within the theme "Development of methods of structural diagnostics for interdisciplinary research on sources of synchrotron radiation and neutrons". Owing to this type of competition it became possible not only to carry out studies on the world-class level, but also (which is probably of greater importance) to establish effective scientific cooperation between research teams developing experimental methods with the use of different types of radiation.

Диагностика липидных наноструктур на основе высокоразрешающих структурно-чувствительных методов с использованием рентгеновского излучения и нейтронов*

М.В. Ковальчук, Н.Н. Новикова, М.А. Киселев, С.Н. Якунин

На станции «Ленгмюр» Курчатовского источника синхротронного излучения впервые экспериментально реализованы измерения по изучению структуры молекулярных монослоев на жидкости с помощью метода поверхностной дифракции. Разработан теоретический формализм для математической обработки экспериментальных кривых рентгеновской дифракции в условиях полного внешнего отражения от мономолекулярных липидных слоев, сформированных на поверхности жидкости, в рамках приближения искаженной волны. Проведены исследования молекулярных механизмов взаимодействия наночастиц диоксида церия с модельной клеточной мембраной. Методом малоуглового рассеяния нейтронов показано, что самосборка липидного бислоя в смешанной системе фосфолипид/соль желчной кислоты для двух типов фосфолипидов и двух типов солей желчных кислот происходит по одинаковой схеме морфологических преобразований и последней структурой перед образованием липидного бислоя однослойной везикулы являются лентообразные структуры.

Ключевые слова: поверхностная дифракция, наночастицы диоксида церия, дифракция нейтронов, липидная матрица верхнего слоя кожи.

Α Παδομία οιμηστικού

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 10-04-91330-ННИО_а и 12-02-12045-офи_м)

Структурные исследования липидных наносистем открывают новые возможности для медико-биологических исследований, в которых подобные системы используются в качестве модельных объектов для изучения молекулярных механизмов функционирования клеточных мембран. К числу наиболее перспективных методов исследования кристаллической структуры двумерных органических наносистем относятся поверхностно-чувствительные рентгеновские методы: метод стоячих рентгеновских волн [1, 2], двумерная дифракция, асимптотическая дифракция, рентгеновская рефлектометрия и др. [3, 4]. Настоящая работа посвящена развитию аппаратурно-методической базы метода двумерной диф-



КОВАЛЬЧУК Михаил Валентинович

член-корреспондент РАН, НИЦ «Курчатовский институт»



КИСЕЛЕВ Михаил Алексеевич

Объединенный институт ядерных исследований



Хорошо известно, что при упорядочении молекул на поверхности жидкости (состояние конденсированного вещества) становится возможным наблюдение дифракционных пиков от структуры. Поскольку толщина пленок Ленгмюра не превышает 100 Å, для получения структурной информации о таких пленках необходимо использовать методики, ограничивающие глубину проникновения излучения в нормальном к поверхности направлении, т.е. использовать скользящие углы падения рентгеновских лучей. В этом случае глубина проникновения излучения не будет превышать 5–8 нм, а рассеяние от жидкостной подложки уменьшится на несколько порядков, тем самым увеличивая соотношение сигнал/шум и повышая чувствительность и точность экспериментального метода. Монослои фак-



НОВИКОВА Наталья Николаевна

НИЦ «Курчатовский институт»



ЯКУНИН Сергей Николаевич

НИЦ «Курчатовский институт»

тически представляют собой суперпозицию двумерных кристаллитов, хаотически ориентированных на поверхности воды, т.е. реализуется 2D-«порошок». Поэтому измерение дифракционной картины в плоскости пленки (*qxy*-сканирование в обратном пространстве) позволяет получить полную карту рассеяния, обладающую информацией о структурной организации органического слоя.

В ходе исследования разработан комплекс средств, позволяющих проводить картирование интенсивности в обратном пространстве при дифракционном рассеянии на двумерной кристаллической решетке. Экспериментальная реализация метода проведена на синхротронной станции «Ленгмюр».

Кроме методических вопросов экспериментальной реализации метода двумерной дифракции, особое внимание было уделено развитию теоретического формализма для количественного описания экспериментальных кривых рентгеновской дифракции в условиях полного внешнего отражения от ленгмюровских монослоев. Было использовано приближение искаженной волны, которое, с одной стороны, существенно проще в практической реализации, чем решение задачи в рамках динамической теории рассеяния рентгеновских лучей, а с другой – позволяет надежно определить из анализа данных как средние значения структурных параметров исследуемых монослоев, так и их среднеквадратичные ошибки. В этом приближении диэлектрическая проницаемость среды представляется в следующим виде:

$$\delta(r) = \delta_1(r) + \delta_2(r),$$

где $\delta_1(r)$ характеризует среднюю восприимчивость среды, а $\delta_2(r)$ описывает среду на атомном уровне. На первом этапе находится решение уравнений Максвелла в условиях полного внешнего отражения, т.е. решается стандартная задача рентгеновской рефлектометрии падения плоской волны на границу вакуум/ диэлектрическая среда с проницаемостью $\delta_1(r)$. Затем решается задача рассеяния параметризованной в однородном материале искаженной волны в среде, заданной распределением диэлектрической проницаемости $\delta_2(r)$ на атомном уровне.

Для общего случая многоатомной кристаллической пленки, когда средние положения *j*-го атома в элементарной ячейке с базисом (a_1, a_2, a_3) , в котором векторы a_1 и a_2 лежат в плоскости кристаллической пленки $((a_1n_z)=(a_2n_z)=0, n_z$ – единичный вектор вдоль нормали к пленке), определяются выражением (1):

$$r_j = c_{j1}a_1 + c_{j2}a_2 + c_{j3}a_3$$
,

а интенсивность дифракционного отражения каждого кристаллита пленки – уравнением (2):

$$|E_s|^2 = |A|^2 |F(q')|^2 \frac{\sin^2(\phi_1 N_1/2)}{\sin^2(\phi_1/2)} \frac{\sin^2(\phi_2 N_2/2)}{\sin^2(\phi_2/2)} \frac{N_{3z}^2}{1+4N_{3z}^2 \sin^2\tilde{\phi}_3}, (2)$$

Здесь
$$A = \frac{e^2}{mc^2 R} \exp(-i\omega t) (\hat{I} - s \times s) E'_0$$
,

s – единичный вектор в направлении рассеяния, E' – амплитуда искаженной волны, F(q') – структурный фактор для эффективного вектора рассеяния q' = k' - ks,

$$F(q') = \sum_{j=1}^{m} f_j \exp(iq'r_j) =$$

= $\sum_{j=1}^{m} f_j \exp[i(c_{j1}\phi_1 + c_{j3}\phi_3 + c_{j3}\phi_3)],$ (3)

который определяется компонентами волнового вектора искаженной волны уравнения (4, 5):

$$q'_{x} = q_{x} = k_{x} - ks_{x}, \qquad q'_{y} = q_{y} = k_{y} - ks_{y},$$
$$q'_{z} = i\tilde{k} - ks_{z}, \qquad (4)$$

$$\tilde{k} = k \sqrt{\alpha_c^2 - \alpha^2} , \qquad (5)$$

и выражениями (6):

$$\phi_{1} = q_{x}a_{1x} + q_{y}a_{1y}, \phi_{2} = q_{x}a_{2x} + q_{y}a_{2y},$$

$$\tilde{\phi}_{3} = q_{x}a_{3x} + q_{y}a_{3y} - ks_{z}a_{3z}.$$
 (6)

Величины N_x , N_y , N_z определяют количество атомов вдоль соответствующих направлений кристаллита, $N_{3z} = 1/(\tilde{k}a_{3z})$

Как видно из выражения (2), профили интенсивности в плоскости (*xy*) представляют собой брэгтовские пики в двумерном обратном пространстве с центром в узлах обратной решетки

$$q_{hk} = \left(\frac{2\pi(ha_{2y} - ka_{1y})}{a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}}, \frac{2\pi(ha_{1x} - ka_{2x})}{a_{1x}a_{2y} - a_{2x}a_{1y}}\right), (7)$$

с пиковой интенсивностью, пропорциональной $N_x^2 N_y^2$, а нормальные компоненты брэгтовских пиков в обратном пространстве определяются выражением (8):

$$ks_{hklz} = \frac{q_{hkx}a_{3x} + q_{hky}a_{3y} - \pi l}{a_{3z}} .$$
 (8)

Особенности формирования преломленной волны в условиях полного внешнего отражения, а именно комплексная величина эффективного вектора рассеяния (4) этой волны оказывают существенное влияние на характер усреднения интенсивности рассеяния по тепловым колебаниям атомов, т.е. на эффективный фактор Дебая-Валлера. Поэтому для интен-

(1)



Рис. 1. Результаты моделирования карты дифракционного рассеяния в геометрии скользящего падения от монослоя арахиновой кислоты.



Рис. 2. Кривые дифракционного отражения от монослоя арахиновой кислоты, сформированного на растворе наночастиц диоксида церия: через 40 мин (a) и 2 ч (b) после нанесения.

сивности дифракционного отражения окончательно имеем уравнение (9):

$$I_{s} = \left| E_{s} \right|^{2} \exp\left[-(M + M^{*}) \right], \qquad (9)$$
$$M = \frac{1}{2} \left| \left(q' u \right)^{2} \right\rangle$$

где $M = \frac{1}{2} \langle (Q u) \rangle$ описывает усреднение по мгновенным смещениям атомов и из положений равновесия (M^* – комплексно-сопряженная величина). Формулы (1)–(9) с учетом усреднения по хаотической ориентации кристаллитов в плоскости пленки позволяют моделировать кривые и карты (в обратном пространстве) поверхностной дифракции от мономолекулярных слоев в условиях полного внешнего отражения рентгеновских лучей (*puc. 1*).

На станции «Ленгмюр» Курчатовского источника синхротронного излучения впервые проведена серия экспериментов, целью которых являлась постановка метода поверхностной дифракции на молекулярных монослоях, сформированных на поверхности воды. В качестве тестового объекта была использована мономолекулярная пленка арахиновой кислоты, сформированная на поверхности водной субфазы, содержащей наночастицы диоксида церия (*puc. 2*).

Водные растворы фосфолипидов с солями желчных кислот являются важными системами для исследования процессов растворения и самосборки липидного бислоя. Особый интерес здесь представляет мицелло-везикулярный переход, связанный с самосборкой липидного бислоя однослойной везикулы. Нобелевская премия 2013 г. по медицине и физиологии была вручена за исследования везикулярного внутри- и межклеточного транспорта. Несмотря на это, проблемы формирования липидного бислоя везикулярных систем не решены. Нами была исследована



Рис. 3. Зависимость макроскопического сечения МУРН от концентрации детергента (дезоксихолат натрия). Концентрация детергента в ммоль/л представлена рядом с кривой рассеяния. Кривая МУРН для концентрации дезоксихолата натрия 1.5 ммоль/л в шкале см⁻¹. Остальные кривые сдвинуты с фактором умножения 10. С увеличением концентрации детергента в смешанной системе ДПФХ/ДХН происходит последовательность морфологических превращений от липидного бислоя везикулы до мицеллы.

смешанная система дипальмитоилфосфатидилхолин (ДПФХ) / дезоксихолат натрия (ДХН) при вариации содержания ДХН. Концентрация ДПФХ не менялась и составляла 6 ммоль/л. Систему исследовали в жидкокристаллическом состоянии при 60 °С, что на 19 °С выше температуры фазового перехода ДПФХ (41 °С). Последовательность морфологических преобразований, возникающих при изменении концентрации детергента (ДХН), одновременно наблюдали двумя методами: малоуглового рассеяния нейтронов и динамического рассеяния света [5].

На рисунке 3 представлены спектры малоуглового рассеяния нейтронов, демонстрирующие последовательность морфологических преобразований от липидного бислоя до мицеллярной системы при увеличении концентрации дезоксихолат натрия от 1.5 до 10 ммоль/л. Детальный анализ кривых малоуглового рассеяния нейтронов совместно с данными по динамическому рассеянию света позволил установить следующую последовательность морфологических преобразований: эллиптические везикулы при концентрации детергента 1.5 ммоль/л, лентообразные структуры при концентрации детергента 3.5 ммоль/л, сосуществование стержнеобразных и эллиптических мицелл при концентрации детергента 5.5 и 7.5 ммоль/л, сферические мицеллы при концентрации детергента 10 ммоль/л. Наиболее важным результатом является образование лентообразных структур, предшествующих образованию липидного бислоя.

Липидная матрица верхнего ороговевшего слоя кожи stratum corneum основной барьер для транспорта вещества через кожу, в том числе и лекарств. Основой липидной матрицы верхнего слоя кожи являются молекулы церамидов. В настоящее время стоит задача построения единой (когерентной) модели липидной матрицы верхнего слоя кожи [6]. Решение этой задачи связано с вопросом существования в липидной матрице длиннопериодной фазы (LPP - long periodicity phase), образование которой связывается со свойствами длинноцепочечных церамидов [EOS], [EOH] и [EOP].

Методом дифракции нейтронов и рентгеновского синхротронного излучения, а также методом малоуглового рассеяния нейтронов были выполнены исследования влияния молекул церамидов [AP] и [NP] на наноструктуру липидного бислоя димиристоилфосфатидилхолина. Применение трех различных методов позволило установить, что молекулы как церамида [АР], так и церамида [NP] вызывают уменьшение гидрофильности липидного бислоя, выражающееся в увеличении гидрофобной части бислоя димиристоилфосфатидилхолина в жидкокристаллической фазе на 2 Å для церамида [AP] и на 5 Å для церамида [NP]. Увеличение гидрофобности фосфолипидного бислоя под влиянием молекул церамидов связано с более плотной латеральной упаковкой молекул в бислое.

Выполненные на станции ДИКСИ Курчатовского источника синхротронного излучения исследования были посвящены изучению термои лиотропных фазовых переходов в модельных мембранах верхнего рогового слоя кожи. На основе полученных результатов удалось сформулировать необходимые (наличие МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ИСТОЧНИКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ 🔍 🛛

ВЕСТНИК РФФИ

длинноцепочечных церамидов) и достаточные (низкая температура и рН) условия образования длиннопериодной фазы в модельных мембранах верхнего слоя кожи [7]. На рисунке 4 изображены дифрактограммы, полученные от многослойных везикул с составом компонент церамид [EOS]/церамид [АР]/холестерин/ пальмитиновая кислота/сульфат холестерина (30:30:20:15:5 (мас.%)) при двух значениях рН. Дифрактограммы для обоих значений рН 7.2 и 9.0 состоят из двух частей. Часть, соответствующая дифракции от ламеллярной структуры мембраны, описывает многослойную структуру мембраны в направлении ее нормали и находится в области малоугловой дифракции, где значения модуля вектора рассеяния q находятся в интервале 0.025-0.6 Å⁻¹. Вторая часть дифрактограммы соответствует дифракции от пространственной упаковки углеводородных цепочек липидов и описывает латеральную (параллельную поверхности мембраны) структуру мембраны. Эта часть находится в области широкоугловой дифракции – 1.3 ±*q*± 1.6 Å⁻¹.

Анализ спектров в области латеральной дифракции приводит к выводу о том, что мембрана при рН 7.2 находится в кристаллической L_c фазе. При увеличении рН до 9 происходит уменьшение упорядоченности в упаковке углеводородных хвостов и, соответственно, уменьшение степени кристаллизации липидного бислоя.

Область малоугловой (ламеллярной) дифракции. При рН 7.2 наблюдается хорошо выраженная ламеллярная дифракция. Положение пиков L₁, L₂, L₃: q_{L1} =0.0490±0.0005 Å⁻¹, q_{L2} = 0.100±0.001 Å⁻¹ и q_{L3} = 0.1484±0.002 Å⁻¹ соответствует трем порядкам отражения от ламмелярной структуры с периодом повторяемости



Рис. 4. Дифрактограммы от многослойных везикул церамид [EOS]/церамид [AP]/холестерин (Ch)/пальмитиновая кислота/сульфат холестерина с соотношением компонент 30:30:20:15:5 (мас.%) в избытке воды с pH 7.2 и 9.0. Комнатная температура.

 $d_{\rm LPP}$ =127±1 Å, что свидетельствует о существовании при pH 7.2 длиннопериодной фазы. Пики, обозначенные на *рисунке 2* как S₁ и S₃, соответствуют дифракции от короткопериодной фазы (SPP – short periodicity phase) с $d_{\rm SPP}$ =47.0±0.1 Å. Пики V₁, V₂, V₃ при pH 7.2 соответствуют дифракции от второй короткопериодной фазы с периодом d=35.7±0.4 Å.

В образце с pH 9.0 не наблюдается четких рефлексов от длиннопериодной фазы. Положение дифракционного пика S'₁ соответствует первому порядку отражения от ламеллярной структуры с периодом повторяемости d=48.3±0.4 Å.

Представленные результаты, в первую очередь, способствовали развитию новой аппаратурно-методической базы, предназначенной для постановки на источниках синхротронного излучения в РФ приоритетных исследований по структурной диагностике биоорганических наносистем. Во-вторых, полученные результаты позволяют существенно расширить возможности биомедицинских научных разработок, посвященных изучению структуры организации и механизмов функционирования клеточных мембран.

Работа выполнена при участиии И.Ф. Лихачева, В.А. Демина, А.В. Спицина (МФТИ), А.Ю. Грузинова (НИЦ «Курчатовский институт»), А.В. Забелина (НИЦ «Курчатовский институт»), Е.В. Ермаковой (ОИЯИ), О.М. Ипатовой (ИБМХ).

Литература 🌑

- 1. М.В. Ковальчук, В.Г. Кон
- УФН, 1986, **149**, 69. **2.** *I.A. Vartanyants*, *M.V. Kovalchuk*
- *Rep. Prog. Phys.*, 2001, **64**, 1009.
- J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, M. Lahav, F. Leveiller, L. Leiserowitz
- Phys. Rep., 1994, 246, 251.
 4. V.M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta Rev. Modern Phys., 1999, 71, 779.
- English mmmmmmm

- M.A. Kiselev, M. Janich, A. Hildebrand, P. Strunz, R.H.H. Neubert, D. Lombardo Chem. Phys., 2013, 424, 93.
- 6. A. Schröter, D. Kessner, M.A. Kiselev, Th. Hauss, S. Dante, R.H.H. Neubert
- Biophys. J., 2009, 97, 1104.
 7. М.А. Киселев, Е.В. Ермакова, А.Ю. Грузинов, А.В. Забелин, Кристаллография, 2014, 59, 123.

Lipid Nanostructures Diagnostics by High Resolution Structure-Sensitive Methods Using X-Ray and Neutron Scattering*

Mikhail V. Kovalchuk – Corresponding Member of RAS, National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia e-mail: koval@nrcki.ru

> Mikhail A. Kiselev – Joint Institute for Nuclear Research 141980, Dubna, Moscow region e-mail: kiselev@nf.jinr.ru

Natalia N. Novikova – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia e-mail: nn_novikova@crys.ras.ru

Sergey N. Yakunin – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia e-mail: s.n.yakunin@gmail.com

Abstract 🌑 🗠

For the first time X-ray grazing incidence diffraction (GID) measurements have been performed at the experimental station Langmuir Kurchatov synchrotron radiation source. To analyze the experimental GID data theoretical approach has been outlined assuming distorted wave approximation. The molecular mechanism of interaction between nanoparticles of nanocrystalline cerium dioxide and biological membranes has been studied. A series of experiments on lipid monomolecular films on the surface of an aqueous subphase containing cerium dioxide nanoparticles were performed. It was shown by small-angle neutron scattering that the self-assembly of the lipid bilayer in the mixed phospholipid/ bile salt systems undergoes the similar morphological pathway. Last structure before self-assembly of the lipid bilayer of the unilamellar vesicle is ribbon-like structure. This conclusions are valid for the case of two types of phospholipids and two types of the bile salt.

Keywords: X-ray grazing incidence diffraction; nanoparticles of cerium dioxide; diffraction of neutrons; lipid matrix of the upper layer of the skin.

References

- 1. M.V. Kovalchuk, V.G. Kohn
- Sov. Phys. Usp., 1986, **29**, 426.
- 2. I.A. Vartanyants, M.V. Kovalchuk Rep. Prog. Phys., 2001, 64, 1009.
- 3. J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, M. Lahav, F. Leveiller, L. Leiserowitz
- Phys. Rep., 1994, 246, 251.
- 4. V.M. Kaganer, H. Möhwald, P. Dutta Rev. Modern Phys., 1999, 71, 779.

- 5. M.A. Kiselev, M. Janich, A. Hildebrand, P. Strunz, R.H.H. Neubert, D. Lombardo
- Chem. Phys., 2013, **424**, 93. 6. A. Schröter, D. Kessner, M.A. Kiselev, Th. Hauss, S. Dante, R.H.H. Neubert
- Biophys. J., 2009, 97, 1104.
 7. M.A. Kiselev, E.V. Ermakova, A.Yu. Gruzinov, A.V. Zabelin Crystallogr. Rep., 2014, 59, 123.

The work was financially supported by RFBR (projects N 10-04-91330-NNIO_a and 12-02-12045-ofi_m)

Исследование структуры и свойств биологических макромолекул с применением рентгеновских и нейтронных методов и методов компьютерного моделирования*

А.Е. Благов, И.П. Куранова, В.И. Тимофеев, Ю.Н. Орлов, Д.В. Лебедев

Представлены результаты исследований структуры и свойств белковых молекул и их комплексов. Построена модель фермента РРАТ в комплексе с АТФ и 4'-фосфопантетеином. Установлены конформации лигандов в процессе химического превращения, рассчитан энергетический профиль катализируемой реакции и определена роль фермента как катализатора реакции. Впервые получена достоверная полноатомная модель функционального пресинаптического филамента белка RecA, а также данные о динамике такого филамента на временах 0.01–100 нс. На основе кристаллической структуры гексамерных комплексов белков TIP49B (код PDB: 3UK6) исследована крупномасштабная подвижность комплексов TIP49A/TIP49B и их различных мутантных форм и впервые показано, что исследуемые белки способны растягивать двухнитевую ДНК. Выявлены новые консервативные элементы структуры белков семейства TIP49, критически важные для их АТФазной активности. На примере кристалла лизоцима с применением методов рентгеновской дифрактометрии первые получены результаты *in situ* исследования формирования белкового кристалла от стадий зарождения, роста до деградации и полного разрушения.

Ключевые слова: рентгеновское, синхротронное и нейтронное излучения, высокоразрешающая дифрактометрия, малоугловое рентгеновское рассеяние, малоугловое рассеяние нейтронов, структура белковых макромолекул, нуклеопротеидные комплексы, белковые кристаллы, тонкие пленки.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-12063-офи_м)

Исследования структуры и свойств белковых молекул и их комплексов составляют неотъемлемую и существенную часть работ по изучению механизмов функционирования белков в различных биологических процессах, которые позволяют решать фундаментальные и прикладные проблемы медицины. К ним относятся разработка новых лекарственных средств, изучение процессов, происходящих при развитии болезней, а также создание функциональных гибридных элементов различного био- и нанотехнологических применения (биокатализаторов, синтетических нанобиоструктурных материалов для биомедицинских приложений, устройств обработки информации и биосенсоров и проч.).

Наиболее распространенными методами исследования структуры белковых макромолекул и различных белковых комплексов (в том числе нуклеопротеидных) являются рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, конфокальная оптическая микроскопия и методы нейтронного и рентгеновского рассеяния, такие как малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) и малоугловое рентгеновское рассеяние. В последнее время для исследования сложных органических структур стал успешно применяться метод стоячих рентгеновских волн [1]. Одним из наиболее перспективных методов для исследования белковых молекул в условиях, приближенных к существующим в живых организмах, является нейтронное спин-эхо (НСЭ).

Метод МУРН позволяет получить детальную информацию о структуре и динамике нуклеопротеидных



БЛАГОВ Александр Евгеньевич НИЦ «Курчатовский институт»



Инна Петровна Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН



ТИМОФЕЕВ Владимир Игоревич

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН



ОРЛОВ Юрий Николаевич Спбгпу



ЛЕБЕДЕВ Дмитрий Витальевич

НИЦ «Курчатовский Институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова комплексов и сложных биологических систем в широком диапазоне характерных размеров в растворе, т.е. в условиях, близких к нативным. Вместе с тем данные малоуглового рассеяния не позволяют однозначно решить задачу реконструкции структуры биомакромолекулы или ее динамики. В работе были развиты подходы, интегрирующие эти данные с результатами молекулярного (в том числе молекулярно-динамического (МД)) моделирования.

Методы высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии позволяют изучать кристаллические структуры с высоким разрешением и представляют собой удобный инструмент для исследования процессов образования белковых кристаллов, процессов формирования белково-липидных систем, а также структурных особенностей таких объектов. Развитие этих методов особенно перспективно в комплексе с нейтронными методами.

Белок РРАТ Мt катализирует предпоследнюю реакцию биосинтеза коэнзима A (CoA): синтез дефосфокоэнзима A (dPCoA) из АТФ и 4'-фосфопантетеина (PhP) (*схема 1*) [2]. Эта реакция является ключевой для биосинтеза кофермента A, необходимого для жизнедеятельности микобактерии, поэтому PPAT Mt представляет собой подходящую мишень для синтеза противотуберкулезных препаратов.



Схема 1. Реакция, катализируемая РРАТ.

На основе имеющихся структурных данных была построена модель РРАТ в комплексе с АТФ и 4'-фосфопантетеином. Моделирование реакции, катализируемой РРАТ, было проведено комбинированным QM/ MM-методом (квантово-механический/молекулярно-механический метод) с использованием атомных координат комплексов РРАТ с функциональными лигандами. Установлены конформации лигандов в процессе химического превращения и рассчитан энергетический профиль катализируемой реакции (*рис. 1*).

На основе полученных данных показано, что роль фермента как катализатора реакции сводится, главным образом, к тому, что он позволяет субстратам расположиться друг относительно друга наилучшим для протекания реакции образом. Определено, посредством каких механизмов фермент обеспечивает наиболее благоприятное для протекания реакции расположение лигандов.

Белок RecA является ключевым ферментом гомологической peкомбинации И рекомбинационной репарации ДНК в бактериях; RecA-подобные белки принадлежат к большому семейству ферментов, включающему белки RecA в бактериях, белки Rad51 и Dmc1 у эукариот и белок RadA у архей. Основной функцией этих белков является катализ спаривания и обмена нитями между однонитевой и гомологичным участком двунитевой ДНК (днДНК). Этот процесс необходим как для репарации двунитевых разрывов ДНК, так и для перемешивания генетического материала в процессе мейоза у высших организмов.

Несмотря на накопленный за несколько десятилетий огромный объем информации о структуре [3, 4] и функциях этих белков, механизмы гомологичного спаривания и обмена нитями до сих пор до конца не установлены. Для изучения конформационных изменений белков RecA в нативных условиях были построены полноатомные модели их функциональных форм – филаментов, в частности, пресинаптического филамента белка RecA из E. coli длиной 33 мономера (рис. 2) и комплекса олигомера белка RecA из D. radiodurans длиной 12 мономеров с АТФ. Подвижность полученных модельных структур моделировали в водном боксе на временах до 100 нс. Анализ полученных данных может пролить свет на основные конформационные движения в филаменте и их связь с взаимодействиями белок-ДНК на уровне как мономерных субъединиц, так и целых филаментов. Также была построена модель и молекулярно-динамическая траектория для комплекса одного из белков-регуляторов гомологической рекомбинации в бактериях, RecX, с пресинаптическим комплексом белка RecA из *E. coli (puc. 3).*

Молекулярно-динамическое MOделирование дает представление о полноатомной динамике макромолекулы, однако эти результаты нуждаются в экспериментальной верификации. Малоугловое нейтронное рассеяние и нейтронное спин-эхо являются уникальными методами, позволяющими получать информацию о структуре и динамике больших макромолекул в растворе. При поддержке РФФИ нами были разработаны программные утилиты для расчета спектров малоуглового рассеяния и нейтронного спин-эха по молекулярно-динамическим моделям.

Полученные спектры МУРН для пресинаптического комплекса белка RecA находились в хорошем соответствии с расчетными спектрами (рис. 4), а спектры комплекса белка RecX с пресинаптическим комплексом белка RecA оказались близки к расчетным спектрам для модели с соотношением RecA:RecX=12:5. Сравнение расчетных спектров НСЭ для модели самополимера белка RecA (рис. 5) показало качественное сходство с соответствующими экспериментальными спектрами НСЭ, в частности, в описании положения и амплитуды максимума эффектив-

Зависимость полной энергии системы от времени



Рис. 1. Полученный в процессе моделирования энергетический профиль реакции, катализируемой РРАТ.



Рис. 2. Модель белка RecA из E.coli, состоящего из 33 мономеров, в комплексе с онДНК (здесь и далее онДНК – однонитевая ДНК) и АТФ. Цветом обозначена структура каждого мономера: красным – N-конец, синим – С-конец, промежуточные цвета – от N- до С-конца.



Рис. 3. Структура комплекса RecA–RecX–онДНК–АТФ из E. coli (RecA:RecX=12:5). RecA показан синим цветом, RecX – зеленым, онДНК – фиолетовым.

ВЕСТНИК РФФИ



Рис. 4. Спектры МУРН для пресинаптического комплекса белка RecA (квадраты) и комплекса RecX с RecA-онДНК-АТФ (треугольники) из Е. coli, рассчитанные по данным МД: пресинаптического комплекса (сплошная линия) и его комплекса с RecX с соотношением RecA:RecX=12:3 (пунктир), 12:5 (штрих-пунктир) и 12:7 (штриховая линия). Данные KWS-2 (JCNS-MLZ, Мюнхен, Германия).

ного коэффициента диффузии при значении амплитуды вектора рассе-яния 0.07–0.08 Å⁻¹ (*рис. 6*).

Белки семейства TIP49 относятся к семейству АТФаз класса ААА+, являются неотъемлемыми для жизнедеятельности эукариотических клеток и играют важную роль в процессах канцерогенеза. Как часть комплексов ремодуляции хроматина TIP60, SWR1 и INO80 эти белки выполняют важнейшие функции в большинстве процессов жизнедеятельности человеческих клеток, таких как транскрипция, репарация ДНК, митоз и апоптоз.

По результатам проведенных исследований крупномасштабной конформационной подвижности белков семейства ТІР49 по гомологии с неполными кристаллическими структурами гомогексамера белка ТІР49А (PDB: 2C9O [5]) и гетерогексамера



Рис. 5. Молекулярная динамика белка RecA: кривые релаксации сигнала НСЭ (а) и конформационные изменения в филаменте (b).



Рис. 6. Спектры НСЭ для филамента белка RecA. Данные JNSE (JCNS-MLZ, Мюнхен, Германия).

белков ТІР49А/ТІР49В [6] были построены регуляризованные полноатомные модели мономерных и гексамерных форм белков ТІР49А и ТІР49В (*puc. 7*), которые могут быть использованы для моделирования молекулярной динамики и докинга различных лигандов (АТФ, ДНК и т.д).

С помощью молекулярного докинга впервые было показано, что центральный канал гексамерной кольцевой формы белка TIP49A имеет достаточные размеры для связывания днДНК в классической В-форме. Была исследована конформационная динамика этого комплекса с помощью методов молекулярной динамики и показано, что исследуемые белки способны растягивать днДНК (*рис. 8, 9*). Выявлены новые консервативные элементы структуры белков семейства TIP49, критически важные для их АТФазной активности.

Развитие рентгеновских методов исследования белков, белковых кристаллов, органических и белково-органических систем

В ходе выполнения проекта РФФИ с применением рентгенодифракционных, фазочувствительных и спектрально-селективных методов (высокоразрешающая двухкристальная дифрактометрия, метод стоячих рентгеновских волн и рентгеновская рефлектометрия) проведено изучение in situ процессов образования и деградации белковых кристаллов, их структурных особенностей и процессов формирования белковолипидных систем. Получена информация об их дефектной структуре и особенностях формирования гибридных систем твердая подложкабелковый кристалл.

Представлены результаты *in situ* исследований роста кристаллов тетрагонального лизоцима методом высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии (*puc. 10*). Кристаллы были выращены методом «сидячей капли» на кристаллических кремниевых подложках разного типа: как



Рис. 7. Пространственные структуры мономерных форм белков ТІР49а и ТІР49b: а – кристаллическая структура ТІР49А. Области D1, D2 и D3 показаны синим, красным и зеленым цветами соответственно. Неструктурированные петли L1 и L2 (обозначены желтым цветом) были реконструированы с использованием инструментов моделирования петель ICM-Pro; b – полноатомная пространственная структура ТІР49А (построена на основе пространственной структуры гомологичного белка ТІР49В).



Рис. 8. Начальная конформация комплекса белка TIP49A с днДНК с разных ракурсов. Элементы структуры белков, закрывающие обзор, удалены для ясности. Подвижные петли белка в центральной области гексамерного кольца показаны красным цветом.



Рис. 9. Конечная конформация комплекса белка ТІР49А с днДНК после 30 нс МД с разных ракурсов. Дополнительные по сравнению с начальной структурой элементы белка, находящиеся в прямом контакте с днДНК, показаны красным цветом.



Рис. 10. а – Схема и фотография специально разработанного герметичного кристаллизатора для получения белковых кристаллов на кристаллической подложке с рентгенопрозрачным окном; b – фото трех основных форм выращенных кристаллов; отмечены индексы граней кристаллов; с – обзорная экспериментальная кривая θ -2 θ сканирования – серия дифракционных пиков кристаллов тетрагонального лизоцима; отмечены индексы отражений и соответствующие брэгговские углы 2 θ . На вставке – кривая качания (440), полуширина составляет 28.3 угл. с. Дифракционные пики соответствуют ориентации кристалла, показанного на фото в красной рамке.

на гладких подложках, так и с искусственным рельефом на основе графоэпитаксии. Кристаллы выращивали в специальной герметичной кристаллизационной ячейке, обеспечивающей возможность получения изображений на оптическом микроскопе, проведения рентгенодифракционных in situ исследований и измерения кривых качания кристаллов в процессе их роста. Указанные измерения кристаллов лизоцима проводили на различных этапах процесса кристаллизации: стадиях зарождения и роста кристаллов (рис. 10а), сформировавшихся кристаллов (*рис. 10b*), деградации кристаллической структуры и полного разрушения.

Работа выполнена при участии Ю.А. Дьяковой, М.А. Марченковой, П.А. Просекова (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН), В.И. Исаева-Иванова, М.Г. Петухова (Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт»).

Литература 🌑

- **1.** *М.В. Ковальчук, В.Г. Кон УФН*, 1986, **149**, 69.
- 2. V. Timofeev, E. Smirnova, L. Chupova, R. Esipov, I. Kuranova
- Acta Cryst., 2012, D 68, 1660. 3. H.M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T.N. Bhat, H. Weissig, I.N. Shindyalov, P.E. Bourne

Nucleic Acids Res., 2000, **28(1)**, 235.

- 4. R. Abagyan, M. Totrov, D. Kuznetsov J. Comput. Chem., 1994, 15(5), 488.
- *5. P.M. Matias, S. Gorynia, P. Donner, M.A. Carrondo J. Biol. Chem.*, 2006, **281**, 38918.
- M. Petukhov, A. Dagkessamanskaya, M. Bommer, T. Barrett, I. Tsaneva, A. Yakimov, R. Quéval, A. Shvetsov, M. Khodorkovsky, E. Käs, M. Grigoryev Structure, 2012, 20, 1321.

English mmmmmmm

Struture and Properties Investigations of Biological Macromolecules Using X-Ray and Neutron Methods and Computational Simulation Methods*

Alexander E. Blagov – Shubnikov Institute of Crystallography RAS 59, Leninsky Pr., Moscow 119333, Russia e-mail: Blagov@ns.crys.ras.ru Inna P. Kuranova – Shubnikov Institute of Crystallography RAS 59, Leninsky Pr., Moscow 119333, Russia e-mail: inna@ns.crys.ras.ru Vladimir I. Timofeev – Shubnikov Institute of Crystallography RAS 59, Leninsky Pr., Moscow 119333, Russia e-mail: tostars@mail.ru

Yury N. Orlov – St. Petersburg Polytechnic University 29, Politechnicheskaya Str., St. Petersburg 195251, Russia e-mail: y.orlov@rambler.ru Dmitry V. Lebedev – National Research Centre "Kurchatov Institute" Konstantinov St.Petersburg Nuclear Physics Institute, Orlova Roscha, Gatchina, Leningrad region 188300, Russia e-mail: dtry@omrb.pnpi.spb.ru

Abstract 🔵

The results of proteins macromolecule structure and properties investigation are represented. The model of the PPAT in a complex with ATP and PhP was built. The changes in the conformation of the ligands in the process of chemical transformations were revealed, energy profile of the catalyzed reaction has been received and the role of the enzyme as a reaction was determined. On the base of atomic-scale models for the functional presynaptic complex of RecA information about the dynamics of RecA filament on the time scales from 0,01 to 100 ns was gathered. For the first time the crystal structure of hexameric ring complexes of TIP49B proteins was obtained (PDB code: 3UK6). The conformational dynamics of complex TIP49A/TIP49B and their various mutant forms were investigated. The results indicate that the proteins stretch dsDNA. We also identified new conservative elements of the structure of proteins of family TIP49 critical for their ATP-activity. The first results of protein crystal forming study from nucleation and growth to degradation and complete destruction.

Keywords: X-ray, synchrotron and neutron radiation, high-resolution diffractometry, small angle X-ray scattering, small angle neutron scattering, structure of protein molecules, nucleoprotein complexes, protein crystals, thin films.

References

- 1. M.V. Kovalchuk, V.G. Kohn Sov. Phys. Usp., 1986, 29, 426.
- V. Timofeev, E. Smirnova, L. Chupova, R. Esipov, I. Kuranova Acta Cryst., 2012, D 68, 1660.
- 3. H.M. Berman, J. Westbrook, Z. Feng, G. Gilliland, T.N. Bhat, H. Weissig, I.N. Shindyalov, P.E. Bourne Nucleic Acids Res., 2000, 28(1), 235.
- 4. R. Abagyan, M. Totrov, D. Kuznetsov J. Comput. Chem., 1994, 15(5), 488.
- 5. P.M. Matias, S. Gorynia, P. Donner, M.A. Carrondo J. Biol. Chem., 2006, 281, 38918.
- 6. M. Petukhov, A. Dagkessamanskaya, M. Bommer, T. Barrett,
- I. Tsaneva, A. Yakimov, R. Quéval, A. Shvetsov, M. Khodorkovsky, E. Käs, M. Grigoryev Structure, 2012, 20, 1321.

The work was financially supported by RFBR (project N 12-02-12063-ofi_m)

Эффекты близости в слоистых наноструктурах сверхпроводник/ферромагнетик*

В.Л. Аксенов, Э.Х. Мухамеджанов, Ю.В. Никитенко, Ю.Н. Хайдуков

В работе представлен краткий обзор использования разработанных авторами новых методов рефлектометрии поляризованных нейтронов для изучения эффектов близости в слоистых наноструктурах сверхпроводник/ферромагнетик. Описаны первые прямые наблюдения намагничивания сверхпроводника (обратный эффект близости) и образования магнитной решетки в сверхпроводящем ферромагнетике (криптоферромагнетизм).

Ключевые слова: эффекты близости, сверхпроводимость, ферромагнетизм, слоистая структура, поляризованные нейтроны, рефлектометрия нейтронов.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 06-02-16221-а, 09-02-00566-а, 12-02-12057-офи_м и 14-22-01007-офи_м)

Термин «эффект близости» появился в физике конденсированного состояния в 1960-х гг. при изучении контакта сверхпроводника (СП) с нормальным металлом и обозначал появление в последнем параметра порядка сверхпроводимости на расстоянии от границы раздела, равном длине когерентности СП. Если заменить нормальный металл на ферромагнитный (ФМ), то эффект проникновения парной волновой функции СП и возникновения СП-слоя в ФМ сохраняется. Однако конкуренция двух (СП и ФМ) обменных взаимодействий приводит к целому ряду новых эффектов, которые начинают проявляться в системах с пониженной размерностью и особенно на нанометровом масштабе. Теория явлений, возникающих при контакте СП и ФМ и имеющих квантовую природу, достаточно хорошо разработана и предсказывает целый ряд необычных и новых явлений в физике сильно коррелированных электронных систем [1]. Помимо общефизического интереса, изучение этих явлений дает важную информацию для создания новых материалов спинтроники.

Экспериментальные исследования в этой области начали развиваться с конца 1980-х гг., когда появилась возможность создания слоистых систем тол-

щиной в несколько десятков нанометров и меньше. Особенно активно исследования проводились в последнее десятилетие, однако до сих пор для некоторых предсказаний теории имеется неполное экспериментальное подтверждение или же оно вообще отсутствует.

В данной статье мы рассмотрим два новых явления, предсказанные теоретически, но до сих пор экспериментально надежно не подтвержденные: обратный эффект близости (ОЭБ) [2, 3] и криптоферромагнитное (КФМ) состояние в ФМ вблизи границы раздела [4-6].

Исследования классическими магнитометрическими методами не позволяют определить глубину проникновения магнетизма в сверхпроводник и измерить изменения магнитного пространственного профиля в ферромагнетике под действием сверхпроводимости.



Виктор Лазаревич член-корреспондент РАН, НИЦ «Курчатовский институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова

AKCEHOB

НИКИТЕНКО

исследований

Юрий Васильевич

Объединенный институт ядерных



МУХАМЕДЖАНОВ Энвер Хамзяевич

НИЦ «Курчатовский институт»



ХАЙДУКОВ Юрий Николаевич

Научно-исследовательский институт ядерной физики МГУ



ВЕСТНИК РФФИ

Рефлектометрия поляризованных нейтронов

Прямым методом изучения пространственного распределения намагниченности является рефлектометрия поляризованных нейтронов [7, 8]. Попытки использовать этот метод предпринимались неоднократно, однако они не привели к желаемому результату ввиду слабости магнитного рассеяния нейтронов в СП.

Мы разработали новый метод в рефлектометрии нейтронов, основанный на резонансном усилении нейтронных стоячих волн [9, 10], который позволяет увеличить магнитное рассеяние в реальных структурах в 10–100 раз.

На рисунке 1 показана геометрия эксперимента по отражению и рассеянию нейтронов. Поляризованный нейтронный пучок (обозначен "n") падает под углом скольжения Θ_i на образец, размещенный в плоскости ХУ. Отраженные и рассеянные от образца нейтроны регистрируются позиционно-чувствидвумерным тельным детектором. Зеркально отраженные под углом Θ_i нейтроны с волновым вектором k_m дают информацию о средних в плоскости образца ядерном $U_n(z)$ и магнитном $U_m(z)$ потенциалах взаимодействия нейтрона со структурой. Рассеянный в плоскости ZX пучок нейтронов, обусловленный передачей волнового вектора нейтрона Q,, дает информацию о шероховатостях границ раздела и неоднородностях в объеме с корреляционной длиной в диапазоне 1-100 мкм (например, ферромагнитные обычные домены). Рассеянный в плоскости ХУ пучок нейтронов, обусловленный передачей волнового вектора Q,, дает информацию о неоднородностях с корреляционной длиной в диапазоне 10-1000 нм (например, КФМ-домены).

На рисунке 2 показана пространственная (в глубину структуры) зависимость потенциала взаимодействия для нейтронов в трехслойной структуре. Слои R₁ и R₂ имеют практически



Рис. 1. Геометрия эксперимента по отражению и рассеянию поляризованных нейтронов от слоистой структуры, расположенной в плоскости XY.



Рис. 2. Потенциал взаимодействия нейтрона (черная линия) и плотность нейтронов $|\psi|^2$ (красная линия) в зависимости от координаты вглубь трехслойной структуры.

равные положительные потенциалы, в то время как СП-слой имеет отрицательный потенциал. Такая пространственная зависимость потенциала определяет то, что в слое СП при длинах волн, больше критической для R₂, реализуется режим стоячих нейтронных волн, а при длинах волн, больше критической для R₁, реализуется уже режим усиленных стоячих нейтронных волн.

Обратный эффект близости

Обратный эффект близости состоит в появлении магнитных корреляций в СП в области границы раздела с ФМ и обусловлен корреляциями электронов проводимости СП со свободными электронами ФМ, которые связаны обменными взаимодействиями.

Анализ экспериментальных работ по изучению ОЭБ проведен ранее в нашей статье [11]. Стандартные методы магнитометрии (SQUID-магнитометрия (Super conducting quantum interference device), ядерный магнитный резонанс, магнитооптический эффект Керра) не обладают необходимой пространственной чувствительностью. Поэтому они не позволяют определить толщину индуцированного магнитного слоя и, следовательно, провести ее сравнение с теоретическими предсказаниями. В наших работах [11, 12] мы исследовали единичный бислой СП/ФМ. Кроме того, мы использовали разработанный нами [7, 8] метод усиленных стоячих нейтронных волн, который в случае магнитно-неколлинеарных структур может значительно повышать чувствительность измерений намагниченности. Исследуемый образец Си (32 нм)/ V (40 нм)/Fe (1 нм)/MgO (001) был приготовлен в Исследовательском центре им. Вигнера (Будапешт) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Слой ванадия V толщиной 40 нм представляет собой обычный СП типа БКШ (теория сверхпроводимости Бардина-Купера-Шриффера), слой железа – металлический ФМ. Среднеквадратичная высота шероховатости границы V/Fe не превышала 0.6 нм.

Сверхпроводящие свойства V типичны для двумерного СП: $T_c=3.4\pm0.1$ K, $\xi_s=9.3\pm0.1$ нм, $\lambda\approx100$ нм. При T=10 K намагниченность ФМ-слоя составляла M=17.5 кГс.

На рисунке 3 показаны зависимости спиновой асимметрии $S(Q)=(R^+(Q)-R^-(Q))/(R^+(Q)+R^-(Q))$ от переданного волнового вектора при T=5 K> T_c , где $R^\pm(Q)$ – коэффициент зеркального отражения нейтронов поляризованных по полю (+) и против поля (–) и разности спиновой асимметрии для значений поля 1.6 и 5 К.

После охлаждения образца до температуры ниже T_c наблюдался сдвиг спиновой асимметрии вблизи Q=0.36 нм⁻¹ в сторону больших значений Q, которой



Рис. 3. а – Спиновая асимметрия (черный цвет) и разность спиновой асимметрии (красный цвет) для значений температуры 1.5 и 5.0 К: точки – эксперимент, линии – расчетные зависимости; b – магнитный профиль бислоя СП/ФМ при температуре ниже T.

связан с появлением магнитного подслоя с намагниченностью $M(z) = M_0$ $\exp((z-z_0)/h)$ (M_0 – намагниченность на границе СП/ФМ, кГс; z - координата в глубь сверхпроводящего слоя, нм; h – характерная толщина магнитного подслоя, нм): $M_0 = 0.8 \pm 0.3$ кГс; *h*=7.0±1.0 нм, *z*₀=71 нм. При данной зависимости M(z) воспроизводится полученное в магнитометрических измерениях 40%-ное увеличение абсолютной величины магнитного момента при Т<Т. При этом толщина магнитного подслоя по порядку величины соответствует длине корреляции СП.

Таким образом, впервые прямыми измерениями зарегистрирован обратный эффект близости, заключающийся в намагничивании сверхпроводящего слоя.

Криптоферромагнитное состояние

Одним из проявлений влияния сверхпроводника, контактирующего с ферромагнетиком, является образование в ферромагнитном слое особой доменной структуры [4–6], в которой размер доменов d в плоскости слоя составляет порядка сверхпроводящей корреляционной длины в сверхпроводнике $\xi \cong 10-100$ нм (криптоферромагнитное состояние). Наиболее адекватным методом измерений в данном случае является рефлектометрия поляризованных нейтронов [7, 8].

пространственно-чувстви-Для тельных измерений профиля намагниченности ферромагнитно-сверхпроводящих структур в работах [13, 14] были использованы разработанные нами методы рефлектометрии нейтронов в режимах стоячих и усиленных стоячих нейтронных волн. Однако в этих работах не удалось определить размер доменов, вызывающих рассеяние нейтронов. Это не позволило сделать вывод, являются ли они обычными доменами ферромагнетика (1-100 мкм) или сверхпроводящего ферромагнетика (10-100 нм), соответствующие криптоферромагнитному состоянию.

ВЕСТНИК РФФИ

Недавно нами было проведено исследование слоистой структуры Та(3 нм)/ V(150 нм)/ Fe_{0.7}V_{0.3}(1 нм)/ V(1.2 нм)/ Fe₀₇V₀₃(1 нм)/Nb(150 нм)/ Si на спектрометре РЕМУР модернизированного реактора ИБР-2 в Дубне [15]. Рассеяние на магнитной решетке нанометрового диапазона возникало при 100 К. Начиная с температуры сверхпроводящего перехода в ниобии 8 К, вплоть до 1.5 К, наблюдалось подавление рассеяния нейтронов, связанное с модификацией решетки. Она заключалась в уменьшении межплоскостного расстояния вплоть до ширины доменной стенки при уменьшении температуры, что приводило к уменьшению средней намагниченности. Уменьшение периода качественно соответствует температурному поведению сверхпроводящей корреляционной длины в сверхпроводнике. На рисунке 4 показана магнитная структура, суще-



ствующая на протяжении периода решетки.

Таким образом, впервые прямыми измерениями обнаружена магнитная решетка, которая модифицируется в криптоферромагнитное состояние [16].

Литература 🌑 🗠

- 1. F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov Rev. Mod. Phys., 2005, 77(4), 1321.
- 2. V.N. Krivoruchko, E.A. Koshina
- *Phys. Rev. B*, 2002, **66**, 014521. **3.** *F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov*
- *Phys. Rev. B*, 2004, **69**, 174504. **4.** *P.W. Anderson, H. Suhl*
- 4. P.w. Anderson, H. Suni Phys. Rev., 1959, 116, 898
- 5. A.I. Buzdin, L.N. Bulaevsky JETP, 1988, 94, 256.
- F.S. Bergeret, K.B. Efetov, A.I. Larkin Phys. Rev. B, 2000, 62(17), 11872.
- 7. В.Л. Аксенов, Ю.В. Никитенко
- Кристаллография, 2007, **52**(3), 564. 8. Ю.В. Никитенко, В.Г. Сыромятников Рефлектометрия поляризованных нейтронов. – М.: Физматлит, 2013, 224 с.
- М.: Физматлит, 2013, 224 с. 9. V.L. Aksenov, Yu.V. Nikitenko
- *Physica B*, 2001, **297**, 101. **10. Ю.В. Никитенко**
 - Физика элементарных частиц и атомного ядра, 2009, 40(6), 1682.
- English minimum

- Yu.N. Khaydukov, V.L. Aksenov, Yu.V. Nikitenko, K.N. Zhernenkov, B. Nagy, A. Teichert, R. Steitz, A. Rühm, L. Bottyan J. Supercond. Novel Magnetic Magn., 2011, 24, 961.
- Yu.N. Khaydukov, B. Nagy, J.-H. Kim, T. Keller, A. Rühm, Yu.V. Nikitenko, K.N. Zhernenkov, J. Stahn, L.F. Kiss, A. Csik, L. Bottyán, V.L. Aksenov JETP Letters, 2013, 98, 107.
- 13. V.L. Aksenov, Yu.N. Khaidukov, Yu.V. Nikitenko
- J. Phys.: Conf. Ser., 2010, 211, 012022(1-6). 14. В.Л. Аксенов, Ю.В. Никитенко, Ю.Н. Хайдуков, С.Н. Вдовичев, М.М. Борисов, А.Н. Морковин, Э.Х. Мухамеджанов Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2009, №3, 3.
- 15. Ю.В. Никитенко, Ю.Н. Хайдуков, Ф. Раду, А.В. Петренко, С.В. Кожевников, И.Л. Сашин, Э.Х. Мухамеджанов, М.М. Борисов, В.Г. Сыромятников, В.Д. Жакетов, В.Л. Аксенов
- Сообщение ОИЯИ, Р14-2014-60, Дубна, 2014. 16. Е.В. Sonin, N.A. Logoboy
- J. Phys.: Conf. Ser., 2009, **150**, 052245(1-4).

Proximity Effects in Layered Nanostructures Superconductor-Ferromagnetic*

Victor L. Aksenov – Corresponding Member of RAS, Research Centre "Kurchatov Institute" Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute National Orlova Roscha, Gacthina, Leningrad Region 188300, Russia e-mail: dir@pnpi.spb.ru

> Yury V. Nikitenko – Joint Institute for Nuclear Research Dubna, Moscow region 141980, Russia e-mail: nikiten@nf.jinr.ru

Enver Kh. Mukhamedzhanov – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: mukhamedzhanov@gmail.com

Yury N. Khaydukov – Branch Office of Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Lomonosov Moscow State University 12, Leningradskaya Str., Dubna 141980, Russia e-mail: khaiduk@msu.dubna.ru

Abstract

Short review of application of developed by authors new methods of polarized neutron reflectometry for studies of proximity effects is carried out. The first direct observations of the magnetization of superconductor (back proximity effect) and the formation of a magnetic lattice in superconducting ferromagnetic (cryptoferromagnetism) are reported.

Keywords: proximity effects, superconductivity, ferromagnetism, layered structure, polarized neutrons, neutron reflectometry.

The work was financially supported by RFBR (projects N 06-02-16221-a, 09-02-00566-a and 12-02-12057-ofi_m)

References

- 1. F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov Rev. Mod. Phys., 2005, 77(4), 1321.
- 2. V.N. Krivoruchko, E.A. Koshina Phys. Rev. B, 2002, 66, 014521.
- 3. F.S. Bergeret, A.F. Volkov, K.B. Efetov Phys. Rev. B, 2004, 69, 174504.
- 4. P.W. Anderson, H. Suhl
- Phys. Rev., 1959, 116, 898.
 5. A.I. Buzdin, L.N. Bulaevski JETP, 1988, 94, 256.
- 6. F.S. Bergeret, K.B. Efetov, A.I. Larkin Phys. Rev. B, 2000, 62(17), 11872.
- 7. V.L. Aksenov, Yu.V. Nikitenko
- Crystallogr. Rep., 2007, **52**(3), 564. 8. Yu.V. Nikitenko, V.G. Syromyatnikov Polarized neutron reflectometry. -Moscow, Phizmatlit Publ., 2013, 224 pp.
- 9. V.L. Aksenov, Yu.V. Nikitenko Physica B, 2001, 297, 101.

- 10. Yu.V. Nikitenko
- Physics of Particles and Nuclei, 2009, 40(6), 1682. 11. Yu.N. Khaydukov, V.L. Aksenov, Yu.V. Nikitenko, K.N. Zhernenkov, B. Nagy, A. Teichert, R. Steitz, A. Rühm, L. Bottyan J. Supercond. Novel Magnetic Magn., 2011, 24, 961.
- Yu.N. Khaydukov, B. Nagy, J.-H. Kim, T. Keller, A. Rühm, Yu. V. Nikitenko, K.N. Zhernenkov, J. Stahn, L.F. Kiss, A. Csik, L. Bottyán, V. L. Aksenov JETP Letters, 2013, 98, 107.
- 13. V.L. Aksenov, Yu.N. Khaidukov, Yu.V. Nikitenko J. Phys.: Conf. Ser., 2010, 211, 012022(1-6).
- 14. V.L. Aksenov, Yu.V. Nikitenko, Yu.N. Khaidukov, S.N. Vdovichev, M.M. Borisov, A.N. Morkovin, E.Kh. Mukhamedzhanov J. Surf. Investig. X-ray, 2009, №3, 3.
- 15. Yu.V. Nikitenko, Yu.N. Khaidukov, F. Radu, A.V. Petrenko, S.V. Kozhevnikov, I.L. Sashin, E.Ch. Muchamedzhanov, M.M. Borisov, V.G. Syromyatnikov, V.D. Zhaketov, V.L. Aksenov JINR report P14-2014-60, Dubna, 2014.
- 16. E.B. Sonin, N.A. Logoboy
 - J. Phys.: Conf. Ser., 2009, 150, 052245(1-4).

Эффекты близости в металлических магнитных наноструктурах: комплементарное применение нейтронных и синхротронных методик*

Е.А. Кравцов, В.В. Устинов

Размерные эффекты и эффекты близости, характерные для многослойных магнитных наноструктур, образованных чередующимися слоями ферромагнитных и антиферромагнитных металлов, зачастую приводят к возникновению в них магнитных неоднородностей вблизи межслойных границ. Нами рассматривается применение нейтронных и рентгеновских синхротронных методик для изучения таких эффектов. С помощью рентгеновской дифракции высокого разрешения показано, что в сверхтонких пленках хрома размерные эффекты приводят к квантованию несоизмеримой волны спиновой плотности, когда в толщине пленки в точности укладывается целое число полупериодов волны спиновой плотности. Поляризационной нейтронной рефлектометрией установлено, что эффекты близости в сверхрешетках Fe/Cr/Gd приводят к изменению магнитных свойств в интерфейсной области внутри слоев как Gd, так и Fe, а изменение толщины прослойки Cr позволяет управлять эффектами близости.

Ключевые слова: магнитные многослойные наноструктуры, магнитное упорядочение, рентгеновская дифракция, поляризационная нейтронная рефлектометрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 07-02-01289-а, 10-02-96033-урал_а, 10-02-00590-а и 12-02-12054-офи_м)

Планарные магнитные наноструктуры, образованные чередующимися тонкими слоями магнитных и немагнитных материалов, представляют собой новый класс искусственных магнетиков, которые проявляют уникальные физические свойства и представляют большой технологический интерес в качестве потенциальных материалов для устройств спинтроники (спиновой электроники). Толщины отдельных слоев в таких наноструктурах, как правило, составляют от единиц до десятков нанометров и при использовании современных технологий синтеза прецизионно контролируются на атомном уровне. Характерной особенностью таких наносистем является проявление эффектов близости, когда электронные, магнитные и другие свойства отдельных слоев определяются свойствами соседних слоев. Эффекты близости могут проявляться как в изменении макроскопических магнитных свойств отдельных слоев, так и в модификации их магнитной структуры лишь в ограниченной области вблизи межслойных границ. Понимание природы возникновения эффектов близости в магнитных наноструктурах, механизмов их формирования и особенностей проявления критически важно для достижения прогресса в развитии нанотехнологий, создании новых материалов и устройств микро- и наноэлектроники. Это требует развития и использования неразрушающих экспериментальных методик для определения внутрислойной магнитной структуры отдельных ферромагнитных и антиферромагнитных наноразмерных слоев с соответствующим пространственным разрешением. Методы, основанные на использовании рассеяния нейтронов и синхротронного рентгеновского излучения, особенно в случае комплементарного их использования, позволяют наиболее эффективно решить сформулированную выше задачу.

Антиферромагнитные наноструктуры на основе хрома – один из популярных объектов исследований в последнее десятилетие. Магнитная структура хрома, характеризующаяся наличием несоизмеримой волны спиновой плотности при низких температурах, привлекает к себе внимание исследователей уже более



КРАВЦОВ Евгений Алексеевич

Институт физики металлов УрО РАН



УСТИНОВ Владимир Васильевич академик РАН, Институт физики металлов УрО РАН 40 лет. Волна спиновой плотности представляет собой периодическую модуляцию величины магнитного момента атомов хрома в направлении распространения волны [1]. Период волны спиновой плотности в объемном хроме составляет 5-7 нм и несоизмерим с периодом кристаллической решетки хрома. Волна спиновой плотности в хроме сосуществует с двумя другими типами волн: волной зарядовой плотности и волной упругих напряжений. Эти волны представляют собой модуляцию электронной плотности и межатомного расстояния соответственно. В последнее время наблюдается новый всплеск интереса к слоистым системам на основе хрома, которые рассматриваются как модельные системы для исследования квантовых фазовых переходов [2]. Особый интерес вызывают пленки хрома, толщины которых сравнимы с периодом волны спиновой плотности. Было отмечено, что размерные эффекты, возникающие в тонких пленках хрома, приводят к изменению транспортных свойств. Это может быть также связано с квантовым фазовым переходом. Для прецизионного определения параметров волны спиновой плотности (температуры Нейля и температурной зависимости периода волны спиновой плотности) в таких пленках мы использовали рассеяние рентгеновского синхротронного излучения [3-6].

Наличие волны упругих напряжений в пленке приводит к тому, что на спектрах рентгеновской дифракции вблизи фундаментальных брегговских рефлексов появляются сателлитные рефлексы, положение которых определяется периодом и направлением распространения волны. На рисунке 1 представлены спектры рентгеновской дифракции от пленки хрома толщиной 1000 Å, измеренные вблизи Брегговского пика (002) в температурном интервале 10-290 К с шагом 10 К. Наблюдаемый рентгеновский сателлит характерен для волны упругих напряжений, рас-



Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеяния синхротронного рентгеновского излучения на волне упругих напряжений в пленке хрома толщиной 1000 Å.

пространяющейся перпендикулярно поверхности образца. Положение сателлита содержит полную информацию о периоде волны спиновой плотности в пленке. Характер температурной зависимости рентгеновских спектров, представленный на *рисунке 1*, типичен для объемного хрома и толстых пленок, в которых укладывается большое число периодов волны спиновой плотности. Изменение положения и интенсивности сателлита с температурой связано с фазовым переходом от антиферромагнитной к парамагнитной фазе, при котором происходит увеличение периода волны спиновой плотности.

Мы изучили серию пленок хрома различной толщины и установили, что при характерной толщине 200 Å (соответствует ~7 периодам волны упругих напряжений) происходит резкое качественное изменение температурной зависимости рентгеновских спектров при приложении сильного магнитного поля. На рисунке 2 представлены спектры рентгеновской дифракции от пленки хрома толщиной 200 Å. Мы отмечаем, во-первых, что в тонких пленках несоизмеримая волна спиновой плотности существует только в узком интервале температур от 230 до 270 К. При температурах ниже 230 К волна спиновой плотности переходит в соизмеримую фазу, выше 270 К – в парамагнитное состояние. Вовторых, при повышении температуры в интервале 230-270 К положение сателлита сдвигается в сторону от фундаментального рефлекса (002)Сг, что указывает на уменьшение периода волны спиновой плотности при увеличении температуры. Насколько нам известно, такой аномальной температурной зависимости периода волны спиновой плотности никогда не наблюдалось в объемных образцах хрома, сплавов на его основе, а также в многослойных наноструктурах на основе хрома. В-третьих, поло-



Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности рассеяния синхротронного рентгеновского излучения на волне упругих напряжений в пленке хрома толщиной 200 Å.

жение сателлита соответствует такому периоду волны спиновой плотности, когда в толщине пленки в точности укладывается целое число полупериодов (7) волны спиновой плотности, т.е. целое число периодов волны упругих напряжений. Таким образом, в тонких пленках хрома волна спиновой плотности квантуется, что изменяет температурную зависимость ее периода. Обнаруженное нами качественное изменение поведения волны спиновой плотности в зависимости от толщины мы объясняем наличием квантового фазового перехода, при котором размерные эффекты квантования волны спиновой плотности в пленках начинают доминировать над эффектами спонтанного формирования волны спиновой плотности из-за особенностей поверхности Ферми хрома. Квантовые фазовые переходы, как правило, наблюдаются при изменении поверхности Ферми при допировании либо под давлением. Возможность осуществления таких переходов с помощью размерных эффектов представляет большой фундаментальный интерес и открывает новые перспективы в физике квантовых фазовых переходов.

Ферромагнитные многослойные наноструктуры – ключевые компоненты устройств спинтроники. Для этих структур характерно изменение магнитных свойств внутри отдельных слоев вблизи интерфейсов, что сказывается на функционировании устройств спинтроники. Среди систем ферромагнетик-ферромагнетик одной из наиболее интересных с точки зрения физики является система Fe/Gd [5, 7]. Для таких систем характерно проявление эффектов близости: сильного антиферромагнитного межслойного взаимодействия Fe-Gd, возникновения индуцированного магнитного момента в интерфейсной области редкоземельного металла, изменения в зависимости от толщины вектора намагниченности внутри отдельных слоев. Недавно было показано, что чрезвычайно перспективным объектом исследований могли бы быть наногетероструктуры Fe/ Cr/Gd, в которых, изменяя толщину антиферромагнитной прослойки Cr, можно регулировать интенсивность эффектов близости Fe-Gd [8].

Для того чтобы понять и использовать физические механизмы, определяющие свойства магнитных наноструктур, необходимо прецизионно определить (на субнанометровом уровне) неоднородные профили намагниченности, типичные для таких структур. Поляризационная нейтронная рефлектометрия – мощная экспериментальная методика, основанная на исследовании спин-зависящего отражения поляризованных нейтронов от поверхности наноструктур, которая позволяет определять толщинные зависимости магнитных моментов внутри отдельных слоев.

С помощью поляризационной нейтронной рефлектометрии нами была изучена серия магнитных сверхрешеток Fe (35 Å)/Cr/Gd (50 Å) с различными толщинами прослоек Cr в интервале 0-60 Å [9, 10]. Оказалось, что в таких системах изменение магнитных свойств наблюдается внутри слоев как Gd, так и Fe, а изменение прослойки толшины позволяет управлять эффектами близости. На рисунке 3 представлен рефлектометрический спектр от сверхрешетки Fe (35 Å)/Cr (5.8 Å)/Gd (50 Å), измеренный при комнатной температуре в магнитном поле 500 эрстед. Установлено, что магнитные моменты в слоях Fe и Gd упорядочены антипараллельно друг другу. Несмотря на то, что объемный Gd при комнатной температуре является немагнитным, сверхрешетках Fe/Cr/Gd из-за в эффекта близости он приобретает магнитный момент в узкой области вблизи межслойных границ Gd-Cr. С другой стороны, наблюдается уменьшение магнитного момента в слое Fe. По мере увеличения толщины прослоек Cr наблюдается переход к неколлинеарному упорядоче-



Рис. 3. Спин-зависящие коэффициенты отражения поляризованных нейтронов от сверхрешетки Fe (35 Å)/Cr (5.8 Å)/Gd (50 Å) (a) и зависимость намагниченности сверхрешетки от толщины, определенная в результате обработки экспериментальных спектров (b).

нию магнитных моментов в слоях Fe и Gd. Изменяя толщину прослойки Cr, можно контролируемым образом модифицировать магнитную структуру сверхрешеток.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение нейтронного и рентгеновского синхронного рассеяния позволяет с высоким разрешением определять неоднородную магнитную структуру внутри ферромагнитных и антиферромагнитных слоев в металлических магнитных наноструктурах. Развитие и использование комплементарных нейтронных и рентгеновских методик значительно расширяет экспериментальные возможности при исследовании и дизайне новых материалов и устройств спинтроники.

Работа выполнена при участии сотрудников Института физики металлов УрО РАН: Ю.А. Бабанова, Д.В. Благодаткова, Н.О. Лебедева, И.К. Максимовой, М.А. Миляева, Л.И. Наумовой, В.В. Проглядо, Л.Н. Ромашева, М.В. Рябухиной, Ю.А. Саламатова, Т.А. Чернышовой, Е.М. Якуниной, Н.С. Ярцевой.

Литература 🌑

- 1. E. Fawcett
- *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 209.
- 2. H. Zabel
- J. Phys.: Condens. Matter., 1999, 11, 9303.
- 3. E. Kravtsov, R. Brucas, B. Hjöervarsson, A. Hoser, A. Liebig, G.J. McIntyre, M.A. Milyaev, A. Nefedov, L. Paolasini, F. Radu, A. Remhof, V.V. Ustinov, F. Yakhou, H. Zabel Phys. Rev. B, 2007, 76, 024421.
- 4. E. Kravtsov, A. Nefedov, G. Nowak, K. Zhernenkov, H. Zabel, B. Hjörvarsson, A. Liebig, A. Hoser, G.J. McIntyre, L. Paolasini, A. Remhof J. Phys.: Condens. Mat., 2009, 21, 336004.
- **5.** *Е.А. Кравцов, В.В. Устинов* ФТТ, 2010, **52**, 2116.

- 6. E. Kravtsov, A. Nefedov, H. Zabel, R. Brucas, B. Hjörvarsson, A. Hoser, G.J. McIntyre
- J. Phys.: Condens. Mat., 2005, **17**, 3143. 7. E. Kravtsov, D. Haskel, S.G.E. te Velthuis, J.S. Jiang, B.J. Kirby Phys. Rev. B, 2009, **79**, 134438.
- Sanyal, C. Antoniak, T. Burkert, B. Krumme, A. Warland, F. Stromberg, Ch. Praetorius, K. Fauth, H. Wende, O. Eriksson Phys. Rev. Lett., 2010, 104, 156402.
- 9. М.В. Рябухина, Е.А. Кравцов, Д.В. Благодатков, Л.И. Наумова, В.В. Проглядо, В.В. Устинов, Ю. Хайдуков Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2014, №10, 26.

English mmmmmmm

Proximity Effects in Metallic Magnetic Nanostructures: Complementary Application of Neutron and Synchrotron Techniques*

Evgeny A. Kravtsov – Institute of Metal Physics 18, Sofia Kovalevskaya Str., Ekaterinburg 620137, Russia e-mail: kravtsov@imp.uran.ru Vladimir V. Ustinov – Academician of RAS, Institute of Metal Physics 18, Sofia Kovalevskaya Str., Ekaterinburg 620137, Russia e-mail: ustinov@imp.uran.ru

Abstract 🔵 -

Dimensional and proximity effects are typical of multilayered magnetic nanostructures composed of alternating ferromagnetic and antiferromagnetic layers. These effects are often lead to magnetic inhomogeneity near interfaces. We consider application of neutron and X-ray synchrotron techniques to study such effects. With high resolution X-ray diffraction we showed that in ultrathin Cr films the dimensional effects come to quantization of incommensurate spin-density wave when a total number of spin-density wave half-periods are exactly accommodated inside the film. With polarized neutron reflectometry we found that proximity effects in Fe/Cr/Gd multilayers change magnetic profiles near interfaces inside both Gd and Fe layers. By varying the Cr spaces thickness one may govern the proximity effects.

Keywords: magnetic multilayered nanostructures, magnetic ordering, X-ray diffraction, polarized neutron reflectometry.

References

1. E. Fawcett

- *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 209. **2. H. Zabel**
- J. Phys.: Condens. Matter., 1999, 11, 9303.
- 3. E. Kravtsov, R. Brucas, B. Hjöervarsson, A. Hoser, A. Liebig, G.J. McIntyre, M.A. Milyaev, A. Nefedov, L. Paolasini, F. Radu, A. Remhof, V.V. Ustinov, F. Yakhou, H. Zabel Phys. Rev. B, 2007, **76**, 024421.
- 4. E. Kravtsov, A. Nefedov, G. Nowak, K. Zhernenkov, H. Zabel, B. Hjörvarsson, A. Liebig, A. Hoser, G.J. McIntyre, L. Paolasini, A. Remhof J. Phys.: Condens. Mat., 2009, 21, 336004.

- 6. E. Kravtsov, A. Nefedov, H. Zabel, R. Brucas, B. Hjörvarsson, A. Hoser, G.J. McIntyre
- J. Phys.: Condens. Mat., 2005, 17, 3143.
- 7. E. Kravtsov, D. Haskel, S.G.E. te Velthuis, J.S. Jiang, B.J. Kirby Phys. Rev. B, 2009, **79**, 134438.
- 8. B. Sanyal, C. Antoniak, T. Burkert, B. Krumme, A. Warland, F. Stromberg, Ch. Praetorius, K. Fauth, H. Wende, O. Eriksson Phys. Rev. Lett., 2010, **104**, 156402.
- 9. M.B. Ryabukhina, E.A. Kravtsov, D.B. Blagodatkov, L.I. Naumova, V.V. Proglyado, V.V. Ustinov, Yu. Khaydukov J. Surf. Investig. X-ray, 2014, **8**, 983.

The work was financially supported by RFBR (projects N 07-02-01289-a, 10-02-96033-ural_a, 10-02-00590-a and 12-02-12054-ofi_m)

^{5.} E.A. Kravtsov, V.V. Ustinov Phys. Solid State, 2010, 52, 2116.

Развитие методов малоугловой дифракции, малоуглового рассеяния и рефлектометрии поляризованных нейтронов для диагностики магнитных наноматериалов*

С.В. Григорьев, А.А. Мистонов, В.А. Уклеев

Новые методы поверхностного и объемного рассеяния нейтронов и синхротронного излучения применены для структурной диагностики и изучения магнитных свойств дву- и трехмерных наноматериалов. Рефлектометрия поляризованных нейтронов позволяет исследовать магнитные профили неоднородных нанокомпозитных гетероструктур, а малоугловое рассеяние синхротронного излучения в скользящей геометрии – определить их структурное упорядочение в плоскости слоев. Методика малоугловой дифракции поляризованных нейтронов и синхротронного излучения использована для исследования инвертированных ферромагнитных опалоподобных кристаллов.

Ключевые слова: рефлектометрия поляризованных нейтронов, малоугловое рассеяние, наноструктуры, магнитные пленки, опалоподобные структуры.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 04-02-17509, 07-02-00290, 10-02-00634 и 12-02-12066-офи_м)

Для диагностики магнитных наноматериалов, в том числе для исследования их структуры и магнитных свойств разработано и используется несколько экспериментальных методик. Одними из самых информативных оказались малоугловая дифракция, малоугловое рассеяние и рефлектометрия поляризованных нейтронов. Метод рассеяния синхротронного излучения комплементарно используется для изучения структуры пространственно-упорядоченных наносистем. Развитие технологий синтеза привело к появлению большого класса материалов с новыми свойствами, которые обусловлены сложной топологией, морфологией и химическим составом. Часто наноструктурированные системы обладают сложно предсказуемыми и неожиданными магнитными свойствами. Таким образом, диагностика методами рассеяния нейтронов и синхротронного излучений решает сразу две задачи: верификацию структуры наноматериалов и изучение их новых свойств. Классы изучаемых объектов широко варьируются от структурированных инвертированных опалов на основе переходных металлов до многослойных структур металл-диэлектрик/полупроводник, гранулированных гетероструктур, тонких пленок и наночастиц. Мы остановимся на результатах, полученных методами поверхностного рассеяния нейтронного и синхротронного излучений, т.е. малоугловым рассеянием в скользящей геометрии и рефлектометрии.

Нанокомпозитные, или гранулированные пленки (ГП) состоят из наноразмерных металлических частиц, находящихся в изолирующей матрице. Интерес к таким материалам поддерживается благодаря широкому спектру контролируемых проводящих, магнитных, оптических и других свойств, которые находят применение при создании СВЧ-приборов, в спинтронике, медицине и биологии [1-9]. Задачей нашего исследования являлось определение структуры магниторезистивных [10] SiO₂ (Co xат.%) на подложке GaAs и анализ их магнитных свойств взаимодополняющими методами рассеяния рентгеновского и нейтронного излучений и SQUID-магнитометрии (Super Conducting Quantum Interference Device).

Эксперименты по рассеянию синхротронного излучения проводились в Европейском центре синхротронных исследований ESRF



ГРИГОРЬЕВ Сергей Валентинович

НИЦ «Курчатовский Институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова



МИСТОНОВ Александр Андреевич

Санкт-Петербургский государственный университет



УКЛЕЕВ Виктор Алексеевич

НИЦ «Курчатовский Институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова (European Synchrotron Radiation Facility, Гренобль, Франция) на линии ID10. Согласно полученным данным в основном объеме пленки характерное расстояние d, между гранулами кобальта в любом пространственном направлении в среднем составляет 7 нм. В то же время расстояние d_2 между гранулами в интерфейсном слое существенно больше - порядка 30 нм. При этом толщина интерфейсного слоя равна размеру одной гранулы вдоль направления z и составляет порядка 5-7 нм независимо от толщины основной пленки. Магнитные свойства гетероструктуры были изучены методами рефлектометрии поляризованных нейтронов и SQUID-магнитометрии. Эксперименты по рефлектометрии поляризованных нейтронов проводили на исследовательском реакторе FRG (Forschung Reaktor Geesthacht) исследовательского центра GKSS Forschungszentrum (Гестахт,



Рис. 1. а – Рефлектометрия поляризованных нейтронов от гетероструктуры Au/SiO₂ (75 ат. % Co)/GaAs: экспериментальные данные изображены символами, рассчитанные модельные кривые – сплошными линиями; b – зависимость намагниченности отдельных слоев гетероструктуры от приложенного поля при различных температурах.

Германия) с помощью инструмента PNR на образце Au/SiO₂ (75 ат.% Co)/ GaAs, где верхний слой золота был напылен в качестве электрического контакта для измерений магнитосопротивления при температурах T=300 и 120 K (*puc. 1*).

Для обработки экспериментальных данных использовали рекурсивный метод Парратта [11]. Модель для подгонки, наилучшим образом описывающая экспериментальные данные, состояла из четырех подслоев пленки на подложке GaAs в следующем порядке, начиная от верхнего: 1) покрывающий слой золота; 2) первый слой гранулированной пленки (GF1); 3) второй («объемный») слой пленки (GF2); 4) интерфейсный слой пленки (GF3). Полная толщина ГП составляет 513 Å, что хорошо коррелирует с номинальным значением, полученным из времени роста. Во всем диапазоне приложенных полей намагничиваются слои GF2 и GF3, тогда как в слое GF1 магнитный момент не обнаружен. Это можно объяснить тем, что слой GF1 состоит из наночастиц кобальта, подвергшихся окислению. Исследования с помощью рефлектометрии поляризованных нейтронов подтвердили наличие у структуры обособленного слоя на интерфейсе GF3, найденного ранее методом малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии. Изменение температуры приводит только к изменению магнитной плотности длины рассеяния слоев GF2 и GF3. Значение намагниченности (Н) насыщения слоя GF2 и его магнитная восприимчивость (М) мало изменяются с понижением температуры. Интерфейсный слой GF3 намагничивается при 120 К в два раза сильнее, чем при 300 К. Кроме того, зависимость М-Н для него имеет более резкий характер (*рис. 1b*).

Интерфейсный слой наночастиц кобальта, обнаруженный методами малоуглового рассеяния в скользящей геометрии и рефлектометрии поляризованных нейтронов, имеет магнит-
ные свойства, отличные от «объемного» слоя пленки. Это подтверждает то, что эффект инжекционного магнитосопротивления в данных гетероструктурах – многопараметрическая задача, и для дальнейшей разработки теоретических моделей необходимо учитывать структурную и магнитную неоднородности гранулированной пленки [12].

Другим интересным объектом исследования оказались многослойные магнитные гетероструктуры металл диэлектрик (МД)/полупроводник (ПП), изготовленные в Воронежском техническом университете. В данных сложных объектах толщина и морфология слоев, размеры и концентрация металлических наночастиц в диэлектрической матрице играют ключевую роль в формировании электрических и магнитных свойств структуры в целом [13-15]. Задача данной работы состоит, в частности, в исследовании зависимости магнитных свойств и структурных особенностей наносистемы $[(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}/a-Si:H]_{36}$ от толщины слоя a-Si:H (0.6, 1.4 и 2.3 нм) методами рефлектометрии поляризованных нейтронов и малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии. Образцы обозначены "S₁", "S₂" и "S₃" соответственно возрастанию толщины прослойки.

Среднюю намагниченность индивидуальных МД-слоев образцов изучали методом рефлектометрии поляризованных нейтронов. Интенсивность отраженного пучка регистрировали при комнатной температуре для двух направлений поляризации падающего пучка: параллельно (+Р₀) и антипараллельно (-Р_о) приложенному в плоскости образца магнитному полю Н, которое изменяли в диапазоне от 0 до 500 мТл. Экспериментальные кривые для образцов S₁ и S₂ достаточно хорошо аппроксимировались моделями, в каждой из которых период структуры составляют два слоя -МД и ПП. Для образца S, каждый МД-слой дополнительно разбивали на магнитно-активный центральный подслой и два магнитно-мертвых подслоя на интерфейсах с *a*-Si:H. Величина магнитной плотности длины рассеяния, определенная для каждого образца в результате подгонки, прямо пропорциональна средней намагниченности индивидуального МД-слоя. Образец S₂ слабее других намагничивается в приложенном поле. По-видимому, в образце S₁ из-за слишком малого количества кремния (0.2 нм) еще не успевает сформироваться непрерывный ПП-слой. Поэтому образец намагничивается не как слоистая структура, а как толстая пленка толщиной, равной периоду структуры, умноженному на число бислоев (36). Такое предположение объясняет легкое намагничивание образца в очень малых полях (*H*=30 мТл), в том числе и перпендикулярно плоскости структуры. Образец S₃ характеризуется наличием четких ПП-слоев толщиной 1.3 нм, поэтому он намагничивается как слоистая структура, причем намагниченность сосредоточена в центре каждого МД-слоя. Это предположение о структуре многослойных систем подтверждено данными малоуглового рассеяния в скользящей геометрии (рис. 2) и рентгеновской рефлектометрии (рис. 3). Магнитные и транспортные свойства исследованной наноструктуры определяются сложной топологией составляющих ее слоев, в частности, размером и формой металлических гранул.

Важным объектом исследования являются системы, склонные к самоорганизации и самосборке. В этом контексте монослои однодоменных магнитных наночастиц представляют значительный интерес как с точки зрения возможных приложений в спинтронике, оптике, медицине и т.д., так и для фундаментальной теории взаимодействия и самоорганизации нанообъектов.

В нашей работе изучены моно- и бидисперсные ансамбли магнитных наночастиц на поверхности воды в процессе самоорганизации. Для проведения подобного исследования была использована уникальная комбинация экспериментальных методов - рефлектометрии синхротронного излучения и малоуглового рассеяния в скользящей геометрии. Это позволило изучить распределение электронной плотности в монослое наночастиц как по глубине, так и в плоскости поверхности. Раствор, содержащий магнитные наночастицы, осаждали на поверхность жидкости в Лэнгмюровской ванне, после чего проводили изотермическое сжатие, в процессе которого происходил рост однородного монослоя. Эксперимент проводили на линии ID10 Европейского центра синхротронных исследований (ESRF, Гренобль, Франция). Карта малоуголового рассеяния в скользящей геометрии от бидисперсного ансамбля монодоменных магнитных наночастиц Fe₃O₄ представлена на



Рис. 2. Двумерные карты малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии на многослойных магнитных гетероструктурах [$(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{35}(Al_2O_3)_{65}$ ' a-Si:H]₃₆ с различной толщиной полупроводниковой прослойки: $d_{51} = 0.6$ (a), 1.4 (b) и 2.3 нм (c).



Рис. 3. Кривые отражения поляризованных нейтронов для двух направлений поляризации падающего пучка $(+P_o)$ и $(-P_o)$ при H=500 мТл для образцов: S_1 (a), S_2 (b) и S_3 (c). Экспериментальные данные показаны символами, теоретические кривые представлены сплошными линиями: черной для $I(+P_o)$ и серой для $I(-P_o)$. На вставках изображены соответствующие профили плотности длины рассеяния для нескольких периодов структуры: сумма ядерного и магнитного профиля (черная линия) и их разность (серая линия).

рисунке 4a. На рисунке 4b показана соответствующая кривая зеркального отражения синхротронного излучения для нескольких значений давления в слое. Теоретическая модель, описывающая кривую отражения, состоит из трех слоев пленки с различной электронной плотностью на поверхности воды. Данная модель описывает и ансамбли с наночастицами других размеров и их комбинаций.

Показано, что рассеяние в случае бидисперсного ансамбля наночастиц с размерами 10 и 20 нм происходит некогерентным образом. Это означает, что частицы разного размера формируют собственные независимые гексагонально упорядоченные подрешетки. При этом, однако, величина размера кластера когерентного рассеяния наночастиц диаметром 10 нм увеличивается в случае бидисперсного ансамбля с *D*=64.7 и 105.5 нм.

Искусственные опалоподобные материалы интересны своими физическими свойствами как для фундаментальной науки, так и для прикладных исследований. В настоящее время приборы на основе опалоподобных кристаллов применяются в оптоэлектронике, магнитооптике, а также для создания элементов с высокой плотностью записи. Инвертированная опалоподобная структура (ИОПС) представляет собой совокупность заполненных материалом (в данном случае ферромагнетиком) пор искусственного опала - системы из плотноупакованных сферических частиц диаметром порядка 400-500 нм. Вследствие спекания шаров, из которых образован прямой опал, элементарная ячейка ИОПС состоит из двух основных элементов - квазикуба и квазитетраэдра (рис. 5), которые соединяются между собой перемычками, расположенными вдоль осей <111>.

Так как магнитный поток должен сохраняться во всех элементах ИОПС, для описания распределения намагниченности была построена модель, предполагающая, что намагниченность ИОПС определяется направле-

ТЕМАТИЧЕСКИЙ БЛОК:

ВЕСТНИК РФФИ

МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НА ИСТОЧНИКАХ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ



Рис. 4. а – Двумерная карта малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии на бидисперсном массиве взаимодействующих магнитных наночастиц диаметром 10 нм и 20 нм в пропорции 3:1 на водной поверхности; b – рефлектометрия синхротронного излучения от этого же образца при различных значениях давления в слое. Символами показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – модельные кривые.



составляющие – псевдотетраэдр и псевдокуб.

Рис. 6. Направления намагниченностей перемычек в ИОПС на различных этапах намагничивания образца при приложении поля вдоль направления [1-2,1].

ниями намагниченностей перемычек. При этом для квазитетраэдров и квазикубов количество намагниченностей, входящих внутрь и выходящих наружу, должно быть одинаково, аналогично «правилу льда». На основании данной модели были построены картины различных этапов перемагничивания ИОПС при приложении магнитного поля вдоль направления [1-2,1] (рис. 6). Рассчитанные интенсивности магнитного рассеяния нейтронов хорошо согласуются с результатами эксперимента по малоугловому рассеянию нейтронного излучения. Показано, что при таком направлении поля должна возникать перпендикулярная полю и образцу компонента намагниченности.

Таким образом, в рамках проектов РФФИ выполнен широкий круг исследований, охватывающий процессы синтеза, характеризации и изучения свойств наноструктурированных магнитных материалов. Комбинация методик рассеяния синхротронного и нейтронного излучений позволяет получать полную информацию о внутреннем строении и магнитном порядке на масштабах от нескольких десятых долей до нескольких сотен нанометров.

Работа выполнена при участии сотрудников Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» и Санкт-Петербургского государственного университета: Л.А. Аксельрода, Е.В. Величко, Н.А. Григорьевой, И.С. Дубицкого, В.Н. Забенкина, Е.А. Дядькиной, А.И. Окорокова, В.В. Рунова, М.К. Руновой, В.Г. Сыромятникова, Ю.П. Черненкова.

Литература 🌑

- 1. X. Lou, C. Adelmann, M. Furis, S.A. Crooker, C.J. Palmstrøm, P.A. Crowell
- *Phys. Rev.Lett.*, 2006, **96**, 176603.
- 2. A.M. Bratkovsky Phys. Rev. B, 1997, 56, 2344.
- 3. M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas Phys. Rev. Lett., 1988, 61, 2472.
- 4. G. Schmidt, G. Richter, P. Grabs, C. Gould, D. Ferrand, L.W. Molenkamp
- *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 227203.
- 5. V.V. Osipov, A.M. Bratkovsky Phys. Rev. B, 2005, 72, 115322.
- 6. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger Science, 2001, 294, 1488.
- 7. B.P. Zakharchenya, V.L. Korenev
- *Phys. Usp.*, 2005, **48**, 603. **8. B. Huang, D.J. Monsma, I. Appelbaum**
- Phys. Rev. Lett., 2007, 99, 177209. 9. Y. Ohno, D.K. Yong, B. Beschoten, F. Mats
- 9. Y. Ohno, D.K. Yong, B. Beschoten, F. Matsukura, F. Ohno, D.D. Awschalom Nature, 1999, 402, 790.
- **10.** *L.V. Lutsev, A.I. Stogniy, N.N. Novitsky Phys. Rev. B*, 2009, **80**, 184423.
- 11. L.G. Parratt
 - Phys. Rev., 1954, 95, 359.

English mmmmmmmm

- V.A. Ukleev, N.A. Grigoryeva, E.A. Dyadkina, A.A. Vorobyev, D. Lott, L.V. Lutsev, A.I. Stogniy, N.N. Novitsky, A.A. Mistonov, D. Menzel, S.V. Grigoryev Phys. Rev. B, 2012, 86(13), 134424.
- 13. А.В. Иванов, Ю.Е. Калинин, В.Н. Нечаев, А.В. Ситников ФТТ, 2009, 51, 2331.
- 14. И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, П.В. Неретин, А.В. Ситников, О.В. Стогней
- Альтернативная энергетика и экология, 2002, 2, 7.
- 15. В.А. Белоусов, Ю.Е. Калинин, К.Г. Королев, А.В. Ситников, К.А. Ситников
- Вестник ВГТУ, 2006, **2**, №11, 24.
- 16. Е.А. Дядькина, А.А. Воробьев, В.А. Уклеев, Д. Лотт, А.В. Ситников, Ю.Е. Калинин, О.В. Геращенко, С.В. Григорьев ЖЭТФ, 2014, 145, 472.
- N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, K.S. Napolsky, N.A. Sapoletova, A.A. Eliseev, W. Bouwman, D.V. Byelov, A.V. Petukhov, D.Yu. Chernyshov, H. Eckerlebe, A.V. Vasilyeva, S.V. Grigoryev Phys. Rev. B, 2011, 84 064405.
- M. Kostylev, A.A. Stashkevich, Y. Roussignye, N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, D. Menzel, N.A. Sapoletova, K.S. Napolsky, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, S.V. Grigoryev, S.N. Samarin Phys. Rev. B, 2012, 86, 184431.
- A.A. Mistonov, N.A. Grigoryeva, A.V. Chumakova, H. Eckerlebe, N.A. Sapoletova, K.S. Napolsky, A.A Eliseev, D. Menzel, S.V. Grigoryev Phys. Rev. B, 2013, 87, 220408(R).

Development of Methods of Small-Angle Diffraction, Small-Angle Scattering and Reflectometry of Polarized Neutrons for Diagnostics of Magnetic Nanomaterials*

Sergey V. Grigoryev – National Research Center "Kurchatov Institute" Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute Orlova Roscha, Gatchina, Leningrad region 188300, Russia e-mail: grigor@pnpi.spb.ru Alexander A.Mistonov – St. Petersburg State University 7/9, Universitetskaya nab., St. Petersburg 199034, Russia e-mail: mistonov@lns.pnpi.spb.ru Viktor A. Ukleev – National Research Center "Kurchatov Institute" Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute Orlova Roscha, Gatchina, Leningrad region 188300, Russia e-mail: ukleev@lns.pnpi.spb.ru

Abstract • ~

New methods of surface and volume scattering of neutrons and synchrotron radiation were used for the structural diagnosis and investigation of the magnetic properties of two-dimensional and three-dimensional nanomaterials. Polarized neutron reflectometry allowed one to study magnetic profiles of the inhomogeneous nanocomposite heterostructures, while grazingincidence small-angle scattering of synchrotron radiation revealed their in-plane structural ordering. The method of smallangle diffraction of polarized neutrons and synchrotron radiation is used for investigation of inverse ferromagnetic opal-like structures.

Keywords: polarized neutron reflectometry, small-angle scattering, nanostructures, magnetic films, opal-like structures.

The work was financially supported by RFBR (projects N 04-02-17509, 07-02-00290, 10-02-00634 and 12-02-12066-ofi_m)

References

- 1. X. Lou, C. Adelmann, M. Furis, S.A. Crooker, C.J. Palmstrøm, P.A. Crowell
- *Phys. Rev.Lett.*, 2006, **96**, 176603. **2.** *A.M. Bratkovsky*
- *Phys. Rev. B*, 1997, **56**, 2344.
- M.N. Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas Phys. Rev. Lett., 1988, 61, 2472.
- 4. G. Schmidt, G. Richter, P. Grabs, C. Gould, D. Ferrand, L.W. Molenkamp
- *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **87**, 227203. **5. V.V. Osipov, A.M. Bratkovsky**
- 5. V.V. Osipov, A.M. Bratkovsky Phys. Rev. B, 2005, 72, 115322.
- 6. S.A. Wolf, D.D. Awschalom, R.A. Buhrman, J.M. Daughton, S. von Molnar, M.L. Roukes, A.Y. Chtchelkanova, D.M. Treger Science, 2001, 294, 1488.
- **7.** B.P. Zakharchenya, V.L. Korenev Phys. Usp., 2005, **48**, 603.
- 8. B. Huang, D.J. Monsma, I. Appelbaum
- Phys. Rev. Lett., 2007, 99, 177209.
 9. Y. Ohno, D.K. Yong, B. Beschoten, F. Matsukura, F. Ohno, D.D. Awschalom
- Nature, 1999, **402**, 790. **10. L.V. Lutsev, A.I. Stogniy, N.N. Novitsky**
- *Phys. Rev. B*, 2009, **80**, 184423. 11. L.G. Parratt
- Phys. Rev., 1954, **95**, 359.

- V.A. Ukleev, N.A. Grigoryeva, E.A. Dyadkina, A.A. Vorobyev, D. Lott, L.V. Lutsev, A.I. Stogniy, N.N. Novitsky, A.A. Mistonov, D. Menzel, S.V. Grigoryev Phys. Rev. B, 2012, 86(13), 134424.
- A.V. Ivanov, Yu.E. Kalinin, V.N. Nechayev, A.V. Sitnikov Phys. Solid State, 2009, 51, 2331.
- 14. I.V. Zolotukhin, Yu.E. Kalinin, P.V. Neretin Alternative Energy and Ecology, 2002, 2, 7 (in Russian).
- 15. V.A. Belousov, Yu.E. Kalinin, K.G. Korolev, A.V. Sitnikov, K.A. Sitnikov Vestnik VGTU, 2006, 2, 24 (in Russian).
- 16. E.A. Dyadkina, A.A. Vorobyev, V.A. Ukleev, D. Lott, A.V. Sitnikov, Yu.E. Kalinin, O.V. Gerashchenko, S.V. Grigoryev JETP, 2014, 118(3), 410.
- N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, K.S. Napolsky, N.A. Sapoletova, A.A. Eliseev, W. Bouwman, D.V. Byelov, A.V. Petukhov, D.Yu. Chernyshov, H. Eckerlebe, A.V. Vasilyeva, S.V. Grigoryev Phys. Rev. B, 2011, 84 064405.
- M. Kostylev, A.A. Stashkevich, Y. Roussignye, N.A. Grigoryeva, A.A. Mistonov, D. Menzel, N.A. Sapoletova, K.S. Napolsky, A.A. Eliseev, A.V. Lukashin, S.V. Grigoryev, S.N. Samarin Phys. Rev. B, 2012, 86, 184431.
- A.A. Mistonov, N.A. Grigoryeva, A.V. Chumakova, H. Eckerlebe, N.A. Sapoletova, K.S. Napolsky, A.A Eliseev, D. Menzel, S.V. Grigoryev Phys. Rev. B, 2013, 87, 220408(R).

Аномалии структурных и динамических свойств систем на основе f- и d-элементов*

Е.С. Клементьев, П.А. Алексеев, А.П. Менушенков, П.П. Паршин

С помощью широкого набора нейтронных и синхротронных методов исследованы системы, в которых аномальные физические свойства формируются в условиях взаимодействия локальных и коллективных степеней свободы электронной и фононной подсистем: EuCu₂Si_xGe_{2-x}, CeNi, FeSi, высокотемпературные сверхпровод-ники-купраты. В промежуточно-валентной системе CeNi обнаружен рекордный объемный коллапс 4f-электронной оболочки (21%), что превышает прежний мировой рекорд при гамма-альфа-переходе в церии с коллапсом на 14–15%. Восстановлены парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi. Обнаружен аномальный ангармонизм колебаний кислорода в сверхпроводящей CuO₂ плоскости в купратах с дырочным и электронным типами допирования. Установлена связь между флуктуациями валентности европия и формированием состояний с антиферромагнитным упорядочением и Кондо-эффектом.

Ключевые слова: сильнокоррелированные системы, нейтронное рассеяние, синхротронные методы.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 12-02-12077-офи_м, 11-02-01171-а и 11-02-00121-а)

Соединения на основе f- и d-элементов занимают особое место в физике конденсированного состояния и материаловедении благодаря разнообразию типов основного состояния и многочисленным аномалиям физических свойств. Многие аномалии магнитных, электронных, термодинамических, механических свойств играют важную роль для приложений. Ключевую роль в формировании свойств обсуждаемых систем играют конкуренция нескольких взаимодействий (Кондовского взаимодействия, косвенного обменного взаимодействия, эффектов кристаллического электрического поля и спаривания электронов, ведущего к сверхпроводимости) и валентная нестабильность. Соединения на основе ионов с частично заполненными электронными оболочками описаны в работах [1]. Для выяснения природы формирования свойств столь сложных соединений необходимо использовать комплементарные методики для исследования структурных и динамических характеристик. В последнее время высокую эффективность показало сочетание нейтронных и синхротронных методов.

Наиболее ярким результатом нашего исследования интерметаллидов на основе церия является обнаруженный рекордный объемный коллапс на 21% в промежуточно-валентной (ПВ) системе CeNi. Прежний рекорд для 4f-электронных систем принадлежал церию, в котором при фазовом гаммаальфа-переходе объемный коллапс элементарной ячейки составляет 15%. Выявление механизма подобных электронных и структурных фазовых переходов (объемный коллапс Кондо) является одним из самых важных и открытых вопросов в физике систем с сильными электронными корреляциями [2]. В таблице 1 система CeNi сопоставляется по скачку



Балтийский федеральный университет им. И. Канта

Евгений Станиславович



АЛЕКСЕЕВ Павел Александрович

НИЦ «Курчатовский институт»



МЕНУШЕНКОВ Алексей Павлович

КЛЕМЕНТЬЕВ

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»



ПАРШИН Петр Петрович

НИЦ «Курчатовский институт»

Элемент или соединение	Относительное изменение объема, %	Переходы между кристаллическими структурами
Ce	15	Из ГЦК* в ГЦК
Ce _{1-x} (Th,La) _x	10-12	Из ГЦК в ГЦК
Sm(Y)S	13	Из кубической в кубическую
YbInCu ₄	0.5	Из кубической в кубическую
CeNi	21	Из орторомбической в кубическую

Таблица 1. Увеличение объема при Кондо-коллапсе в соединениях 4f-элементов

* Гранецентрированная кубическая решетка

объема при Кондо-коллапсе с прочими 4f-электронными материалами на основе валентно-нестабильных ионов Се, Sm, Yb. Эксперименты по исследованию аномальных свойств CeNi выполнены при помощи дифракции нейтронов (на источнике нейтронов ИБР-2 ОИЯИ, Дубна), дифракции и спектроскопии с использованием синхротронного излучения (на Курчатовском синхротронном источнике, Москва), измерения макроскопических свойств, техники высокого давления. Ключевую роль сыграли образцы метастабильной фазы CeNi, синтезированные при давлении 9 ГПа. Была определена пространственная группа и структурный тип фазы высокого давления CeNi, что ранее не удавалось сделать в течение 28 лет многим научным группам из США, Франции, Германии, России. Метастабильная фаза, синтезированная при высоком давлении, имеет пространственную группу Fd3m (№ 227), позиции Се и Ni (8a) и (8b), соответственно, параметр решетки а=6.4807 Å. Эта фаза относится к структурному типу NaTl (фаза Цинтля, рис. 1). Ранее было известно всего около десятка бинарных интерметаллидов со структурным типом фаз Цинтли и ни одной на основе 4f-элементов. Кристаллическая структура сколлапсировавшей фазы CeNi представляет собой суперпозицию двух кристаллических решеток типа алмаза.

Измерения на синхротроне (спектроскопическая методика EXAFS) позволили сделать вывод, что ионы церия в CeNi имеют рекордную степень делокализации 4f-электронов. Макроскопические исследования показали немагнитное основное состояние и рекордно низкое для цериевых ПВ-систем значение постоянной Зоммерфельда – 9.5 мДж/моль K². Метастабильная фаза CeNi является гомологом альфа-плутония [3] и модельной системой для анализа свойств ПВ 5f-электронных систем с высокой степенью делокализации f-электронов, в то время как орторомбическая фаза нормального давления является модельной системой для дельта-плутония [4].

Синхротронными методиками (ядерное резонансное неупругое рассеяние (ЯРНР) и дифракция на синхротронах ESRF и PETRA-III) был исследован FeSi – узкощелевой полупроводник, в котором с повышением температуры щель в электронном спектре закрывается, и происходит переход в металлическую фазу. Для описания свойств этого соединения широко используется представление, что FeSi является полупроводником с сильными электронными корреляциями [5].



Рис. 1. Кристаллическая структура фазы высокого давления CeNi (подрешетки атомов церия и никеля показаны разными цветами).

При понижении температуры или с повышением давления обнаружено расщепление первого пика в спектре тепловых колебаний (*рис. 2*), которое обусловлено изменением дисперсии акустических и низколежащих оптических ветвей. Обнаружено аномально сильное ужесточение парциального спектра тепловых колебаний атомов железа при понижении температуры и увеличении давления до 2 ГПа. Установлено, что при давлениях P>2 ГПа происходит полная металлизация соединения, которая сопровождается пропаданием электронных корреляций. Результаты показывают, что все изменения спектра связаны с перестройкой электронного спектра, которая в существенной мере обусловлена изменением объема элементарной ячейки.

Методом спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS) с использованием синхротронного излучения обнаружен аномальный ангармонизм колебаний атомов кислорода в сверхпроводящей СиО,-плоскости при низких температурах в купратах как с дырочным $(La_{2,x}Sr_{v}CuO_{4})$, так и с электронным $(Nd_{2,x}Ce_{v}CuO_{4,\delta})$ типами допирования. Показано, что приведенные авторами данные [6] о сильной аномалии температурной зависимости факторов Дебая-Валлера СиО-связи в La_{2-x}Sr_xCuO₄ ошибочно интерпретированы в традиционном представлении EXAFS-функции в рамках гармонической модели Эйнштейна. Предложен новый подход для анализа EXAFS-функции CuO-связи в высокотемпературных сверхпроводящих оксидах с решеткой перовскита, который основан на нахождении парной функции радиального распределения атомов (ПФРРА) при колебаниях в потенциале произвольной формы. Обнаружено, что электроннодопи-



Рис. 2. Парциальные спектры тепловых колебаний атомов железа в моносилициде FeSi при нормальных условиях и при давлении 37.9 ГПа и T=300 К. Разрешение по энергии 1 мэВ.

рованные и дырочнодопированные высокотемпературные сверхпроводники имеют одинаковую локальную динамическую деформацию решетки в CuO₂-плоскости, которая обусловлена колебаниями части ионов кислорода в двухъямном потенциале (рис. 3). Эти аномальные колебания являются следствием локальной динамической зарядовой неоднородности CuO2-плоскости, возникающей при допировании из-за различного электронного заполнения верхней антисвязывающей молекулярной орбитали Ві6*s*-О2*p*_σ* соседних комплексов CuO_n (n=4,6). Образующиеся при допировании локальные пары (дырочные, или электронные) пространственно локализованы на СиО_р-комплексах и могут перемещаться в пространстве при туннелировании в соответствии с динамическим обменом $CuL^2O_4 \leftrightarrow CuL^1O_4$ $(CuO_4 \leftrightarrow CuL^1O_4)$. Существование в перовскитоподобной структуре жестко связанных СиО, комплексов с собственными коллективными дыхательной и вращательной модами способствует обеспечению фазовой когерентности движения локальных пар, коррелированному с туннелированием ионов кислорода в двухъямном потенциале вдоль осей типа [100] при низких температурах. Роль колебаний решетки в установлении когерентного состояния при T<T сводится к обеспечению фазовой жесткости, т.е. способности локальных пар проводить сверхток.

Впервые с помощью комбинации уникальных экспериментальных методов с использованием синхротронного излучения: спектроскопии рентгеновского поглощения (EXAFS и XANES), резонансного неупругого рентгеновского рассеяния (RIXS), определения парной функции радиального распределения атомов (PDF) и высокоэнергетичной рентгеновской дифракции, – исследованы корреляции локальных особенностей кристаллической и электронной структур целого ряда сложных соединений на



Рис. 3. а – Экспериментальная и модельные (негармоническая, с использованием двухъямного потенциала, и гармоническая) EXAFSфункции CuO-связи в сверхпроводящем La_{L85}Sr_{0.15}CuO₄ (LSCO) – фурье-трансформанты (BFT) как функции волнового вектора k; b – двухъямный и гармонический потенциалы с собственными энергетическими уровнями и ПФРРА как функции расстояния г. Разница нижних уровней E₁ – E₀ определяет частоту туннелирования в двухъямном потенциале.

основе редкоземельных элементов, таких как система с тяжелыми фермионами $EuCu_2(SixGe_{1-x})_2$, которая демонстрирует многочисленные аномалии физических свойств [7].

Изучены температурные зависимости валентного состояния европия в EuCu₂(Si_xGe_{1-x})₂ (*рис. 4*). Форма зависимости валентности Еи в системе $EuCu_2(Si_xGe_{1-x})_2$ заметно различается в образцах с разным макроскопическим состоянием: в состоянии с антиферромагнитным упорядочением валентность Еи остается промежуточной во всем температурном интервале. Результаты свидетельствуют о тесной связи между флуктуациями валентности европия и формированием состояний с антиферромагнитным упорядочением и Кондо-эффектом.

Методом EXAFS-спектроскопии определены параметры локальной кристаллической структуры додекаборидов MB₁₂ (M=Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Показано, что колебания редкозе-



Рис. 4. Температурные зависимости валентного состояния европия для разного содержания германия в $EuCu_2(SixGe_{1,x})_2$.

мельного (РЗ) иона относительно борного каркаса хорошо описываются гармоническим приближением, однако при определении длины связи М–В необходимо учитывать смещение РЗ-ионов из равновесных положений кристаллической структуры. Проведенный анализ EXAFS-спектров позволил зафиксировать во всех исследованных соединениях смещение 1-6% РЗ-ионов на величину порядка 0.2-0.3 Å, которое при низкой температуре ведет к формированию фазы каркасного стекла [8].

Впервые проведено исследование эволюции нанокристаллической структуры сложных оксидов [Ln₂O₃]:[MO₂] (Ln – редкоземельный элемент, М – металл) в ходе термического отжига при температурах до 1600 °C при помощи традиционной и аномальной рентгеновской дифракции, PDF, EXAFS и SAXS. Обнаружены и исследованы систематические искажения идеальной кристаллической структуры типа флюорита, связанные с неэквивалентностью локального окружения катионов Ln и M, которые могут приводить или не приводить к формированию катионно-упорядоченной структуры типа пирохлора в системах Dy₂O₃: HfO₂ (1:1) и Ln₂Hf₂O₇ (Ln=Gd, Dy), в зависимости от сочетания пары Ln и M.

Работа выполнена при участии А.В. Кузнецова, А.А. Ярославцева (Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»), А.В. Цвященко (Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН), Ю.Б. Лебедь (Институт ядерных исследований РАН), Я.В. Зубавичуса (НИЦ «Курчатовский институт»), А.М. Балагурова, И.А. Бобрикова (ОИЯИ).

Литература 🌑

- 1. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Ed. K.A. Gschneidner, Elsevier, Vol. 1-41, 1978-2013.
- 2. А.В. Николаев, А.В. Цвященко
- УФН, 2012, **182**, 701.
- 3. Challenges in Plutonium Science Ed. N. Cooper, Los-Alamos Science, 2000, Vol. 26, pp. 1-493.
- 4. Е.С. Клементьев, А.В. Мирмельштейн ЖЭТФ, 2009, 136(1), 148.
- 5. Ю.А. Изюмов, Э.З. Курмаев
 - УФН, 2008, 178, 25.

6. C. Zhang, H. Oyanagi

- Phys. Rev. B, 2009, 79, 064521.
- 7. P.A. Alekseev, K.S. Nemkovsky, J.-M. Mignot, V.N. Lazukov, A.A. Nikonov, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R. Stewart, R.I. Bewley, A.V. Gribanov J. Phys.: Condens. Matt., 2012, 24, 375601.
- 8. А.П. Менушенков, А.А. Ярославцев, И.А. Залужный, А.В. Кузнецов, Р.В. Черников, Н.Ю. Шицевалова, В.Б. Филиппов Письма в ЖЭТФ, 2013, 98(3), 187.

English mmmmmmm

Anomalous structural and dynamic properties in systems based on f- and d-elements*

Evgeny S. Klementyev -The 1st Kant Baltic Federal University, 14 A, Nevskogo Str. 236041, Kaliningrad, Russia e-mail: EKlementev@kantiana.ru

Pavel A. Alekseev -National Research Center "Kurchatov institute"; 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: Alekseev_pa@nrcki.ru

Alexey P. Menushenkov -National Research Nuclear University "MEPhI"; 31, Kashirskoe shosse, Moscow 115409, Russia e-mail: apmenushenkov@mephi.ru

Petr P. Parshin -National Research Center "Kurchatov institute"; 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: Parsin_PP@nrcki.ru.

Abstract

A wide range of neutron and synchrotron methods have been used to study several systems in which anomalous physical properties are formed due to the interplay of local and collective degrees of freedom of the electron and phonon subsystems: EuCu₂Si₂Ge_{2.2}, CeNi, FeSi, high-temperature superconductors- cuprates. A record volume collapse of the 4f-electron shell by 21% was observed in the intermediate- valence system CeNi, which exceeds the previous world record related to the gammaalpha transition in cerium with the volume collapse by 14-15%. The partial contribution of the iron ions to the phonon spectrum in FeSi was obtained. Anomalous anharmonicity of the vibrations of oxygen in the CuO, plane was observed in the cuprates with both hole and electron dopings. The relation between the valence fluctuations of the Eu ions and the formation of the antiferromagnetic and Kondo-like ground states effect was established.

Keywords: strongly correlated systems, neutron scattering, synchrotron radiation methods.

References

- 1. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths Ed. K.A. Gschneidner, Elsevier, Vol. 1-41, 1978-2013.
- 2. A.V. Nikolaev, A.V. Tsvashchenko
- Phys. Usp., 2012, 55, 657.
- 3. Challenges in Plutonium Science
- Ed. N. Cooper, Los-Alamos Science, 2000, Vol. 26, pp. 1-493.
- 4. Yu.A. Izyumov, E.Z. Kurmaev JETP, 2009, 109(1), 128.
- 5. Yu.A. Izyumov, E.Z. Kurmaev Phys. Usp., 2008, 51, 23.

- 6. C. Zhang, H. Oyanagi
- Phys. Rev. B, 2009, 79, 064521.
- 7. P.A. Alekseev, K.S. Nemkovsky, J.-M. Mignot, V.N. Lazukov, A.A. Nikonov, A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, R. Stewart, R.I. Bewley, A.V. Gribanov J. Phys.: Condens. Matt., 2012, 24, 375601.
- 8. A.P. Menushenkov, A.A. Yaroslavtsev, I.A. Zaluzhnvv, A.V. Kuznetsov, R.V. Chernikov, N.Yu. Shitsevalova JETP Letters, 2013, 98(3), 165.

The work was financially supported by RFBR (projects N 12-02-12077-ofi_m, 11-02-01171-a and 11-02-00121-a)

Эффекты взаимодействия в жидких коллоидных системах с магнитными наночастицами: аспекты исследования на синхротронных и нейтронных источниках*

М.В. Авдеев, А.О. Иванов, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин

Представлены аспекты экспериментального наблюдения и анализа эффектов взаимодействия в полидисперсных магнитных жидкостях (суспензиях магнитных наночастиц, покрытых поверхностно-активными веществами) посредством малоуглового рассеяния синхротронного излучения и нейтронов. Рассмотрены различные режимы взаимодействия в рамках теории дипольных жидкостей и соответствующие структурные факторы рассеяния в зависимости от концентрации наночастиц и величины их магнитных моментов, в том числе при помещении систем во внешнее магнитное поле.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние синхротронного излучения и нейтронов, магнитные жидкости, дипольные жидкости.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 07-02-92280-СИГ_а, 12-02-00649-а и 12-02-12063-офи_м)

В последние годы остро стоит вопрос о структурном описании сложных коллоидных систем с регулируемыми свойствами. Яркие представители такого рода систем - жидкие магнитные коллоиды, к которым относятся магнитные жидкости, суспензии квазисферических и полидисперсных наночастиц (размер 5-50 нм) из магнитных материалов. Данные системы по своим свойствам близки к однородным жидкостям и вместе с тем обладают сравнительно большой магнитной восприимчивостью [1]. Такое совмещение текучести и магнитных свойств широко используется на практике в различных технических устройствах [2]. В настоящее время активно развиваются медико-биологические применения биосовместимых магнитных коллоидов, связанные с магнеторегулируемой доставкой лекарств, контрастирующими агентами в магнитно-резонансной томографии, магнитной гипертермией раковых опухолей и др. [3].

Современные исследования жидких магнитных коллоидов нацелены преимущественно на созда-

ние модели их микроструктуры на уровне 1–100 нм, знание о которой активно используется в совершенствовании синтеза и регулировании макроскопических свойств данных систем.

Метод малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей (МУРР), в том числе и синхротронного излучения (СИ), является наиболее чувствительным к указанному диапазону размеров. Наличие однородной жидкой среды в составе магнитных коллоидных растворов позволяет достаточно четко выделить рассеяние на отдельных наночастицах и их кластерах [4]. Для нейтронного рассеяния имеются дополнительные факторы, обусловливающие его эффективное применение, а именно широкие возмож-



АВДЕЕВ Михаил Васильевич

Объединенный институт ядерных исследований



ИВАНОВ Алексей Олегович

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина



ЗУБАВИЧУС Ян Витаутасович

НИЦ «Курчатовский институт»



ВЕЛИГЖАНИН Алексей Александрович

НИЦ «Курчатовский институт»

ности контрастирования на основе изотопного замещения водород/дейтерий и наличие магнитного взаимодействия нейтронов с магнитными атомами. Поэтому диагностика внутренней структуры наночастиц, которая проводится на достаточно разбавленных растворах (~ 1 об.%) и включает в себя восстановление функции распределения по размерам и плотности наночастиц, толщины и состава стабилизирующих оболочек, детектирование кластеров магнитных наночастиц в различных условиях, вполне надежна. Такого рода информация позволила заметно продвинуться в понимании физических механизмов стабилизации магнитных жидкостей [5-10].

Вместе с тем при интерпретации рассеяния на концентрированных магнитных коллоидах остается ряд принципиальных вопросов, требующих детального изучения с целью более адекватного структурного описания систем, непосредственно использующихся на практике. В частности, это касается эффектов взаимодействия между различными компонентами в данных системах. Цель настоящей работы – решение ряда задач, связанных с такими эффектами.

Коллоидная стабильность рассматриваемых систем достигается покрытием магнитных наночастиц стабилизирующими слоями поверхностно-активных веществ (ПАВ), ионов или полимеров. Данная процедура приводит к эффективному уменьшению диполь-дипольного взаимодействия между магнитными моментами однодоменных наночастиц, что предотвращает их коагуляцию (особенно при помещении их во внешнее магнитное поле). При сильной компенсации дипольдипольного взаимодействия такие системы обнаруживают суперпарамагнитное поведение, т.е. намагничиваются по кривой Ланжевена, перенормированной на характерный магнитный момент одной наноча-

стицы (~10⁴–10⁶ µ_в). Отклонения от данного режима (т.е. при нескомпенсированном магнитном взаимодействии между частицами) существенно влияют на макроскопические свойства магнитных коллоидных систем, что активно используется на практике. Экспериментальное изучение и теоретическое описание сильно анизотропного дипольного взаимодействия в реальных магнитных жидкостях встречает трудности из-за большой полидисперсности наночастиц. Несмотря на прогресс в развитии и усовершенствовании синтеза таких систем, полидисперсность частиц остается на сегодняшний день их «внутренним свойством», поэтому производство систем с монодисперсными частицами и для полномасштабных исследований и практического использования остается трудным и затратным делом.

В монодисперсном приближении мы имеем дело с дипольной жидкостью, состояние которой характеризуется двумя параметрами: объемной долей частиц в растворе φ и параметром взаимодействия (диполярного связывания), $\lambda = m^2 / (4\pi \mu_0 d^3 kT)$, который определяется контактной энергией взаимодействия двух сферических диполей с диаметром d и магнитным моментом т каждый, энергия выражается в единицах тепловой энергии *kT*. На диаграмме состояний дипольной жидкости (рис. 1) выделяют несколько режимов взаимодействия, которые могут быть описаны с хорошей точностью в рамках теоретических подходов. Для достаточно малых φ и λ система может быть рассмотрена как газ твердых сфер. В области малых φ и $\lambda < 2$ достаточно учитывать дву-, трех- и четырехчастичные корреляции, которые могут быть рассчитаны аналитически [11, 12]. Для $\lambda > 2$ теория предсказывает появление в системе устойчивых цепочечных кластеров диполей, которые могут быть жесткими [12] или гибкими [13]. Для достаточно малых φ и больших λ жидкость фактически представляет собой двухфазную систему, состоящую из невзаимодействующих цепочек и отдельных невзаимодействующих частиц. Для больших значений φ и λ, наряду со взаимодействием отдельных частиц, существенными становятся взаимодействия типа «цепочка-частица» и «цепочка-цепочка», что делает затруднительным использование сравнительно простых теоретических подходов. Также нельзя исключать и возможности формирования разветвленных кластеров [14-16]. С точки зрения эксперимента по малоугловому рассеянию каждому вышеуказанному режиму соответствует свой структурный фактор рассеяния, который дополнительно модулирует форм-фактор рассеяния на отдельных частицах.

Экспериментальные структурные факторы рассеяния получали с помощью МУРН (*puc. 2*) на ма-



Рис. 1. Диаграмма корреляций в магнитных жидкостях в координатах объемная доля магнитных наночастиц *φ*-параметр дипольного взаимодействия *λ*. Условные обозначения: HS – взаимодействие твердых сфер (Hard-sphere interaction); LC – слабое взаимодействие (Lowcoupling regime); ChA – режим образования невзаимодействующих цепочечных агрегатов (Chain aggregation regime). Фиолетовая область соответствует сильным взаимодействиям.

лоугловых установках ЮМО [17] реактора ИБР-2 ОИЯИ, Дубна) и Yellow Submarine (Будапештский нейтронный центр). Благодаря слабому поглощению нейтроны позволяют исследовать сильно концентрированные системы и продвигаться достаточно далеко (до 25%) вдоль оси φ на *рисунке* 1. Когда в качестве жидкого носителя в исследуемых системах используются обычные недейтерированные растворители, из-за большого контраста между магнитными частицами и растворителями можно пренебречь магнитным рассеянием: в данном случае мы получаем информацию о «ядерном» структурном факторе (обусловленном ядерным рассеянием нейтронов), который отвечает корреляциям в положении частиц в жидкости. Измеряя дополнительно рассеяние для разбавленной системы, получаем форм-фактор рассеяния. Отношение кривой рассеяния на концентрированной жидкости к форм-фактору дает нам эффективный структурный фактор, по которому можно судить о характере взаимодействия в системе.

Притяжение в магнитных жидкостях с наномагнетитом, покрытым одиночным слоем ПАВ (1 < λ < 2) в органических неполярных растворителях, скомпенсировано не полностью, поэтому, наряду с отталкиванием твердых/упругих сфер, в структурном факторе появляется компонента, отвечающая за дальнодействующее притяжение (рис. 2а). Чем больше размер частиц, тем сильнее проявляется данная компонента [18], соответственно, тем сильнее будут взаимодействовать частицы друг с другом при помещении данных систем во внешнее магнитное поле с проявлением анизотропии свойств на макроскопическом уровне. Для качественного понимания влияния полидисперсности частиц на режимы взаимодействия теоретические подходы были расширены на случай так называемой бидисперсной модели магнитной жидкости - смеси малых и



Рис. 2. а – Концентрационная зависимость малоуглового рассеяния нейтронов (интенсивность рассеяния I как функция модуля вектора рассеяния q для полидисперсной магнитной жидкости на основе наномагнетита (средний размер 8 нм), диспергированного в бензол и стабилизированного олеиновой кислотой ($\lambda \sim 1$). На вкладке показаны эффективные структурные факторы рассеяния; b – расчет (сплошные линии) эффективного структурного фактора эквивалентной магнитной жидкости в монодисперсном (красная кривая) и бидисперсном (черная кривая) приближениях сравнивается с результатами симуляции Монте-Карло (точки).

больших магнитных частиц. Было показано [19, 20], что в режиме слабого взаимодействия межчастичные корреляции в такой модели могут быть рассмотрены в виде парциальных сумм, отвечающих взаимодействиям вида «большие частицы-большие частицы», «большие частицы-малые частицы», «малые частицы-малые частицы». Разработанный подход позволил с хорошей точностью описать поведение корреляционных функций и структурных факторов рассеяния, в том числе и при помещении системы во внешнее магнитное поле. В качестве примера на *рисунке 2b* приведены результаты расчетов структурного фактора в области первого максимума для монодисперсной и бидисперсной систем. Переход к бидисперсной системе сопровождается смещением первого максимума влево. Это обусловлено появлением в системе некоторого количества крупных частиц, из-за чего среднее расстояние между частицами, которое обратно пропорционально позиции первого максимума в структурном факторе, увеличивается.

Образование цепочечных кластеров в магнитных жидкостях с сильным межчастичным взаимодействием ($\lambda > 2$), особенно при помещении системы во внешнее магнитное поле,

можно эффективнее отслеживать с помощью малоуглового рассеяния СИ. Объединение магнитных частиц в цепочечный кластер усиливает магнитную составляющую рассеяния при использовании нейтронов, что существенно усложняет картину рассеяния. Использование же СИ позволяет изучать только корреляции в положении частиц. Данные рентгеновского малоуглового рассеяния на магнитных жидкостях получали на малоугловых станциях СТМ и ДИКСИ Курчатовского источника синхротронного излучения в НИЦ «Курчатовский институт» (Москва). Для проведения измерений во внешнем магнитном поле была разработана специальная ячейка, позволяющая устанавливать образец в тонкостенном стеклянном капилляре в зазор между полюсами электромагнита (напряженность магнитного поля 0-0.2 Тл). При приложении внешнего магнитного поля картины рентгеновского малоуглового рассеяния для магнитных жидкостей становятся анизотропными (рис. За). Интенсивность рассеяния вдоль поля уменьшается и появляется максимум рассеяния, формирующийся на цепочечном агрегате, который ориентируется внешним полем. Изменение параметра анизотропии описывается формулой Ланжевена. В максимальном поле система близка к насыщению и рассеяние перпендикулярно полю определяется преимущественно характеристиками одиночных частиц, что позволяет определить параметры магнитных частиц - средний размер и ширину распределения частиц по размерам, которые сравниваются с рассеянием на слабо концентрированных ненамагниченных системах. Расчеты двумерных картин МУРР (рис. 3b) проводили



Рис. 3. Сравнение экспериментальной (a) и расчетной (b) анизотропных двумерных картин малоуглового рассеяния СИ для магнитной жидкости на основе наночастиц кобальта в толуоле, помещенной во внешнее магнитное поле B=160 мТл; направление поля показано на рисунке 2a.

в приближении локальной полидисперсности. Для достижения согласованности с экспериментом дополнительно варьировались доля частиц, формирующих цепочки, магнитный момент цепочки и число частиц в цепочке. Расчет двумерной картины МУРР качественно согласуется с экспериментальной картиной. В частности, воспроизводится форма дифракционного рефлекса, вытянутого вдоль прямой перпендикулярно магнитному полю.

С практической точки зрения наиболее актуальными являются сложные магнитные коллоиды медико-биологического назначения. В таких системах остро стоит вопрос о регулировании агрегационной устойчивости, так как образование субмикронных кластеров в биологических средах в организме может быть причиной побочных эффектов (сложность выведения, возможность образования тромбов и др.). Пример диагностики кластерного состояния с помощью малоуглового рассеяния представлен на рисунке 4, где посредством методики вариации контраста (на основе замещения водород/дейтерий в жидкой среде) определяются тип и внутренняя структура кластеров наночастиц для биосовместимых водных магнитных жидкостей в физиологических растворах (рН 7). Так, для растворов наномагнетита (размер частиц ~8 нм) со стабилизацией полиакриловой и лимонной кислотами обнаруживается наличие разветвленных (фрактальная поверхность порядка 2) и достаточно больших (порядка 100 нм) кластеров. Вариация контраста (рис. 4а) указывает на высокую однородность данных образований с очень малой долей присутствия в них поверхностно-активного вещества. Эти кластеры кардинальным образом отличаются от агрегационных образований в аналогичных системах, но со стабилизацией жирными кислотами, включая лауриновую, миристиновую и олеиновую кислоты, кластеры которых представляют собой компактные образования (размером 10–100 нм) из частиц с четко сформированным и устойчивым стабилизационным слоем ПАВ толщиной порядка до 3.5 нм (*puc. 4b*).

В заключение отметим, что идеология представленной работы базируется на попытке приблизиться к адекватному описанию актуальных (прежде всего с точки зрения практического использования) сложных коллоидов. Полидисперсность и многокомпонентность широко используемых в различных приложениях коллоидных систем, особенно с таким дополнительным свойством, как магнетизм, делают их структурную диагностику наноуровня крайне сложной задачей. Тем не менее, как показывают наши наработки, использование методов рассеяния СИ и нейтронов позволяет в какой-то мере решить эту задачу и, по крайней мере, на качественном уровне связать определяемую структуру наносистем с их макроскопическими характеристиками.



Рис. 4. Вариация контраста в нейтронном малоугловом рассеянии для водных магнитных жидкостей, стабилизированных полиакриловой (PAA) (a), и олеиновой (OA) (b) кислотами. Анализируются изменения в зависимости интенсивности рассеяния I от модуля вектора рассеяния q при изменении содержания тяжелой воды D₂O в растворе. Сплошные линии показывают степенные зависимости, отражающие агрегацию типа «гауссов клубок» (фрактальная размерность 2). На вкладках показаны зависимости интенсивности рассеяния в нулевой угол (точки) от объемного содержания D₂O в растворителе с параболической подгонкой (линии). Стрелками показаны полученные точки компенсации.

Работа выполнена при участии В.И. Петренко, А.В. Нагорного, А.В. Томчук (ОИЯИ), Е.А. Елфимовой, Е.В. Новак, С.С. Канторович, Е.С. Пьянзиной (УрФУ), А.В. Шулениной (МГУ им. М.В. Ломоносова), В.В. Волкова (ИК РАН), А.А. Чернышова (НИЦ «Курчатовский институт»), Д.И.Фрей (МФТИ), В.М. Гарамус (Helmholtz Zentrum Geesthacht (Гельмгольц-центр Геестахт)), А.В. Феоктистова (Forschungzentrum Jeulich (Исследовательский центр Юлих)).

Литература 🌑 –

- 1. R.E. Rosensweig
- *Ferrohydrodynamics*, Cambridge: University Press, 1985. 2. H. Yamaguchi, S. Kamiyama, B. Jeyadevan
- Proc. 12th Int. Confer. on Magnetic Fluids, J. Magn. Magn. Mater, 2011, 323, 1.
 3. U. Häfeli, M. Zborowski
- Proc. 7th Intern. Confer. Sci. Clin. Appl. Magn. Carriers, J. Magn. Magn. Mater, 2009, 321, 1.
- M.V. Avdeev, B. Mucha, K. Lamszus, L. Vékás, V.M. Garamus, A.V. Feoktystov, O. Marinica, R. Turcu, R. Willumeit Langmuir, 2010, 26, 8503.
- **5.** *М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов УФН*, 2010, **180**, 10, 1009.
- M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, M. Balasoiu, V.M. Garamus, A. Schreyer, Gy. Török, L. Rosta, D. Bica, L. Vékás J. Coll. Interface Sci., 2006, 295, 100.
- M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, O. Marinica, M. Balasoiu, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus, A. Schreye J. Magn. Magn. Mater, 2007, 311, 6.
- 8. М. Балашою, М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов Кристаллография, 2007, **52**, 551.
- 9. M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, V.L. Aksenov, A.V. Feoktystov, O. Marinica, L. Rosta, V.M. Garamus, R. Willumeit J. Coll. Interface Sci., 2009, 334, 37.

- 10. В.Л. Аксенов, М.В. Авдеев, А.В. Шуленина, Я.В. Зубавичус, А.А. Велигжанин, Л. Рошта, В.М. Гарамус, Л. Векаш Кристаллография, 2011, 56 (5), 848.
- **11. А.О. Иванов, Е.В. Новак** Коллоидный журнал, 2007, **69**, 332.
- 12. J.J. Cerdà, E. Elfimova, V. Ballenegger, E. Krutikova, A. Ivanov, Ch. Holm
- *Phys. Rev.*, 2010, **81**, 011501. **13. A.O. Ivanov, V.S. Mendelev**
- Coll. J., 2007, 69(2), 1.
- 14. L. Rovigatti, J. Russo, F. Sciortino Phys. Rev. Lett., 2011, 107, 237801.
- **15.** *L. Rovigatti*, *J. Russo*, *F. Sciortino Soft Matter*, 2012, **8**, 6310.
- 16. S. Kantorovich, A.O. Ivanov, L. Rovigatti, J.M. Tavares, F. Sciortino Phys. Rev. Lett., 2013, 110, 148306.
- 17. A.I. Kuklin, A.Kh. Islamov, V.I. Gordeliy Neutron News, 2005, 16, 16.
- 18. M.V. Avdeev
- J. Mol. Liq., 2014, **189**, 68.
- **19. E.A. Elfimova, A.O. Ivanov, P.J. Camp** J. Chem. Phys., 2012, **136**, 194502.
- E. Novak, E. Minina, E. Pyanzina, S. Kantorovich, A. Ivanov J. Chem. Phys., 2013, 139, 224905.

№ 2 (86) апрель-июнь 2015 г.

English minimum

Interaction Effect in Liquid Colloidal Systems with Magnetic Nanoparticles: Aspects of Research at Sources of Synchrotron Radiation and Neutrons*

Mikhail V. Avdeev -Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow Region 141980, Russia e-mail: avd@nf.jinr.ru

Yan V. Zubavichus -National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: yzubav@gmail.com

Alexey O. Ivanov -Ural Federal University off. 213, 51, Lenin Av., Ekaterinburg 620000, Russia e-mail: Alexey.Ivanov@urfu.ru

Alexey A. Veligzhanin -National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: Veligzhanin_aa@nrcki.ru

Abstract

The paper presents aspects of experimental observation and analysis of interaction effects in polydisperse magnetic fluids (suspensions of magnetic nanoparticles coated with surfactants) by small-angle scattering of synchrotron radiation and neutrons. The different modes of interaction are considered within the framework of the theory of dipolar liquids together with corresponding scattering structure-factors depending on the concentration of nanoparticles and the magnitude of their magnetic moments, including the effects of external magnetic fields.

Keywords: small-angle scattering, neutron scattering, synchrotron radiation scattering, magnetic fluids, dipolar fluids.

References

- 1. R.E. Rosensweig
- Ferrohydrodynamics, Cambridge: University Press, 1985. 2. H. Yamaguchi, S. Kamiyama, B. Jeyadevan
- Proc. 12th Int. Confer. on Magnetic Fluids, J. Magn. Magn. Mater, 2011, 323, 1.
- 3. U. Häfeli, M. Zborowski Proc. 7th Intern. Confer. Sci. Clin. Appl. Magn. Carriers, J. Magn. Magn. Mater, 2009, 321, 1.
- 4. M.V. Avdeev, B. Mucha, K. Lamszus, L. Vékás, V.M. Garamus, A.V. Feoktystov, O. Marinica, R. Turcu, R. Willumeit Langmuir, 2010, 26, 8503.

5. M.V. Avdeev, B. Mucha, K. Lamszus, L. Vékás, V.M. Garamus, A.V. Feoktystov, O. Marinica, R. Turcu, R. Willumeit, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov Uspekhi Phizicheskikh Nauk [Phys. Usp.], 2010, 180, 10, 971 (in Russian)

- 6. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, M. Balasoiu, V.M. Garamus, A. Schreyer, Gy. Török, L. Rosta, D. Bica, L. Vékás J. Coll. Interface Sci., 2006, 295, 100.
- 7. M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, O. Marinica, M. Balasoiu, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus, A. Schreye J. Magn. Magn. Mater, 2007, 311, 6.
- 8. M. Balashoiyu, M.V. Avdeev, V.L. Aksenov Crystallogr. Rep., 2007, 52 (3), 505.
- 9. M.V. Avdeev, D. Bica, L. Vékás, V.L. Aksenov, A.V. Feoktystov, O. Marinica, L. Rosta, V.M. Garamus, R. Willumeit J. Coll. Interface Sci., 2009, 334, 37.

- 10. V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, A.V. Shulenina, Y.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, L. Rosta, V.M. Garamus, L. Vekas Crystallogr. Rep., 2011, 56(5), 792.
- 11. A.O. Ivanov, E.B. Novak Colloid. J., 2007, 69(3), 332.
- 12. J.J. Cerdà, E. Elfimova, V. Ballenegger, E. Krutikova, A. Ivanov, Ch. Holm Phys. Rev., 2010, 81, 011501.
- 13. A.O. Ivanov, V.S. Mendelev
- Coll. I., 2007, 69(2), 1.
- 14. L. Rovigatti, J. Russo, F. Sciortino Phys. Rev. Lett., 2011, 107, 237801.
- 15. L. Rovigatti, J. Russo, F. Sciortino Soft Matter, 2012, 8, 6310.
- 16. S. Kantorovich, A.O. Ivanov, L. Rovigatti, J.M. Tavares, F. Sciortino Phys. Rev. Lett., 2013, 110, 148306.
- 17. A.I. Kuklin, A.Kh. Islamov, V.I. Gordeliy
- Neutron News, 2005, 16, 16.
- 18. M.V. Avdeev
- J. Mol. Liq., 2014, 189, 68. 19. E.A. Elfimova, A.O. Ivanov, P.J. Camp
- J. Chem. Phys., 2012, 136, 194502.
- 20. E. Novak, É. Minina, E. Pyanzina, S. Kantorovich, A. Ivanov J. Chem. Phys., 2013, 139, 224905.

The work was financially supported by RFBR (projects N 07-02-92280-SIG_a, 12-02-00649-a and 12-02-12063-ofi_m)

Нейтронные исследования и структурная диагностика синтезированных электродуговым методом и функционализированных углеродных наноструктур в растворах*

В.Т. Лебедев, А.Я. Вуль, Т.В. Тропин

В работе представлены результаты исследований углеродных структур – фуллеренов, парамагнитных эндометаллофуллеренов, наноалмазов и оксида графена, синтезированных и химически модифицированных с целью получения водорастворимых форм для биомедицинского применения. Методами рассеяния синхротронного излучения и нейтронов с вариацией контраста проанализированы строение углеродных частиц и особенности их взаимодействия в растворах при сопоставлении с данными электронной микроскопии, оптической спектроскопии и динамического рассеяния света.

Ключевые слова: фуллерен, эндометаллофуллерен, наноалмаз, графен, структура, нейтрон.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 10-03-00191_а и 12-02-12020-офи_м)

> Направления химии и физики новых углеродных наноструктур развиваются уже более двух десятилетий с момента открытия в 1985 г. фуллерена С₆₀[1]. Две классические аллотропные формы углерода: графит и алмаз – были дополнены различными типами фуллеренов (С₆₀, С₇₀, высшие фуллерены), углеродными нанотрубками [2], графенами и наноалмазами [3]. Современные технологии направлены как на использование новых объектов, так и на развитие методов модификации углеродных наноструктур путем химических реакций, воздействия физических полей и ядерных излучений [4, 5]. Особое место здесь принадлежит процессам в плазме – электродуговому синтезу как эффективному способу получения фуллеренов, нанотрубок, многослойных структур [6-8] и эндометаллофулеренов (ЭМФ) в виде углеродных каркасов с заключенными внутри атомами (группами атомов) металла. Эндометаллофулерены практически не встречаются в природе, что вызывает к ним особый интерес. Кроме того, они обладают особыми магнитными, электрическими, биофизическими свойствами и привлекательны для биохимии, медицины, катализа, тонких химических технологий, так как парамагнитные комплексы типа Gd@C₈₂ имеют прочный углеродный каркас, экранирующий атом металла от химической атаки. Реализуются такие состояния атомов металлов в конденсированных средах, когда атом, защищенный углеродным

каркасом, не участвует в химических реакциях и взаимодействует с молекулярным окружением через атомные силы (ван-дер-ваальсовы, кулоновские, магнитные). Это открывает возможности создания новых функциональных материалов (контрастирующие агенты для магнитно-резонансной томографии (MPT), препараты нейтрон-захватной терапии, радиофармпрепараты, трейсеры, сенсоры, компоненты мембран, катализаторы). В ходе совместной работы Петербургского института ядерной физики имени Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт»), институтов химического и медицинского профилей получен патент на новый, на порядок более эффективный МРТ-контрастирующий агент на основе Gd@C₈₂ [9]. В качестве агента применили растворимую в воде производную ЭМФ – фуллеренол Gd@C₈₂(OH), полученный путем химического присоединения ги-



ЛЕБЕДЕВ Василий Тимофеевич

НИЦ «Курчатовский институт», Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова



Александр Яковлевич

вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе



ТРОПИН Тимур Васильевич

Объединенный институт ядерных исследований



Рис. 1. Фуллеренол $Gd@C_{s_2}(OH)_x$.



Рис. 2. Спектры корреляций фуллеренолов $Gd@C_{s2}(OH)_x$ в водных растворах: бинарная система с глобулярными агрегатами (а) и растворы с добавлением цитрата и фосфата натрия (b, c), в которых фуллеренолы образуют элементарные цепи («нити»), связанные в «жгуты» (4 «нити»). Их статистическая гибкость зависит от солевого фона. Линиями показаны модельные функции (2) и (3).

дроксильных групп к углеродному кейджу. Было показано, что эффект контрастирования регулируется характером надмолекулярной организации фуллеренолов Gd@C₈₂(OH)_x в среде организма (рис. 1). Поэтому, наряду с фундаментальным значением исследований механизмов самоорганизации фуллеренов (фуллеренолов), важен анализ процессов и форм структурирования металлоуглеродных кластеров в растворах при моделировании условий живого организма. В ходе нашего исследования разработана методология, выполнены нейтронные и синхротронные исследования надмолекулярных структур, создаваемых С₆₀, С₇₀, диамагнитными и парамагнитными фуллеренолами $C_{60}(OH)_x$, $C_{70}(OH)_x$, Gd@C₈₂(OH), в растворах, проведен анализ конформационных и структурных свойств полимерных производных фуллеренов в полярных и неполярных средах, получены данные о многоуровневой организации фуллеренсодержащих амфифильных олигомеров в водных средах при образовании мицелл, цепных и разветвленных сверхструктур на их основе [10-13]. Установлено, что в водных растворах, моделирующих биологические среды, происходят процессы перестройки структуры агрегатов фуллеренолов $Gd@C_{82}(OH)_x$ от глобул - к цепным и суперцепным структурам (рис. 2) [13].

Спектры молекулярных корреляций фуллеренолов $G(R)=R^2\gamma(R)$ были получены из данных для сечений рассеяния нейтронов $\sigma(q)$. Функция (1)

$$\gamma(R) = (1/2\pi)^3 \int \sigma(q) [\sin(qR) / (qR)] 4\pi q^2 dq , \qquad (1)$$

описывает корреляции между фуллеренолами в растворе на масштабах R, заданных диапазоном импульсов. Функция $G(R)=R^2\gamma(R)$ получена умножением корреляционной функции $\gamma(R)$ на квадрат радиуса, что характеризует корреляции между центральной частицей и другими частицами на расстоянии радиуса R(сферическое представление корреляционной функции). Спектры G(R)демонстрируют кластеризацию фуллеренолов в зависимости от солевого фона (*puc. 2*). Для бинарной системы с симметричным спектром G(R)характерны глобулярные структуры, которые описываются функцией (2)

$$G(R) \sim R^{2} [1 - (3/4)(R/R_{s}) + (1/16)(R/R_{s})^{3}], \qquad (2)$$

для сфер с характерным радиусом $R_s=23.0\pm0.1$ нм (отклонение данных от модели при R>30 нм связано с дисперсией размеров кластеров). Для системы с фосфатом натрия (*puc. 2*) профиль G(R) асимметричен и описывается коррелятором (3)

$$G(R) = A_C R \cdot \exp(-R / R_C) , \qquad (3)$$

для гауссовой цепи (D=2), имеющей радиусы корреляции И инерции $R_{c} = 13.2 \pm 0.1$ нм и $R_{G} = \sqrt{3}$ *R*_c=22.9±0.2 нм. При этом структуры в бинарной системе более компактны, чем в тройной (с фосфатом натрия). При введении цитрата натрия в раствор профиль G(R) приобретает вид плато с максимумом (*puc. 2b*). Это указывает на кластеры, которые по геометрии ближе к распрямленным цепям, чем объекты в системе с фосфатом (прямым цепям соответствует G(R)≈const), что согласуется с данными о локальной жесткости цепей. В системе с цитратом персистентная длина цепей составляет $L_{\rm p}$ ~5 нм, тогда как в растворе с фосфатом $L_p \sim 3$ нм.

Разработанные структурные подходы применяли к водным растворам фуллеренолов $C_{60}(OH)_x$ (pH 5–8). Установлено, что добавление цитрата усиливает агрегацию фуллеренолов в глобулярные структуры, а введение фосфата ведет к связыванию глобулярных кластеров (~ 6 нм) в агрегаты (радиус инерции ~30 нм). Для водных растворов смесей фуллеренолов (соотношение массовых долей 30:70), парамагнитных Gd@C₈₂(OH)_x и диамагнитных C₈₂(OH)_y (x~30) методами рассеяния синхротронного излучения (НИЦ «Курчатовский институт») и нейтронов в ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт» и Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ) была изучена термостабильность агрегатов фуллеренолов в интервале 20-50 °C, включающем физиологические температуры. В этой области температур при концентрациях С=0.04-2 мас.% радиус корреляции глобулярных агрегатов варьировался в узких пределах R_c~16-19 нм. Таким образом, водные растворы фуллеренолов были устойчивыми, что важно, например, при дозировании препарата, когда его содержание в живых тканях может меняться на несколько порядков. Учитывая перспективы МРТ-диагностических применений, смеси парамагнитных Gd@C₈₂(OH)_x и диамагнитных C₈₂(OH), (х~30) фуллеренолов в растворах (25 °C) изучали методом рассеяния поляризованных нейтронов в условиях магнитного поля, изменяя содержание углеродной компоненты С=0.04-2 мас.% и индукцию В=0.001-1.0 Тл. Концентрирование и намагничивание стимулировали агрегирование фуллеренолов. Радиус молекулярных корреляций *R_c*~15-20 нм возрастал, число агрегации достигало *m*~5·104, однако это не приводило к магнитно-ядерным корреляциям. Индукция В≤1.0 Тл не вызывала заметного упорядочения магнитных моментов Gd@ С"(ОН). Структурирующее действие поля определялось взаимодействиями наведенных диамагнитных моментов фуллеренолов, обладающих подвижными π-электронами.

Обнаруженные закономерности агрегирования углеродных структур существенно способствуют решению фундаментальной проблемы природы растворимости фуллеренов. В отличие от графита и алмаза, фуллерены растворимы в широком классе веществ благодаря особенностям структуры, имеющей сродство с органическими растворителями, а также слабой межмолекулярной связи в кристаллах (фуллериты). В прикладном аспекте использование этих факторов позволяет решать задачи разделения смесей С₆₀/С₇₀. Различия в термодинамике растворения фуллеренов предоставляют широкие возможности выбора схем разделения в зависимости от поставленных целей и задач (выделение чистых фуллеренов из сажи, хроматография, изучение химических реакций с участием фуллеренов и т.д.). Однако при этом необходимо учитывать, что фуллерены весьма склонны к агрегации с переходом к коллоидным растворам, и в этих процессах основную роль играет полярность растворителя. В нейтронных исследованиях фуллеренов весьма актуальны эксперименты на водных растворах, наиболее перспективных для медицинского применения (лечение болезни АльВЕСТНИК РФФИ



Рис. 3. Малоугловое рассеяние нейтронов на водных дисперсиях фуллерена C_{60} с разной концентрацией. Кривые демонстрируют присутствие полидисперсных кластеров (радиус ~ 35 нм). По данным вариации контраста (вставка) найдена точка компенсации у (объемное содержание D_2O , при котором контраст обращается в ноль). Соответствующая плотность длины рассеяния растворителя приравнивается к аналогичной средней величине для кластеров.

цгеймера, противовирусные препараты). При ничтожно малой растворимости фуллеренов в воде можно говорить лишь о коллоидных растворах, получение которых требует специальных приемов стабилизации. В частности, используют замещение растворителя, путем диспергирования С₆₀ в воду через органический растворитель, не смешивающийся с водой (бензол). После образования эмульсии легкий органический растворитель испаряется,

а фуллерен остается взвешенным в воде в виде стабильных кластеров. Стабильность и внутренняя структура дисперсий – вопросы, которые потребовалось решить для создания медико-биологических растворов фуллеренов. Пример использования рассеяния нейтронов при изучении водных дисперсий фуллеренов представлен на рисунке 3. Сочетание достижимой концентрации (порядка 1 мг/мл) и размера кластеров (~ 60 нм) при стабильности систем в условиях разбавления D₂O позволило варьировать контраст, замещая водород на дейтерий [14, 15], чтобы оценить плотность упаковки молекул фуллерена в кластерах.

В Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе РАН (ФТИ РАН) были получены практически монодисперсные гидрозоли кристаллических частиц детонационных наноалмазов (ДНА) с размером нанокристаллов около 4 нм (*puc. 4*) с использованием разработанного авторами способа глубокой очистки с контролем магнитных примесей методом ЭПР и фракционированием ДНА [16, 17].

Устойчивость гидрозолей обеспечивали за счет отталкивания зарядов на поверхности частиц, когда на границе раздела твердой и жидкой фаз создавали так называемый



Рис. 4. а – Малоугловое рассеяние нейтронов на кластерных растворах ДНА в воде (концентрация ~ 1 мас.%). Прослеживается изменение рассеяния при варьировании доли D₂O в растворителе (вариация контраста). Выделены режимы рассеяния с разным степенным уменьшением интенсивности, соответствующим кластерам (малые значения q) и непосредственно частицам ДНА (большие значения q). На вставке показана найденная из анализа рассеяния функция распределения ДНА по размерам (объемная доля в зависимости от диаметра d); b – распределение частиц ДНА по размерам, полученное методом динамического рассеяния света на разбавленных суспензиях.

ζ-потенциал. Для устойчивых водных гидрозолей ДНА он составлял 30–40 мВ и мог быть как отрицательным, так и положительным в зависимости от термообработки частиц на воздухе или в атмосфере водорода соответственно. Гидрозоли наноалмазов с максимумом распределения частиц по размерам ~4 нм и разными ζ-потенциалами (отрицательным, положительным) изучали методом малоуглового рассеяния нейтронов. Развитие этого метода с использованием вариации контраста [18] позволило показать, что характерные размеры наноалмазных частиц согласуются с величинами, найденными другими методами [19] (*рис. 4*). Установлено также, что отклонение от классического закона Порода наблюдается в рассеянии нейтронов и для суспензий алмазных частиц размером около 4 нм, т.е. обусловлено особенностями структуры их поверхности, рассеяние от которой носит диффузный характер [20].

Работа выполнена при участии Ю.В. Кульвелиса, В.П. Седова, В.А. Шилина, В.С. Козлова (ПИЯФ НИЦ «Курчатовский институт»), А.Т. Дидейкина, А.Е. Алексенского, М.В. Байдаковой (ФТИ РАН), М.В. Авдеева (ОИЯИ).

Литература 🌑 🗠

- 1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley Nature, 1985, 318, 162.
- А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов УФН, 1995, 165, 9, 977.
- 3. S. Park, R.S. Ruoff
- Nature Nanotechnology, 2009, 4, 217.
- В.Т. Лебедев, Ю.С. Грушко, В.П. Седов, В.А. Шилин, В.С. Козлов, С.П. Орлов, П.А. Сушков, С.Г. Колесник, А.А. Сжогина, В.В. Шабалин ФТТ, 2014, 56, 176.
- **5.** В.Т. Лебедев, Gy. Török, Л.В. Виноградова ФТТ, 2014, 56, вып.1, 186.
- 6. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman Chem. Phys. Lett., 1990, 170, 167.
- 7. В.П. Седов, С.Г. Колесник Пат. РФ, 2455 230, 2012.
- **8.** Ю.С. Грушко, В.П. Седов, С.Г. Колесник Пат. РФ, 2456 233, 2012.
- 9. Ю.С. Грушко, В.П. Седов, В.С. Козлов, Е.В. Цирлина Пат. РФ, 2396207, 2010.
- **10.** V.T. Lebedev, Gy. Török, L.V. Vinogradova J. Macromol. Sci. B, 2013, **52**, 1736.
- 11. В.Т. Лебедев, Ю.В. Кульвелис, Д.Н. Орлова, Е.Ю. Меленевская, К.В. Насонова, Л.В. Виноградова ЖПХ, 2013, **86**, 4, 609.

- **12.** В.Т. Лебедев, Gy. Török, Л.В. Виноградова ФТТ, 2014, **56**, 180.
- 13. V.T. Lebedev, Yu.S. Grushko, Gy. Török J. Opt. Adv. Mater, 2013, 15, 193.
- 14. T.O. Kyrey, O.A. Kyzyma, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, M.V. Korobov, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin
- Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct., 2012, 20, 341.
- 15. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Eremin, R.A. Eremin, D. Sangaa, V.L. Aksenov J. Mol. Liq., 2012, 175, 4.
- 16. А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова, А.И. Вейнгер, А.Я. Вуль, С.П. Вуль, М.А. Яговкина
- Пат. РФ, 2388688, 2010. 17. А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин.
- Пат. РФ, 2446097, 2012.
- 18. M.V. Avdeev
 - J. Appl. Cryst., 2007, **40**, 56.
- 19. A.Ya. Vul, A.T. Dideykin, A.E. Aleksensky, M.V. Baydakova Detonation Nanodiamonds. Synthesis, Properties and Applications, "Nanodiamond", O.A. Williams, Cardiff University, UK Royal Society of Chemistry "Nanoscience and Nanotechnology" Series, 2013, 300 pp., ISBN: 9781849736398.
- 20. O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, A.Ya. Vul, A.T. Dideykin, M.V. Avdeev J. Appl. Cryst., 2014, 47, 642.

English mmmmmmm

Neutron Research and Structural Characterization of Synthesized Via Arcjet and Functionalized Carbon Nanostructures in Solutions*

Vasily T. Lebedev – National Research Centre "Kurchatov Institute" Konstantinov St. Petersburg Nuclear Physics Institute, Gatchina, Leningrad Region, 188300, Russia e-mail: vlebedev@pnpi.spb.ru Alexander Ya. Vul – Ioffe Physical-Technical Institute 26, Polytechnicheskaya Str., St. Petersburg 194021, Russia e-mail: alexandervul@mail.ioffe.ru *Timur V. Tropin –* Joint Institute for Nuclear Research Dubna, Moscow Region, 141980, Russia e-mail:ttv@nf.jinr.ru

Abstract • ~~

In this work, we present the results of studies of carbon structures – fullerenes, paramagnetic endofullerenes, nanodiamonds and graphene oxides, synthesized and chemically modified in order to obtain water-soluble forms for biomedical applications. The methods of synchrotron radiation and neutrons scattering with contrast variation have been used to analyze the structure of the carbon particles and especially their interactions in solution in comparison with the data of electron microscopy, optical spectroscopy and dynamic light scattering.

Keywords: fullerene, endometallofullerene, nanodiamond, graphene, structure, neutron.

References

- 1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley Nature, 1985, 318, 162.
- 2. A.V. Eletsky, B.M. Smirnov
- Phys. Usp., 1995, 38, 935.
- 3. S. Park, R.S. Ruoff
- Nature Nanotechnology, 2009, 4, 217.
- V.T. Lebedev, Yu.S. Grushko, V.P. Sedov, V.A. Shikin, V.S. Kozlov, S.P. Orlov, P.A. Sushkov, S.G. Kolesnik, A.A. Szhogina, V.V. Shabalin Physics of the Solid State, 2014, 56, 178.
- 5. V.T. Lebedev, Gy. Török, L.V. Vinogradova Physics of the Solid State, 2014, 56, 190
- 6. W. Kratschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman Chem. Phys. Lett., 1990, 170, 167.
- 7. V.P. Sedov, S.G. Kolesnik
- Pat. RU, 2455 230, 2012 (in Russian).
- 8. Yu.S. Grushko, V.P. Sedov, S.G. Kolesnik Pat. RU, 2456 233, 2012 (in Russian).
- 9. Yu.S. Grushko, V.P. Sedov, V.S. Kozlov, E.V. Tsirlina Pat. RU, 2396207, 2010.
- **10.** V.T. Lebedev, Gy. Török, L.V. Vinogradova J. Macromol. Sci. B, 2013, **52**, 1736.
- 11. V.T. Lebedev, Yu. V. Kulvelis, D.N. Orlova, E.Yu. Melenevskaya, K.V. Nasonova, L.V. Vinogradova Russ. J. Appl. Chem, 2013, 86, 567.

- 12. V.T. Lebedev, Gy. Török, L.V. Vinogradova
- Physics of the Solid State, 2014, 56, 183.
- 13. V.T. Lebedev, Yu.S. Grushko, Gy. Török
- J. Opt. Adv. Mater, 2013, 15, 193.
- 14. T.O. Kyrey, O.A. Kyzyma, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, M.V. Korobov, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin
- Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct., 2012, 20, 341.
- 15. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Eremin, R.A. Eremin, D. Sangaa, V.L. Aksenov J. Mol. Liq., 2012, 175, 4.
- 16. A.E. Alekseensky, M.V. Baydakova, A.I. Veigner, A.Ya. Vul, S.P. Vul, M.A. Yagovkina
- Pat. RU, 2388688, 2010 (in Russian). 17. A.E. Alekseensky, A.Ya. Vul, A.T. Dideykin
- Pat. RU, 2446097, 2012 (in Russian).
- 18. M.V. Avdeev
 - J. Appl. Cryst., 2007, 40, 56.
- 19. A.Ya. Vul, A.T. Dideykin, A.E. Aleksensky, M.V. Baydakova Detonation Nanodiamonds. Synthesis, Properties and Applications, "Nanodiamond", O.A. Williams, Cardiff University, UK Royal Society of Chemistry "Nanoscience and Nanotechnology" Series, 2013, 300 pp., ISBN: 9781849736398.
- 20. O.V. Tomchuk, L.A. Bulavin, V.L. Aksenov, V.M. Garamus, O.I. Ivankov, A.Ya. Vul, A.T. Dideykin, M.V. Avdeev J. Appl. Cryst., 2014, 47, 642.

The work was financially supported by RFBR (projects N 10-03-00191_a and 12-02-12020-ofi_m)

Исследование веществ, материалов, изделий и процессов методами радиационной оптики^{*}

В.П. Глазков, Е.С. Коваленко, К.М. Подурец, Е.В. Яковенко

В рамках проекта на горизонтальных каналах реактора ИР-8 в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» создан и функционирует комплекс инструментов для нейтронной интроскопии НОКАУТ. Комплекс базируется в ловушках существующих экспериментальных установок и работает вместе с ними вне их основной функции, используя «бросовые» нейтроны различных типов излучения: белого, фильтрованного, однократно и двукратно монохроматизированного. В нем используют различные диапазоны энергий нейтронов (тепловые, холодные) и виды контраста (абсорбционный, дифракционный, фазовый и др.). Помимо нейтронооптического комплекса, для целей интроскопии использовали станции Курчатовского источника синхротронного излучения (МЕДИАНА (10–30 кэВ), ЛИГА (до 60 кэВ), РТ-МТ2), ориентированные на выполнение аналогичных задач.

С помощью созданного комплекса инструментов проведены исследования в области материаловедения, геологии, палеонтологии, медицины. В частности, изучены внутреннее строение и дефекты в сверхпроводниках и сверхпроводниковых мишенях, сварных швах, моно- и поликристаллических турбинных лопатках, микротвэлы и тепловыделяющие сборки, керны сверхглубинных скважин, каменных, железокаменных и железных метеоритов, алмазы в кимберлитах, различные виды ископаемой древней фауны (брахиоподы, иглокожие и другие беспозвоночные), костная ткань, желчные и почечные камни и др.

Ключевые слова: нейтронная оптика, рентгеновская оптика, интроскопия, микротвэлы, сверхпроводники, турбинные лопатки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-12069-офи_м)

В последние годы в мире бурно развиваются новые методы нейтронной и синхротронной интроскопии, использующие различные виды контраста (рефракционный, дифракционный, фазовый и др.) и позволяющие делать видимыми детали внутреннего строения образцов и изделий, невидимые обычными методами [1-4]. Наличие большого числа прикладных задач в приоритетных научных направлениях (нанотехнологии, ядерная энергетика, медицина и т.п.) делает вполне актуальным развитие и использование новых методов диагностики. В связи с

этим на горизонтальных каналах реактора ИР-8 в Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт») создан и функционирует комплекс инструментов для нейтронной интроскопии НОКАУТ [5]. В основу разработки комплекса положены следующие простые соображения. Во-первых, на всех экспериментальных установках, обычно используется не более 30% нейтронов, падающих на образец, а остальные уходят в ловушки первичного пучка. Поэтому было предусмотрено использовать интроскопическую аппаратуру в ловушках существующих экспериментальных установок на «бросовых» нейтронах, что обеспечивало более экономное использование нейтронов источника. Во-вторых, нейтронные пучки на существующих установках имеют



Виктор Павлович НИЦ «Курчатовский институт»

ГЛАЗКОВ



КОВАЛЕНКО Екатерина Сергеевна

НИЦ «Курчатовский институт»



ПОДУРЕЦ Константин Михайлович НИЦ «Курчатовский институт»



ЯКОВЕНКО Екатерина Владимировна

НИЦ «Курчатовский институт»





Рис. 1. Схема (а) и фотография (b) экспериментальной интроскопической установки.

различные энергии и физические характеристики: белое излучение (тепловые нейтроны), фильтрованное излучение (холодные нейтроны, установка УКОЛ), монохроматическое излучение (установка АТОС), дважды монохроматизированное излучение с переменной длиной волны (установка МОНД), фокусированный пучок для микрообразцов (установка ДИСК), пучок от идеальных кристаллов (установка СТОИК). Все это позволяет развивать в ловушках этих установок различные взаимодополняющие методы нейтронной радио- и томографии в зависимости от типа решаемых задач [6-10]. В-третьих, в таком комплексе можно использовать различные виды контраста: абсорбционный, дифракционный, рефракционный, малоугловой и т.д., - что повышает надежность получаемых результатов.

Типичная схема экспериментальной интроскопической установки представлена на рисунке 1. В ее состав входят формирователь-ограничитель пучка, столик образца с системой позиционирования – моторизованные гониометры с вертикальной и горизонтальной осями вращения, устройство поперечного сканирования (для длинных образцов большого размера), набор детекторов (в случае необходимости защиты). В качестве детекторов использовали камеру собственного производства со сцинтилляционным экраном на основе смеси ZnS(Ag) и ⁶LiF со специально подобранным зеркалом, оптической системой и ПЗС-матрицей размерами 4004×2671 пиксель; нейтронные Imaging Plate размером 20×25 см со считывателем FLA-5100, временем считывания 15-20 мин и Imaging Plate со встроенным считывателем MAR 345 со временем считывания 1-2 мин.

Основные параметры комплекса: размер пучка от 500 мкм на микропучках, сфокусированных капиллярными линзами (УКОЛ) и 2 мм на пучках, полученных с помощью фокусирующих коротких нейтроноводов (конструкция и изготовление Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова (ДИСК)) до 4×5 см² на монохроматическом излучении (АТОС); разрешение 30–400 мкм в зависимости от используемого детектора и вида контраста. Время измерений от 0.3 с до 20 мин (в случае рефракционного контраста на совершенных кристаллах) для получения радиограмм и от 1 ч до нескольких часов для получения томограмм (361 проекция).

Первоначально установки комплекса использовали для контроля качества нейтронооптических элементов, входящих в его состав (линзы, коллиматоры, сцинтилляторы и пр.), а затем для диагностики различных материалов и изделий с целью улучшения их качества. Помимо нейтронооптического комплекса для интроскопии использовали станции Курчатовского источника [11] синхротронного излучения, ориентированные на выполнение аналогичных задач: МЕДИАНА (10-30 кэВ), ЛИГА (до 60 кэВ), РТ-МТ. Относительно невысокая проникающая способность синхротронного излучения ограничивает его использование объектами малой толшины и низкого поглощения в биологии, медицине, палеонтологии. Дальнейшее развитие возможно при использовании вигглера с высокой энергией пучка (до 120 кэВ). Также проведены первые эксперименты на мягких (300 кэВ) ү-лучах, идущих от монохроматоров нейтронного пучка, путем сочетания нейтронной и у-диагностики. Показано, что такая методика пригодна для анализа строения «толстых» объектов (до 30-50 см). Ниже приводится краткий перечень исследований, проведенных на комплексе «НОКАУТ» и сопутствующих установках.

Материаловедение. Проведено исследование строения и дефектов в поли- и монокристаллических сверхпроводниках и сверхпроводниковых мишенях. Обнаружены различного типа дефекты, в частности, включения в сверхпровод-никовых мишенях (*puc. 2*), которые существенны для отработки технологии получения сверхпроводниковых материалов нового поколения.

Методом рефракционного контраста изучены магнитные неоднородности в сталях и показано, что различные фазовые составляющие (аустенит, феррит, мартенсит) кардинальным образом отличаются по малоугловому рассеянию.

На образцах фирмы «Sanospection» изучены различного типа дефекты (микропористость, трещины и т.п.) в сварных швах сталей и показано, что нейтронооптический метод обладает существенным преимуществом по сравнению с другими методами в отношении экспрессности, чувствительности, минимального размера дефектов и т.п., а основной недостаток – невозможность его реализации в полевых условиях.

Геология. В целях разработки методов обнаружения крупных алмазов в породе изучены кимберлиты с глубины 400 м (трубка Пионерская, Архангельская область). Показано, что они содержат крупные (до 1 см) монокристаллы антигорита. На модельных образцах (алмаз + кимберлит) определены минимальные размеры обнаружения, составившие 0.3–0.4 карата.

Изучены керны глубоких и сверхглубоких скважин вплоть до глубины 8000 м и определена их морфология на разных глубинах.

Исследовано внутреннее строение железных, железокаменных и каменных метеоритов различного происхождения и установлено наличие крупно- и мелкомасштабных неоднородностей вплоть до образования крупных монокристаллов в железных метеоритах.

Палеонтология. Проведено исследование внутреннего строения (*puc. 3*), морфологии, минералогического и химического составов брахиопод, иглокожих и других беспозвоночных объектов древней фауны. Показано, что сочетание взаимодополняющих методов нейтронной и синхротронной диагностики существенно превышает возможности стандартной рентгеновской томографии как в отношении контраста, так и в отношении размера и толщины объектов.

Изучены стронцийсодержащие брахиоподы – *Rhynchonellida sp.* и *Isortis sp.*, и обнаружено, что внутри этих беспозвоночных присутствуют друзы кристаллов, состоящие из целестина (сульфата стронция) и арагонита, как и большинство стронциевых месторождений.

Медицина. Методами радио- и томографии изучено строение костей лабораторных животных in vitro и выявлены многочисленные неоднородности строения костей, камней желчного пузыря и других биоминералов (рис. 4). Обнаружены обратимые и необратимые фазовые переходы в биоминералах при повышении температуры.

Развиты методы низкодозовой нейтронной интроскопии для медицинских приложений за счет по-



Рис. 2. Дефекты в сверхпроводниковых мишенях: интроскопия на монохроматическом нейтронном излучении l=1.52 Å (установка ATOC) (a), фильтрованном синхротронном излучении (станция ЛИГА) (b) и трехмерная реконструкция образца по данным нейтронной томографии (c).



Рис. 3. Внутреннее строение фрагмента Kaninospirifer kaninensis (Licharew, 1943, Уржумский ярус, образец 7а/120 № 4900/79 ПИН РАН) по результатам томографии на тепловых нейтронах. Хорошо просматривается раковина и ручной аппарат беспозвоночного.

давления доли быстрых нейтронов и *у*-излучения в пучке путем специальной фильтрации излучения.

Изделия высоких технологий. С помощью интроскопии изучены дефекты внутреннего строения различных типов поли- и монокристальных турбинных лопаток, в том числе лопатки из сплава типа «Супералой», для летательных аппаратов высших поколений производства корпораций «Салют» и «Рыбинские моторы». Обнаружены различные типы дефектов: включения фазы иной ориентации, неоднородности состава, недотравленные остатки в охлаждающих каналах и т.п., устранение которых способствовало повышению качества лопаток (*puc. 5*).

Сочетанием методов нейтронной и синхротронной диагностики проведены исследования микротвэлов. Определены размеры и качество защитных оболочек и кислородный состав сердцевины. Показана возможность осуществления входного контроля четырехтрубных тепловыделяющих сборок реактора ИР-8.

Кроме того, проведены эксперименты по «real-time»-интроскопии («нейтронное кино») для изучения процессов кристаллизации металлов с различными объемными эффектами перехода.

Эти и другие работы на комплексе НОКАУТ проведены в дополнение к исследованиям, выполненным в рамках основной функции существующих экспериментальных установок, оправдывая тем самым соображения, лежащие в основе его разработки.

Развитие новой комплексной техники исследований, не имеющей пока отечественных и мировых аналогов, способствует проведению перспективных исследований и формированию научно-технического задела в актуальных областях радиационной диагностики, а проведенные исследования иллюстрируют взаимопроник-



Рис. 4. Интроскопия и томография биологических объектов: поперечный срез кости лабораторного животного in vitro, полученный с помощью нейтронной томографии (a), и изображение камня желчного пузыря, полученное с помощью рефракционного метода на синхротронном излучении (b).

новение наук, в том числе в области, в которых проникающее излучение ранее не использовалось. Дальнейшее развитие работ по интроскопии связано с созданием новых специализированных установок, использующих взаимодополняющие виды контраста на реакторах ИР-8 в НИЦ «Курчатовский институт» и ИБР-2 в Объединенном институт» и ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ), возможности интроскопических станций на Курчатовском источнике синхротронного излучения, а также с привлечением других видов проникающего излучения.

Работа выполнена при участии С.С. Агафонова, Н.Ф. Мирона, В.А. Соменкова, М.Н. Шушунова, (НИЦ «Курчатовский институт»), Е.В. Лукина (ОИЯИ).



Рис. 5. Дефекты внутреннего строения различных типов турбинных лопаток: включение фазы иной ориентации (выделено красным) (а) и неоднородности в каналах (b).

Литература 🔵 ~~~~~

- 1. E.H. Lehmann, P. Vontobel, G. Frei, G. Kuehne, A. Kaestner Nucl. Instrum. Meth. A, 2011, 651, 1.
- 2. W. Ludwig, S. Schmidt, E.M. Lauridsen, H.F. Poulsenc J. Appl. Cryst., 2008, 41, 302.
- 3. W. Thomlinson, P. Suortti, D. Chapman
- Nucl. Instrum. Meth. A, 2005, 543, 288.
 4. A.S. Tremsin, J.B. McPhate, J.V. Vallerga, O.H.W. Siegmund, W.B. Feller, E. Lehmann, A. Kaestner, P. Boillat, T. Panzner, U. Filges Nucl. Instrum. Meth. A, 2012, 688, 32.
- Кил. Instrum. Metr. A, 2012, 666, 52.
 В.П. Глазков, А.А. Калоян, Е.С. Коваленко, К.М. Подурец, В.А. Соменков, Е.В. Яковенко
- Приборы и техника эксперимента, 2014, № 5, 18. 6. С.Ш. Шильштейн, В.А. Соменков
- Кристаллография, 1975, **20**, № 5, 1096.

- 7. В.А. Соменков, А.К. Ткалич, С.Ш. Шильштейн ЖТФ, 1991, 61, вып. 11, 197.
- 8. С.Ш. Шильштейн, В.И. Марухин, М.Каланов, В.А. Соменков ПТЭ, 1971, № 3, 70.
- 9. S.S. Shilshtein, K.M. Podurets, V.A. Somenkov Journal de Physique IV, 1993, 3, 455.
- 10. К.М. Подурец, Д.К. Погорелый, А.А. Калоян, Е.С. Коваленко, В.Г. Кон
- Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные и исследования, 2012, № 10, 66.
- 11. A.A. Manushkin, D.K. Pogoreliy, K.M. Podurets, A.A. Vazina, T.S. Lagoda, V.A. Somenkov Nucl. Instrum. Meth. A, 2007, A 575, 225

English mmmmmmm

The Study of Substances, Materials, Products and Processes Methods of Radiation Optics*

Viktor P. Glazkov – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Academika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: glazkov@isssph.kiae.ru Ekaterina S. Kovalenko – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Academika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: kovalenko_es@mail.ru

Konstantin M. Podurets – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Academika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: podurets@yandex.ru *Ekaterina V. Yakovenko* – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Academika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: eyakovenko@list.ru

Abstract • -----

In the framework of this project the "Knockout" instrumental complex for neutron imaging has been created and put in operation at the horizontal channels of the reactor IR-8 in the NRC "Kurchatov Institute". The complex is positioned in the beamstops of the existing instruments and operates with them in their primary function, using "junk" neutrons of various types: white, filtered, prepared by the single and double bounce monochromators. It uses different ranges of neutron energy (thermal, cold), various kinds of contrast (absorption diffraction phase, etc). Besides this complex, for the purposes of imaging, several stations of the Kurchatov source of synchrotron radiation (Mediana (10–30 keV), LIGA (up to 60 keV), RT-MT), which are focused on the of similar problems were used.

Using the developed technology research has been conducted in the interests of various disciplines: materials science, geology, paleontology, and medicine.

In particular, studies of the internal structure and defects in superconductors and superconducting targets, welds, poly and mono-crystalline turbine blades, coated fuel particles and fuel assemblies, kernels of ultradeep wells, aerolites and stony-iron and iron meteorites, diamonds in kimberlites, various ancient fossil fauna (brachiopods, echinoderms and other invertebrates), bone tissue, bile and kidney stones and other studies, have been conducted, also with the use of the associated methods.

Keywords: neutron optics, X-ray optics, introscopy, fuel microparticles, superconductors, turbine blades.

References

- 1. E.H. Lehmann, P. Vontobel, G. Frei, G. Kuehne, A. Kaestner Nucl. Instrum. Meth. A, 2011, 651, 1.
- 2. W. Ludwig, S. Schmidt, E.M. Lauridsen, H.F. Poulsenc J. Appl. Crystallogr., 2008, 41, 302.
- 3. W. Thomlinson, P. Suortti, D. Chapman Nucl. Instrum. Meth. A, 2005, 543, 288.
- A.S. Tremsin, J.B. McPhate, J.V. Vallerga, O.H.W. Siegmund, W.B. Feller, E. Lehmann, A. Kaestner, P. Boillat, T. Panzner, U. Filges Nucl. Instrum. Meth. A, 2012, 688, 32.
- 5. V.P. Glazkov, A.A. Kaloyan, E.S. Kovalenko, K.M. Podurets, V.A. Somenkov, E.V. Yakovenko
- *Instrum. Exp. Tech.*, 2014, **57**, 531. **6.** *S.S. Shilshtein, V.A. Somenkov*
- Crystallogr. Rep., 1975, 20, N5 (in Russian).

- 7. V.A. Somenrov, A.K. Tkalich, S.SH. Shilshtein Soviet physics. Technical physics, 1991, 36, N 11, 1309.
- Soviet physics. Technical physics, 1991; 30, 10, 11, 1509.
 S.S. Shilshtein, V.I. Marukhin, M. Kalanov, V.A. Somenkov Instrum. Exp. Tech., 1971, N3 (in Russian).
- S.S. Shilshtein, K.M. Podurets, V.A. Somenkov Journal de Physique IV, 1993, 3, 455.
- 10. K.M. Podurets, D.K. Pogorelyi, A.A. Kaloyan, E.S. Kovalenko, V.G. Kohn J. Surf. Investig. X-ray, 2012, 6, 845.
- 11. A.A. Manushkin, D.K. Pogoreliy, K.M. Podurets, A.A. Vazina, T.S. Lagoda, V.A. Somenkov Nucl. Instrum. Meth. A, 2007, A 575, 225

The work was financially supported by RFBR (project N 012-02-12069-ofi_m)

Высокоразрешающие фазово-контрастные изображения, полученные с помощью рентгеновского интерферометра Тальбота в сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения*

К.Э. Купер, К.В. Золотарев, А.А. Легкодымов, Б.Г. Гольденберг

Для получения высокоразрешающих фазово-контрастных изображений на накопителе ВЭПП-4М Сибирского центра синхротронного и терагерцевого излучения разработан и создан интерферометр Тальбота. Установка позволяет получать рентгеновские изображения в ультракоротком волновом диапазоне 0.15–0.4 Å с контрастом, превышающим 0.1%. Представлено описание интерферометра, его технологические возможности и ограничения. Приведен пример получаемых фазово-контрастных изображений с пространственным разрешением 100 мкм.

Ключевые слова: синхротронное излучение, фазово-контрастные изображения, рентгеновская оптика.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-026-12071-офи_м)

Методики получения фазово-контрастных изображений получили бурное развитие в последнее время в передовых научных центрах, использующих рентгеновское излучение для структурных исследований. Такой интерес объясняется более высокой чувствительностью фазово-контрастных изображений к небольшим (менее 0.1%) изменениям рентгеновской плотности в объекте по сравнению с традиционной радиографией, основанной на поглощении рентгеновского излучения. Контраст, обусловленный поглощением рентгеновских фотонов, падает с ростом их энергии как E^{-3} , а чувствительность фазово-контрастных методов пропорциональна Е-2, что позволяет получать более качественные изображения слабоконтрастных

объектов в жестком рентгеновском диапазоне. Исследования внутренней микроструктуры с помощью фазово-контрастных изображений являются очень востребованными в таких областях науки, как геология, материаловедение, археология, биология и особенно важны для медицинских исследований.

Все методики получения фазовых изображений основаны на измерении угла рефракции рентгеновского излучения, возникающей на границе раздела сред в объекте. Для рентгеновского диапазона, который мы использовали в нашей работе (λ <0.4 Å), значение декремента преломления лежит в пределах 10⁻⁶–10⁻⁷ в зависимости от электронной плотности изучаемого объекта, а следовательно, угол рефракции не превышает нескольких микрорадиан. Из-за столь малых углов преломления для этого диапазона электромагнитных волн рефракция долгое время не применялась при исследовании внутренней структуры объектов.

Метод получения фазово-контрастных изображений с использованием рентгеновского интерфероме-



Константин Эдуардович

КУПЕР

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН



ЗОЛОТАРЕВ Константин Владимирович

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН



ЛЕГКОДЫМОВ Александр Алексеевич

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН



ГОЛЬДЕНБЕРГ Борис Григорьевич

Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН



Рис. 1. Принцип работы интерферометра Тальбота: а – дифракционная картина интенсивности излучения от фазовой решетки в зависимости от расстояния; b – схема интерферометра Тальбота; с – регистрируемая детектором интенсивность излучения в зависимости от положения амплитудной решетки.

тра Тальбота, который мы применили в нашей работе, впервые был описан в статье [1], а позднее развит в работах [2, 3]. В основе методики лежит эффект, открытый Г.Ф. Тальботом в 1836 г. и состоящий в самовоспроизведении изображения дифракционной решетки при освещении ее монохроматичным источником с высокой пространственной когерентностью на расстоянии $Z_{T}=P/\lambda^{2}$, где P – период решетки.

Принцип работы интерферометра заключается в использовании двух дифракционных решеток, одна из которых является фазовой для используемой длины волны рентгеновского диапазона излучения, а другая – амплитудной.

В случае фазовой решетки G_{ϕ} со сдвигом фазы, равным $\pi/2$, вследствие дифракции в ближних полях решетка воспроизводит саму себя на расстояниях $L_{T_{\tau}}$ называемых зонами Тальбота. Эти расстояния зависят от длины волны электромагнитного излучения λ и периода фазовой решетки P_{ϕ} и могут быть найдены по следующей формуле:

$$n \times L_T = n \times \frac{P_{\Phi}^2}{2 \times \lambda} \quad , \tag{1}$$

где n=1, 3, 5 ..., целое нечетное число.

Рассчитанная дифракционная картина интенсивности излучения от такой фазовой решетки в зависимости от расстояния, кратного Z_T , представлена на *рисунке 1а*. Следует учесть, что в расчете использован реальный угловой размер источника излучения, что приводит к размыванию периодической дифракционной структуры на дальних от решетки расстояниях.

Амплитудная решетка G_{A} , расположенная на расстоянии L_r от фазовой решетки (puc. 1b), служит своеобразным анализатором для прошедшего через интерферометр излучения. При перемещении амплитудной решетки в направлении х (рис. 1с), перпендикулярном направлению падающего излучения, возникает синусоидальное изменение интенсивности Іл, регистрируемой детектором. Таким образом, промодулированный вследствие рефракции на объекте исследования волновой фронт соответствует исходному фронту, сдвинутому по фазе на величину $\varphi(x)$, пропорциональную углу рефракции $\alpha(x)$, а именно:

$$\varphi(x) = 2 \times \pi \times \frac{\alpha(x) \times P_A}{L_T}$$
 (2)

Проводя экспозицию при нескольких относительных положениях решеток в пределах одного периода и используя опорный сигнал, полученный без объекта, можно вычислить угол рефракции для каждой точки изображения. Следует учитывать, что контраст интерферометрического изображения определяется динамическим диапазоном рентгеновского детектора. Для непоглощающего объекта контраст изображения практически совпадает с контрастом поглощения амплитудной решетки. Известно, что угол рефракционного отклонения связан с набегом фазы $\Phi(x)$ в объекте следующим соотношением:

$$\frac{\partial \Phi(x)}{\partial(x)} = \alpha(x) \times \frac{2 \times \pi}{\lambda}$$
 (3)

Поэтому для получения фазового портрета объекта следует провести интегрирование распределения интенсивности на детекторе, полученной вдоль координаты *х*. Фазовые и амплитудные решетки для создания интерферометра были изготовлены методом глубокой рентгеновской литографии (ГРЛ) на станции синхротронного излучения (СИ) «LIGA» в Сибирском центре синхротронного и терагерцевого излучения (СЦСТИ). Метод ГРЛ идеально подходит для создания высокоаспектных микроструктур, чем, по сути, и являются дифракционные решетки, работающие в диапазоне длин волн менее 0.4 Å.

Рентгеновские шаблоны, необходимые для ГРЛ, были изготовлены путем прямого репродуцирования эталонной структуры с периодом 5 мкм (*puc. 2*) в толстом слое фоторезиста SU-8 методом векторного сканирования микропучком синхротронного излучения [4]. На конечном этапе фазовая решетка формировалась путем гальванического осаждения никеля толщиной 7.1 мкм, а амплитудная – осаждением слоя золота толщиной 150 мкм.

Рентгеновский интерферометр Тальбота (*puc. 3*) был смонтирован на канале СИ, установленном в СЦСТИ на ускорительном комплексе ВЭПП-4М (Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера (ИЯФ СО РАН)).

В экспериментах использовали излучение семиполюсного вигглера с рабочим полем 1.2 Тл. Рабочую длину волны выбирали с помощью двухкристального кремниевого монохроматора, работающего в Брэгговской геометрии на кристаллографической плоскости (111).Монохроматор имеет возможность перестройки в диапазоне длин волн 0.6-0.15 Å и находится на расстоянии 16 м от точки излучения. В монохроматоре также была установлена и дополнительная амплитудная дифракционная решетка, улучшающая пространственную когерентность первичного излучения в вертикальном направлении. Период микроструктур на решетке «когерентности» составляет 20 мкм, толщина золотого покрытия около 150 мкм, а располагалась решетка на



Рис. 2. Изображение фрагмента рентгеновского шаблона решеток, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

расстоянии 15 м от места формирования фазового изображения.

Для проведения тестовых испытаний было выбрано монохроматическое излучение с длиной волны 0.3 Å. В качестве объекта исследования был взят плод земляники мускусной (*рис. 4*), обладающий низким контрастом поглощения в данном диапазоне длин волн рентгеновского излучения и имеющий слабоконтрастные детали в своем строении. Для указанной выше длины волны излучения фазовая решетка обеспечивала набег фазы, равный $\pi/2$. При этом первая зона Тальбота с учетом угла расходимости излучения находится на расстоянии 39.2 см от фазовой решетки. Размер одного пиксела детектора составляет 54×54 мкм², что значительно больше периодов дифракционных решеток и поэтому ослабля-



Рис. 3. Рентгеновский интерферометр Тальбота, работающий в СЦСТИ.



Рис. 4. а – Абсорбционный контраст; b – дифференциальный фазовый контраст $\partial \Phi(x)/\partial x$; c – фазовый контраст $\Phi(x)$; d – томографически восстановленная трехмерная структура земляники из набора фазовых проекций.

ет влияние их структуры на формируемое фазовое изображение объекта. На *рисунке 4a* представлено изображение, полученное с использованием только поглощения объекта, при отсутствии фазовой и амплитудной решеток, на *рисунке 4b* – изображение, сформированное с учетом преломления прошедшего сквозь объект излучения, а на *рисунке 4c* – фазовый портрет, полученный с использованием шести положений фазовой решетки, смещаемой каждый раз на 0.5 мкм.

В фазовом портрете объекта хорошо различимы мелкие слабоконтрастные детали, такие как стебель, листья и семена, не разрешаемые с использованием только метода поглощения. Для получения более детальной информации об исследуемой структуре было проведено томографическое сканирование объекта, состоящее из 90 фазовых проекций объекта. На *рисунке 4d* показана восстановленная трехмерная структура плода земляники, в котором видно строение семян с характерными размерами менее 2 мм.

Созданный в СЦСТИ в рамках данной работы интерферометр Тальбота для решения задач вычислительной рентгеновской томографии и микроскопии может быть использован также и другими научными исследовательскими группами в нашей стране. Это, в частности, позволит проводить эксперименты в целях военно-промышленного комплекса Российской Федерации, которые невозможно организовать в заграничных центрах использования СИ.

Работа выполнена при участии сотрудников ИЯФ СО РАН: А.Г. Лемзякова, Е.Ф. Резниковой, В.П. Назьмова.

Литература 🔵 🔨

- 1. C. David, B. Nohammer, H.H. Solak, E. Ziegler Appl. Phys. Lett., 2002, 81(17), 3287.
- A. Momose, S. Kawamoto, I. Koyama, Y. Hamaishi, K. Takai, Y. Suzuki Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42, 866.
- 3. F. Pfeiffer, T. Weitkamp, O. Bunk, C. David
- Nat. Phys., 2006, **2**, 258. **4. Б.Г. Гольденберг, Е.Ф. Резникова, А.Г. Лемзяков, В.Ф. Пиндюрин** Автометрия, 2013, **49**, №1, 96.

English mmmmmmm

High-resolution phase-contrast images using X-ray interferometer Talbot at the Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center*

Konstantin E. Kuper – Institute of Nuclear Physics RAS 11, Akademika Lavrentyeva Av., Novosibirsk 630090, Russia e-mail: K.E.Kuper@inp.nsk.su

Alexander A. Legkodymov – Institute of Nuclear Physics RAS 11, Akademika Lavrentyeva Av., Novosibirsk 630090, Russia e-mail: a_legkodymov@mail.ru Boris G. Goldenberg – Institute of Nuclear Physics RAS 11, Akademika Lavrentyeva Av., Novosibirsk 630090, Russia e-mail: Goldenberg@inp.nsk.su

11, Akademika Lavrentyeva Av., Novosibirsk

Konstatin V. Zolotarev -

630090, Russia

Institute of Nuclear Physics RAS

e-mail: K.V.Zolotarev@inp.nsk.su

Abstract

Talbot interferometer for the high-resolution phase-contrast images was designed and developed on the Siberian Synchrotron and Terahertz Radiation Center (SSTRC). This interferometer allows get X-ray images in the wavelength range from 0.15 to 0.4 Å with a contrast ratio greater than 0.1%. Report represents the description of the interferometer, its technological capabilities and limitations. An example illustrates phase-contrast images with a spatial resolution of 100 microns. Keywords: synchrotron radiation, phase-contrast images, X-ray optics.

References

- 1. C. David, B. Nohammer, H.H. Solak, E. Ziegler Appl. Phys. Lett., 2002, 81(17), 3287.
- A. Momose, S. Kawamoto, I. Koyama, Y. Hamaishi, K. Takai, Y. Suzuki Jpn. J. Appl. Phys., 2003, 42, 866.
- 3. F. Pfeiffer, T. Weitkamp, O. Bunk, C. David
- Nat. Phys., 2006, **2**, 258.
- 4. B.G. Goldenberg, E.F. Reznikova, A.G. Lemzyakov, V.F. Pindyurin Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing, 2013, 49, N1, 81.

The work was financially supported by RFBR (project N 12-026-12071-ofi_m)

Нейтронные исследования многокомпонентных функциональных материалов с радиационноиндуцированными дефектами после облучения высокими флюенсами быстрых нейтронов*

В.И. Бобровский, В.И. Воронин, А.Н. Пирогов, Ю.Г. Чукалкин

Воздействие на вещество потоков быстрых нейтронов является каскадообразующим, т.е. приводит к образованию в нем микроскопических областей радиационных повреждений с перестроенной структурой, что фактически превращает исходную матрицу в наноматериал. Такое воздействие возникает как следствие эксплуатации материалов в ядерной технике, но также может служить уникальным технологическим приемом получения состояния веществ зачастую недостижимых никакими другими методами, с радикальным изменением их исходных свойств, что особенно ярко проявляется для многокомпонентных систем. В качестве конкретных объектов исследования таких эффектов нами были избраны реальные функциональные материалы: реакторные стали, радиационно-аморфизованные оксидные системы и интерметаллиды с рекордными магнитными свойствами.

При изучении структурного состояния образцов аустенитных сталей, вырезанных из тепловыделяющих элементов после эксплуатации в реакторе в широком диапазоне доз и температур, а также эволюции при этом их магнитного состояния мы показали, что дозовая зависимость микронапряжений в них кардинальным образом зависит от температуры облучения. Изменения магнитных свойств аустенитных сталей под облучением коррелируют с результатами структурных исследований и ассоциируются с образованием ферромагнитных выделений и генерацией пор. Установлены особенности радиационно-индуцированных процессов в реакторных сталях, обусловленные наличием карбидных включений и предварительной холодной деформацией.

Обнаружено, что радиационно-индуцированные процессы потери стабильности кристаллических решеток оксидов со структурой граната и перовскита протекают по общему сценарию, демонстрируя некоторое сходство с процессами плавления материалов. Их общей чертой является достижение величинами среднеквадратичных статических смещений ионов кислорода единого для них критического значения при разных концентрациях радиационных дефектов.

Изучена эволюция магнитных и структурных характеристик радиационно-аморфизованных сплавов Nd₂Fe₁₄B и Er₂Fe₁₄B при рекристаллизационных отжигах. С помощью отжигов достигнуто двухфазное состояние Nd₂Fe₁₄B и смешанное обменно-связанное состояние соединения Er₂Fe₁₄B.

Ключевые слова: радиационные дефекты, каскады атомных смещений, структурно-фазовые превращения, аморфизация, микронапряжения, нейтронная дифракция.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-12065-офи_м)



БОБРОВСКИЙ Владимир Иванович

Институт физики металлов Уральского отделения РАН



ВОРОНИН Владимир Иванович

Институт физики металлов Уральского отделения РАН



ПИРОГОВ Александр Николаевич

Институт физики металлов Уральского отделения РАН, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина.



ЧУКАЛКИН Юрий Григорьевич

Институт физики металлов Уральского отделения РАН
Радиационные эффекты – результат взаимодействия материалов с различными видами излучений – вовсе не редкие явления. Более того, радиационные технологии в настоящее время используются во многих отраслях промышленности. Но особая важность и актуальность изучения этих эффектов обусловлена прежде всего тем, что разрушительное воздействие радиации на материалы создает значительные проблемы для развития ядерной и термоядерной техники.

Генерируемые в ходе ядерных реакций быстрые нейтроны имеют энергии, по величине на много порядков превосходящие энергии химических связей в материалах. Сам нейтрон из-за отсутствия заряда слабо взаимодействует с веществом, но если произошло его столкновение с атомным ядром материала мишени, то последнее выбивается со своей позиции, и в кристаллической решетке разыгрывается бильярдная партия, в результате которой с места срывается целая лавина заряженных, т.е. сильно взаимодействующих атомных ядер материала.

Воздействие на вещество потоков быстрых нейтронов является каскадообразующим, т.е. приводит к образованию в нем микроскопических областей радиационных повреждений с перестроенной структурой, что фактически превращает исходную матрицу в наноматериал. Такое воздействие возникает как следствие эксплуатации материалов в ядерной технике, но также может служить уникальным технологическим приемом получения состояния веществ, зачастую недостижимых никакими другими методами, с радикальным изменением их исходных свойств. Это особенно ярко проявляется для многокомпонентных систем. Поскольку многокомпонентный характер является отличительной особенностью многих современных функциональных материалов, то, соответственно, остро стоит проблема исследования их поведения при облучении. Основным направлением наших исследований в рамках проекта являлось изучение особенностей радиационных дефектов, структуры и свойств многокомпонентных функциональных материалов при высоких флюенсах быстрых нейтронов, когда происходит перекрытие каскадов атомных смещений. Экстремальным последствием воздействия больших флюенсов быстрых нейтронов на многие многокомпонентные системы является их переход в неравновесное радиационно-аморфизованное состояние.

В качестве конкретных объектов исследования радиационных дефектов в рамках нашего проекта выбраны реальные функциональные материалы: реакторные стали, радиационно-аморфизованные оксидные системы и интерметаллиды с рекордными магнитными свойствами. При этом в качестве основного метода исследования облученных материалов использована структурная нейтронография, имеющая важные преимущества: высокую проникающую способность нейтронных пучков, способность различать атомы близких химических элементов и позиционировать легкие элементы на фоне тяжелых. Немаловажным фактором является также то, что нейтронография требует минимальных манипуляций с образцами, что весьма облегчает исследования радиоактивных объектов.

Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов Уральского отделения Российской академии наук (ИФМ УрО РАН), где выполнялся проект, – единственный в России научный центр, где проводятся нейтронографические исследования высокорадиоактивных материалов.

В перспективе безальтернативным направлением развития мировой атомной энергетики представляются реакторы на быстрых нейтронах. Необходимым условием для реализации этого направления является повышение надежности, безопасности и экономической эффективности реакторов, что предъявляет повышенные требования к радиационной стойкости реакторных материалов, в частности, оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ). К таким материалам относятся специальные аустенитные и ферритно-мартенситные нержавеющие стали, являющиеся весьма сложными объектами для изучения. Они характеризуются химической многокомпонентностью, многофазностью, различными кристаллическими структурами, а также возникновением в них метастабильных состояний и зависимостью свойств от технологии обработки и от условий эксплуатации. Радиационные процессы протекают как в собственно матричных структурах этих материалов, так и в примесях других фаз. Под действием радиации растворяются и образуются выделения новых фаз, идет коалесценция выделе-



Рис. 1. Нейтронный дифрактометр высокого разрешения D-7а на реакторе ИВВ-2М.

ний и наоборот – их измельчение, образуются поры, происходит радиационное распухание. При исследовании подвергшихся радиационному воздействию реакторных материалов необходимо также учитывать связанные с технологией изготовления особенности их реальной кристаллической структуры: текстуру, внутренние напряжения и их взаимодействие с радиационными дефектами. Комплекс этих проблем огромен и требует системного подхода [1, 2]. Данные, полученные нами при выполнении проекта, показывают, что нейтронография является эффективным инструментом изучения этих явлений (рис. 1). Среди исследованных объектов - образцы, изготовленные из оболочек ТВЭЛ после высокодозового облучения в ходе их реальной эксплуатации, образцы из модельных аустенитных сталей с разным типом старения, а также ферритно-мартенситных сталей после различной технологической обработки. Установлено, что развитие микродеформаций в различных участках ТВЭЛ существенно зависит не только от дозы, но в не меньшей степени от температуры эксплуатации. Поэтому в центре активной зоны при температуре T=798 К и дозе D=76 СНА (смещений на атом) относительная средняя величина искажений решетки составляет $<\Delta d/d >= 20.10^{-4}$, тогда как на ее периферии при *T*=643 К и *D*=3 CHA имеем <∆*d/d*>=26×10⁻⁴.

Проблему взаимодействия полей внутренних напряжений и эффектов облучения быстрыми нейтронами исследовали (совместно с Объединенным институтом ядерных исследований (ОИЯИ)) с использованием набора образцов аустенитной стали X16H15M3T1, подвергнутых дозированным степеням деформации [3]. При этом обнаружено, что в образцах возникают анизотропные микронапряжения, которые вызваны дислокациями. Их плотность возрастает пропорционально степени деформации при уровне деформации 10–40%. Установлено, что облучение образцов быстрыми нейтронами при 350 К флюенсом 5×10^{19} н/см² приводит к частичному отжигу дислокаций, причем степень уменьшения их плотности увеличивается с ростом степени предварительной деформации.

В ходе исследования поведения под облучением стали типа 40Х4Г18Ф2 с карбидным типом старения было обнаружено, что при облучении быстрыми нейтронами (при 350 К) в состаренных сталях наблюдаются два конкурирующих процесса: радиационно-стимулированная релаксация микронапряжений за счет ускоренной атомной диффузии и увеличение микроискажений в результате образования новых точечных дефектов и их скоплений, формирования кластеров и дислокационных петель. При небольших флюенсах и наличии в материале больших микронапряжений преобладает первый процесс. При отсутствии в материале напряжений и больших флюенсах преобладает второй процесс.

В случае ферритно-мартенситных сталей нейтронно-дифракционный анализ позволяет отслеживать воздействие различных режимов термообработок на микроструктуру образцов (выпадение микрочастиц карбидов, наличие неотпущенного мартенсита и т.п.), которое проявляется в характерных изменениях формы экспериментальных рефлексов на нейтронограммах. При облучении быстрыми нейтронами в этих материалах происходят сложные процессы, связанные как с образованием межузельных атомов и вакансий, так и с радиационно-стимулированным отжигом имеющихся дефектов [4]. При этом наблюдаются незначительные и нерегулярные изменения параметра решетки и микронапряжений и мож-

но отметить существование некоторого «критического» уровня флюенсов порядка 10¹⁹ н/см⁻², при котором в зависимости от предыстории и марки стали меняется сам характер изменения параметров решетки. Такое поведение удается объяснить, рассматривая конкурирующее влияние процессов образования межузельных атомов и вакансий. Следует также отметить, что методом малоуглового рассеяния нейтронов в облученных образцах выявляются неоднородности двух характерных размеров: 1-1.5 и 7-8 нм. Это хорошо коррелирует с данными электронной микроскопии.

Методами нейтронной и рентгеновской дифракции нами были исследованы образцы типичных представителей оксидов со структурой граната на основе У₂Fe₅O₁₂ с частичным замещением ионов железа на ионы скандия, а ионов иттрия на ионы гадолиния и окисных перовскитообразных манганитов La_{1-x}Ba_xMnO₃ (0≤х≤0.2), облученных при 340 К различными (0–3 \times 10²⁰ см⁻²) флюенсами быстрых нейтронов в реакторе ИВВ-2М. Ранее мы установили, что при облучении быстрыми нейтронами окисных соединений основным физическим процессом является статистическое перераспределение различных катионов по неэквивалентным узлам кристаллической решетки. Очевидно, что межподрешеточное перераспределение катионов с существенно различающимися ионными радиусами (т.е. образование антиузельных дефектов) неизбежно должно привести к значительным неоднородным смещениям близлежащих ионов кислорода. В результате проведенных в рамках проекта исследований [5] подтверждено, что радиационное поведение этих материалов является примером твердотельной аморфизации в результате накопления критической концентрации дефектов в кристалле, существенно отличающейся по величине для оксидов со структурой граната и перовскита. При этом сам процесс радиацион-

ного разупорядочения характеризуется интересными особенностями. Во-первых, было выяснено, что некая предельная концентрация антиузельных дефектов образуется уже при однократном воздействии каскада атомных смещений (КАС) на участок кристалла. Последующие воздействия каскадов на этот же участок практически не изменяют в нем концентрацию антиузельных дефектов CD. Об этом свидетельствует и линейный характер зависимости CD от доли объема образца С, подвергнувшейся воздействию КАС. Как следствие, эволюция кристалла при возрастании флюенса обусловлена преимущественно увеличением объема образца, подвергнутого КАС, а радиационные изменения характеристик оксидов логично анализировать в зависимости от С, а не в зависимости от флюенса. Во-вторых, было показано, что информативной характеристикой процесса аморфизации этих оксидов являются рассчитываемые по дифрактограммам средние по кристаллу статические смещения ионов кислорода.

Микроскопической причиной, непосредственным двигателем радиационной аморфизации, являются, по-видимому, напряжения на атомном уровне, достигающие некоторого критического порога. Поэтому в качестве возможного критерия аморфизации логично рассмотреть на основе экспериментальных данных эволюцию статических некоррелированных смещений ионов, являющихся источником внутренних микронапряжений. На *рисунке 2* приведены зависимости среднеквадратичных смещений ионов кислорода $\langle u^2 \rangle^{1/2}$ (не участвующих в антиузельных дефектах, но претерпевающих при их возникновении статические сдвиги) от концентрации этих дефектов. Определим критическое смещение как максимальное зна-



Рис. 2. Зависимости статических смещений ионов кислорода от концентрации антиузельных дефектов для различных оксидов: $1 - Y_3 Fe_5 O_{12}$, $2 - La_{0.825} Ba_{0.175} MnO_3$, и $3 - La_{0.8} Ba_{0.75} MnO_3$, Пунктирной линией показана величина критического смещения.

чение <*u*²>^{1/2}, экспериментально наблюдаемое в дефектных образцах в кристаллическом состоянии. Из *рисунка 2* видно, что величина критического смещения примерно одинакова как для гранатов, так и перовскитов и равна ~0.28 Å. Однако «критические» концентрации антиузельных дефектов при этом существенно различаются: 6.7 % и ~9 % для гранатов и перовскитов соответственно.

В свете изложенного выше разумно, на наш взгляд, в качестве универсального (по крайней мере, для оксидов) критерия твердотельной аморфизации выбрать величину некоррелированных статических смещений ионов. С учетом того, что среднее расстояние между ближайшими катионами и ионами кислорода d равно ~2 Å, потеря стабильности кристалла происходит при условии <u2>1/2/d =0.14, что весьма напоминает известный критерий плавления Линдеманна. Таким образом, получается, что кристалл теряет стабильность при примерно одинаковых величинах смещений ионов как при статическом, так и при динамическом сценарии. Этот факт можно рассматривать как дополнительное доказательство того, что потеря устойчивости кристаллической решетки в результате облучения носит не локальный, а глобальный характер.

Постоянные магниты на основе Nd₂Fe₁₄B имеют рекордные характеристики максимального энергетического произведения. В то же время простые оценки показывают, что их удельная намагниченность не выше удельной намагниченности железа, а их коэрцитивная сила значительно ниже поля анизотропии. Одна из идей увеличения намагниченности и коэрцитивной силы этих магнитов - это создание композитных систем, состоящих из обменно-связанных магнитотвердой (кристаллической) и магнитомягкой (аморфной) фаз. Поэтому значительный интерес представляет достижение аморфного состояния фазы Nd₂Fe₁₄B изучение ее структурного состояния и магнитных свойств. Однако, как выяснилось, это далеко не простая задача. Полная аморфизация образцов системы R₂Fe₁₄B радиационными методами впервые в мире была достигнута в наших работах, предшествующих данному проекту. Для проведения расширенных исследований аморфизованного состояния этих систем в рамках проекта были приготовлены образцы состава Nd₁₂Fe₈₂B₆ и Er₂Fe₁₄B₆, облученные флюенсом быстрых нейтронов 1.2·10²⁰ см⁻². Изучение их нейтронограмм подтвердило полную аморфизацию образцов. Проведенные нами измерения основных магнитных свойств фаз Nd₂Fe₁₄B и Er, Fe, B в аморфизованном состоянии показали, что намагниченность насыщения и температура Кюри фазы Nd₂Fe₁₄B почти не изменяются по сравнению с таковыми в кристаллическом состоянии, но коэрцитивная сила уменьшается практически до нуля; исчезают эффекты магнитной ненасыщаемости в области низких полей. Соответственно, можно было ожидать, что если частицы аморфной фазы будут обменно-связанными с кристаллической фазой, то они будут полностью ориентированы вдоль направления обменного поля, а намагниченность будет увеличиваться.

Для изучения эволюции структурного состояния и магнитных свойств интерметаллидов при рекристаллизации были проведены изохронные отжиги сплавов $Nd_{12}Fe_{s_2}B_{\epsilon}$ и $Er_{2}Fe_{1\epsilon}B$. После каждого отжига были получены нейтронограммы и проведены измерения намагниченности и коэрцитивной силы. На рисунке 3 представлены нейтронограммы сплава Er₂Fe₁₄B, отожженного в интервале температур 295-685 К. Отчетливо видно, что возрождение кристаллической структуры типа Er₂Fe₁₄B происходит в узком температурном интервале T_{om}=590-638 К, т.е. этот процесс имеет характер фазового перехода. Кристаллизация образца заканчивается в основном при *Т*_{__}=735 К. Начиная примерно с этой температуры, отжиг сопровождается сильным ростом намагниченности и коэрцитивной силы образца. При этом намагниченность после отжига при Т_____=920 К превосходит намагниченность кристаллического образца более чем в 1.5 раза, а коэрцитивная сила практически достигает величины, измеренной в кристаллическом образце. По нашему мнению, эти данные дают основания считать, что при отжиге образца реализовалось состояние с обменно-связанными фазами: фаза Er₂Fe₁₄B и α-фаза железа. На нейтронограмме, полученной при *Т*_{от}=735 К не обнаруживается интенсивных дифракционных линий от α-фазы железа, что указывает на нанокристаллические размеры этой фазы.

Таким образом, в процессе отжига радиационно-аморфизованного образца нам удалось получить магнитную систему, состоящую из

кристаллической фазы Er₂Fe₁₄B и обменно-связанной с ней нанокристаллической α-фазы железа. Другим интересным результатом наших исследований является обнаружение узкого интервала температур отжига, внутри которого происходит восстановление кристаллической и магнитной структуры образца [6, 7]. Следует отметить, что в процессе отжигов радиационно-аморфизованного Nd₁₂Fe₈₂B₆, хотя и наблюдалась аналогичная восстановительная кристаллизация, нам пока не удалось достичь коэрцитивной силы даже в 1 кЭ, хотя она была равна 4 кЭ в кристаллическом состоянии.

В ходе реализации проекта были также выполнены теоретические и экспериментальные работы по улучшению разрешения и оптимизации нейтронных дифрактометров [8, 9].



Рис. 3. Эволюция структурного состояния и магнитных свойств $Er_2Fe_{14}B$ при изохронных отжигах: нейтронограммы, вставка а – намагниченность в поле 15 кЭ, вставка b – коэрцитивная сила.

Литература 🌑

- 1. A. Zeman, R. Kaiser, V. Inozemtsev, R.L. Beatty J. Nucl. Mater., 2012, 428, 3.
- 2. В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов
- Вестник Харьковского нац. ун-та. Сер. физ., 2006, № 746, вып. 3, 4. 3. Г.Д. Бокучава, И.В. Папушкин, В.И. Бобровский, Н.В. Катаева Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, № 1, 49.
- 4. Ю.Г. Чукалкин, Б.Н. Гощицкий, М.В. Леонтьева-Смирнова, В.М. Чернов
- ФММ, 2014, **115**, № 4, 368. 5. Ю.Г. Чукалкин,
- *ΦTT*, 2013, **55**, № 8, 1601.

- Yu.G. Chukalkin, A.E. Teplykh, N.V. Kudrevatykh, K.N. Choo, S. Lee, A.V. Andreev, A.N. Pirogov J. Alloys Compd., 2014, 615, 75.
- 7. Ю.Г. Чукалкин, А.Е. Теплых, Н.В. Кудреватых, С.Г. Богданов, К.Н. Чу, С. Ли, А.В. Андреев, А.Н. Пирогов ФММ, 2015, 116, № 3, 254.
- 8. В.И. Бобровский Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, № 11, 5.
- 9. V.I. Bobrovsky
- J. Surf. Investig. X-ray, 2013, 7, N 6, 1254.

English mmmmmmm

Neutron Study of Multicomponent Functional Materials with Radiation-Induced Defects after Irradiation by High Fluence of Fast Neutrons*

Vladimir I. Bobrovsky – Institute of Metal Physics (UB of RAS), 18, S.Kovalevskoy Str., Ekaterinburg 620990, Russia e-mail: bobrovskii@imp.uran.ru Vladimir I. Voronin – Institute of Metal Physics (UB of RAS), 18, S.Kovalevskoy Str., Ekaterinburg 620990, Russia e-mail: voronin@imp.uran.ru

Aleksandr N. Pirogov – Institute of Metal Physics (UB of RAS), 18, S.Kovalevskoy Str., Ekaterinburg 620990, Russia e-mail: pirogov@imp.uran.ru Yury G. Chukalkin – Institute of Metal Physics (UB of RAS), 18, S.Kovalevskoy Str., Ekaterinburg 620990, Russia e-mail: chukalkin@imp.uran.ru

Abstract 🔵 🗠

Fast-neutron flux exerts a cascade-forming effect on a substance, i.e., results in the formation in it of radiation-damaged microscopic volumes restructured in such a way that initial matrix virtually transforms in a nanomaterial. Such an effect arises in the course of operation of materials in nuclear power engineering; yet, it can also serve as unique method of creation of a substance state that most often can by no means be realized by methods drastically changing initial properties of materials, which is especially pronounced on multicomponent systems. As particular for studies of these effects, real functional materials were chosen: reactor steels, irradiation-amorphous oxide systems, and intermetallics with record magnetic properties.

When studying the structural state of austenite steels cut from fuel elements undergone exploitation in a nuclear reactor in a wide range of doses and temperatures, as well as the evolution of their magnetic state, we showed that the dose dependence of microstresses in them is radically controlled by irradiation temperature. Changes in the magnetic properties of the austenite steels under irradiation correlate with the results of structure investigations and are associated with the formation of ferromagnetic precipitates and generation of pores. Peculiarities of the radiation-induced processes in the reactor steels that are conditioned by the presence of carbide inclusions and preliminary cold deformation have been specified.

It has been discovered that the radiation-induced processes of the stability loss for the crystal lattice of oxides with a structure of garnet and perovskite proceed by a common scenario, demonstrating a similarity to the processes of melting of materials. They are similarly characterized by the fact that the values of mean-square static displacements of oxygen ions reach one and the same critical values at different concentrations of radiation defects.

Evolution of magnetic and structural characteristics of the radiation-amorphized alloys $Nd_2Fe_{14}B$ and $Er_2Fe_{14}B$ upon recrystallizing annealings is studied. With the use of annealings, a two-phase state of $Nd_2Fe_{14}B$ and a mixed exchange-spring coupled state of $Er_2Fe_{14}B$ are gained.

Keywords: radiation-induced defects, atomic displacement cascades, structure-phase transformations, amorphization, microstresses, neutron diffraction.

References 🔵 –

- 1. A. Zeman, R. Kaiser, V. Inozemtsev, R.L. Beatty
- J. Nucl. Mater., 2012, **428**, 3.
- 2. V.N. Voevodin, I.M. Nekludov
- *Bulletin of Kharkiv National University*, 2006, N 746, Physics issue 3, 4. **3.** *G.D. Bokuchava*, *I.V. Papushkin*, *V.I. Bobrovsky*, *N.V. Kataeva*
- J. Surf. Investig. X-ray, 2015, 9, N 1, 44. 4. Yu.G. Chukalkin, B.N. Goshchitsky, M.V. Leontyeva-Smirnova,
- **V.M. Chernov** Phys. Met. Metallogr., 2014, **115**, 342.
- 5. Yu.G. Chukalkin
- Phys. Solid State, 2013, 55, 1714.

- 6. Yu.G. Chukalkin, A.E. Teplykh, N.V. Kudrevatykh, K.N. Choo, S. Lee, A.V. Andreev, A.N. Pirogov
 - J. Alloys Compd., 2014, 615, 75.
- 7. Yu.G. Chukalkin, A.E. Teplykh, N.V. Kudrevatykh, S.G. Bogdanov, K.N. Chu, S. Li, A.V. Andreev, A.N. Pirogov Phys. Met. Metallogr., 2015, 116, 242.
- 8. V.I. Bobrovsky
- J. Surf. Investig. X-ray, 2013, 7, N 6, 1019.
- 9. V.I. Bobrovsky
- J. Surf. Investig. X-ray, 2013, 7, N 6, 1254.

The work was financially supported by RFBR (project N 12-02-12065-ofi_m)

Разработка основ структурной нейтрон-синхротронной диагностики материалов и изделий с упругими напряжениями*

В.А. Соменков, А.Н. Артемьев, В.В. Сумин, В.Т. Эм

В последнее десятилетие определение упругих напряжений в материалах и изделиях стало одной из наиболее актуальных проблем физического материаловедения. В работе изучены новые возможности, которые может дать сочетание синхротронного (для изучения упругих напряжений с высоким разрешением в приповерхностных слоях) и нейтронного (для исследования массивных образцов и изделий) излучения.

С этой целью на станции EXAFS-D Курчатовского источника синхротронного излучения создана установка для исследования поверхностных напряжений в геометрии обратного рассеяния, а на реакторе ИР-8 вводится в действие нейтронный стресс-дифрактометр.

Совместно с Институтом ядерной физики Академии наук Чехии проведены расчеты, а на реакторе ИР-8 проведены эксперименты для выбора оптимальной схемы монохроматизации и геометрии стресс-дифрактометра.

В сотрудничестве с Лабораторией нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (Дубна) и ХАНАРО-центром (КАЕRI, Республика Корея) проведены исследования напряжений и деформаций в реальных образцах, направленные на улучшение параметров стресс-дифрактометра, расширение его экспериментальных возможностей и подготовку объектов будущих исследований.

Ключевые слова: нейтроны, синхротронное излучение, упругие напряжения, стресс-дифрактометрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-02-12070-офи_м)

Определение упругих напряжений в материалах и изделиях стало в последнее десятилетие одной из наиболее актуальных проблем физического материаловедения. В ходе настоящей работы разрабатывались новые возможности, которые может дать сочетание синхротронного (для изучения упругих напряжений с высоким разрешением в приповерхностных слоях) и нейтронного излучения (для исследования толстых образцов и изделий). Итоги этой работы можно представить следующим образом:

1. На станции EXAFS-D Курчатовского источника синхротронного излучения создана и функционирует установка для исследования поверхностных напряжений в материалах, в геометрии обратного рассеяния, позволяющей повысить точность определения; разработана и введена в действие рычажная нагрузочная машина для растяжения тонких образцов непосредственно под пучком синхротронного излучения и проведены тестовые эксперименты при различных нагрузках.

2. Разработан проект и проведены конструкторские, расчетные, экспериментальные и строительные работы по созданию нейтронного стресс-дифрактометра на канале 3 реактора ИР-8. Работы включают в себя проектирование и изготовление комбинированной защиты двойного монохроматора, углубление и бетонирование пола для обеспечения работ с образцами большой высоты, проектирование и изготовление грузоподъемного устройства (кран-балки) на нагрузку 2 т для монтажа защиты и отдельных узлов дифрактоме-



СОМЕНКОВ Виктор Александрович НИЦ «Курчатовский институт»



АРТЕМЬЕВ Александр Николаевич

НИЦ «Курчатовский институт»



СУМИН Вячеслав Васильевич

Объединенный институт ядерных исследований



ЭМ Вячеслав Терентьевич

НИЦ «Курчатовский институт»



Рис. 1. Общий вид синхротронной установки для "online"-исследований процесса растяжения образцов под пучком СИ: 1 – канал вывода, 2 – монохроматор, 3 – зеркало для устранения высших порядков отражения, 4 – система коллимации, 5 – нагрузочное устройство для растяжения тонких образцов, 6 – детектор.

тра. Совместно с Институтом ядерной физики (ИЯФ АН) Чехии проведены расчеты светосилы и разрешения двойного монохроматора для различных вариантов кристаллов, а на ИР-8 – экспериментальные работы по проверке результатов расчетов.

3. На реакторе ИР-8 и родственных установках в Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований (ЛНФ ОИЯИ, Дубна) и ХАНАРО-центре (КАЕRI, Республика Корея) проведены исследования напряжений и деформаций в реальных образцах, направленные на улучшение параметров стресс-дифрактометра и расширение его экспериментальных возможностей. Проведены исследования фильтрации нейтронных пучков и на этой основе разработаны и изготовлены поглощающие гамма-излучение защитные нейтронопрозрачные контейнеры для нейтронных исследований радиоактивных и облученных образцов в интересах атомной энергетики.

Синхротронное излучение (СИ)

Преимущество синхротронного метода связано с уникальной яркостью синхротронного излучения и его высокой коллимацией. Оба эти фактора позволяют получить высокое угловое и пространственное разрешение. Благодаря высокой яркости синхротронных источников измерение в каждой точке занимает секунды или доли секунды. Поэтому можно получить подробную картину распределения деформаций в материале. С этой целью на синхротронном источнике Курчатовского института на станции EXAFS-D создан стресс-дифрактометр в геометрии обратного рассеяния. Как показывают расчеты, приведенные в работах [1, 2], такая геометрия позволит получить рекордное угловое разрешение.

Установка для исследования упругих напряжений на синхротронном излучении (рис. 1) состоит из следующих элементов: канал вывода (1), монохроматор (2), зеркало для устранения высших порядков отражения (3), система коллимации (4), нагрузочное устройство для растяжения тонких образцов (5), детектор (6). В качестве детектора использовали пластины Imaging Plate (IP BAS-SR 2025, FUJIFILM) со считывателем (BAS-500, FUJIFILM). Нагрузочная машина представляет собой рычажное устройство. Оно состоит из двух рычагов, каждый из которых может поворачиваться вокруг своей оси на небольшой угол. Оси закреплены на неподвижном основании. Соотношение плеч рычагов составляет 20. Между короткими плечами этих двух рычагов закрепляется испытуемый образец. Длинный конец нижнего рычага после выполнения некоторой юстировочной процедуры подпирается винтом и закрепляется в вертикальном направлении. Длинный конец верхнего рычага предназначен для создания нагрузочного усилия. Усилие создается навешиванием тарированных гирь на конец этого рычага. Для компенсации веса верхнего нагрузочного рычага используется компенсационная пружина.

В качестве образцов использовали прокатанные плоские медные фольги с исследуемой частью 0.5×3.3 мм. Форма поверхностей, к которым крепятся концы образца, обеспечивает постоянство расстояния от образца до регистрирующего экрана во время растяжения. Этим достигается наибольшая точность измерений в геометрии обратного рассеяния. Эксперименты проводили при разных нагрузках, причем расстояние «образец-детектор» выбирали таким образом, чтобы на детекторе регистрировалось сразу несколько отражений. Во всех случаях были зафиксированы изменения положений и ширины пиков, возрастающие с нагрузкой и связанные с наличием напряжений. Оценена точность в определении положения линий. Дальнейшее развитие работ предусматривает совершенствование техники получения и обработки данных, использование других нагрузочных устройств для толстых образцов и сопоставление данных с результатами нейтронного эксперимента.

Нейтронное излучение

В настоящее время в Национальном исследовательском центре «Курчатовский институт» идут работы по созданию нейтронного стрессдифрактометра на реакторе ИР-8 (рис. 2). Важными узлами данной установки являются монохроматор и его защита. Последняя представляет собой водяной бак, заполняемый водой или железоводной смесью, за которым располагаются пристеночные блоки. Эти блоки обеспечивают необходимый во время монтажа и эксплуатации доступ к коробу с блоком монохроматора, находящийся предельно близко к стенке реактора. Ниже бака располагаются ловушка прямого пучка и канал вывода монохроматического пучка. Вся конструкция покоится на заливной защите.

В связи с тем, что при работе стресс-дифрактометра необходимо использовать довольно большие углы монохроматора, применение одиноч-



Рис. 2. Схема стресс-дифрактометра на горизонтальном экспериментальном канале 3 (ГЭК-3) реактора ИР-8.

- ПГ пиролитический графит;
- КП коллиматор на падающем пучке с кадмиевой щелью;
- КО коллиматор на отраженном пучке с кадмиевой щелью;
- ПЧД позиционно чувствительный детектор.



Рис. 3. Изгибное устройство с идеальным монокристаллом кремния.

ного кристалл-монохроматора привело бы к необходимости закрытия соседних установок вокруг зоны реактора. Поэтому единственным выходом из положения является двойной (сдвоенный) кристалл-монохроматор, предложенный и использованный нами для дифракционных экспериментов много лет назад [3]. Была проведена серия расчетов и эксперименты для оптимизации схемы монохроматизации стрессдифрактометра, а также рассмотрены различные типы кристаллов и отражений, определены и сопоставлены светосила, разрешение и облучаемый объем для различных пар монохроматоров. В конечном итоге мы выбрали оптимальный вариант пирографита (002) в качестве первого монохроматора и изогнутый кремний (220) – в качестве второго монохроматора (*рис. 3*). В этом случае ценой потери светосилы в 30% (максимум 50%) можно улучшить разрешение для нескольких отражений и фоновые характеристики, а также обеспечить компактный вариант размещения. Одновременно на действующем дифрактомтре МОНД была изучена отражательная способность имеющихся в наличии кристаллов пирографита и показана правильность оценок проведенных расчетов.

Исследование напряжений в реальных образцах

Предложен метод определения напряжений в ферритных сталях с использованием двух дифракционных отражений [4]. Экспериментально показано [5], что в ферритной стали напряжения можно определять, измеряя разные компоненты деформации и используя разные дифракционные отражения – 110 и 112. Это согласуется с расчетами, согласно которым дифракционные упругие константы для плоскостей (110) и (112) одинаковы. Использование двух отражений в сочетании с подбором длин волн нейтронов, соответствующих локальным минимумам полного сечения нейтронов вблизи Брэгговских скачков [6], дает возможность существенно увеличить толщину образца, в котором можно определить напряжения. С помощью предложенного метода двух отражений/волн измерены напряжения в сваренных пластинах ферритной стали толщиной 70 мм. Измерения показали, что максимальные значения остаточных напряжений в образцах примерно одинаковы, но находятся в разных местах (рис. 4).

Изучено распределение деформаций и напряжений в ферритной и мартенситной фазах двухфазной (фер-

рит + мартенсит) стали DP980 под нагрузкой на пучке нейтронов [7]. Относительную деформацию решетки определяли по смещению дифракционных пиков 200 и 211. Эксперименты показали, что в области приложенных напряжений до 400 МПа в обеих фазах деформации вдоль приложенных напряжений линейно увеличиваются с напряжением. Следовательно, в обеих фазах область упругих напряжений лежит в пределах до 400 МПа. Начиная с напряжений ~500 Мпа, в обеих фазах наблюдается нелинейная зависимость деформаций решетки от напряжений, причем деформации в мартенситной фазе выше, чем в ферритной фазе. Экспериментальные зависимости деформации индивидуальных фаз и плоскостей от приложенных напряжений, полученные методом конечных элементов пластичности кристалла, хорошо согласуются с рассчитанными.

Под нагрузкой на нейтронном пучке проведено исследование решеточных деформаций в сталях с высоким (более 18%) содержанием марганца [8], которые обладают высокой прочностью (~1000 МПа) и пластичностью (~60%), обусловленные образованием двойников. Изучено влияние добавки алюминия (2%) на поведение решеточных деформаций. Результаты измерения решеточных деформаций согласуются с известным фактом, что добавка алюминия повышает пластичность марганцевых сталей, хотя



100 мм (расстояние от середины до сварки)

Рис. 4. Распределение продольной (вдоль сварного шва) компоненты напряжений в сваренной пластине ферритной стали толщиной 70 мм.

и приводит к некоторому снижению предела прочности. Мы наблюдали различные значения решеточных деформаций для кристаллографически эквивалентных плоскостей (111) и (222). Деформация плоскости (222) была выше, чем деформации плоскости (111), и разница увеличивается с нагрузкой. Такое поведение решеточных деформаций теоретически предсказано [9] в случае образования дефектов упаковки в гранецентрированной кубической решетке.

Проведено измерение напряжений в восстановленном образце – свидетеле корпусной стали реакторов для испытаний по методу Шарпи. Измерения показали, что в результате сварки в средней части образца возникают растягивающие напряжения ~300 МПа, которые могут повлиять на результаты испытаний.

На действующей установке АТОС проведены измерения деформаций

в геометрии «обратного рассеяния» в случае, когда Брэгговский угол рассеяния от образца близок к 1800. Эксперименты показали, что при увеличении угла монохроматора из пиролитического графита до ~135° (максимально возможного на приборе АТОС) разрешение прибора на угле рассеяния ~90° равно 5×10⁻³, что почти на порядок лучше, чем при угле монохроматора 27°. Указанная мода нейтронных измерений деформаций может быть использована в комплексе с синхротронным излучением для определения напряжений с высоким угловым и пространственным разрешением.

Проведенные исследования показывают взаимодополняющий характер возможностей, которые возникают при одновременном использовании нейтронного и синхротронного излучения в изучении упругих напряжений в твердых телах. В то же время развитие новых методик (обратное рассеяние, метод двух отражений, нейтронпрозрачные контейнеры) расширяет круг задач для применения стресс-дифрактометрии на проникающем излучении.

Работа выполнена при участии А.Д. Беляева, В.П. Глазкова, Е.С. Коваленко, Н.Ф. Мирона (НИЦ «Курчатовский институт»), А.М. Балагурова (ОИЯИ).

Литература 🌑 🖳

- А.Н. Артемьев, А.Д. Беляев, Н.А. Артемьев, А.А. Демкин, А.Г. Маевский, О.Ю. Горобцов, Б.Ф. Кириллов, С.И. Тютюнников, В.Н. Шаляпин Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2013, № 10, 3.
- А.Н. Артемьев, А.Д. Беляев, Н.А. Артемьев, А.А. Демкин, А.Г. Маевский, О.Ю. Горобцов, Б.Ф. Кириллов, С.И. Тютюнников, В.Н. Шаляпин Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 4. 76.
- 3. И.Р. Энтин, В.П. Глазков, В.П. Моряков, И.В. Наумов, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн ПТЭ, 1976, 5, 56.

- 4. V. Em, W. Woo, B.-S. Seong, P. Mikula, J. Joo, M.-H. Kang, K.H. Lee J. Phys.: Conf. Ser., 2012, 340, 012025.
- 5. W. Woo, V. Em, B.S. Seong, P. Mikula, G.B. An
- J. Mater. Sci., 2012, 47, 5617.
- 6. W. Woo, V. Em, B.S. Seong, E. Shin, P. Mikula, J. Joo, M.H. Kang J. Appl. Crystallogr., 2011, 44, 747.
- 7. W. Woo, V.T. Em, E.-Y. Kim, S.H. Han, Y.S. Han, S.-H. Choi Acta Mater., 2012, **60**, 6972.
- 8. M. Kang, W. Woo, V. Em, Y.K. Lee, B.S. Seong Mater. Sci. Forum, 2014, 772, 73.
- 9. B.E. Warren
- X-ray diffraction, New York, Dover publications, INC., 1990.

English mmmmmmm

ВЕСТНИК РФФИ

Development of the Neutron and Synchrotron Diagnosis Methods for Materials and Components with Elastic Stresses*

Victor A. Somenkov – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: somenkov@isssph.kiae.ru Alexander N. Artemyev – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: alartemev@mail.ru

Vyacheslav V. Sumin – Joint Institute for Nuclear Research Dubna, Moscow region 141980, Russia e-mail: Sumin@nf.jinr.ru Vyacheslav T. Em – National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow 123182, Russia e-mail: vtem9@mail.ru

Abstract 🔵

The characterization of residual stresses in materials and components became one of the urgent problems in materials science last decade. The new potentialities, that provide combination of synchrotron radiation (for high resolution study of stresses near surface) and neutrons (for stress study in bulk samples and components) were studied in this work.

For the purpose the instrument in back-scattering geometry to study stresses at surface was created on the station EXAFS-D of Kurchatov synchrotron radiation source, and neutron stress-diffractometer have been under construction at reactor IR-8.

The calculations were performed in cooperation with INP, Czech Republic and experiments were conducted at reactor IR-8 to select the optimal scheme of monochromator and instrument geometry.

In cooperation with LNF, JINR (Dubna) and HANARO-center (KAERI, Republic of Korea) the strains and stresses in real samples were studied in order to improve the characteristics of diffractometer, increase its ability and prepare objects for the future researches.

Keywords: neutrons, synchrotron radiation, elastic stresses, stress-diffractometry.

References

- A.N. Artemyev, A.D. Belyaev, N.A. Artemyev, A.A. Demkiv, A.G. Maevskiy, O.Yu. Gorobtsov, B.F. Kirillov, S.I. Tyutyunnikov, V.N. Shalyapin J. Surf. Investig. X-ray, 2013, 7, 916.
- A.N. Artemyev, A.D. Belyaev, N.A. Artem'ev, A.A. Demkiv, A.G. Maevskiy, O.Yu. Gorobtsov, B.F. Kirillov, G.A. Knyazev, S.I. Tyutyunnikov, V.N. Shalyapin J. Surf. Investig. X-ray, 2014, 8, 374.
- 3. I.R. Entin, V.P. Glazkov, V.P. Moryakov, I.V. Naumov, V.A. Somenkov, S.Sh. Shil'shtein Instrum. Exp. Tech., 1976, 5, 56 (in Russian).
- 4. V. Em, W. Woo, B.-S. Seong, P. Mikula, J. Joo, M.-H. Kang, K.H. Lee J. Phys.: Conf. Ser., 2012, 340, 012025.
- 5. W. Woo, V. Em, B.S. Seong, P. Mikula, G.B. An
- J. Mater. Sci., 2012, 47, 5617.
- 6. W. Woo, V. Em, B.S. Seong, E. Shin, P. Mikula, J. Joo, M.H. Kang J. Appl. Crystallogr., 2011, 44, 747.
- 7. W. Woo, V.T. Em, E.-Y. Kim, S.H. Han, Y.S. Han, S.-H. Choi Acta Mater., 2012, 60, 6972.
- M. Kang, W. Woo, V. Em, Y.K. Lee, B.S. Seong Mater. Sci. Forum, 2014, 772, 73.
 B.F. Warren
- X-ray diffraction, New York, Dover publications, INC., 1990.

The work was financially supported by RFBR (project N 12-02-12070-ofi_m)

Изучение дефектной структуры кристаллических материалов на основе нейтронной и рентгеноакустической дифрактометрии. Разработка рентгеноакустического метода изучения динамики механической деформации кристаллов «in situ»*

А.М. Балагуров, А.Е. Благов, И.С. Занавескина, М.В. Ковальчук, Ю.В. Писаревский, А.В. Таргонский

Разработаны подходы и проведены комплексные исследования дефектной структуры кристаллических материалов с помощью методов рентгеновской и нейтронной дифрактометрии.

Реализован принципиально новый подход к изучению динамики механической деформации кристаллов «in situ» на основе рентгеноакустического метода измерения кривых дифракционного отражения. Разработанные методы были использованы для исследования особенностей изменения структуры при воздействии ультразвуковых колебаний на кристаллы кремния, фторида лития и парателлурита.

Проведены модельные расчеты и сравнение с дифракционными спектрами стандартных образцов для определения влияния поправочных факторов на параметры функции разрешения в зависимости от интервала межплоскостных расстояний для нейтронного фурье-дифрактометра высокого разрешения на импульсном реакторе ИБР-2 (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна). Полученные результаты показали, что анализ зависимости полуширины дифракционных пиков от межплоскостного расстояния позволяет разделить вклады наличия микродеформаций в кристалле и малых размеров когерентно рассеивающих блоков. Это позволило провести исследование влияния размеров кристаллитов на дальний атомный и магнитный порядок в простых антиферромагнитных оксидах, таких как NiO и CoO. Данные согласуются с представлениями о магнитной структуре наночастиц, основанными на модели упорядоченного ядра и дефектной (в магнитном смысле) оболочки.

Ключевые слова: рентгеновское излучение, дифракция, акустические колебания в кристаллах, рентгеноакустические взаимодействия, механические напряжения, дефектная структура кристаллов, дифракция нейтронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 06-02-18117-офи, 09-02-12239-офи_м, 10-02-05035-б и 12-02-12076-офи_м)

Рентгеновская и нейтронная дифракция – эффективные и взаимодополняющие методы изучения атомной структуры кристаллических материалов. Важной задачей, стоящей перед обоими методами, является исследование микроструктуры реальных кристаллов, несущей информацию о степени нарушения идеального дальнего порядка, типе и количестве дефектов, локальных искажениях атомной структуры. Нарушение идеальной периодичности кристалла приводит к разнообразным эффектам: изменению интенсивности дифракционных линий, их уширению или искажению формы, смещению положений на дифрактограмме и т.д. Изучение этих эффектов позволяет получать ин-



БАЛАГУРОВ Анатолий Михайлович

Объединенный институт ядерных исследований



БЛАГОВ Александр Евгеньевич





ЗАНАВЕСКИНА Ирина Сергеевна

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет



КОВАЛЬЧУК Михаил Валентинович

член-корреспондент РАН, НИЦ «Курчатовский институт»



ПИСАРЕВСКИЙ Юрий Владимирович

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН



ТАРГОНСКИЙ Антон Вадимович

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова РАН



Рис. 1. а – Рентгенооптическая схема источник-монохроматор-анализатор для реализации способа регистрации КДО с ультразвуковой разверткой. Основные элементы: 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – щель 1, 3 – монохроматор кремний, 4 – гониометр монохроматора, 5 – щель 2, 6 – рентгеноакустический резонатор, 7 – механическая подвижка, позволяющая проводить линейное сканирование образца, 8 – главный гониометр, 9 – система возбуждения и контроля ультразвука, 10 – сцинтилляционный детектор NaI; b – пример зарегистрированной КДО от модельного кристалла кремния.

формацию о многих важных физических свойствах кристаллов, включая их механические свойства и поведение при структурных фазовых переходах. Дифракционные методы исследования дефектной структуры кристаллических веществ уже давно и широко используются в современном материаловедении, однако сложность задачи требует их дальнейшего развития. В представляемых проектах, поддержанных РФФИ и выполненных в Московском государственном университете им. М.В. Ломоносова (МГУ), Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН (ИК РАН) и Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ), были объединены усилия, направленные на внедрение некоторых новых методик в дифракции рентгеновских лучей и тепловых нейтронов, с помощью которых можно получать новую, интересную информацию о дефектной структуре реальных кристаллов. В части рентгеновской дифрактометрии авторами предложен и развит новый метод измерения кривых дифракционного отражения (КДО) на основе рентгеноакустических взаимодействий, позволяющий изучать динамику механической деформации кристаллов in situ. В части нейтронной дифрактометрии авторами развиты и аттестованы методики определения микроструктурных параметров кристаллических материалов с помощью дифракции высокого разрешения на импульсном источнике нейтронов.

В отличие от традиционных, используемых на протяжении многих десятков лет методов получения КДО с механической разверткой, авторами развит способ регистрации КДО с помощью ультразвуковой модуляции параметров решетки [1]. Для реализации этого способа были разработаны две новые рентгенооптические схемы. В первом случае рентгенооптическая схема для реализации управления характеристиками рентгеновского пучка источник-монохроматор-образец представляет собой двухкристальную параллельную схему высокоразрешающей дифрактометрии, в которой образцом и одновременно анализатором является специальный рентгеноакустический элемент рентгеноакустический резонатор. Во втором случае используется рентгенооптическая схема источник-рентгеноакустический монохроматоробразец. При этом в обеих схемах регистрация интенсивности и углового распределения дифрагированного пучка осуществляется при ультразвуковой модуляции параметров решетки рентгенооптического кристалла. На рисунке 1 приведена одна из предложенных и реализованных рентгеноакустичких схем измерения КДО, а также кривая калибровочного кристалла (*puc. 1b*), в которой в качестве образца и одновременно анализатора используется рентгеноакустический элемент.

Предложенные схемы имеют ряд существенных преимуществ по точности и времени проведения экспериментов перед использованными ранее, поскольку для регистрации КДО, в отличие от традиционных методов, нет необходимости в сложных и медленных системах прецизионного поворота кристаллов. Для реализации предложенного подхода

ВЕСТНИК РФФИ



Рис. 2. Распределение смещений кристаллической пластины в условиях резонанса на первой гармонике в случае «чистой продольной моды».

применяется специально разработанная стробоскопическая система регистрации дифрагированного пучка. Ключевым звеном, позволяющим реализовать данный метод, является рентгеноакустический элемент.

Создание таких элементов - достаточно сложная и трудоемкая задача, требующая учета многих факторов. В частности, при выполнении работы в соответствии с расчетами, включающими в себя учет упругой анизотропии свойств и скоростей звука, были изготовлены кристаллические пластины требуемой ориентации и размеров, обеспечивающих продольную моду ультразвуковых колебаний на основной частоте, что было доказано с помощью электроакустического метода исследования. Однако при исследовании рентгенодифракционным методом в них были обнаружены и изучены не наблюдаемые в традиционном электроакустическом эксперименте особенности распределения ультразвуковых колебаний [2].

Для выяснения наблюдаемых особенностей были проведены специальные численные расчеты методом конечных элементов. Результаты расчетов показали, что в используемых составных резонаторах устанавливается сложная картина распределения дисторсий по объему пластины, значительно отличающаяся от той, что предсказывает простая одномерная модель. На *рисунке 2* представлены примеры расчета распределений амплитуд ультразвуковых смещений по трем координатам *x*, *y*, *z* на поверхности X=0 кристаллической пластины.

С учетом изложенных выше особенностей были изготовлены рентгеноакустические составные монолитные резонаторы: SiO_2 +LiF, SiO_2 +Si и SiO_2 , TeO₂.

При приложении достаточно большого ультразвукового поля в условиях возбуждения резонатора на резонансной частоте в кристалле могут происходить существенные деформации, выходящие за пределы соблюдения закона Гука. Подобная деформация вызывает изменения и образование новых дефектов в рентгенооптическом элементе, которые могут быть зарегистрированы по изменению формы и полуширины дифракционного пика с высоким разрешением по времени.

Измерения КДО в зависимости от амплитуды деформации были проведены на кристаллах кремния, фторида лития и парателлурита. На кремнии (*puc. 3a*) до определенного момента происходит линейный рост полуширины от мощности ультразвукового воздействия, причем форма кривой не меняется. Затем при достижении критического значения амплитуды деформации кристалл разрушается. Проведение экспериментов с кристаллами фторида



Рис. 3. Зависимость полуширины КДО от мощности ультразвука: а – кремний; b – фторид лития; с – парателлурит.

лития (*рис. 3b*) и парателлурита (*рис. 3c*) показало существенное отличие полученных результатов. Эксперименты проводили при постепенном увеличении амплитуды ультразвука. При этом была обнаружена зависимость от времени воздействия, другими словами, изменение структуры за счет влияния ультразвука происходило не мгновенно и полуширина какое-то время продолжала расти. Аналогично кристаллическая решетка вела себя и при отключении ультразвука, наблюдались ярко выраженные эффекты релаксации. При этом важно отметить, что образцы даже при больших амплитудах деформации не разрушились, однако в микроструктуре возникли изменения, зарегистрированные с помощью методов рентгеновской дифракции.

В ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2 действует уникальный фурье-дифрактометр высокого разрешения (ФДВР), на котором ведутся структурные исследования кристаллов. Высокое разрешение ФДВР достигается с помощью модуляции интенсивности нейтронного пучка по определенному закону, для чего используется специальное устройство – фурье-прерыватель. В ходе выполнения работы на ФДВР были проведены измерения серии стандартных поликристаллов для определения функции разрешения прибора и зависимости этой функции от экспериментальных параметров, в частности, от частоты модуляции пучка нейтронов. Проведенные модельные расчеты и сравнение с измеренными дифракционными спектрами позволили определить влияние поправочных факторов на параметры функции разрешения в зависимости от интервала межплоскостных расстояний. Показано, что в хорошем приближении зависимость функции разрешения $R(d) = \Delta d/d$ (d – межплоскостное рассто-



Рис. 4. Обработанный по методу Ритвельда дифракционный спектр от порошка NiO с размерами кристаллитов 138 нм, измеренный при комнатной температуре. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на ошибку в точке. Штрихами показаны положения кристаллических (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) пиков.

яние, Δd – ширина дифракционного пика на половине высоты) содержит только два слагаемых, связанных с эффективной шириной нейтронного импульса после прерывателя и угловыми неопределенностями процесса рассеяния. В этом приближении функциональная зависимость ширины пиков (W) от межплоскостного расстояния в координатах (W^2 , d^2) представляет собой линейную функцию: $W^2 = C_1 + C_2 d^2$, где C_1 и C_2 – константы, известные из измерений с стандартными поликристаллами.

В эксперименте с реальным кристаллом ширина дифракционных пиков увеличивается, что, как правило, связано с наличием в нем внутренних напряжений и с малым размером когерентно рассеивающих блоков. Расчеты показали, что в этом случае полная ширина дифракционного пика определяется уравнением $W^2 = C_1 + C_2$ $d^2 + C_3 d^2 + C_4 d^4$, где $C_3 = (2\epsilon)^2 - диспер$ сия параметров элементарной ячейки (микродеформация), $C_{4} \approx (1/L)^{2}$, L - характерный размер кристаллитов. Отсюда следует, что наличие в кристалле микродеформаций приводит к увеличению наклона в линейной зависимости $W^2(d^2)$, а малые размеры кристаллитов - к превращению линейной зависимости в квадратичную.

Полученные соотношения были использованы при анализе влияния размеров кристаллитов на дальний атомный и магнитный порядки в простых антиферромагнитных оксидах, таких как NiO и CoO [3]. Поскольку для антиферромагнитной структуры G-типа ядерные и магнитные пики не совпадают (рис. 4), то средние размеры когерентно рассеивающих областей можно определить независимо для атомной и магнитной структур. Измерение дифрактограмм было выполнено на ФДВР при нескольких температурах на порошках с видимыми размерами кристаллитов (их определяли оптически и с помощью ВЕТ-технологии) от 1500 до 13 нм. Оказалось, что средние размеры кристаллических и антифер-



Рис. 5. Зависимости ширины ядерных (синие точки) и магнитных (красные точки) дифракционных пиков от межплоскостного расстояния для образцов NiO с размерами кристаллитов 138 (a) и 100 нм (b), измеренные при 293 и 5 К. Разрешению дифрактометра соответствует зеленая линия. Зависимости имеют параболический характер, указывающий на проявление эффекта размера. Для кристаллитов с L=138 нм ширины ядерных и магнитных пиков совпадают, тогда как для L=100 нм магнитные пики заметно шире ядерных.

ромагнитных областей совпадают между собой при уменьшении размера кристаллитов до 140 нм, тогда как при дальнейшем уменьшении размера кристаллитов до 100 нм магнитная длина когерентности более чем в два раза меньше ядерной, т.е. не превышает 50 нм (*рис. 5*). Эти данные согласуются с представлениями о магнитной структуре наночастиц, основанными на модели упорядоченного ядра и дефектной (в магнитном смысле) оболочки.

Работа выполнена при участии Я.А. Элиовича (МГУ им. М.В. Ломоносова), А.Н. Даринского (ИК РАН), И.А. Бобрикова (ОИЯИ).

Литература 🌑

1. М.В. Ковальчук, А.В. Таргонский, А.Е. Благов, И.С. Занавескина, Ю.В. Писаревский

Кристаллография, 2011, 56, 886. 2. А.Е. Благов, А.Н. Даринский, М.В. Ковальчук,

- 2. А.Е. Блисов, А.П. диринский, М.В. Кобилочук, Ю.В. Писаревский, П.А. Просеков, А.В. Таргонский Акустический журнал, 2013, **59**, № 5, 561.
- 3. A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J. Grabis, D. Jakovlevs, A. Kuzmin, M. Majorov, N. Mironova-Ulmane Mater. Sci. Eng., 2013, 49, 012021.

English mmmmmmm

The Study of a Defect Structure of Crystalline Materials Using Neutron and X-Ray Acoustic Diffraction. Development of the X-Ray Acoustic Method of Studying the Dynamics of Mechanical Deformation of Crystals *«In Situ»*

Irina S. Zanaveskina – Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, GSP-1, 1/2, Leninskye Gory , Moscow 119991, Russia e-mail: zanaveskina@ns.crys.ras.ru

Mikhail V. Kovalchuk – Corresponding Member of RAS, National Research Centre "Kurchatov Institute" 1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia e-mail: koval@nrcki.ru Anatoly M. Balagurov – Joint Institute for Nuclear Research Dubna, Moscow Region 141980, Russia e-mail: bala@nf.jinr.ru

> Alexander E. Blagov – Shubnikov Institute of Crystallography RAS 59, Leninsky Pr., Moscow 119333, Russia e-mail: Blagov@ns.crys.ras.ru

Yury V. Pisarevsky – Shubnikov Institute of Crystallography RAS 59, Leninsky prospect, Moscow 119333, Russia e-mail: yupisarev@yandex.ru

Anton V. Tagonskiy – Shubnikov Institute of Crystallography RAS 59, Leninsky Pr., Moscow 119333, Russia e-mail: targonsky@crys.ras.ru

Abstract

Work is devoted to the development and implementation of comprehensive research of defect structure of crystalline materials by X-ray and neutron diffraction.

Implemented a new approach to the study of the dynamics of the mechanical deformation of crystals «in situ» based X-ray acoustic method of measuring the intensity distribution of the diffraction reflections. The developed methods were used to study the features of changes in the structure under the influence of ultrasonic vibrations on silicon crystals, lithium fluoride and paratellurite.

Model calculations and comparison with diffraction patterns of standard samples were performed to determine the effect of correction factors on the parameters of the resolution function depending on the d-spacing range mesured with the high resolution neutron Fourier diffractometer at the IBR-2 reactor (JINR, Dubna). The results showed that the analysis of the d-spacing dependence of the half-width of the diffraction peaks allows to separate the contributions of strain and size effects in crystallite blocks. This made it possible to study the influence of crystallite size on the long-range atomic and magnetic ordering in simple antiferromagnetic oxides such as NiO and CoO. The data are consistent with the concept of the magnetic structure of nanoparticles, based on the core-shell model: ordered core and partially disordered (in magnetic sense) shell.

Keywords: X-rays diffraction, acoustic vibrations in crystals, X-ray acoustic interaction, mechanical stress, defects in the crystals, neutron diffraction.

References

- 1. M.V. Kovalchuk, A.V. Targonsky, A.E. Blagov, I.S. Zanaveskina, Yu.V. Pisarevsky
 - Crystallogr. Rep., 2011, 56, 282.
- A.E. Blagov, A.N. Darinskiy, A.V. Targonskiy, Yu.V. Pisarevskiy, P.A. Prosekov, M.A. Kovalchuk Akusticheskij Zhurnal, 2013, 59, N 5, 561.

3. A.M. Balagurov, I.A. Bobrikov, J. Grabis, D. Jakovlevs, A. Kuzmin, M. Majorov, N. Mironova-Ulmane Mater. Sci. Eng., 2013, 49, 012021.

The work was financially supported by RFBR (projects N 06-02-18117-ofi, 09-02-12239-ofi_m, 10-02-05035-b and 12-02-12076-ofi_m)

Подписано в печать 23.06.2015. Формат 60 х 90 ¹/₈. Печ. л. 11.5. Тираж 300 экз.

Оригинал-макет ЗАО «ИТЦ МОЛНЕТ» 123104, г. Москва, Малый Палашевский пер., д. 6 Тел./факс: (495) 927-01-98, e-mail: info@molnet.ru Печать ЗАО «Линия График Кострома» 156019, г. Кострома, ул. Петра Щербины, д. 9а1