



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. Матвеевко, Е.И. Моисеев,
А.С. Сигов, Р.В. Петров, И.Б. Федоров, В.В. Ярмолюк,
П.П. Пашинин, В.П. Кандидов, В.А. Шахнов

Редакция:

В.С. Бараева, А.П. Симакова, Н.В. Круковская

Адрес редакции:

119991, г. Москва, Ленинский проспект, 32а

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.

Editorial Board:

V. Gelovani, J. Kulchin, V. Matveenko, E. Moiseev,

A. Sigov, R. Petrov, I. Fedorov, V. Yarmolyuk,

P. Pashinin, V. Kandidov, V. Shakhnov

Editorial staff:

V. Baraeva, A. Simakova, N. Krukovskaya

Editorial address:

32a, Leninsky Prospect, Moscow, 119991, Russia

Tel.: (499) 586-02-00

e-mail: pressa@rfbr.ru

"RFBR Journal"

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

Editorial Council of the Themed Section.....6
M.V. Kovalchuk
 Abstract of the Themed Section9

THEMED SECTION: INTERDISCIPLINARY STUDIES ON SYNCHROTRON RADIATION AND NEUTRON SOURCES

M.V. Kovalchuk, N.N. Novikova, M.A. Kiselev, S.N. Yakurin
Lipid Nanostructures Diagnostics by High Resolution Structure-Sensitive Methods Using X-Ray and Neutron Scattering..... 11

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
Structure and Properties Investigations of Biological Macromolecules Using X-Ray and Neutron Methods and Computational Simulation Methods..... 17

V.L. Aksenov, E.Kh. Mukhamedzhanov, Yu.V. Nikitenko, Yu.N. Khaydukov
Proximity Effects in Layered Nanostructures Superconductor-Ferromagnetic.....24

E.A. Kravtsov, V.V. Ustinov
Proximity Effects in Metallic Magnetic Nanostructures: Complementary Application of Neutron and Synchrotron Techniques 30

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..... 35

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. 42

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 48

V.T. Lebedev, A.Ya. Vul, T.V. Tropin
Neutron Research and Structural Characterization of Synthesized Via Arcjet and Functionalized Carbon Nanostructures in Solutions..... 55

V.P. Glazkov, E.S. Kovalenko, K.M. Poduretz, E.V. Yakovenko
The Study of Substances, Materials, Products and Processes Methods of Radiation Optics 61

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 67

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 72

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. 79

A.M. Balagurov, A.E. Blagov, I.S. Zanaevskina, 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 «in Situ».....85



Редакционный совет тематического блока Editorial Council of the Themed Section



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

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

- *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*
- *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*

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)*

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)*

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 среднеточные 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 нанокompозитных материалов), в молекулярной биологии (структура и динамика молекулярных и надмолекулярных биологических комплексов, взаимодействие биологических макромолекул с наночастицами, стохастические связи и спектры тепловых флуктуаций, переходные процес-

сы 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 so-called 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 param-

eters 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 in-situ 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 μ eV) neutrons, the use of which can significantly extend the range of space and time correlations in condensed matter studies. Obtaining such neutrons requires specialized high-tech 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, kinet-

ics 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.

* 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 аппаратно-методической базы метода двумерной диф-

ракции на экспериментальной станции «Ленгмюр» Курчатовского источника синхротронного излучения, а также исследованию липидных мембран на нейтронных и синхротронных источниках.

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. Монослой фак-



КОВАЛЬЧУК
Михаил Валентинович

член-корреспондент РАН,
НИЦ «Курчатовский институт»



НОВИКОВА
Наталья Николаевна

НИЦ «Курчатовский институт»



КИСЕЛЕВ
Михаил Алексеевич

Объединенный институт ядерных исследований



ЯКУНИН
Сергей Николаевич

НИЦ «Курчатовский институт»

длинноцепочечных церамидов) и достаточные (низкая температура и pH) 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 [AP]/холестерин/пальмитиновая кислота/сульфат холестерина (30:30:20:15:5 (мас.%) при двух значениях pH. Дифрактограммы для обоих значений pH 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 $0.025\text{--}0.6 \text{ \AA}^{-1}$. Вторая часть дифрактограммы соответствует дифракции от пространственной упаковки углеводородных цепочек липидов и описывает латеральную (параллельную поверхности мембраны) структуру мембраны. Эта часть находится в области широкоуголой дифракции – $1.3 \pm q \pm 1.6 \text{ \AA}^{-1}$.

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

Область малоугловой (ламеллярной) дифракции. При pH 7.2 наблюдается хорошо выраженная ламеллярная дифракция. Положение пиков L_1, L_2, L_3 : $q_{L1} = 0.0490 \pm 0.0005 \text{ \AA}^{-1}$, $q_{L2} = 0.100 \pm 0.001 \text{ \AA}^{-1}$ и $q_{L3} = 0.1484 \pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ соответствует трем порядкам отражения от ламеллярной структуры с периодом повторяемости

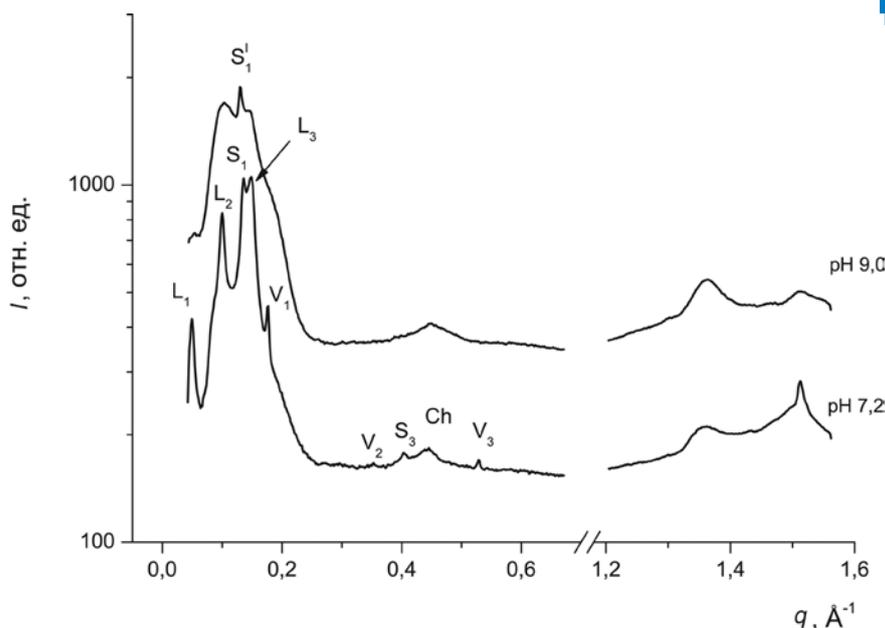


Рис. 4. Дифрактограммы от многослойных везикул церамид [EOS]/церамид [AP]/холестерин (Ch)/пальмитиновая кислота/сульфат холестерина с соотношением компонент 30:30:20:15:5 (мас.%) в избытке воды с pH 7.2 и 9.0. Комнатная температура.

$d_{LPP} = 127 \pm 1 \text{ \AA}$, что свидетельствует о существовании при pH 7.2 длиннопериодной фазы. Пики, обозначенные на рисунке 2 как S_1 и S_3 , соответствуют дифракции от короткопериодной фазы (SPP – short periodicity phase) с $d_{SPP} = 47.0 \pm 0.1 \text{ \AA}$. Пики V_1, V_2, V_3 при pH 7.2 соответствуют дифракции от второй короткопериодной фазы с периодом $d = 35.7 \pm 0.4 \text{ \AA}$.

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 $d = 48.3 \pm 0.4 \text{ \AA}$.

Представленные результаты, в первую очередь, способствовали развитию новой аппаратно-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 участии 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).

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 пре-синаптического 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 впервые 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»



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

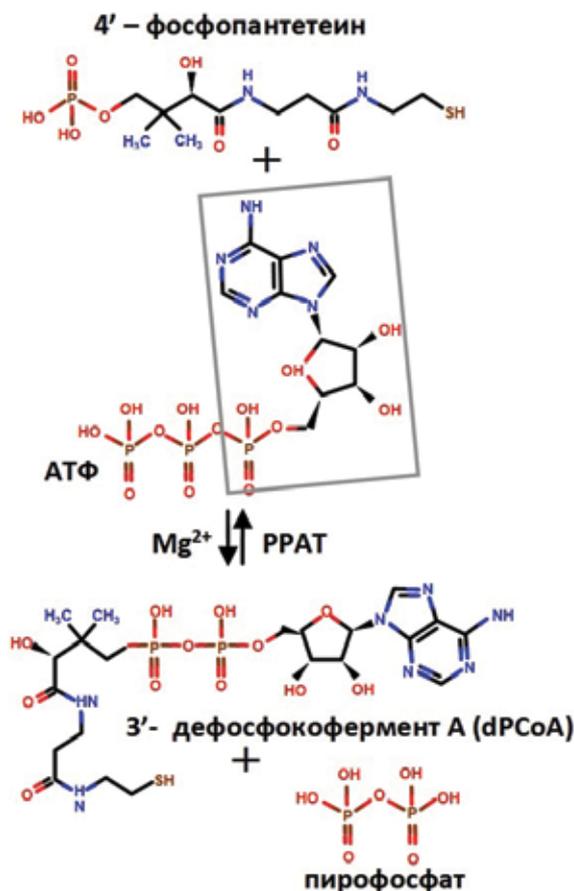


Схема 1. Реакция, катализируемая РРАТ.

На основе имеющихся структурных данных была построена модель РРАТ в комплексе с АТФ и 4'-фосфофантетеином. Моделирование реакции, катализируемой РРАТ, было проведено комбинированным QM/ММ-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 ResA является ключевым ферментом гомологической рекомбинации и рекомбинационной репарации ДНК в бактериях; ResA-подобные белки принадлежат к большому семейству ферментов, включающему белки ResA в бактериях, белки Rad51 и Dmc1 у эукариот и белок RadA у архей. Основной функцией этих белков является катализ спаривания и обмена нитями между однострессовой 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 ResA в нативных условиях были построены полноатомные модели их функцио-

нальных 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 пс. 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* (рис. 3).

Молекулярно-динамическое моделирование 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-

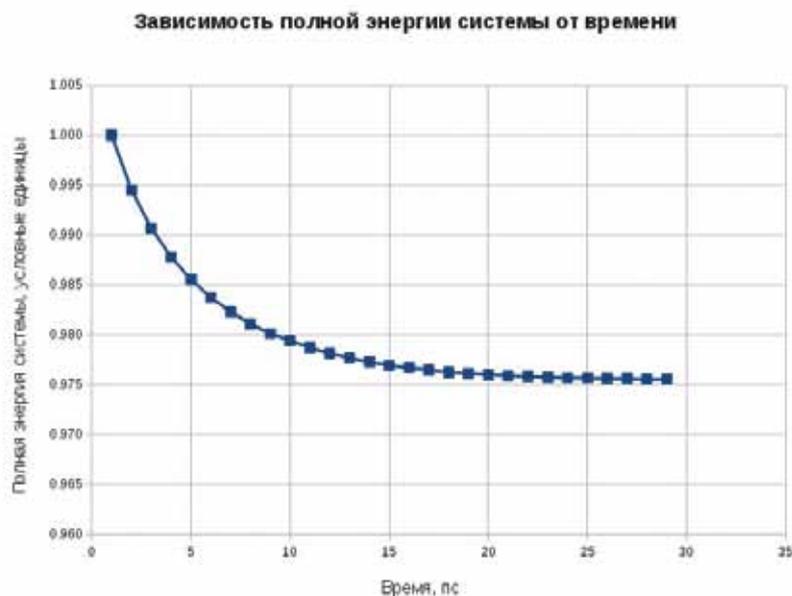


Рис. 1. Полученный в процессе моделирования энергетический профиль реакции, катализируемой РРАТ.

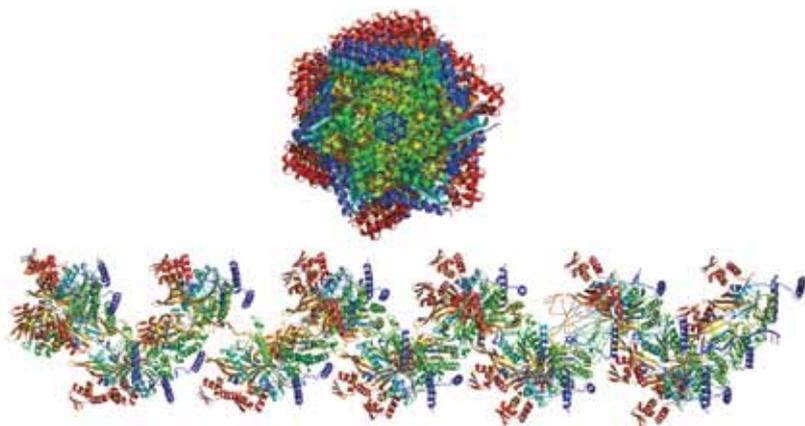


Рис. 2. Модель белка RecA из *E. coli*, состоящего из 33 мономеров, в комплексе с одДНК (здесь и далее одДНК – однителевая ДНК) и АТФ. Цветом обозначена структура каждого мономера: красным – N-конец, синим – C-конец, промежуточные цвета – от N- до C-конца.

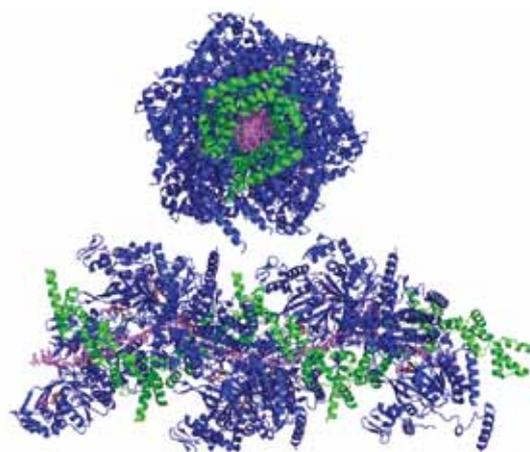


Рис. 3. Структура комплекса RecA–RecX–одДНК–АТФ из *E. coli* (RecA:RecX=12:5). RecA показан синим цветом, RecX – зеленым, одДНК – фиолетовым.

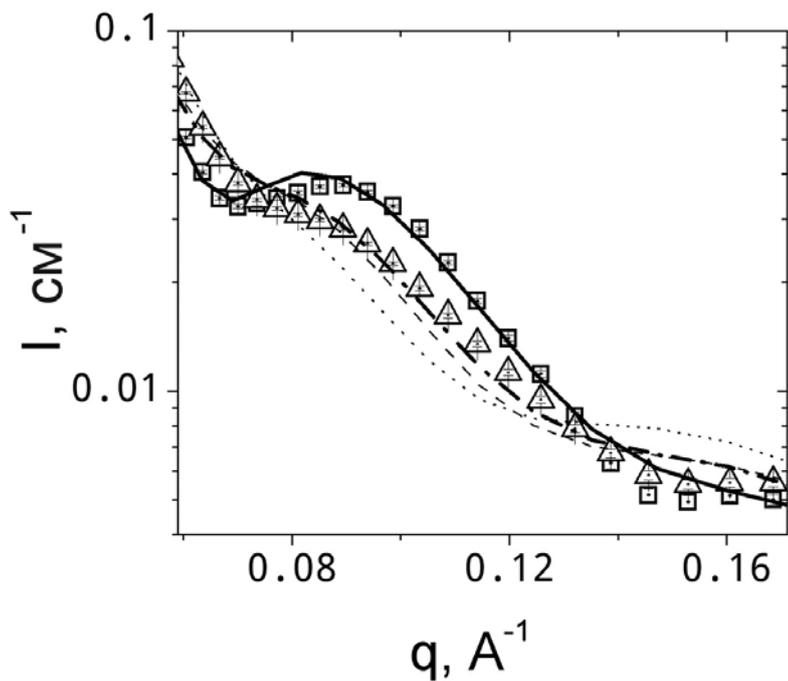


Рис. 4. Спектры МУРН для пресинаптического комплекса белка RecA (квадраты) и комплекса RecX с RecA-онДНК-АТФ (треугольники) из *E. coli*, рассчитанные по данным МД: пресинаптического комплекса (сплошная линия) и его комплекса с RecX с соотношением RecA:RecX=12:3 (пунктир), 12:5 (штрих-пунктир) и 12:7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

ного коэффициента диффузии при значении амплитуды вектора рассеяния 0.07–0.08 Å⁻¹ (рис. 6).

Белки семейства TIR49 относятся к семейству АТФаз класса ААА+, являются неотъемлемыми для жизнедеятельности эукариотических клеток и играют важную роль в процессах канцерогенеза. Как часть комплексов ремодуляции хроматина TIR60, 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 TIR49 по гомологии с неполными кристаллическими структурами гомогексамера белка TIR49A (PDB: 2C9O [5]) и гетерогексамера

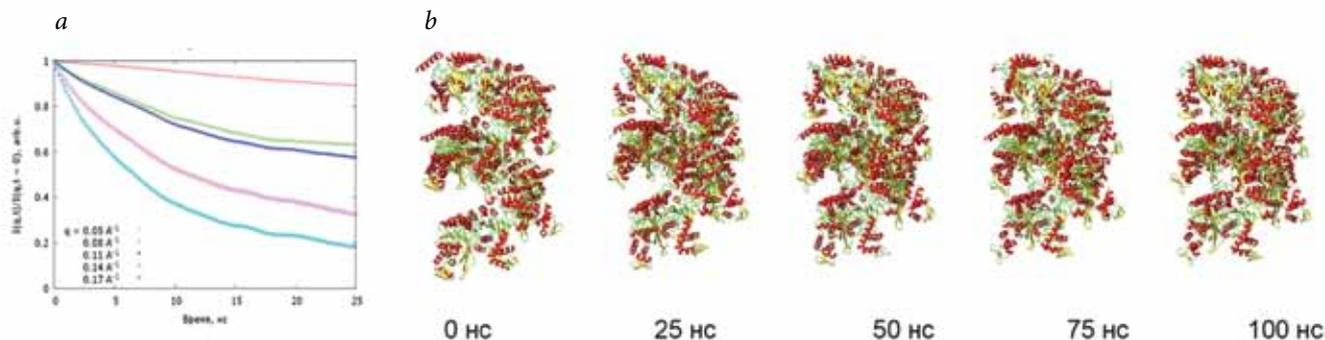


Рис. 5. Молекулярная динамика белка RecA: кривые релаксации сигнала НСЭ (а) и конформационные изменения в филаменте (б).

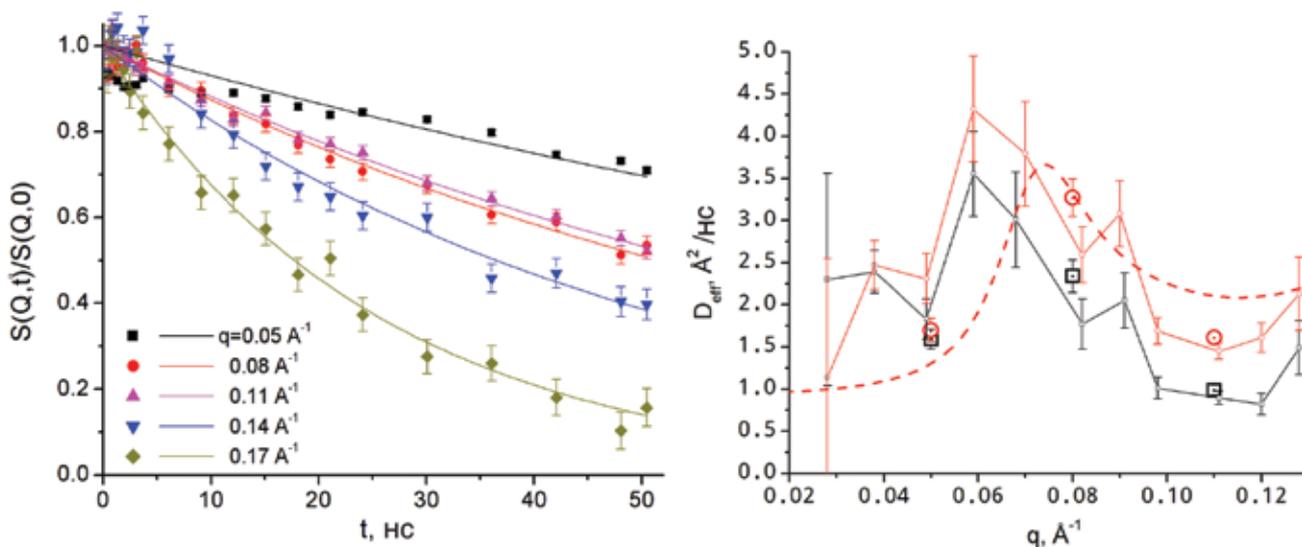


Рис. 6. Спектры НСЭ для филамента белка RecA. Данные JNSE (JCNM-MLZ, Мюнхен, Германия).

белков TIR49A/TIR49B [6] были построены регуляризованные полноатомные модели мономерных и гексамерных форм белков TIR49A и TIR49B (рис. 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 TIR49A 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 TIR49, 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 (высокорастворимая двухкристалльная дифрактометрия, метод стоячих рентгеновских волн и рентгеновская рефлектометрия) проведено изучение *in situ* процессов образования и деградации белковых кристаллов, их структурных особенностей и процессов формирования белково-липидных систем. Получена информация об их дефектной структуре и особенностях формирования гибридных систем твердая подложка-белковый кристалл.

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

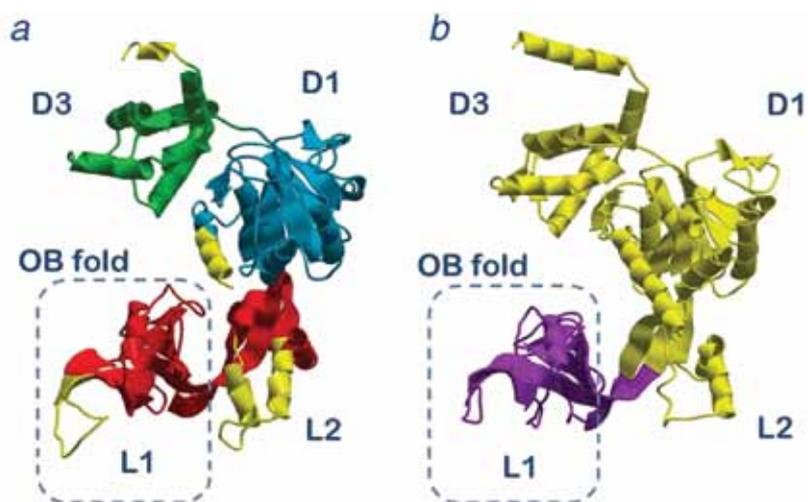


Рис. 7. Пространственные структуры мономерных форм белков TIR49a и TIR49b: а – кристаллическая структура TIR49a. Области D1, D2 и D3 показаны синим, красным и зеленым цветами соответственно. Неструктурированные петли L1 и L2 (обозначены желтым цветом) были реконструированы с использованием инструментов моделирования петель ICM-Pro; б – полноатомная пространственная структура TIR49a (построена на основе пространственной структуры гомологичного белка TIR49B).

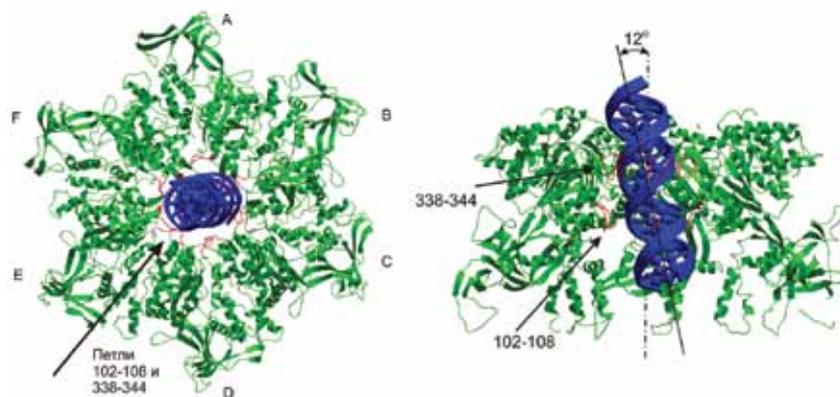


Рис. 8. Начальная конформация комплекса белка TIR49a с днДНК с разных ракурсов. Элементы структуры белков, закрывающие обзор, удалены для ясности. Подвижные петли белка в центральной области гексамерного кольца показаны красным цветом.

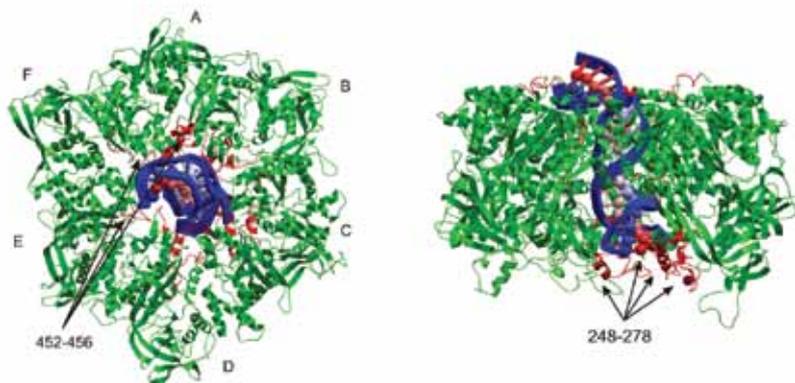


Рис. 9. Конечная конформация комплекса белка TIR49a с днДНК после 30 нс МД с разных ракурсов. Дополнительные по сравнению с начальной структурой элементы белка, находящиеся в прямом контакте с днДНК, показаны красным цветом.

English

Structure 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.
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.
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 общезначимого 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.



АКСЕНОВ

Виктор Лазаревич

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



МУХАМЕДЖАНОВ

Энвер Хамзаяевич

НИЦ «Курчатовский институт»



НИКИТЕНКО

Юрий Васильевич

Объединенный институт ядерных
исследований



ХАЙДУКОВ

Юрий Николаевич

Научно-исследовательский институт
ядерной физики МГУ

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 XY. Отраженные и рассеянные от образца нейтроны регистрируются двумерным позиционно-чувствительным 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_x , 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 XY пучок нейтронов, обусловленный передачей волнового вектора Q_y , 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 R_1 и R_2 имеют практически

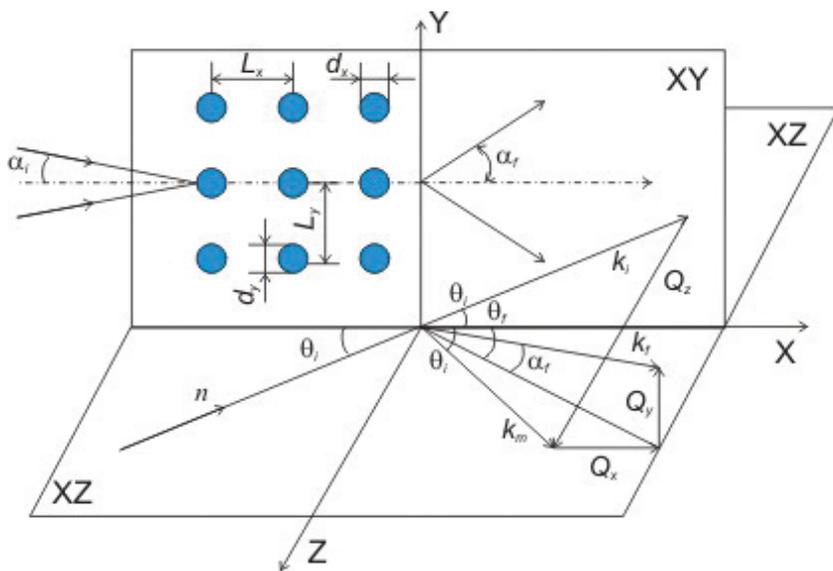


Рис. 1. Геометрия эксперимента по отражению и рассеянию поляризованных нейтронов от слоистой структуры, расположенной в плоскости XY.

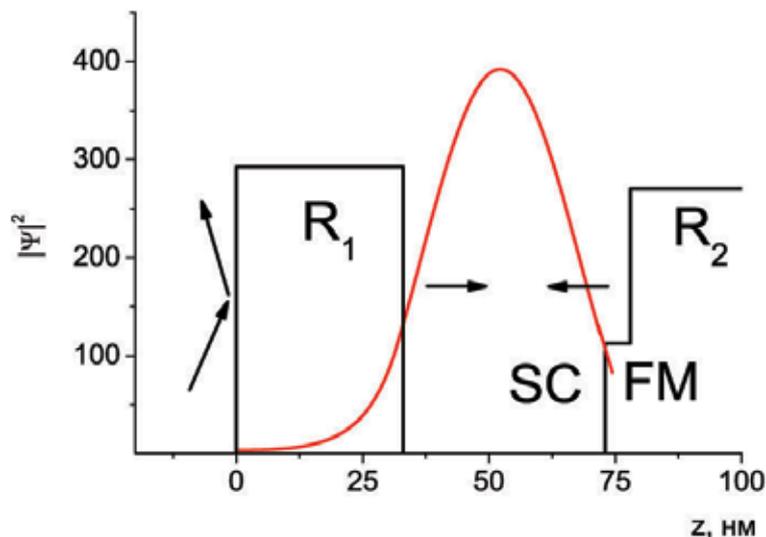


Рис. 2. Потенциал взаимодействия нейтрона (черная линия) и плотность нейтронов $|\psi|^2$ (красная линия) в зависимости от координаты вглубь трехслойной структуры.

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 R_2 , реализуется режим стоячих нейтронных волн, а при длинах волн, больше критической для R_1 , 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 (Superconducting 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 Cu (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: $T_c=3.4\pm 0.1$ К, $\xi_s=9.3\pm 0.1$ нм, $\lambda\approx 100$ нм. При $T=10$ К 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 $T=5$ К $> T_c$, 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

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; $h=7.0\pm 1.0$ нм, $z_0=71$ нм. При данной зависимости $M(z)$ воспроизводится полученное в магнитометрических измерениях 40%-ное увеличение абсолютной величины магнитного момента при $T < T_c$. 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 $\xi_s \approx 10-100$ нм (криптоферромагнитное состояние). Наиболее адекватным методом измерений в данном случае является рефлектометрия поляризованных нейтронов [7, 8].

Для пространственно-чувствительных 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.

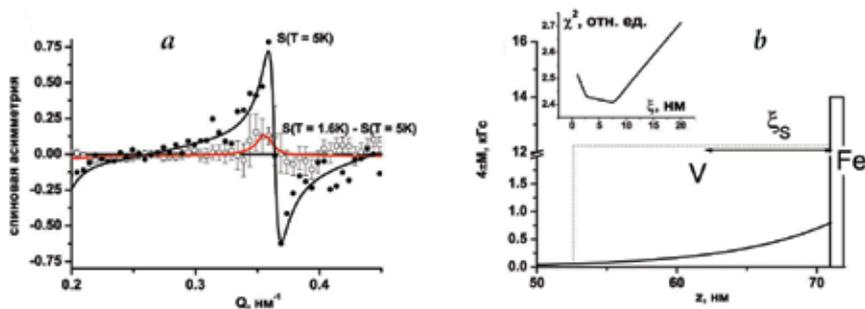


Рис. 3. а – Спиновая асимметрия (черный цвет) и разность спиновой асимметрии (красный цвет) для значений температуры 1.5 и 5.0 К: точки – эксперимент, линии – расчетные зависимости; б – магнитный профиль бислоя СП/ФМ при температуре ниже T_c .

Недавно нами было проведено исследование слоистой структуры Ta(3 нм)/ V(150 нм)/ Fe_{0.7}V_{0.3}(1 нм)/ V(1.2 нм)/ Fe_{0.7}V_{0.3}(1 нм)/ Nb(150 нм)/ Si на спектрометре РЕМУР модернизированного реактора ИБР-2 в Дубне [15]. Рассеяние на магнитной решетке нанометрового диапазона возникло 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-

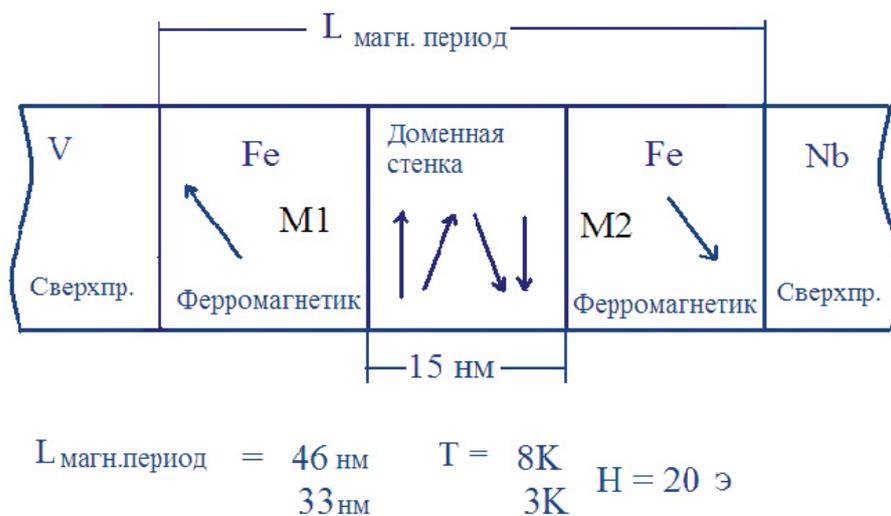


Рис. 4. Магнитная структура на протяжении периода решетки ($L_{\text{магн.период}} = 46$ и 33 нм, $T = 8$ и 3 К, $H = 20$ э).

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
Phys. Rev., 1959, 116, 898.
5. A.I. Buzdin, L.N. Bulaevsky
JETP, 1988, 94, 256.
6. 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.
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.
11. Yu.N. Khaydukov, V.L. Aksenov, Yu. V. Nikitenko, K.N. Zhernenkov, B. Nagy, A. Teichert, R. Steitz, A. Rühm, L. Botthyan
J. Supercond. Novel Magnetic Magn., 2011, 24, 961.
12. 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. Botthyan, 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, P14-2014-60, Дубна, 2014.
16. E.B. Sonin, N.A. Logoboy
J. Phys.: Conf. Ser., 2009, 150, 052245(1-4).

English

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, Gachina, Leningrad Region
188300, Russia
e-mail: dir@pnpi.spb.ru

Enver Kh. Mukhamedzhanov –

National Research Centre “Kurchatov Institute”
1, Akademika Kurchatova Sq., Moscow
123182, Russia
e-mail: mukhamedzhanov@gmail.com

Yury V. Nikitenko –

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

Yury N. Khaydukov –

Branch Office of Skobel'syn 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.
12. 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).

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 хrome составляет 5–7 нм и несоизмерим с периодом кристаллической решетки хрома. Волна спиновой плотности в хrome существует 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 рефлексy, 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-

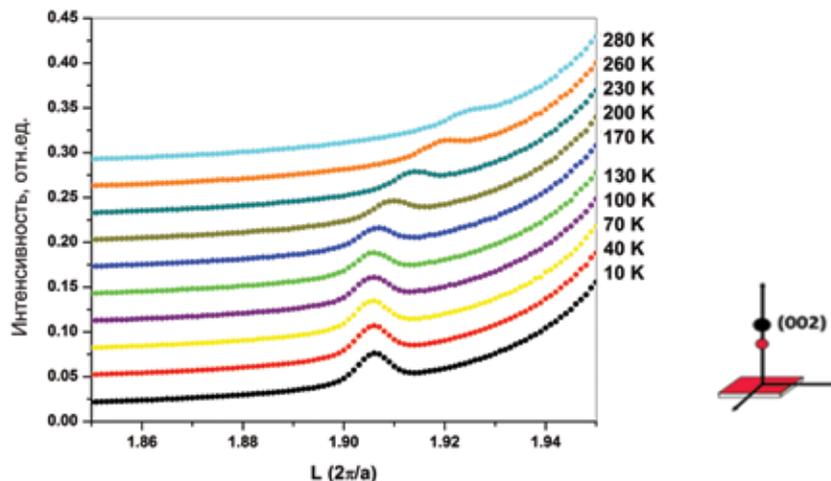


Рис. 1. Температурная зависимость интенсивности рассеяния синхротронного рентгеновского излучения на волне упругих напряжений в пленке хрома толщиной 1000 Å.

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. Во-вторых, при повышении температуры в интервале 230–270 К положение сателлита сдвигается в сторону от фундаментального рефлекса (002)Cr, 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-

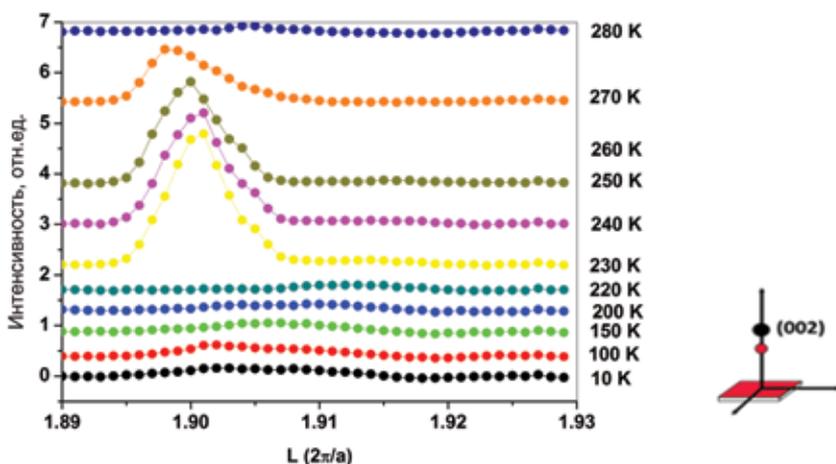


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности рассеяния синхротронного рентгеновского излучения на волне упругих напряжений в пленке хрома толщиной 200 Å.

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 вну-

три 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 толщины прослойки 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, в сверхрешетках Fe/Cr/Gd из-за 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-

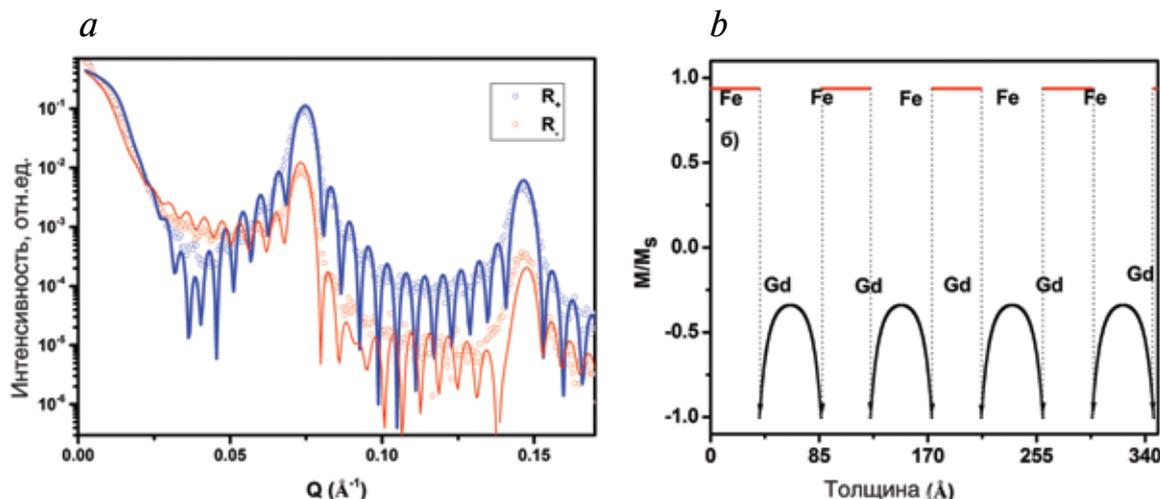


Рис. 3. Спин-зависимые коэффициенты отражения поляризованных нейтронов от сверхрешетки Fe (35 Å)/Cr (5.8 Å)/Gd (50 Å) (a) и зависимость намагниченности сверхрешетки от толщины, определенная в результате обработки экспериментальных спектров (b).

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 маг-

нитных 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. Милыева, 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. Hjörvarsson, 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.
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. 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.

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 нанокompозитных 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. мало-

угловым рассеянием в скользящей геометрии и рефлектометрии.

Нанокompозитные, 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] SiO_2 (Co x ат.%) 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_1 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,

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 К (рис. 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 (H) насыщения слоя GF2 и его магнитная восприимчивость (M) мало изменяются с понижением температуры. Интерфейсный слой GF3 намагничивается при 120 К в два раза сильнее, чем при 300 К. Кроме того, зависимость $M-H$ 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-

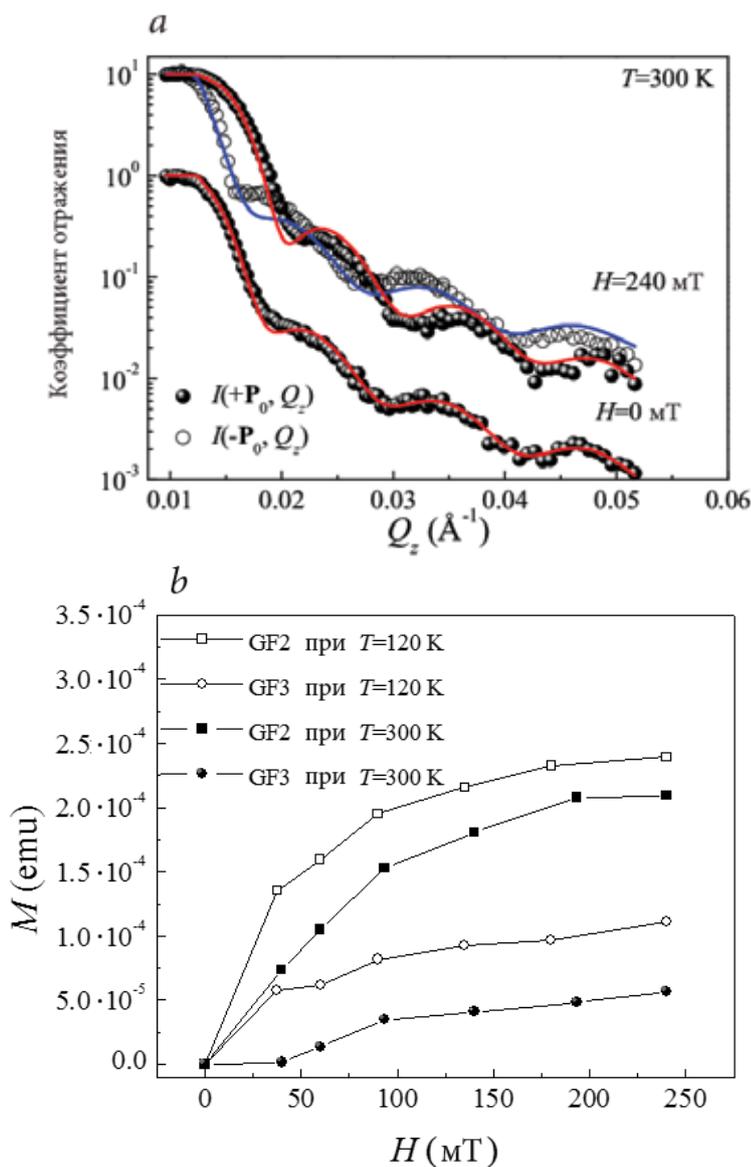


Рис. 1. а – Рефлектометрия поляризованных нейтронов от гетероструктуры Au/SiO₂ (75 ат. % Co)/GaAs: экспериментальные данные изображены символами, рассчитанные модельные кривые – сплошными линиями; б – зависимость намагниченности отдельных слоев гетероструктуры от приложенного поля при различных температурах.

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 $[(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}/a\text{-Si:H}]_{36}$ от толщины слоя $a\text{-Si:H}$ (0.6, 1.4 и 2.3 нм) методами рефлектометрии поляризованных нейтронов и малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользкой геометрии. Образцы обозначены “S₁”, “S₂” и “S₃” соответственно возрастанью 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 (+P₀) и антипараллельно (-P₀) приложенному в плоскости образца магнитному полю H , 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 S₃ каждый МД-слой дополнительно разбивали

на магнитно-активный центральный подслой и два магнитно-мертвых подслоя на интерфейсах с $a\text{-Si:H}$. 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 скользкой 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 скользкой 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 малоуглового рассеяния в скользкой геометрии от бидисперсного ансамбля однодоменных магнитных наночастиц Fe₃O₄ представлена на

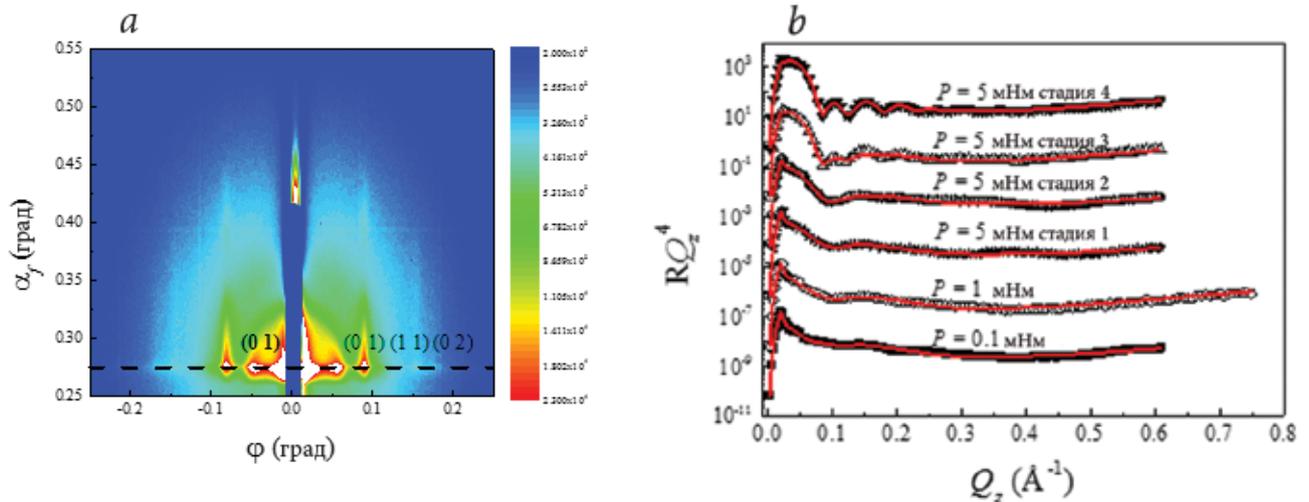


Рис. 4. а – Двумерная карта малоуглового рассеяния синхротронного излучения в скользящей геометрии на бидисперсном массиве взаимодействующих магнитных наночастиц диаметром 10 нм и 20 нм в пропорции 3:1 на водной поверхности; б – рефлектометрия синхротронного излучения от этого же образца при различных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

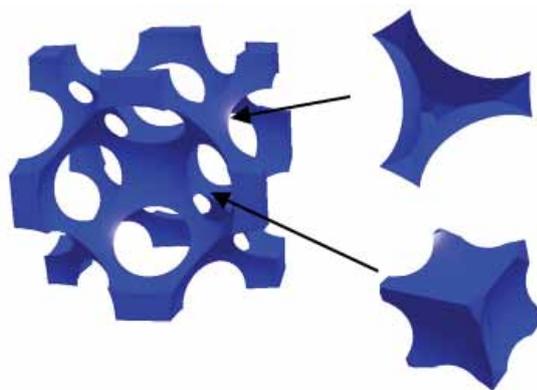


Рис. 5. Элемент инвертированной опалоподобной структуры и его составляющие – псевдотетраэдр и псевдокуб.

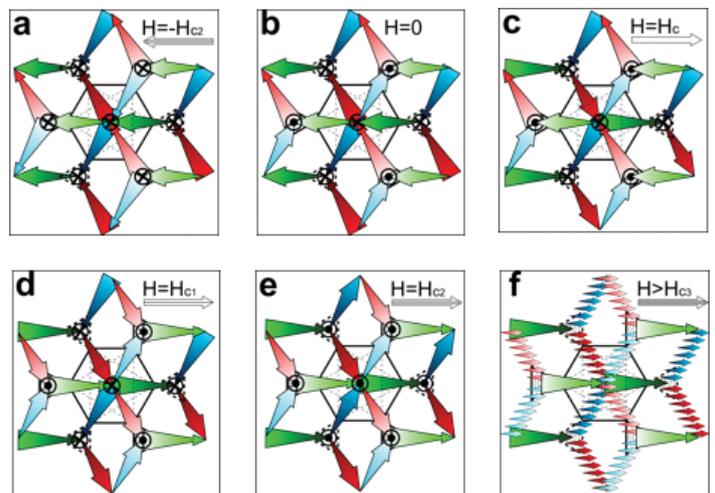


Рис. 6. Направления намагниченностей перемычек в ИОПС на различных этапах намагничивания образца при приложении поля вдоль направления [1-2,1].

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. Огорокова, В.В. Рунова, М.К. Руновой, В.Г. Сыромятникова, Ю.П. Черненкова.

Литература



1. X. Lou, C. Adelman, M. Furis, S.A. Crooker, C.J. Palmstrom, 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. 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.
12. 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. A.B. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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).

English



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 grazing-incidence small-angle scattering of synchrotron radiation revealed their in-plane structural ordering. The method of small-angle 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. Adelman, M. Furis, S.A. Crooker, C.J. Palmstrom, 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. 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.
12. 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. 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.
17. 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.
18. 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.
19. 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: $\text{EuCu}_2\text{SiGe}_{2-x}$, CeNi , FeSi , высокотемпературные сверхпроводники-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 CuO_2 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 показа-

ло 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 гамма-альфа-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



КЛЕМЕНТЬЕВ
Евгений Станиславович

Балтийский федеральный университет
им. И. Канта



АЛЕКСЕЕВ
Павел Александрович

НИЦ «Курчатовский институт»



МЕНУШЕНКОВ
Алексей Павлович

Национальный исследовательский
ядерный университет «МИФИ»



ПАРШИН
Петр Петрович

НИЦ «Курчатовский институт»

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

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

* Гранецентрированная кубическая решетка

объема при Кондо-коллапсе с прочими 4f-электронными материалами на основе валентно-нестабильных ионов Ce, 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 Ce и Ni (8a) и (8b), соответственно, параметр решетки $a=6.4807 \text{ \AA}$. Эта фаза относится к структурному типу NaTl (фаза Цинтля, рис. 1). Ранее было известно всего около десятка бинарных интерметаллидов со структурным типом фаз Цинтля 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 це-

рия 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 К². 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].

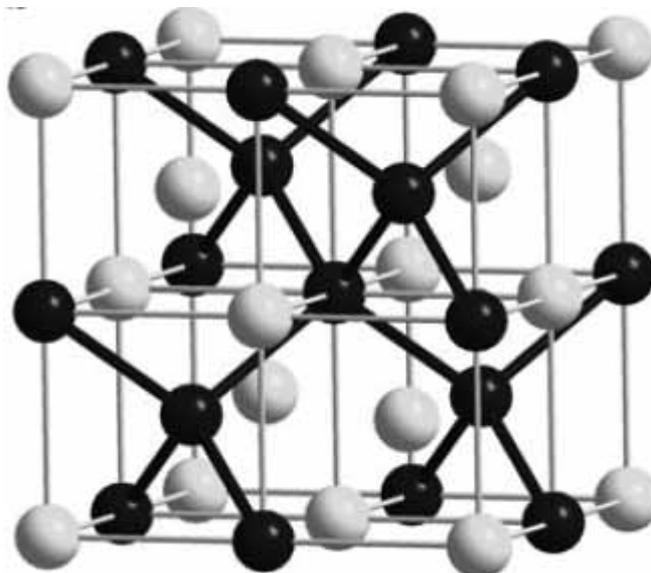


Рис. 1. Кристаллическая структура фазы высокого давления CeNi (подрешетки атомов церия и никеля показаны разными цветами).

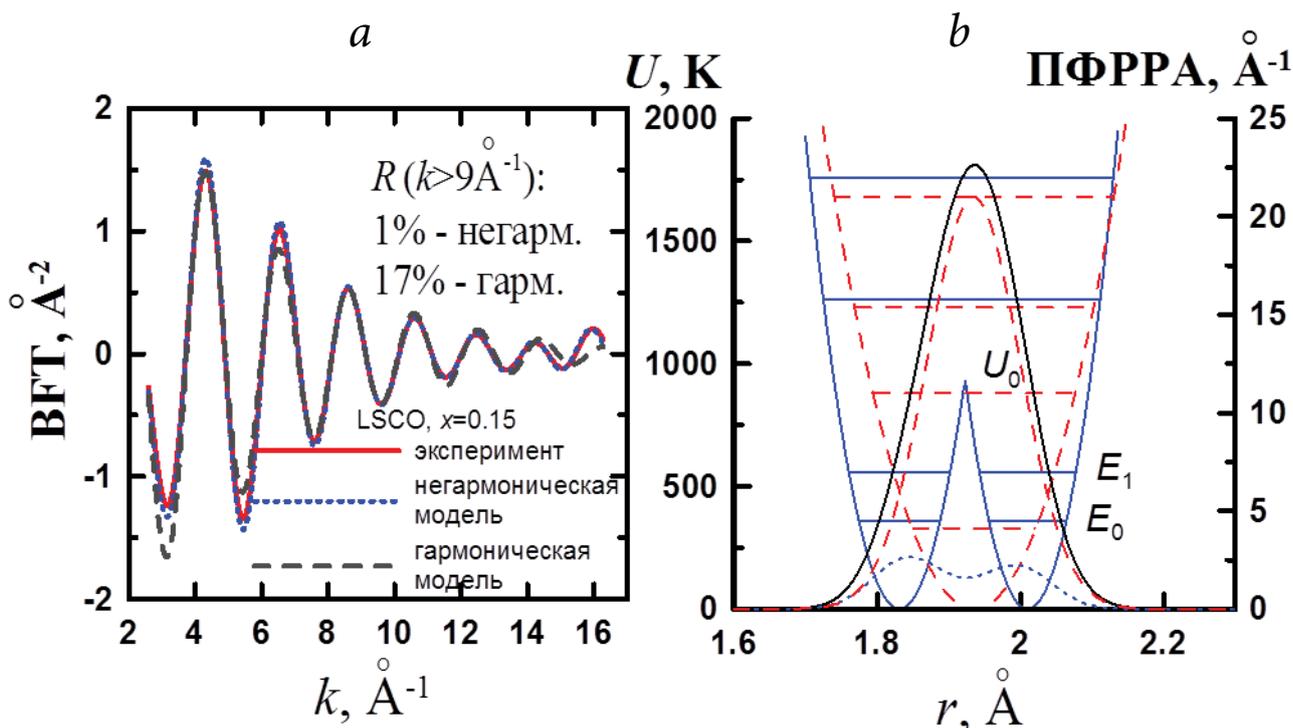


Рис. 3. а – Экспериментальная и модельные (негармоническая, с использованием двухъямного потенциала, и гармоническая) EXAFS-функции CuO-связи в сверхпроводящем $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ (LSCO) – фурье-трансформанты (BFT) как функции волнового вектора k ; б – двухъямный и гармонический потенциалы с собственными энергетическими уровнями и ПФРРА как функции расстояния r . Разница нижних уровней $E_1 - E_0$ определяет частоту туннелирования в двухъямном потенциале.

основе редкоземельных элементов, таких как система с тяжелыми фермионами $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$, которая демонстрирует многочисленные аномалии физических свойств [7].

Изучены температурные зависимости валентного состояния европия в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ (рис. 4). Форма зависимости валентности Eu в системе $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$ заметно различается в образцах с разным макроскопическим состоянием: в состоянии с антиферромагнитным упорядочением валентность Eu 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 MB_{12} (M=Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Показано, что колебания редкозе-

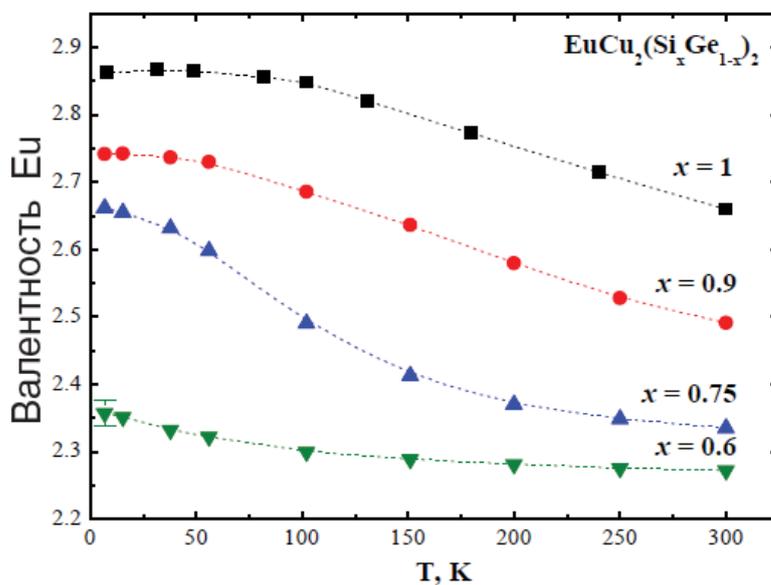


Рис. 4. Температурные зависимости валентного состояния европия для разного содержания германия в $\text{EuCu}_2(\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x})_2$.

мельного (P3) иона относительно борного каркаса хорошо описываются гармоническим приближением, однако при определении длины связи M–B необходимо учитывать смещение P3-ионов из равновесных положений кристаллической структуры. Проведен-

ный 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 $[\text{Ln}_2\text{O}_3]:[\text{MO}_2]$ (Ln – редкоземельный элемент, М – металл) в ходе термического отжига при температурах до 1600 °С 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 М, которые могут приводить или не приводить к формированию катионно-упорядо-

ченной структуры типа пироклора в системах $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot \text{HfO}_2$ (1:1) и $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (Ln=Gd, Dy), в зависимости от сочетания пары Ln и М.

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. С. 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. Yaroslavl'tsev, 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. Филиттов
Письма в ЖЭТФ, 2013, 98(3), 187.

English

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: $\text{EuCu}_2\text{Si}_x\text{Ge}_{2-x}$, 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 gamma-alpha 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_2 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. Zaluzhnyy, 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, обуславливающие 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 диполь-дипольного взаимодействия такие системы обнаруживают суперпарамагнитное поведение, т.е. намагничиваются по кривой Ланжевена, перенормированной на характерный магнитный момент одной наноча-

стицы ($\sim 10^4\text{--}10^6 \mu_B$). 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 (дипольного 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 m 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 двух-, 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 (рис. 2) на ма-

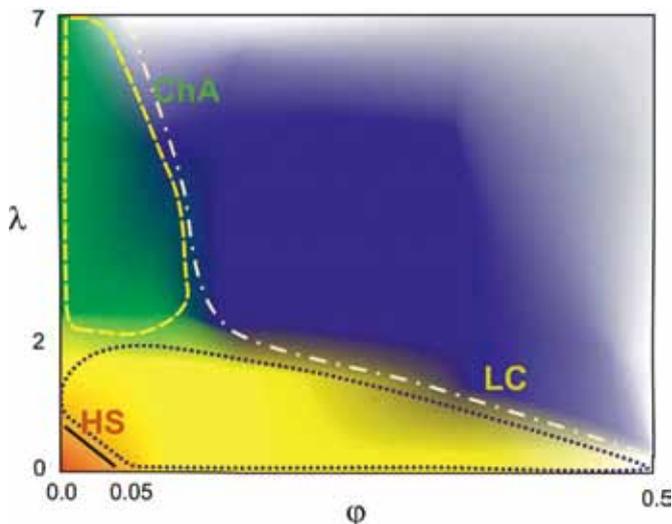


Рис. 1. Диаграмма корреляций в магнитных жидкостях в координатах объемная доля магнитных наночастиц ϕ –параметр дипольного взаимодействия λ . Условные обозначения: HS – взаимодействие твердых сфер (Hard-sphere interaction); LC – слабое взаимодействие (Low-coupling regime); ChA – режим образования не взаимодействующих 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 недеитерированные 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 наномангнетитом, покрытым одиночным слоем ПАВ ($1 < \lambda < 2$) в органических неполярных растворителях, скомпенсировано не полностью, поэтому, наряду с отталкиванием твердых/упругих сфер, в структурном факторе появляется компонента, отвечающая за дальнедействующее 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

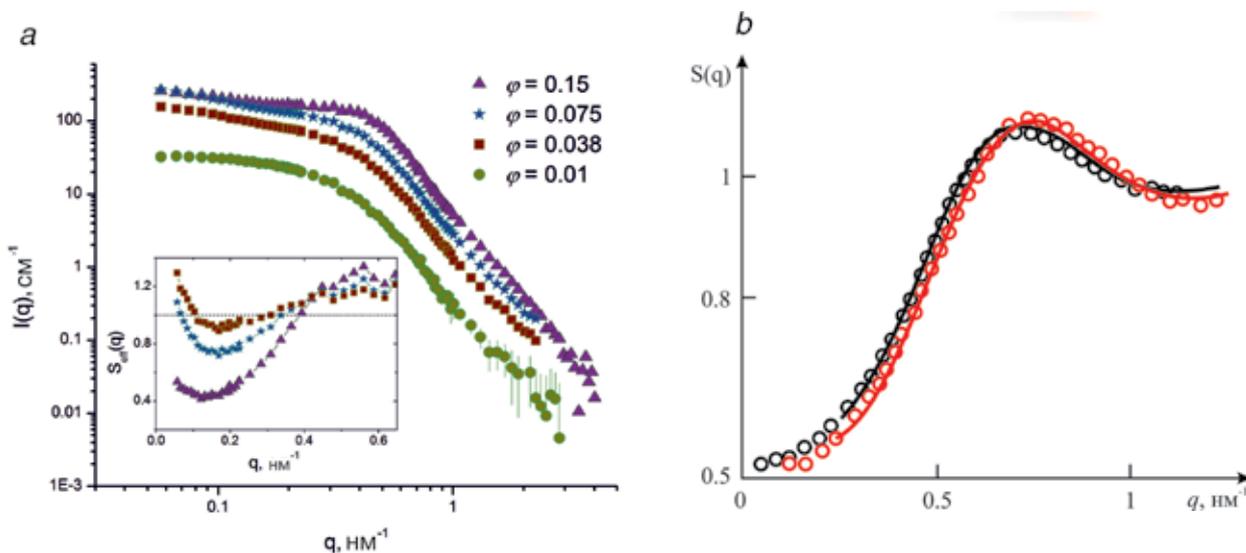


Рис. 2. а – Концентрационная зависимость малоуглового рассеяния нейтронов (интенсивность рассеяния I как функция модуля вектора рассеяния q для полидисперсной магнитной жидкости на основе наномангнетита (средний размер 8 нм), диспергированного в бензол и стабилизированного олеиновой кислотой ($\lambda \sim 1$). На вкладке показаны эффективные структурные факторы рассеяния; б – 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. 3a*). 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 немагнитных системах. Расчеты двумерных картин МУРР (*рис. 3b*) проводили

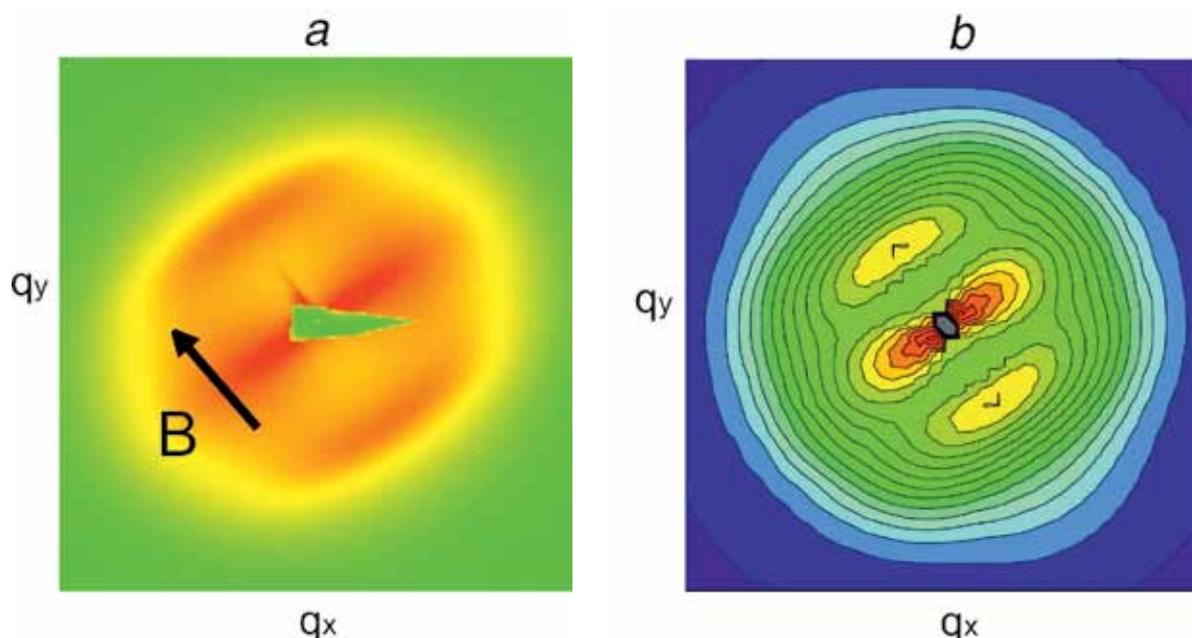


Рис. 3. Сравнение экспериментальной (a) и расчетной (b) анизотропных двумерных картин малоуглового рассеяния СИ для магнитной жидкости на основе наночастиц кобальта в толуоле, помещенной во внешнее магнитное поле $B=160$ мТл; направление поля показано на рисунке 2a.

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 наномagnesита (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 от-

личаются 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 (рис. 4б).

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.

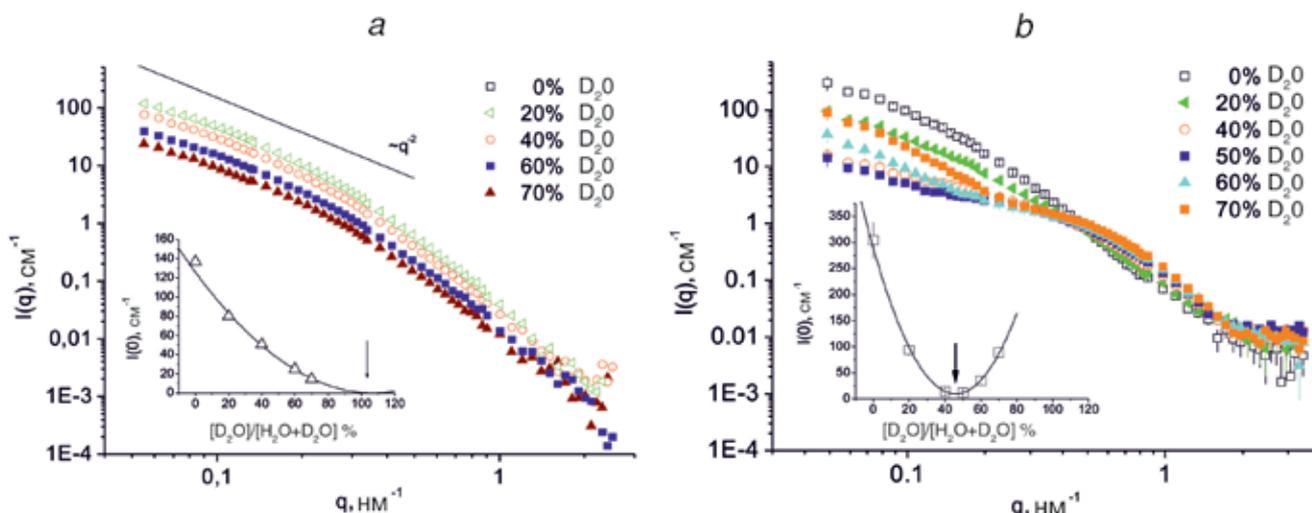


Рис. 4. Вариация контраста в нейтронном малоугловом рассеянии для водных магнитных жидкостей, стабилизированных полиакриловой (PAA) (а), и олеиновой (ОА) (б) кислотами. Анализируются изменения в зависимости интенсивности рассеяния I от модуля вектора рассеяния q при изменении содержания тяжелой воды D_2O 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 D_2O 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. Шулепиной (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 (Forschungszentrum Juelich (Исследовательский центр Юлих)).

Литература

1. R.E. Rosensweig
Ferrohydrodynamics, Cambridge: University Press, 1985.
2. H. Yamaguchi, S. Kamiyama, B. Jayadevan
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. М.В. Авдеев, В.Л. Аксенов
УФН, 2010, **180**, 10, 1009.
6. M.V. Avdeev, V.L. Aksenov, M. Balasoii, 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. Balasoii, V.L. Aksenov, L. Rosta, V.M. Garamus, A. Schreyer
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. Шулепина, Я.В. Зубавичус, А.А. Велижанин, 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. Mendeleev
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.
20. E. Novak, E. Minina, E. Pyanzina, S. Kantorovich, A. Ivanov
J. Chem. Phys., 2013, **139**, 224905.

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 C_{60} [1]. Две классические аллотропные формы углерода: графит и алмаз – были дополнены различными типами фуллеренов (C_{60} , C_{70} , 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 эндометаллофуллеренов (ЭМФ) в виде углеродных каркасов с заключенными внутри атомами (группами атомов) металла. Эндометаллофуллерены 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 $Gd@C_{82}$ 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 (МРТ), 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 $Gd@C_{82}$ [9]. В качестве агента применили растворимую в воде производную ЭМФ – фуллеренол $Gd@C_{82}(OH)_x$, полученный путем химического присоединения ги-



ЛЕБЕДЕВ
Василий Тимофеевич

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



ВУЛЬ
Александр Яковлевич

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе



ТРОПИН
Тимур Васильевич

Объединенный институт
ядерных исследований

частицами на расстоянии радиуса R (сферическое представление корреляционной функции). Спектры $G(R)$ демонстрируют кластеризацию фуллеренолов в зависимости от солевого фона (рис. 2). Для бинарной системы с симметричным спектром $G(R)$ характерны глобулярные структуры, которые описываются функцией (2)

$$G(R) \sim R^2 [1 - (3/4)(R/R_s) + (1/16)(R/R_s)^3], \quad (2)$$

для сфер с характерным радиусом $R_s = 23.0 \pm 0.1$ нм (отклонение данных от модели при $R > 30$ нм связано с дисперсией размеров кластеров). Для системы с фосфатом натрия (рис. 2) профиль $G(R)$ асимметричен и описывается коррелятором (3)

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

для гауссовой цепи ($D_f = 2$), имеющей радиусы корреляции и инерции $R_C = 13.2 \pm 0.1$ нм и $R_G = \sqrt{3} R_C = 22.9 \pm 0.2$ 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 (рис. 2b). Это указывает на кластеры, которые по геометрии ближе к распрямленным цепям, чем объекты в системе с фосфатом (прямым цепям соответствует $G(R) \approx \text{const}$), что согласуется с данными о локальной жесткости цепей. В системе с цитратом персистентная длина цепей составляет $L_p \sim 5$ нм, тогда как в растворе с фосфатом $L_p \sim 3$ нм.

Разработанные структурные подходы применяли к водным растворам фуллеренолов $C_{60}(\text{OH})_x$ (рН 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 $\text{Gd}@C_{82}(\text{OH})_x$ и диамагнитных $C_{82}(\text{OH})_x$ ($x \sim 30$) 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 °С, включающем физиологические температуры. В этой области температур при концентрациях $C = 0.04$ –2 мас.% радиус корреляции глобулярных агрегатов варьировался в узких пределах $R_C \sim 16$ –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 $\text{Gd}@C_{82}(\text{OH})_x$ и диамагнитных $C_{82}(\text{OH})_x$ ($x \sim 30$) фуллеренолов в растворах (25 °С) изучали методом рассеяния поляризованных нейтронов в условиях магнитного поля, изменяя содержание углеродной компоненты $C = 0.04$ –2 мас.% и индукцию $B = 0.001$ –1.0 Тл. Концентрирование и намагничивание стимулировали агрегирование фуллеренолов. Радиус молекулярных корреляций $R_C \sim 15$ –20 нм возрастал, число агрегации достигало $m \sim 5 \cdot 10^4$, однако это не приводило к магнитно-ядерным корреляциям. Индукция $B \leq 1.0$ Тл не вызывала заметного упорядочения магнитных моментов $\text{Gd}@C_{82}(\text{OH})_x$. 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 C_{60}/C_{70} . 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 Аль-

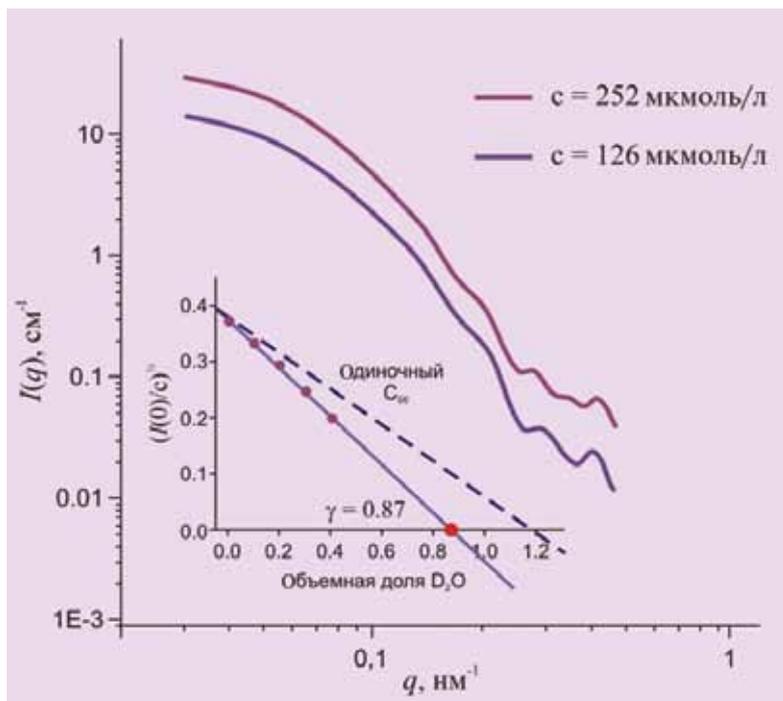


Рис. 3. Малоугловое рассеяние нейтронов на водных дисперсиях фуллерена C_{60} с разной концентрацией. Кривые демонстрируют присутствие полидисперсных кластеров (радиус ~ 35 нм). По данным вариации контраста (вставка) найдена точка компенсации γ (объемное содержание D_2O , при котором контраст обращается 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 C_{60} 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 D_2O 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 (рис. 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

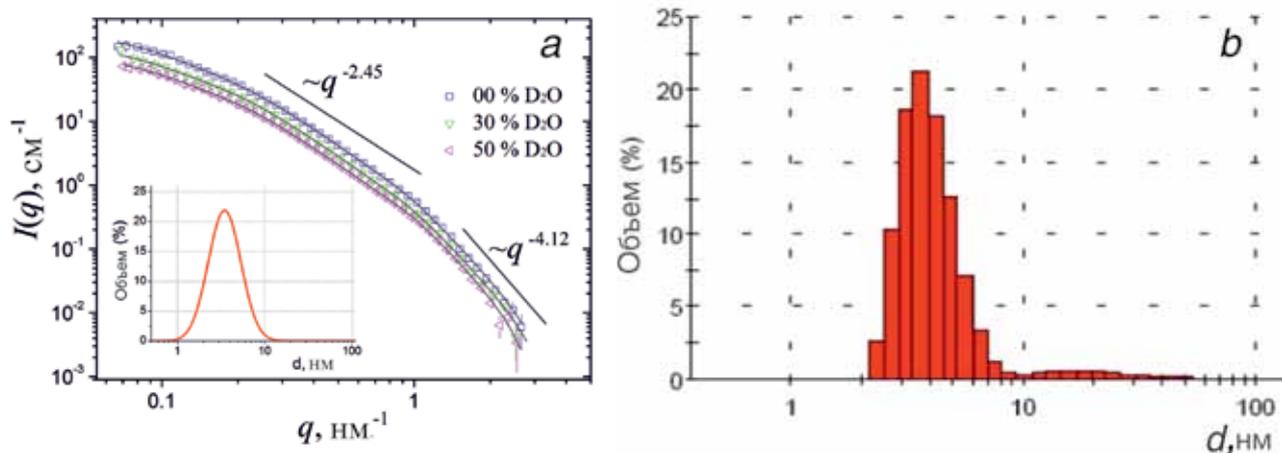


Рис. 4. а – Малоугловое рассеяние нейтронов на кластерных растворах ДНА в воде (концентрация ~ 1 мас.%). Прослеживается изменение рассеяния при варьировании доли D_2O в растворителе (вариация контраста). Выделены режимы рассеяния с разным степенным уменьшением интенсивности, соответствующим кластерам (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); б – 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] позво-

лило 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. Кульвеллиса, В.П. Седова, В.А. Шилина, В.С. Козлова (ПНИЯФ 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.
2. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов *УФН*, 1995, 165, 9, 977.
3. S. Park, R. S. Ruoff *Nature Nanotechnology*, 2009, 4, 217.
4. 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. Fostropoulos, 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. Кульвеллис, 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. Т.О. Кырей, О.А. Кузума, М.В. Авдеев, Т.В. Тропин, М.В. Коробов, V.L. Aksenov, L.A. Bulavin *Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostruct.*, 2012, 20, 341.
15. T. V. Tropin, N. Jargalan, M. V. Avdeev, O. A. Kuzuma, 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. Язовкина *Пат. РФ*, 2388688, 2010.
17. А.Е. Алексенский, А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин. *Пат. РФ*, 2446097, 2012.
18. М.В. Авдеев *J. Appl. Cryst.*, 2007, 40, 56.
19. А.Я. Вуль, А.Т. Дидейкин, А.Е. Алексенский, М.В. Байдакова *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

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@npfi.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.
4. 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. Schogina, 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, Yu.V. Kulvelis, D.N. Orlova, E.Yu. Melenevskaya
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. Alekseensky, 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 Курчатковского 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, железокатенных 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



ГЛАЗКОВ
Виктор Павлович

НИЦ «Курчатовский институт»



КОВАЛЕНКО
Екатерина Сергеевна

НИЦ «Курчатовский институт»



ПОДУРЕЦ
Константин Михайлович

НИЦ «Курчатовский институт»



ЯКОВЕНКО
Екатерина Владимировна

НИЦ «Курчатовский институт»

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 сверхпроводниковых мишенях (рис. 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 (микropористость, 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, железокремнистых 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 (рис. 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-

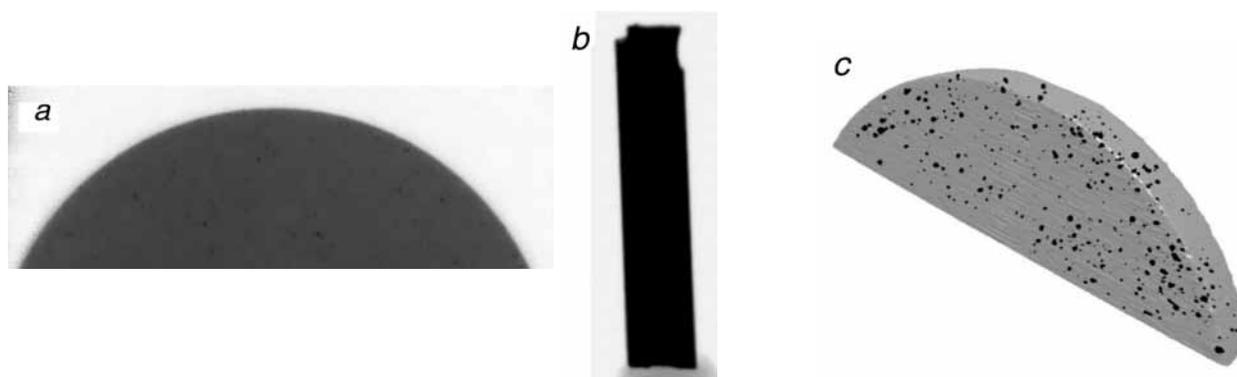


Рис. 2. Дефекты в сверхпроводниковых мишенях: интроскопия на монохроматическом нейтронном излучении $\lambda=1.52 \text{ \AA}$ (установка АТОС) (а), фильтрованном синхротронном излучении (станция ЛИГА) (b) и трехмерная реконструкция образца по данным нейтронной томографии (с).

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 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).

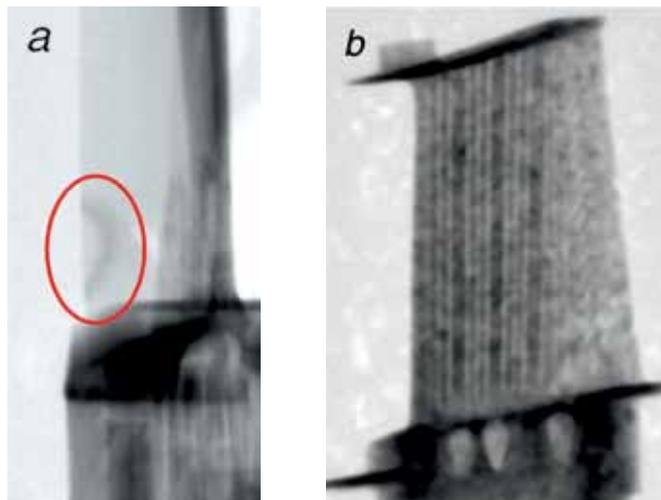


Рис. 5. Дефекты внутреннего строения различных типов турбинных лопаток: включение фазы иной ориентации (выделено красным) (а) и неоднородности в каналах (б).

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. Poulsen
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.
5. В.П. Глазков, А.А. Калоян, Е.С. Коваленко, К.М. Подуреи, 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. Подуреи, Д.К. Погорелый, А.А. Калоян, Е.С. Коваленко, В.Г. Кон
Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2012, № 10, 66.
11. А.А. Manushkin, D.K. Pogoreliy, K.M. Podurets, A.A. Vazina, T.S. Lagoda, V.A. Somenkov
Nucl. Instrum. Meth. A, 2007, **A 575**, 225

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 E^{-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 ($\lambda < 0.4$ 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 микро радиан. 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-



КУПЕР
Константин Эдуардович

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

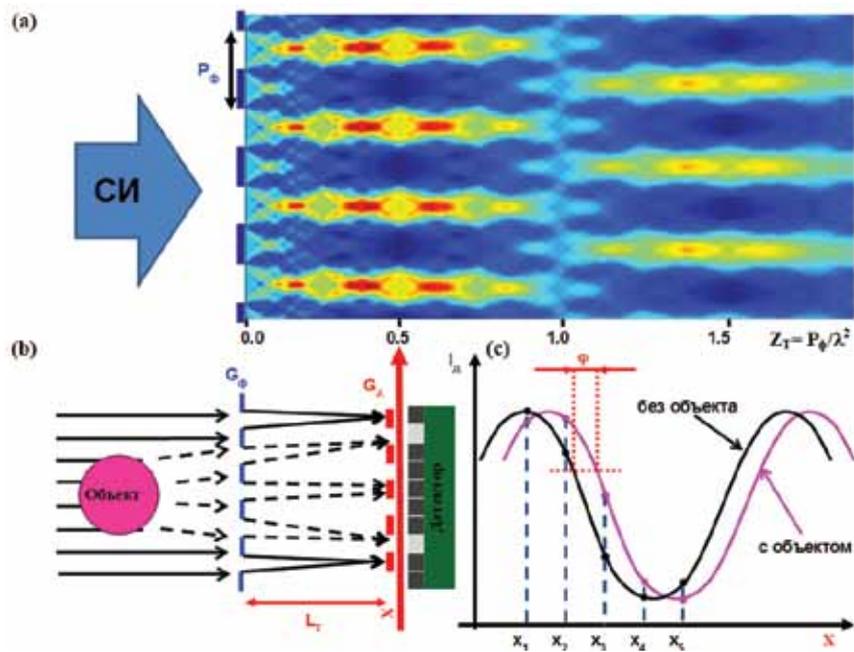


Рис. 1. Принцип работы интерферометра Тальбота: а – дифракционная картина интенсивности излучения от фазовой решетки в зависимости от расстояния; б – схема интерферометра Тальбота; в – регистрируемая детектором интенсивность излучения в зависимости от положения амплитудной решетки.

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 , 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:

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

где $n=1, 3, 5 \dots$, целое нечетное число.

Рассчитанная дифракционная картина интенсивности излучения от такой фазовой решетки в зави-

симости 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_T от фазовой решетки (рис. 1б), служит своеобразным анализатором для прошедшего через интерферометр излучения. При перемещении амплитудной решетки в направлении x (рис. 1с), перпендикулярном направлению падающего излучения, возникает синусоидальное изменение интенсивности I_D , 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:

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

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:

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

Поэтому для получения фазового портрета объекта следует провести интегрирование распределения интенсивности на детекторе, полученной вдоль координаты x .

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 \AA .

Рентгеновские шаблоны, необходимые для ГРЛ, были изготовлены путем прямого репродуцирования эталонной структуры с периодом 5 мкм (рис. 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 (рис. 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 семиполусного 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 $0.6\text{--}0.15 \text{ \AA}$ 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

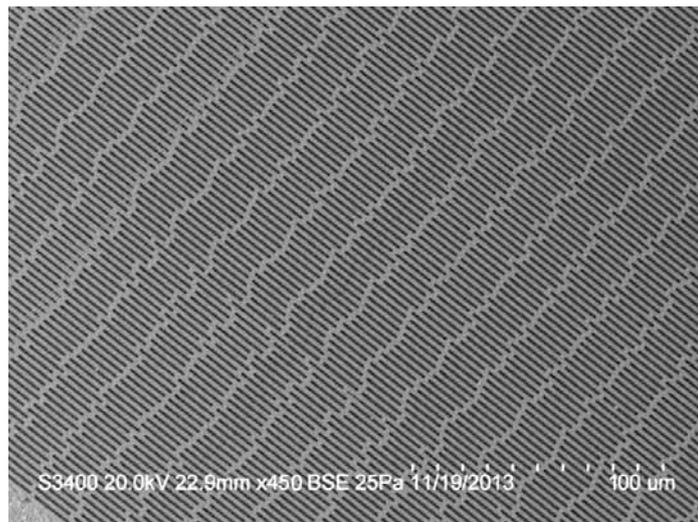


Рис. 2. Изображение фрагмента рентгеновского шаблона решеток, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

расстоянии 15 м от места формирования фазового изображения.

Для проведения тестовых испытаний было выбрано монохроматическое излучение с длиной волны 0.3 \AA . 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 пикселя детектора составляет $54 \times 54 \text{ мкм}^2$, что значительно больше периодов дифракционных решеток и поэтому ослабля-

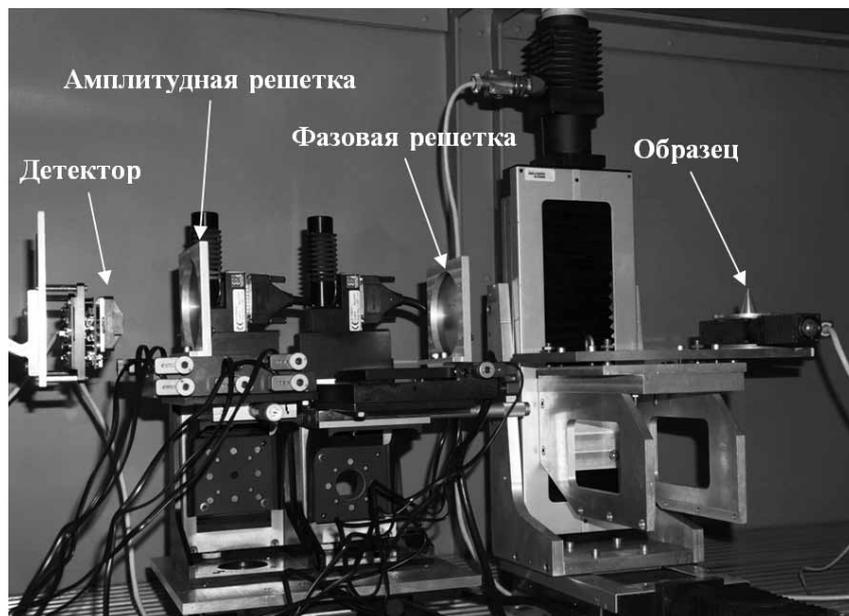


Рис. 3. Рентгеновский интерферометр Тальбота, работающий в СЦСТИ.

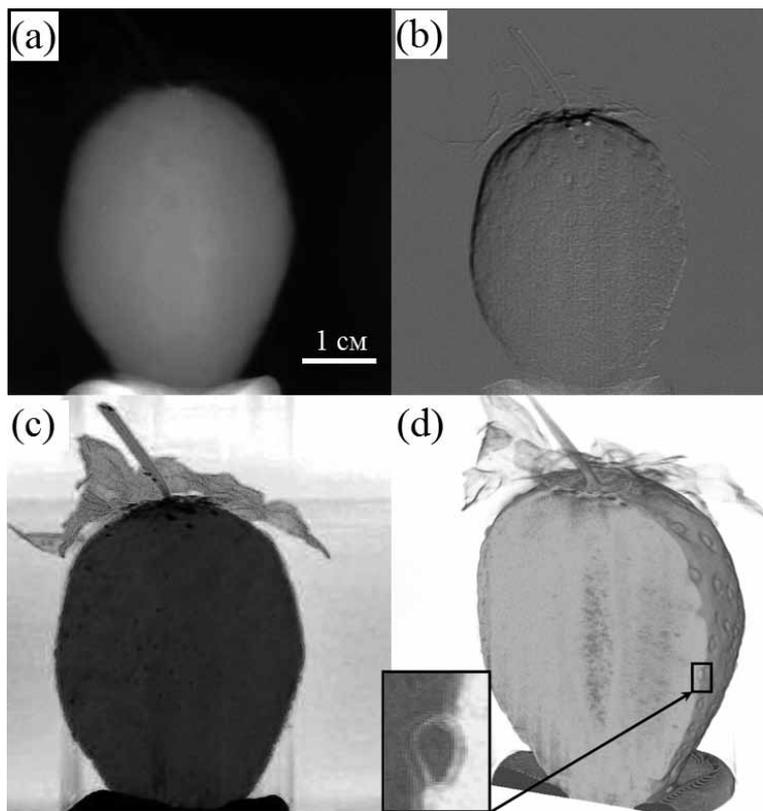


Рис. 4. *a* – Абсорбционный контраст; *b* – дифференциальный фазовый контраст $\partial\Phi(x)/\partial x$; *c* – фазовый контраст $\Phi(x)$; *d* – томографически восстановленная трехмерная структура земляники из набора фазовых проекций.

ет влияние их структуры на формируемое фазовое изображение объекта. На рисунке 4*a* представлено изображение, полученное с использованием только поглощения объекта, при отсутствии фазовой и амплитудной решеток, на рисунке 4*b* – изображение, сформированное с учетом преломления прошедшего сквозь объект излучения, а на рисунке 4*c* – 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 4*d* 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 зарубежных 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.
2. 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

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

Konstantin V. Zolotarev –
Institute of Nuclear Physics RAS
11, Akademika Lavrentyeva Av., Novosibirsk
630090, Russia
e-mail: K.V.Zolotarev@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

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.
2. 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)*

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 об-

лучении. 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 высокоактивных 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-

English

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 (KAERI, 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 уста-

новка 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»

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 стресс-дифрактометра 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-

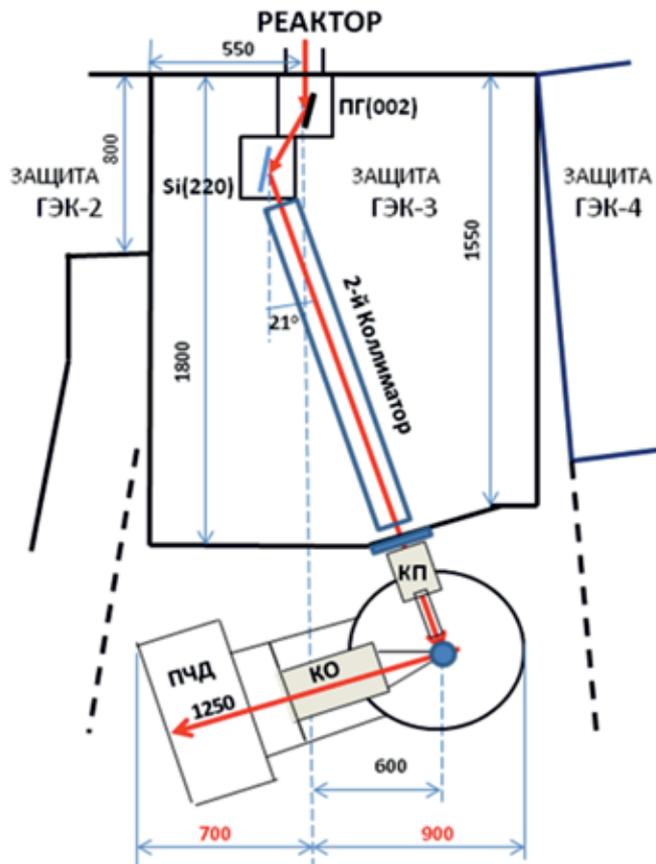


Рис. 2. Схема стресс-дифрактометра на горизонтальном экспериментальном канале 3 (ГЭК-3) реактора ИР-8.

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

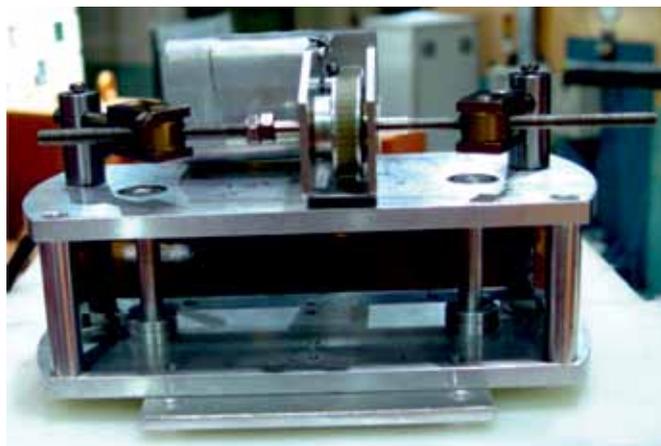


Рис. 3. Изгибное устройство с идеальным монокристаллом кремния.

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 стресс-дифрактометра, а также рассмотрены различные

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 гранцентрированной 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 180°. 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 (НИИЦ «Курчатовский институт»), А.М. Балагурова (ОИЯИ).

Литература

1. 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.
2. 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.

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. Благоев, 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 ин-

формацию 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

НИЦ «Курчатовский институт»



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

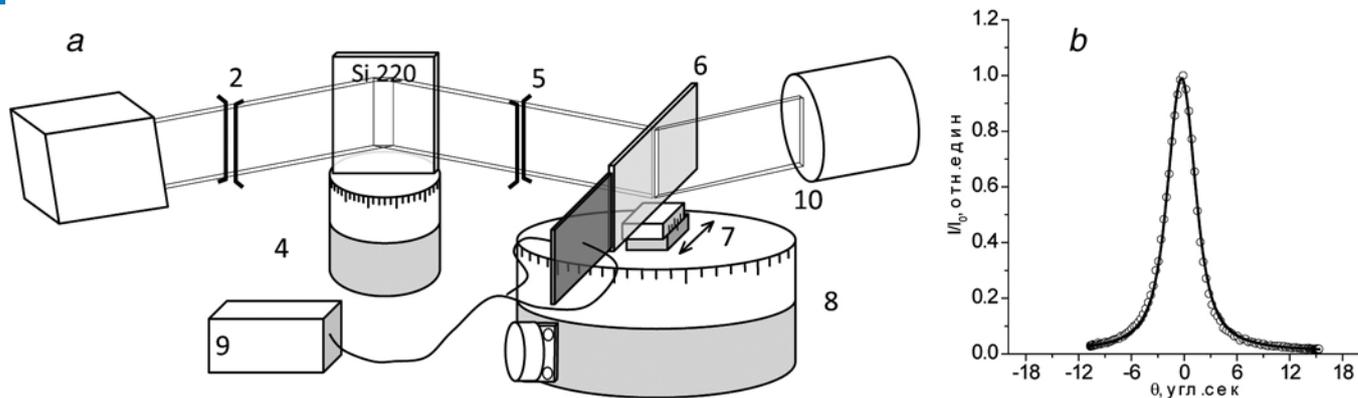


Рис. 1. а – Рентгенооптическая схема источник–монохроматор–анализатор для реализации способа регистрации КДО с ультразвуковой разверткой. Основные элементы: 1 – источник рентгеновского излучения, 2 – щель 1, 3 – монохроматор кремний, 4 – гониометр монохроматора, 5 – щель 2, 6 – рентгеноакустический резонатор, 7 – механическая подвижка, позволяющая проводить линейное сканирование образца, 8 – главный гониометр, 9 – система возбуждения и контроля ультразвука, 10 – сцинтилляционный детектор NaI; б – 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 монохроматор–образец. 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 рентгеноакустических схем измерения КДО, а также кривая калибровочного кристалла (рис. 1б), 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

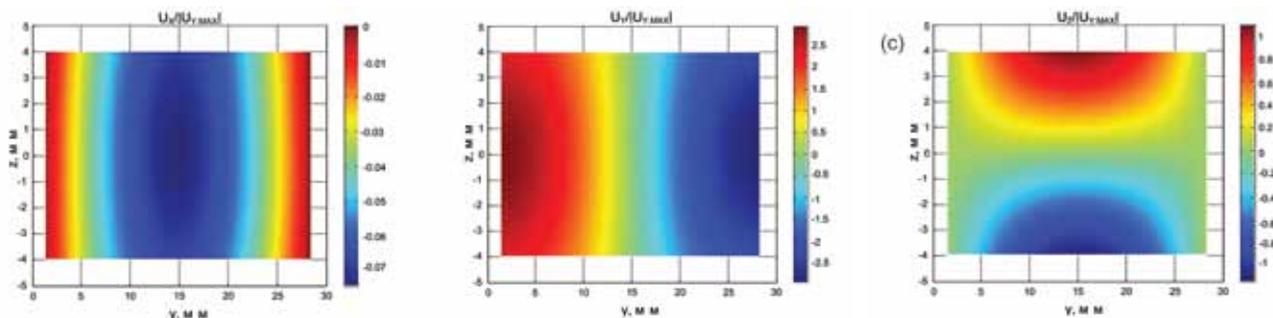


Рис. 2. Распределение смещений кристаллической пластины в условиях резонанса на первой гармонике в случае «чистой продольной моды».

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 монокристаллические резонаторы: $\text{SiO}_2 + \text{LiF}$, $\text{SiO}_2 + \text{Si}$ и $\text{SiO}_2, \text{TeO}_2$.

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 парателлуриата. На кремнии (рис. 3а) 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

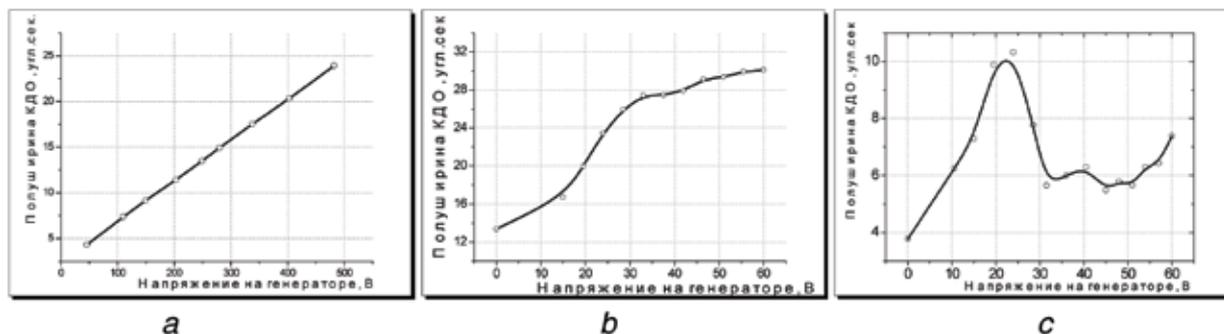


Рис. 3. Зависимость полуширины КДО от мощности ультразвука: а – кремний; б – фторид лития; с – парателлурит.

лития (рис. 3b) и парателлуриата (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 расстояние,

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: $W^2=C_1+C_2d^2$, 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 $W^2=C_1+C_2d^2+C_3d^4+C_4d^6$, где $C_3=(2\epsilon)^2$ – дисперсия 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-

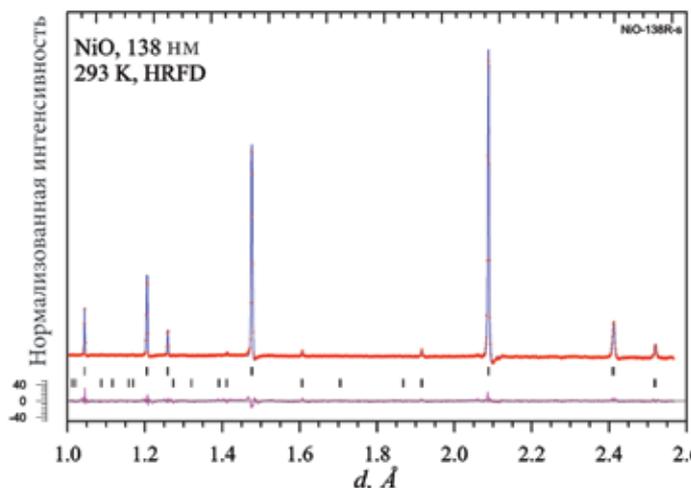


Рис. 4. Обработанный по методу Ритвельда дифракционный спектр от порошка NiO с размерами кристаллитов 138 нм, измеренный при комнатной температуре. Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая, нормированная на ошибку в точке. Штрихами показаны положения кристаллических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

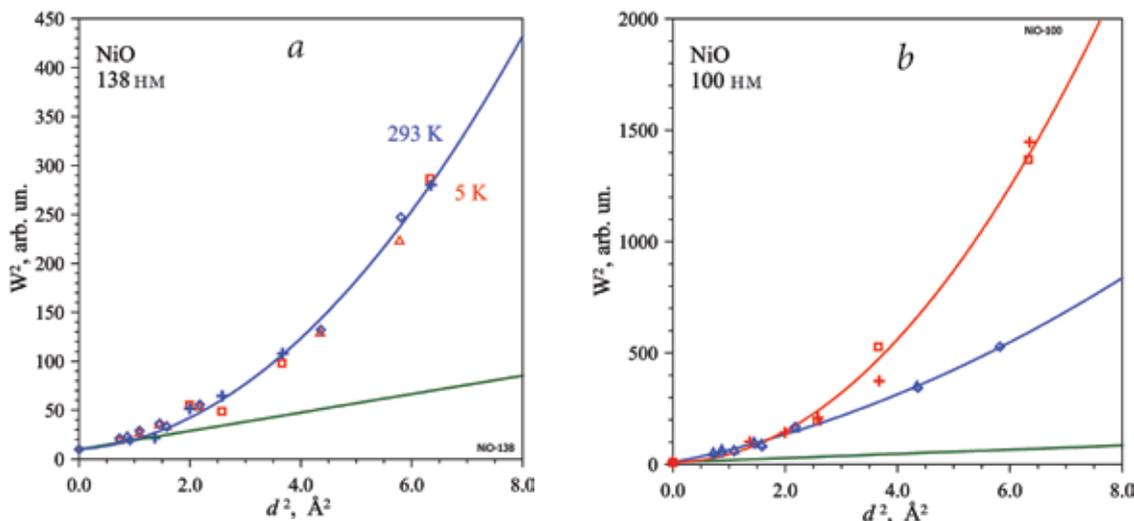


Рис. 5. Зависимости ширины ядерных (синие точки) и магнитных (красные точки) дифракционных пиков от межплоскостного расстояния для образцов NiO с размерами кристаллитов 138 (а) и 100 нм (б), измеренные при 293 и 5 К. Разрешению дифрактометра соответствует зеленая линия. Зависимости имеют параболический 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 со-

гласуются 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, 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.

**Подписано в печать 23.06.2015. Формат 60 x 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