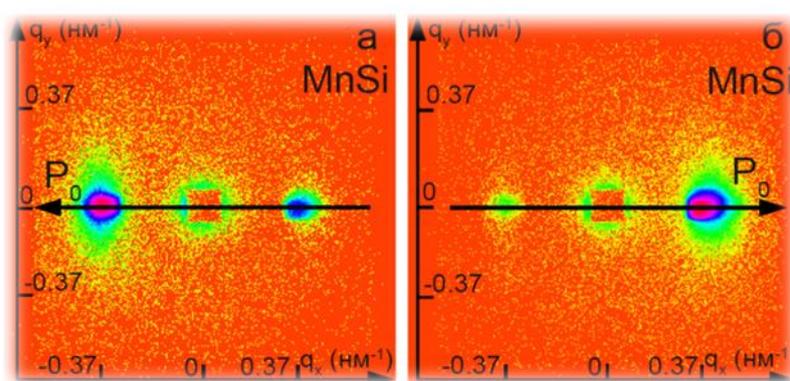


Малоугловое рассеяние нейтронов



Рабочая группа: Е. В. Москвин¹, С.В. Григорьев¹, М.В. Авдеев²,
Д.И. Лебедев¹.

¹ Петербургский институт ядерной физики НИЦ «Курчатовский институт», Гатчина,
Россия

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия



Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) является одним из наиболее информативных методов изучения строения вещества на надатомных масштабах от единиц нанометров до десятков микрометров. Поэтому исследования с применением МУРН охватывают чрезвычайно широкий класс объектов от структуры белков и вирусов в биологии, медицине и фармакологии до полимерных нанокомпозитных материалов, эмульсий и микроэмульсий в химии, от несоизмеримых магнитных структур и критических флуктуаций при фазовых превращениях в физике конденсированных сред до фрактальных структур гранулированных материалов в материаловедении и металлургии и минералов в геологии.

Основы метода малоуглового рассеяния (МУР), заложенные в начале 40-х годов прошлого столетия для МУР рентгеновского излучения получили дальнейшее развитие для МУР нейтронов в начале 60-70-х годов с появлением достаточно мощных источников нейтронов, и в дальнейшем, для МУР синхротронного излучения. Благодаря высокой степени востребованности, многочисленные экспериментальные станции МУРН составляют в настоящее время основу приборного парка существующих и планируемых международных и национальных нейтронных центров.

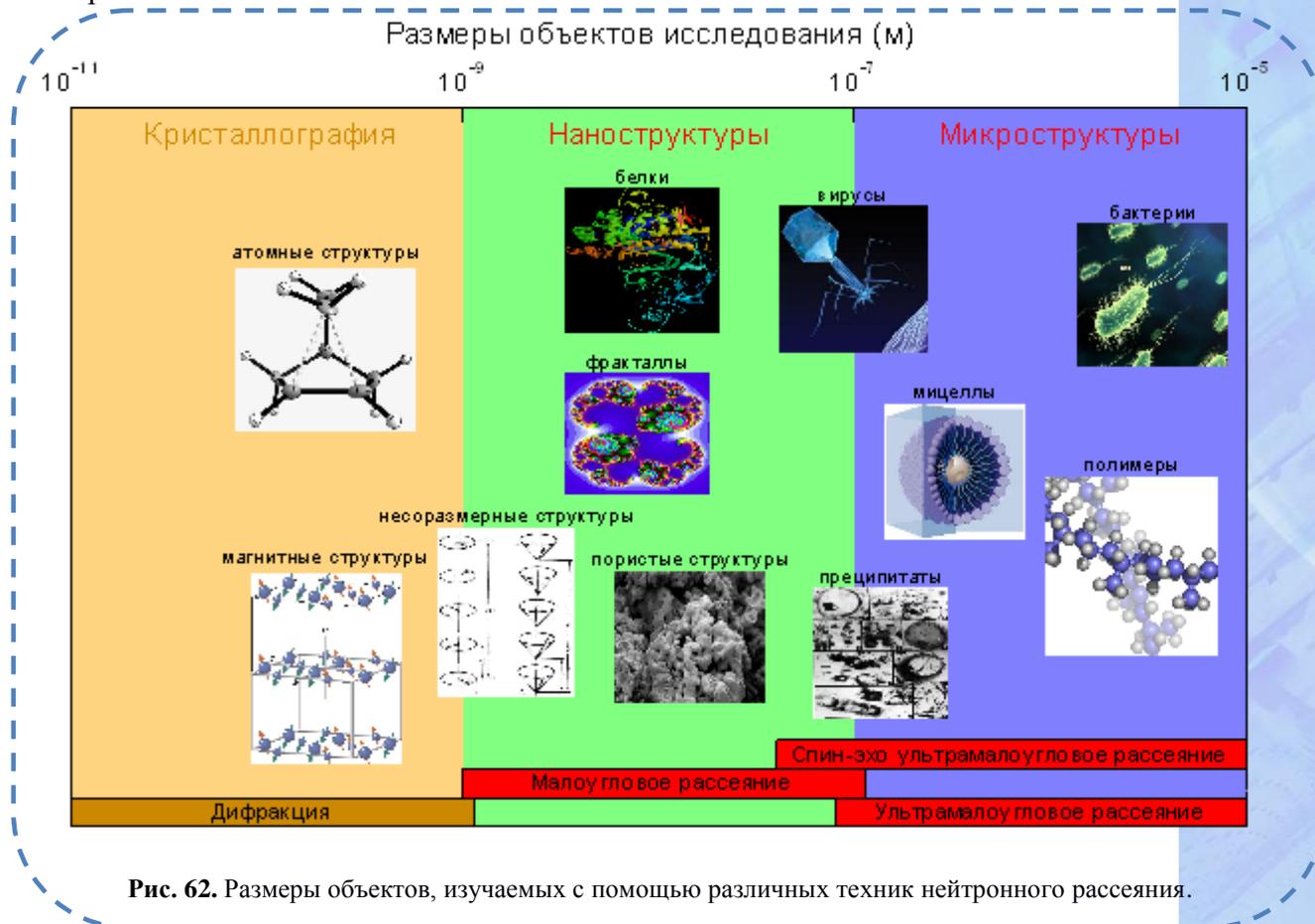


Рис. 62. Размеры объектов, изучаемых с помощью различных техник нейтронного рассеяния.

Принципиальная схема кинематики типичного эксперимента по МУР представлена

на рис. 63, согласно которому нейтроны с начальным волновым вектором \vec{k} и длиной

волны $\lambda = 2\pi/k$ рассеиваются в образце, переходя в состояние с волновым вектором \vec{k}' . При этом процесс упругого рассеяния сопровождается передачей импульса $\vec{q} = \vec{k}' - \vec{k}$ с абсолютной величиной $q = (2\pi / \lambda) \sin \vartheta/2$, где ϑ – угол между векторами \vec{k} и \vec{k}' , или угол рассеяния. Поскольку величина q определяется размером рассеивателей, или расстоянием между ними d , а длина волны λ обычно составляет от 0.3 до 3 нм, то углы рассеяния $\vartheta \sim \lambda/d \ll 1$ малы, если $d \gg \lambda$. Например, для объектов с размерами порядка 100 нм характерные углы рассеяния составляют $\vartheta \sim 1 \div 10$ мрад. Измерение распределения рассеянной интенсивности в столь малых углах требует большой коллимационной базы МУРН инструментов, длина которых обычно достигает нескольких десятков метров.

Однако в последнее время детекторные технологии достигли определенных успехов. А именно стало возможным изготавливать позиционно-чувствительные детекторы довольно большой площади (квадрат со стороной до полуметра) с пространственным разрешением, порядка долей миллиметра. Это в свою очередь позволяет уменьшать размеры установки, позволяя разрешать меньшие углы рассеяния при том же расстоянии детектора от образца. Уменьшение габаритов установки в свою очередь ведет к существенному удешевлению ее изготовления.

Изучение еще более протяженных в пространстве объектов требует альтернативных подходов, применяемых в методах ультра-малоуглового рассеяния (УМУР). В одном из таких методов предельно малые переданные волновые вектора удается измерять с помощью брэгговской дифракции на совершенных кристаллах. Принцип состоит в том, чтобы

получать очень тонкий пучок на двоянных параллельных совершенных кристаллах, например кремния. Очень узкое брегговское отражение от таких кристаллов позволяет получать разрешение порядка 10^{-5} Å. Этот принцип известен, как принцип Бонса-Харта для рентгеновских камер, а УМУР дифрактометр называется двух-кристальным. Другой способ реализации УМУРН – использование тороидального зеркала с поверхностью высокого качества, при этом детектор находится в фокусной плоскости тороида. В настоящее время в мире существует только один такой инструмент – KWS-3 на реакторе FRM-II в Мюнхене, учитывая сложность изготовления тороидального зеркала, возможность построения такого прибора среди приборов первой очереди на РК ПИК пока не рассматривается.

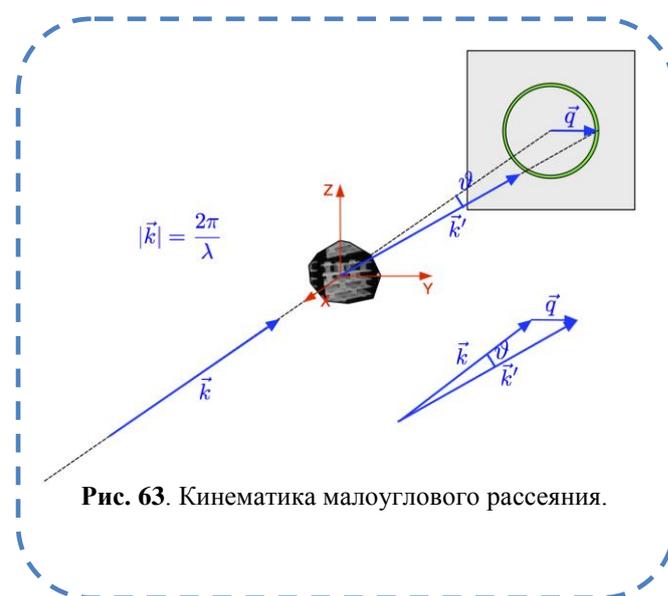


Рис. 63. Кинематика малоуглового рассеяния.

Другой метод УМУРН основан на принципах эффекта нейтронного спинового эха. В отличие от стандартного МУРН, в котором информация представлена в обратном пространстве, Спин-Эхо Малоугловое Рассеяние Нейтронов (СЭМУРН) является методом исследования структурных характеристик в прямом пространстве. Поэтому СЭМУРН не требует

обратного Фурье преобразования для удобного представления результатов, полученных с помощью стандартного МУРН. Метод СЭМУРН основан на сравнении фаз ларморовской прецессии поляризации нейтронов, пролетающих через области пространства с однородным магнитным полем до и после рассеяния. Это позволяет весьма точно определить разность хода нейтронных пучков до и после рассеяния и, соответственно, угол рассеяния. В методе СЭ-МУРН измерения могут производиться в области прямого пучка. Таким образом, метод не требует хорошей коллимации, обеспечивая высокую светосилу и чувствительность к масштабам изучаемых объектов от 10 до 100 микрон, совершенно недоступных для обычного малоуглового рассеяния.

Следует также особо подчеркнуть важность традиционного метода спин-эхо спектроскопии для нужд биологии, который на сегодняшний момент является единственным прямым методом изучения кинетики белковых макромолекул в растворах. Совместно с малоугловым и ультрамалоугловым рассеянием этот метод позволяет получать информацию о полноатомных структурах и

конформационной подвижности различных биомолекул в близком к нативному функциональном состоянии.

Все описанные выше техники измеряют массивные образцы, однако в последнее время огромное значение имеет изучение тонких пленок. Для этого используется малоугловая дифракция в скользящей геометрии (Grazing Incidence SANS – GISANS). Она позволяет изучать приповерхностные слои/пленки в латеральном по отношению к падающему пучку направлении, а также химический состав и строение слоев вглубь, не повреждая образцы. Нейтронам доступны измерения размеров ниже предела разрешения оптических методов, и GISANS в свою очередь измеряет наноскопическую структуру в статистическом смысле, то есть, он измеряет геометрию объекта и распределение по размерам, а также пространственные корреляции. Сегодня времена нейтронных измерений, как правило, относительно долгие, однако высокие потоки нейтронов на новом реакторе ПИК позволят изучать более быстрые процессы, недоступные в настоящее время, например, кинетику морфологических изменений, фазовые переходы, зарождение доменов и т.п.

Основные направления исследований с применением МУРН

Научные исследования, в которых применение малоуглового рассеяния нейтронов имеет решающее значение для решения фундаментальных и прикладных проблем, проиллюстрированы ниже рядом примеров.

Биология и науки о жизни

В течение последних десятилетий новые подходы к решению комплекса фундаментальных проблем в науках о жизни сформировали одну из центральных областей применения метода малоуглового рассеяния

нейтронов. Бурный рост числа исследований с применением МУРН связан с насущной потребностью в структурной информации о строении биологических объектов, как для обеспечения более глубокого понимания

функций биологических систем, так и для обеспечения дальнейшего прогресса в области биотехнологий. В свою очередь, развитие таких технологий позволяет синтезировать различные биоматериалы в количествах, достаточных для проведения их детального исследования с помощью МУРН. Это, в частности, позволяет активно использовать основное преимущество нейтронов, связанное с возможностью изменения рассеивающего контраста тех или иных элементов структуры при помощи их дейтерирования.

Основные методы исследования структуры биомолекул, такие как рентгеноструктурный анализ и электронная микроскопия, дают информацию о структуре стационарных состояний макромолекул и их комплексов, «замороженных» в условиях, далеких от естественных. В то же время большинство белков в растворе имеют значительную конформационную подвижность, которая часто связана с их функцией. Малоугловое рассеяние – один из немногих методов, позволяющих получить информацию о структуре крупных макромолекул в растворе, а нейтронное спин-эхо – единственный метод прямого

наблюдения динамики крупных макромолекул на временах меньше микросекунды. Использование этих экспериментальных методов в сочетании с современными методами молекулярно-динамического моделирования являются мощным инструментом в исследовании структурных основ функционирования разнообразных белковых систем.

RecA-подобные белки играют ключевую роль в таких важных процессах как, например, репарация двунитевых разрывов ДНК и перемешивание генетического материала в процессе мейоза – редукционного деления клетки – у высших организмов. Несмотря на накопленный за несколько десятилетий активного изучения огромный объем информации о структуре и функциях этих белков, молекулярные механизмы их действия до сих пор не могут считаться установленными.

Для изучения конформационных изменений белков RecA в естественных условиях построены полноатомные модели их функциональных форм – филаментов, в частности пресинаптического филамента белка RecA, полученного из кишечной палочки (*E.coli*) (см. рис 64).

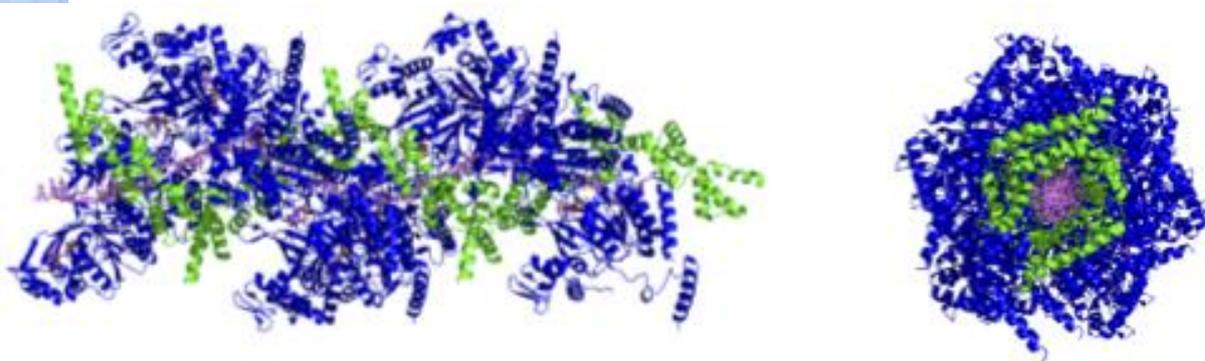


Рис. 64. Структура комплекса RecA::RecX::оnДНК::АТФ из *E.coli* с соотношением RecA:RecX 12:5. RecA показан синим, RecX зеленым, оnДНК фиолетовым.

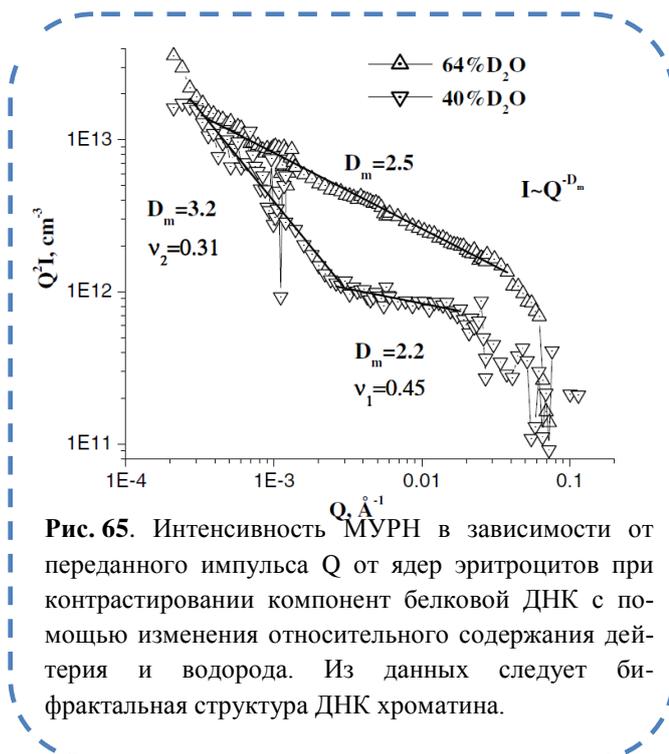


Рис. 65. Интенсивность МУРН в зависимости от переданного импульса Q от ядер эритроцитов при контрастировании компонент белковой ДНК с помощью изменения относительного содержания дейтерия и водорода. Из данных следует бифрактальная структура ДНК хроматина.

Подвижность полученных модельных структур была промоделирована в водном боксе на временах релаксации до 100 нс. Анализ полученных данных может пролить свет на основные конформационные

Медицина и фармакология

За последние десятилетия, нанополимерная терапия добилась большой эффективности в лечении рака в экспериментах на животных. Прогресс в физико-химии полимеров позволяет получать полимерные носители со все более высоким уровнем сложности. В этих носителях можно управлять адресностью химически активных функций, архитектурой полимерных цепей, морфологией полимеров и их размерами. При использовании полимерных носителей для доставки лекарств эти их особенности позволяют добиться и объединить несколько желательных свойств таких, как высокое содержание лекарственного вещества, контролируемое высвобождение, повышение времени действия доставляемого вещества и ад-

движения в филаменте и их связь с взаимодействиями белок-ДНК как на уровне мономерных субъединиц, так и на уровне целых филаментов.

Среди областей биологии, в которых применение МУР нейтронов и синхротронного излучения традиционно играет решающую роль, следует отметить структурную биологию, одним из основных предметов которой является определение внутренней организации белков и других биологических макромолекул. Вместе с тем, в последние годы отчетливо проявляется тенденция сдвига основного интереса в область изучения организации надмолекулярных структур, включая функциональные элементы живых клеток. В качестве примера, на рис. 65 приведены данные МУРН, полученные [1] при рассеянии на хроматине, из которых была построена модель его фрактальной организации.

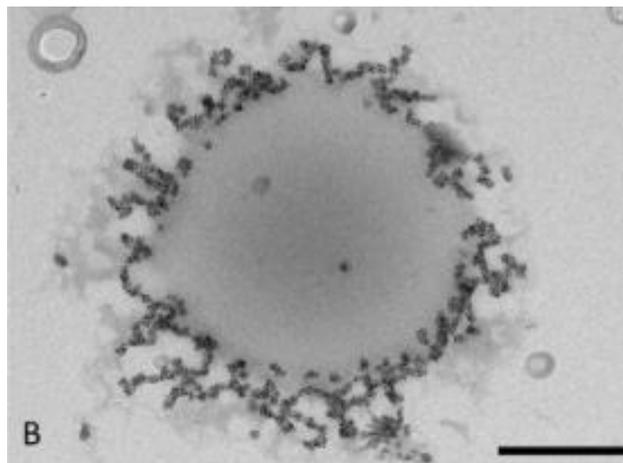
ресность его действия на патологические участки или конкретные клеточные рецепторы.

Полимерные нанолечения позволяют увеличивать срок хранения во время химиотерапии перед введением и улучшать их эффективность после введения в организм. Следствием этого является снижение частоты приема и концентрации препаратов при химиотерапии, и, следовательно, снижении токсической нагрузки на здоровые ткани. Среди различных классов полимерных нанопрепаратов пузырьки блок-сополимеров, также называемые полимерсомами, являются перспективными структурами для доставки лекарств.

В работе [2] наночастицы гидрофобно модифицированного маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) были инкапсулированы внутрь мембраны поли-

(триметиленкарбонат)-b-поли-(L-глутаминовой кислоты) – полимерсомы PTMC-b-PGA – с помощью процесса нанопреципитации (рис. 66). С помощью малоуглового рассеяния нейтронов были определены размеры нано частиц и полимерсом.

Рис. 66. Методом малоуглового рассеяния нейтронов была обнаружена деформация везикул мембраны при приложении магнитного поля. Такие свойства нанополимерных образований могут быть использованы для улучшения визуализации при магнитно-резонансной томографии. В работе также была продемонстрирована возможность контролируемого высвобождения лекарственных средств из полимерсом под действием радиочастотной магнитной гипертермии. Такие магнитные полимерсомы могут использоваться в качестве эффективных многофункциональных нано-носителей для комбинированной терапии и визуализации.



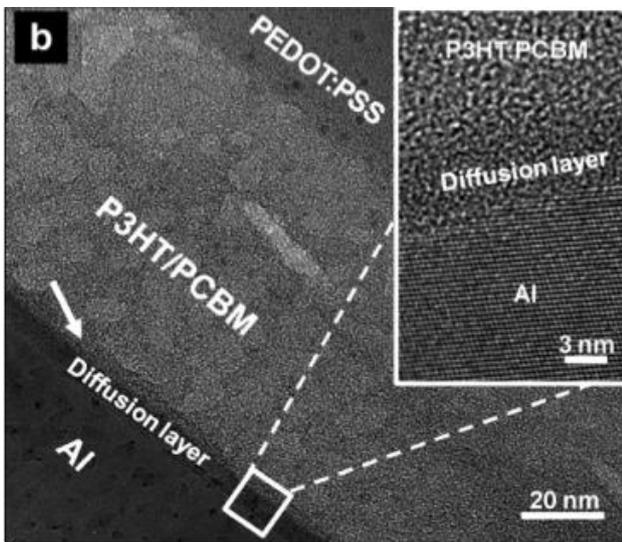
Энергетика и энергосберегающие технологии

Одной из традиционных областей применения МУРН является исследование крупномасштабных структур материалов, используемых в энергетике, в том числе и атомной. Это направление будет, очевидно, развиваться и в обозримом будущем. Вместе с тем, в последние годы возникла настоятельная необходимость более глубокого понимания структуры материалов, перспективных для нетрадиционных способов получения энергии и энергосберегающих технологий. Для создания легких, экономически эффективных, гибких, **органических фотоэлектрических элементов** большой площади, которые используются в изготовлении солнечных батарей перспективным материалом для изготовления гетеропереходов в настоящий момент являются смеси светособирающих сопряженных полимеров (донора электронов) и электрон-притягивающих производных фуллерена (акцептора). Такая

смесь должна быть взаимно непрерывной с характерной длиной на масштабах, сопоставимых с длиной диффузии экситонов ~ 10 нм. Поэтому, управление морфологией активных пленок является ключевым в оптимизации эффективности фотоэлектрических устройств на основе полимеров. В работе [3], наряду с другими микроскопическими методами исследования, с помощью малоуглового рассеяния нейтронов показано, каким образом возникают гетеропереходы между политригексилтиофеном (РЗНТ) (донор) и 6,6 фенил С61-масляной кислоты метилэфира (РСВМ) (акцептор), которые составляют активный слой фотоэлектрического элемента (рис. 67).

Дальнейшее расширение сферы **применения термоэлектричества в производстве электроэнергии и охлаждении** в настоящее время сдерживается низкой эффективностью преобразования, которая, как оказалось, мо-

жет быть существенно повышена с использованием новых нанокompозитных материалов. Так недавно [4], был осуществлен синтез многомасштабных наноструктурированных термоэлектрических материалов р-типа $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$. Образцы, с оптимальной композицией $(\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3)$ и специфической наноструктурой показали рост на ~50 % или более в добротности по сравнению с любыми коммерчески доступными материалами в температурном диапазоне от 280 К до 475 К.



Результаты просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения (рис. 70) совместно с малоугловым и неупругим рассеянием нейтронов подтверждают, что нанокристаллические домены 10-20 нм с когерентными границами являются ключевой составляющей исключительно низкой теплопроводности кристаллической решетки и значительного улучшения эффективности.

Рис. 67. В дополнение к исследованиям с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ), с помощью малоуглового рассеяния было показано, что РСВМ, захваченный в пределах доменов РЗНТ, постепенно удаляется со временем. Захваченный РСВМ может выступать в качестве ловушек, которые уменьшают эффективность устройства и их удаление из области РЗНТ повысит эффективность элемента.

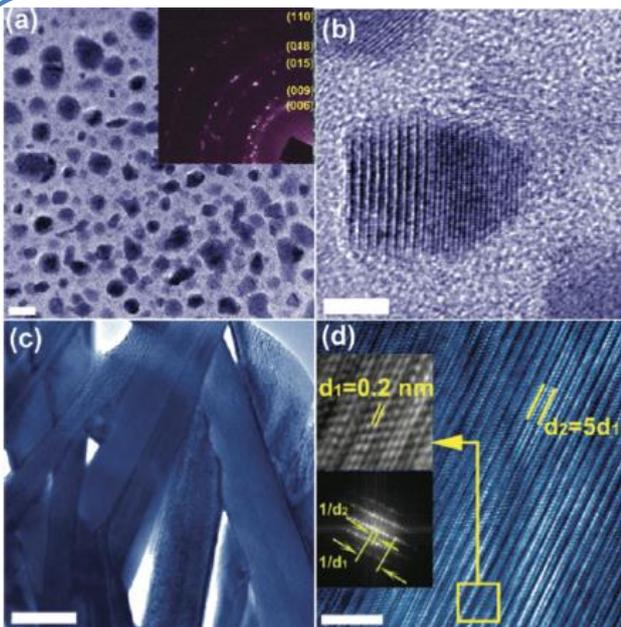


Рис. 68. В дополнение к исследованиям с помощью ПЭМ, методом малоуглового рассеяния было установлено, что большинство исследованных образцов имеют гомогенный характер наноструктур с интерфейсами между ними на масштабах от нескольких десятков ангстрем до нескольких десятков микрон. В резком контрасте от остальных, зависимость интенсивности от переданного импульса для образца с рекордной эффективностью $(\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3)$. Отклонение от степенного закона на масштабах больших ~12 мкм связано с образованием дендритных кристаллов в образце (см. рис. 68(c)). На масштабах меньших ~0.9 нм также наблюдается отклонение от степенной зависимости, связанное с размерами теплонесущих фононов.

Химия

Ионная жидкость — это жидкость, содержащая только ионы. В широком смысле этого понятия ионные жидкости — это любые расплавленные соли, например, расплавленный хлорид натрия при температуре выше 800 °С. В настоящее время под термином «ионные жидкости» чаще всего подразумевают соли, температура плавления которых ниже температуры кипения воды, то есть ниже 100 °С. В частности, соли, которые плавятся при комнатной температуре,

Ограниченность запасов и быстрое потребление ископаемого топлива заставляет искать **возобновляемые ресурсы** для производства **химических веществ и топлива для транспорта**. Лигноцеллюлозная биомасса вызывает особенный интерес с точки зрения возобновляемых и устойчивых средств обеспечения мономерных углеводов для ферментации в топливо и химические вещества. Лигноцеллюлозная биомасса в основном состоит из сложной смеси лигнина, гемицеллюлозы и полукристаллической целлюлозы, которая по природе устойчива к разрушению насекомыми-вредителями, болезнями и погодой. Эта природная неподатливость делает производство ферментируе

называются «RTIL» или «Room-Temperature Ionic Liquids».

Ионные жидкости относятся к так называемым «зелёным растворителям», которые соответствуют принципам зелёной химии. Некоторые ионные жидкости, например, 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид, являются относительно эффективными растворителями для целлюлозы (Рис. 69). В классических растворителях этот процесс происходит только в очень жёстких условиях. мых углеводов из биомассы лигноцеллюлозы дорогим и неэффективным по сравнению с производством мономерных углеводов из сырья на основе крахмала (например, кукурузных зерен). Предварительная обработка лигноцеллюлозной биомассы ионной жидкостью разрушает лигнин-углеводный комплекс, уменьшая природную кристалличность целлюлозы (целлюлоза I), а также частично удаляет лигнин и гемицеллюлозу (см. Рис. 70). В результате такой обработки значительно улучшается последующий гидролиз целлюлозы. В последнее время ионные жидкости рассматриваются, как перспективные растворители для предварительной обработки биомассы.

Рис. 69. В работе [5] малоугловое рассеяние нейтронов было применено для исследования H/D-изотопически замещенных 1-алкил-3-метилимидазолия, гексафторфосфат ионных жидкостей с бутил, гексил, и октил заместителей. Было выяснено строение координационных оболочек ионов вдоль вектора алкильной цепи заместителей и, как следствие, увеличение анизотропии катиона. Также было выяснено в этих ионных жидкостях, что корреляции дальнего порядка наноструктуры малы или вообще отсутствуют.

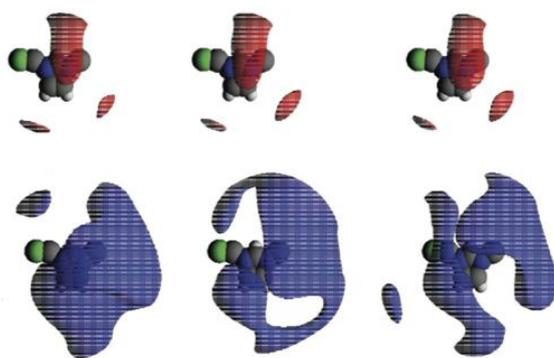
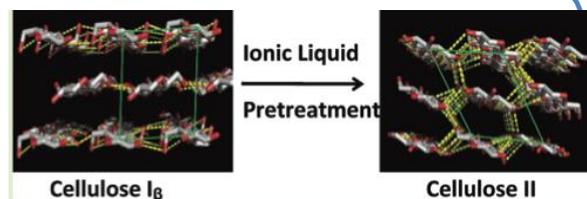


Рис. 70. В работе [6], наряду с другими методами, методом малоуглового рассеяния было исследовано влияние предварительной обработки ионной жидкостью на шероховатость поверхности биомассы. Предварительная обработка привела к потере целлюлозой родной кристаллической структуры, однако процессы трансформации отчетливо отличались для разных образцов биомассы.



Полимеры

Супрамолекулярные полимеры как новый интересный класс материалов исследуются все более интенсивно в течение последних 20 лет. Кроме функционализации ковалентных полимеров с супрамолекулярными боковыми связями, которые могут быть использованы для дальнейшего агрегирования макромолекул в еще более крупные структуры, так называемые супрамолекулярные полимеры основной цепи представляют особый интерес. В отличие от традиционных ковалентных полимеров в таких системах отдельные мономеры удерживаются вместе посредством нековалентных взаимодействий, поэтому надмолекулярное взаимодействие является частью цепи полимера. Таким образом, формирование полимера является обратимым (по крайней мере при определенных условиях) и может управляться, например, путем изменения concentra-

ции растворителя или температуры, или путем добавления внешних раздражителей (например, ионов металлов, протонов). Супрамолекулярные полимеры обладают не только полимерными свойствами (например, повышенная вязкость и упругость), но эти свойства могут также адаптироваться к изменениям в их окружении. Увлекательным аспектом является возможность супрамолекулярных полимеров к самозалечиванию структурных дефектов из-за обратимого характера нековалентного взаимодействия индивидуальных мономеров. Одна из проблем в этой области состоит в том, чтобы найти подходящие мономеры с небольшим молекулярным весом для получения достаточной степени полимеризации. При этом способность к самосборке мономеров в растворе должна быть достаточно сильна (Рис. 71).

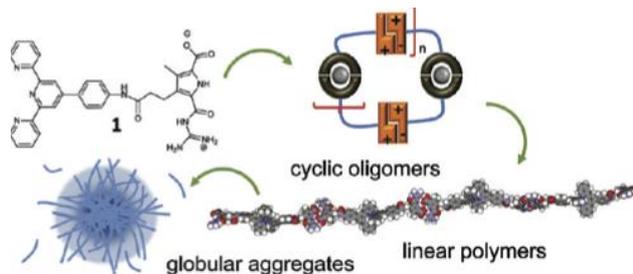


Рис. 71. В работе [7] методом малоуглового рассеяния были измерены частицы с диаметром > 200 нм. В настоящее время SANS позволяет дополнительно исследовать внутреннюю структуру этих агрегатов. Анализ показал, что частицы состоят из сердцевин с более высокой плотностью и менее плотной оболочкой. Это характерно для неоднородных "микроделей". Возможная причина этого – различная плотность или разветвление профиля в центре частицы по сравнению с его внешней оболочкой. Другими словами, более плотная разветвленная структура присутствует во внутренней области и больше "свободных цепочек" в наружной зоне частицы. Следует отметить, что подобное поведение также известно для полиэлектролитов, которые связывают мультивалентные противоионы в более крупные наночастицы.

Наноматериалы

Интерес к наноструктурам, возникший в последние 20 лет продиктован потребностями промышленности, требующей создания материалов с заранее заданными свойствами. Нанотехнологии, т.е. создание материалов из наночастиц, открыли широкое поле деятель-

ности для физиков, химиков, биологов и материаловедов. Развитие технологии электронной микроскопии, позволяет визуализировать поверхность объектов с атомарным разрешением. Однако когда речь заходит о наноструктурах, о морфологии наночастиц, о

фрактальности материала в объеме наноматериалов, то нейтронная и рентгеновская малоугловая дифракция и малоугловое рассеяние становятся совершенно незаменимыми. На сегодняшний день малоугловое рассеяние и малоугловая дифракция стала наиболее востребованной пользователями в мировых нейтронных и синхротронных центрах. Применение **нанокompозитных полимеров** требует повышения их тепловых, механических и электрических свойств. Электрические свойства нанокompозитов имеют решающее значение при применении в авиационно-космической промышленности в частности при защите воздушных транспортных средств от ударов молний, а также при диссипации электрического заряда в космических аппаратах, находящихся в заряженных космических средах.

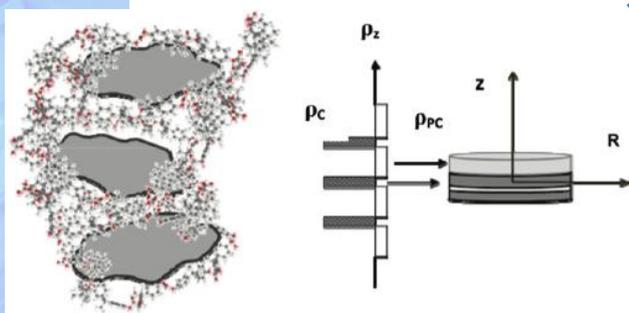


Рис. 72. Малоугловое рассеяние нейтронов совместно с моделированием изолированного графена показало, что в зависимости от концентрации графена, смесь его с нанокompозитным поликарбонатом может быть как очень хорошим проводником, так и изолятором [8]. Также были получены количественные данные для всех концентраций графена. Исследования морфологии показали наличие хорошо дисперсного графена и небольших графеновых слоев с вкраплением поликарбоната между слоями.

Поликарбонат – это инжиниринговый термопластик с выдающимися механическими свойствами, высокой жесткостью и высоким модулем упругости, а также с отличными термическими свойствами и низким терморасширением. Его механические свойства

Малоугловое рассеяние нейтронов

и ударная прочность в сочетании с высокой оптической прозрачностью делают его отличным кандидатом для широкого спектра приложений, включая компоненты для авиационной промышленности. В работе [8] изучалось влияние внедрения **графеновых** наноплощадок в нанокompозиты бисфенола А поликарбоната (рис. 72). В частности изучалась корреляция между электрической проводимостью графенового бисфенола А поликарбоната и морфологией вещества.

В смесях противоположно заряженных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полиэлектролитов (ПЭ), часто наблюдается образование коллоидных комплексов. Коллоидная структура таких комплексов представляет интерес, поскольку они содержат гидрофобные домены, стабилизированные гидрофильными остатками поверхностно-активного вещества или остаточных цепей полиэлектролитов. Таким образом, в этих комплексах возникают обособленные водорастворимые системы. Они не только способны существенно изменять реологические свойства водных систем, но также могут использоваться при растворении соединений для таких целей, как **доставка лекарств** и **очистка сточных вод**, поскольку обособленность локально вызывает совершенно разные условия полярности.

Недавно [9] методом малоуглового рассеяния нейтронов была исследована структура комплексов, образованных биополикатионом хитозана и противоположно заряженным нанооксиэтиленом олеилетер карбоксилатом (ПАВ). Применение этих компонентов обладает большим потенциалом, поскольку хитозан является биополимером, а поверхностно-активное вещество является экологически благоприятным и мягким. Эксперименты проводили при различных соотношениях смешивания Z и различных значениях рН. При этом степень ионизации ПАВ менялась

в значительной степени, тогда как для хитозана – лишь немного. Было выяснено, что структура агрегатного состояния в этих смесях может быть настроена в довольно широком диапазоне с помощью лишь небольшого изменения в pH (рис. 73).

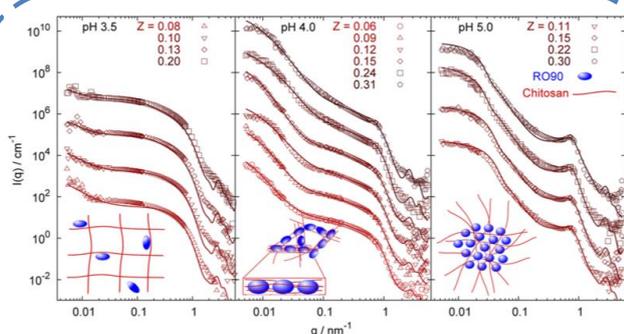


Рис. 73. В зависимости от соотношения смешивания Z и pH, комплексы формируют: (i) мицеллы, оформленные в сеть при низких Z и pH, (ii) палочкообразные комплексы с наличием выровненных мицелл при средних Z и pH и (iii) уплотненные мицеллярные агрегаты образующие супраагрегаты, окруженные оболочкой хитозана при высоких Z и pH.

Развитие **стеклокерамики** из оксидных стекол с магнитными наночастицами (большой концентрации переходных металлов) является весьма перспективным. Оно может быть источником открытия новых явлений, и повысит интерес научного сообщества к изучению фундаментальных свойств материи. В следствие этого повышается возмож-

ность потенциального применения таких стеклокерамик в различных областях техники, в основном информационные технологии, телекоммуникации и медицина. Магнитные нанокompозитные материалы часто состоят из магнитных частиц (размер зерна часто в нанометровом диапазоне) инкорпорированных либо в немагнитную, либо в магнитную матрицу стеклокерамики.

Магнитные и электрические свойства наночастиц зависят от многих факторов, включая химический состав, размер частиц, распределение размера, форма и объемная доля частиц. Эти свойства также зависят от взаимодействия частиц с окружающей матрицей и соседними частицами. Исследования нанокompозитных магнитных материалов, особенно структур типа ядро-оболочка (рис. 74) представляют большой интерес как для фундаментальных магнитных исследований, так и для инженерных приложений. В фундаментальных исследованиях, покрытые наночастицы представляют интерес, поскольку оболочка может предотвратить наночастицы покрытие защищает их от огрубления, поверхностного окисления и агломерации. В стеклянной матрице наночастицы защищены и иммобилизованы естественным образом, при этом они дополнительно меняют свойства стекла.

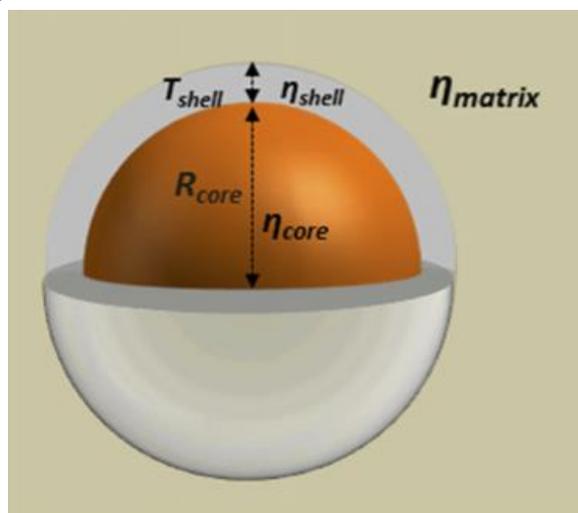


Рис. 74. В работе [10] методом малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов были исследованы магнитные нанокристаллы Fe-Mn-O осажденные в стеклянную матрицу $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MnO}$ в процессе термического отжига в течение различных периодов времени. Анализ данных рассеяния показывает образование сферических частиц ядро-оболочка. Ядро частицы оказалось магнитным, а оболочка – немагнитная. Параметры размеров нанокристаллов рассчитаны из анализа данных. В отличие от других стекол в исследуемой системе диффузия ионов железа и марганца не снижена вследствие жесткой оболочки.

Магнетизм и сверхпроводимость

Магнетизм и сверхпроводимость являются традиционными и весьма популярными областями применения МУРН, в частности, благодаря тому, что нейтроны, обладая спином и, соответственно, магнитным моментом, интенсивно рассеиваются на крупномасштабных неоднородностях магнитной индукции в образце. Источниками таких неоднородностей могут быть, как длиннопериодические структуры, образованные атомными магнитными моментами, так и статические и динамические флуктуации намагниченности в кристаллических и аморфных ферромагнетиках, спиновых стеклах, или вихри магнитного потока в сверхпроводниках. Особую привлекательность и информативность методу придает тот факт, что нейтроны могут быть сравнительно легко поляризованы в любом заданном направлении, а изменение величины направления вектора их поляризации, произошедшего в результате рассеяния может быть определено с высокой степенью точности.

Метод малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов является перспективным для исследования критических спиновых корреляций выше T_c в спиральных магнетиках. Результаты исследования критического малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов в моносилциде марганца MnSi представлены на рис. 75.

Карты интенсивности рассеяния нейтронов измерены при поляризации падающего пучка P_0 параллельно оси [11-2], вдоль ведущего магнитного поля (слева) и против ведущего магнитного поля (справа) при $T = T_c - 0.1$ К (а), $T = T_c + 0.2$ К (б) и $T = T_c + 1.2$ К (в). Показано, что рассеяние поляризованных нейтронов значительно выше T_c представляет собой диффузное пятно с ярко выраженной асимметрией, связанной с направлением поляризации падающих

Малоугловое рассеяние нейтронов

нейтронов (рис. 75(в)). По мере приближения к T_c интенсивность рассеяния формируется в виде полукольца, ориентированного вдоль направления нейтронной поляризации (рис. 75(б)). Интенсивности рассеяния с поляризацией, направленной по и против направления магнитного поля, складываются в анизотропное кольцо со слабовыраженными максимумами, которые ниже T_c превращаются в Брэгговские пики от спиральной структуры (рис. 75(а)) [11].

Экспериментальная картина рассеяния находится в качественном согласии с теорией, основанной на модели Бака-Йенсена, в которой взаимодействие ДМ обуславливает появление кольца диффузного рассеяния, а анизотропный обмен приводит к тому, что длина критических корреляций спирали расходуется только вдоль осей $\langle 111 \rangle$. Как теоретически, так и экспериментально установлено наличие двух температурных кроссоверов в критическом поведении магнитной системы. На основании полученных данных была создана теория критического рассеяния нейтронов в слабых ферромагнетиках с взаимодействием Дзялошинского-Мория и, в частности, вычислена функция магнитной восприимчивости в пространстве импульсов и сечение рассеяния поляризованных нейтронов.

Одним из весьма впечатляющих примеров применения МУРН поляризованных нейтронов может служить недавнее открытие [12] скирмионных решеток в магнитных материалах с кубической структурой типа B20. Было установлено, что в некоторой области магнитных полей вблизи магнитного фазового перехода возникает шесть дифракционных пиков в плоскости, перпендикулярной магнитному полю (рис. 76). Причем появляющаяся гексагональная структура не зависит от направления магнитного поля по отноше-

нию к главным кристаллографическим осям образца. Это дало возможность авторам [12] заявить о наблюдении двумерной гексагональной решетки магнитных вихрей – скирмионной решетке.

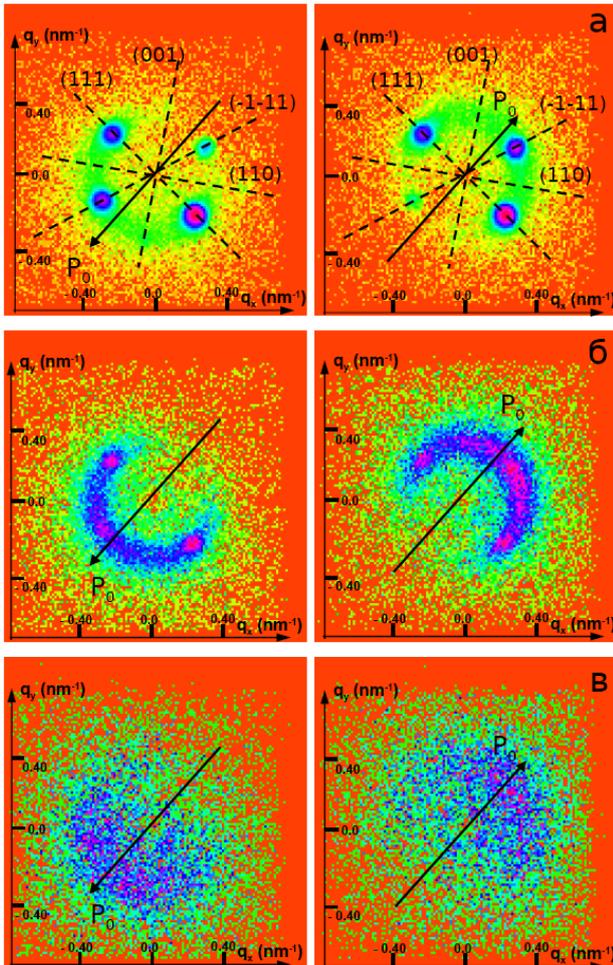


Рис. 75. Карты интенсивности малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов вблизи температуры фазового перехода T_C при $T = T_C - 0.1$ К (а), $T = T_C + 0.2$ К (б) и $T = T_C + 1.2$ К (в).

Скирмионами называют магнитные вихри, возникающие в материалах, включая тонкие плёнки из силицида марганца, кобальто-железо-кремниевые материалы и даже двухслойные сэндвичи из палладия и железа. Их можно представить себе как двумерные узлы, в которых магнитный момент вращается в плоскости на 360° . Часто их рассматривают как потенциальную элементную

базу для технологий хранения информации. Сегодня жёсткие диски используют магнитные домены, в которых все спины выравнены в одном направлении, но размеры таких доменов ограничены снизу (без паразитных эффектов — не менее нескольких тысяч атомов), а скирмионы вполне могут быть существенно меньше доменов (до десятков атомов), что теоретически позволяет реализовать на их основе намного более плотное, до 20 раз, хранение информации.

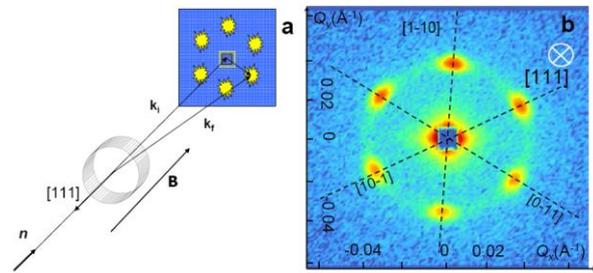


Рис. 76. (а) Схема эксперимента по малоугловой дифракции нейтронов с полем \mathbf{B} , приложенным вдоль оси пучка \mathbf{n} . Здесь \mathbf{k}_i и \mathbf{k}_f – волновой вектор падающей и рассеянной нейтронных волн. (б) Карта интенсивности малоугловой нейтронной дифракции для кристалла MnSi при $B = 0.17$ Т и $T = 28.5$ К.

Скирмионное состояние обладает определённой киральностью, связанной с направлением вращения магнитных моментов в спиновых вихрях. С другой стороны, магнитные возбуждения такие, как например, спиновые волны в ферромагнетиках также обладают свойством киральности, связанной с прецессией атомных спинов вокруг направления средней намагниченности. Однако в этом случае киральность является динамической и исчезает при усреднении по спектру возбуждений и спиновым состояниям нейтронов в неполяризованном пучке. Тем не менее, эффект динамической киральности может быть наблюден при МУРН поляризованных нейтронов. Этот эффект, как показано на рис. 77, ярко проявляется (см.

обзор [13]) в виде право-левой асимметрии разности сечений МУРН, измеренных для нейтронной поляризации направленной вдоль и против намагниченности. В результате, эффект позволяет определить параметры спектра киральных возбуждений без непосредственных измерений спектра рассеянных нейтронов.

Наконец, на рис. 78 приведены данные по малоугловой дифракции нейтронов на решетке вихрей Абрикосова в сверхпроводнике второго рода CeCoIn_5 [14]. Этот пример иллюстрирует магнитное рассеяние непо-

средственно на неоднородностях магнитного поля, не связанных с атомными спинами. Однако, параметры решетки, найденные из данных по дифракции, могут быть использованы не только для того, чтобы установить электронную структуру сверхпроводящего состояния, но и для определения таких фундаментальных характеристик сверхпроводника, как компоненты тензора корреляционных длин и глубины проникновения магнитного поля.

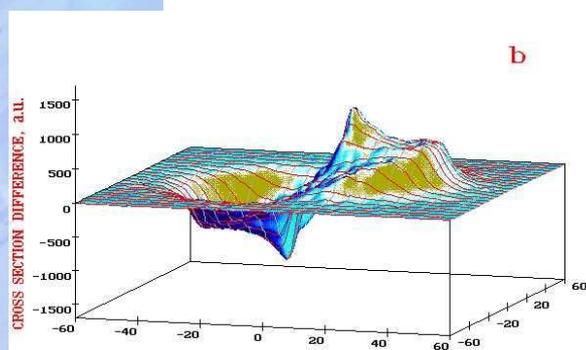


Рис. 77. Асимметрия разности интенсивностей рассеяния нейтронов с поляризацией направленной вдоль и против намагниченности аморфного ферромагнетика FeNiCrP .

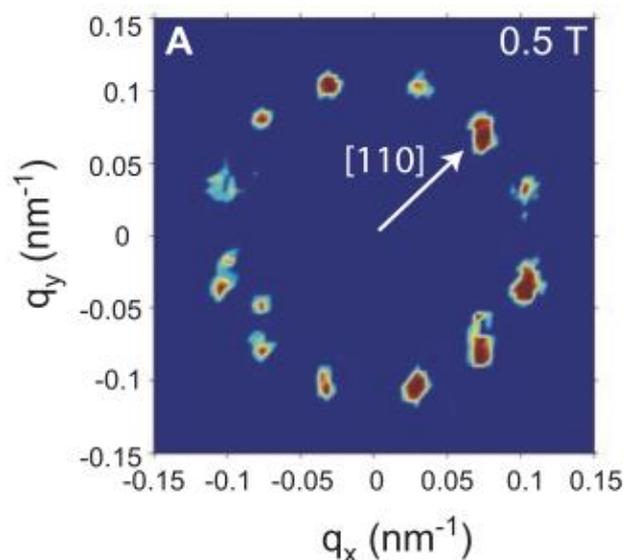


Рис. 78. Карта малоуглового рассеяния нейтронов на решетке вихрей Абрикосова в сверхпроводнике второго рода CeCoIn_5 [14].

Приборная база реакторного комплекса ПИК

МУРН в мировых центрах

Установки МУРН совместно с рефлектометрами нейтронов, представляют собой приборы малоуглового рассеяния, и, как уже говорилось, служат для изучения объектов наномира. Обычная, широкоугольная дифракция позволяет изучать атомную структуру вещества. Количество обычных дифрактометров в нейтронных центрах традиционно превышает число малоугловых установок. Это, очевидно, связано с громоздкостью и дороговизной последних. В последнее время, благодаря бурному развитию нано и биотехнологий, нанообъекты прочно входят в нашу жизнь, поэтому все время возрастает роль наноскопических исследований, и, следовательно, возрастает потребность в количестве установок малоуглового рассеяния для проведения таких исследований. На рис. 79 представлены диаграммы распределения установок малоугловой и широко-

угольной дифракции в ведущих нейтронных центрах мира. Как видно из диаграмм на новых нейтронных источниках по-прежнему наблюдается перекоп в сторону широкоугольных дифрактометров, в то время как на более старых (ILL, FRM-II и ISIS) практически достигнут паритет. Для строящегося в Лунде, Швеция ESS это соотношение составит 5 : 8, продолжая традицию новых источников, на которых широкоугольных приборов больше. На реакторном комплексе ПИК планируется построить 11 малоугловых приборов и 8 широкоугольных – такого соотношения нет (и не планируется) нигде в мире, таким образом, международный центр нейтронных исследований на базе реакторного комплекса ПИК имеет все шансы стать мировым лидером в области исследования материалов на наномасштабах и биологических объектов, за которыми будущее.

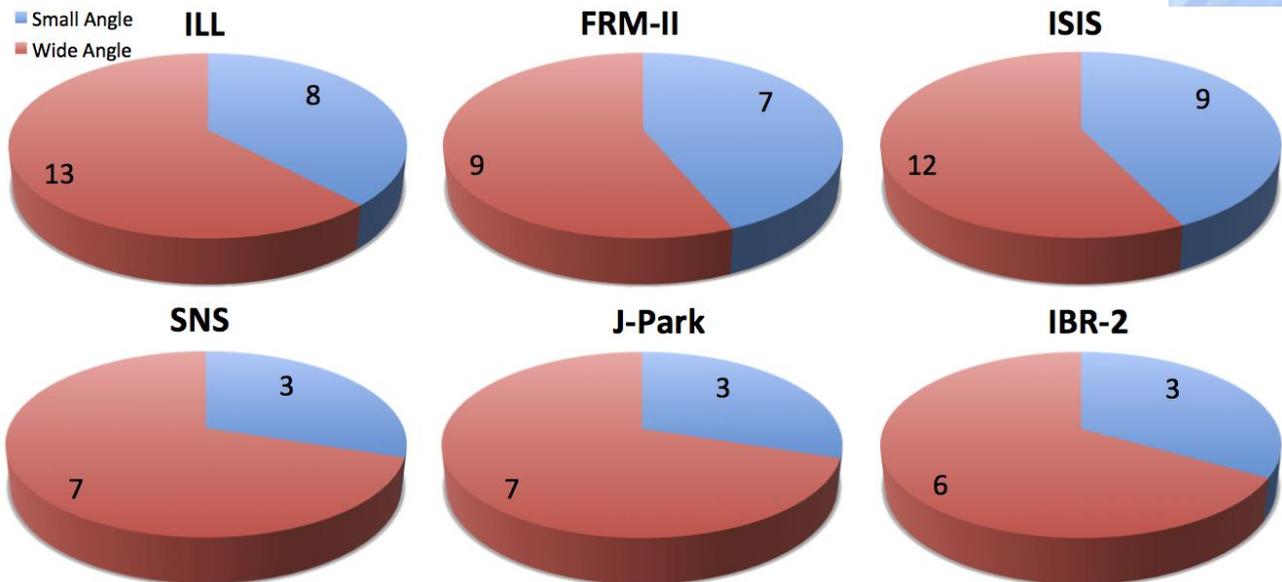


Рис. 79. Соотношение малоугловых и широкоугольных приборов рассеяния в мировых нейтронных центрах.

Рекомендации по количеству и размещению малоугловых установок

Таким образом, современная техника малоугловой дифракции нейтронов является одним из наиболее информативных, а в некоторых случаях, и единственным методом исследования структур разнообразной природы на наномасштабах. Изотопическое контрастирование позволяет исследовать структуру биологических объектов крупных масштабов и сложной формы, а совместное моделирование, позволяет изучать структуры белковых молекул в растворах. Техника успешно применяется при решении различных проблем в физике, функциональных наноматериалов, химии и биологии и пр. Вследствие высокой востребованности этой техники, необходимо создание парка взаимодополняющих приборов, позволяющих перекрыть максимально широкий диапазон по переданному импульсу.

Предполагается, что каждый из приборов будет обладать универсальностью, обеспечивающей проведение исследований широкого класса, как немагнитных, так и магнитных объектов с использованием поляризованных нейтронов. Гибкость в конфигурации каждого из приборов, наличие оригинальных решений или уникальных характеристик обеспечит их конкурентоспособность, возможность дальнейшего развития и совершенствования метода малоугловой дифракции.

В рамках общей концепции малоугловой нейтронной дифрактометрии на реакторе ПИК предполагается адаптация перенесён-

ных из ГЦГ (Германия) следующих высоко-светосильных приборов:

- Малоугловой дифрактометр SANS-2 для магнитных исследований по физике конденсированного состояния с поляризацией исходного пучка нейтронов.

- Малоугловой дифрактометр SANS-3 для биологических исследований.

- Ультра малоугловой дифрактометр DCD для физико-химических исследований

Рабочей группой рекомендованы к созданию 3 светосильных установки:

- Малоугловой дифрактометр TENZOR с широким динамическим диапазоном по переданному импульсу, достигаемому применением прерывателей исходного пучка нейтронов с возможностью применения техники GISANS.

- Малоугловой дифрактометр MEMBRANA-2 с широким диапазоном по переданному импульсу, двумя позиционно чувствительными детекторами, позволяющими одновременно измерять рассеяние в широком диапазоне углов.

- Спин-эхо ультра-малоугловой дифрактометр SESANS для исследований как биологических объектов, так и по физике конденсированного состояния.

Каждый из приборов, кроме ультра-малоугловых, должен быть укомплектован быстродействующим двух-координатным позиционно-чувствительным детектором, обеспечен достаточной пролетной базой и, преимущественно, расположен в конечной позиции соответствующего нейтроновода.

Литература

1. Fractal nature of chromatin organization in interphase chicken erythrocytes nuclei: DNA structure exhibits biphasic fractal properties, *D.V. Lebedev et al.* / *FEBS Letters* 579 (2005) 1465–1468
2. Doxorubicin Loaded Magnetic Polymersomes: Theranostic Nanocarriers for MR Imaging and Magneto-Chemotherapy / *C. Sanson [и др.]* // *ACS Nano*. 2011. Т. 5, № 2. С. 1122-1140. DOI: 10.1021/nn102762f.
3. P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology / *D. Chen [и др.]* // *Nano Letters*. 2011. Т. 11, № 2. С. 561-567. DOI: 10.1021/nl103482n.
4. Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of (Bi,Sb)₂Te₃ Nanocomposites / *W. Xie [и др.]* // *Nano Letters*. 2010. Т. 10, № 9. С. 3283-3289. DOI: 10.1021/nl100804a.
5. Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquids ([C_nmim][PF₆], n=4, 6, and 8) / *C. Hardacre [и др.]* // *The Journal of Chemical Physics*. 2010. Т. 133. С. 074510. DOI: 10.1063/1.3473825.
6. Transition of Cellulose Crystalline Structure and Surface Morphology of Biomass as a Function of Ionic Liquid Pretreatment and Its Relation to Enzymatic Hydrolysis / *G. Cheng [и др.]* // *Biomacromolecules*. 2011. Т. 12, № 4. С. 933-941. DOI: 10.1021/bm101240z.
7. Switchable Supramolecular Polymers from the Self-Assembly of a Small Monomer with Two Orthogonal Binding Interactions / *G. Gröger [и др.]* // *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Т. 133, № 23. С. 8961-8971. DOI: 10.1021/ja200941a.
8. *Yoonessi M., Gaier J. R.* Highly Conductive Multifunctional Graphene Polycarbonate Nanocomposites // *ACS Nano*. 2010. Т. 4, № 12. С. 7211-7220. DOI: 10.1021/nn1019626.
9. Chitosan/Alkylethoxy Carboxylates: A Surprising Variety of Structures / *L. Chiappisi [и др.]* // *Langmuir*. 2014. Т. 30, № 7. С. 1778-1787. DOI: 10.1021/la404718e.
10. Magnetic nanocrystals embedded in silicate glasses studied by polarized SANS / *V. Raghuvanshi [и др.]* // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. Т. 385. С. 24-29. ISSN 0022-3093. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.007.
11. Critical fluctuations in MnSi near T_c: A polarized neutron scattering study. // *S.V. Grigoriev, S.V. Maleyev, A.I. Okorokov, Yu. O. Chetverikov, R. Georgii, P. Böni, D. Lamago, H. Eckerlebe and K. Pranzas*, *Phys.Rev. B*, v.73, (2005) 134420.
12. Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet. *S. Mühlbauer, B. Binz, F. Jonietz, C. Pfleiderer, A. Rosch, A. Neubauer, R. Georgii, and P. Boni*, *Science* 323 (2009) 915.
13. *A.I. Okorokov*. Investigation of Triple Spin Correlations and Spin Dynamics in Ferromagnets // *Crystallography Reports*. 2011. Т. 56, № 7. С. 1131–1138.
14. Superconducting Vortices in CeCoIn₅: Toward the Pauli-Limiting Field / *A.D. Bianchi [и др.]* // *Science*. 2008. Т. 319, No 5860. С. 177-180. DOI: 10.1126/science.1150600.