

ПРОЕКТ

Разработка спектрометра неупругого рассеяния нейтронов в обратной геометрии на реакторе ИБР-2.

Тема: «Исследования функциональных материалов и наносистем с использованием рассеяния нейтронов»

Код темы: 04-4-xxxx-2021/2025

Авторы:

Худоба Д. - Дубна, ОИЯИ

Горемычкин Е. - Дубна, ОИЯИ

Белушкин А. - Дубна, ОИЯИ

Боднарчук В. - Дубна, ОИЯИ

Круглов А. - Дубна, ОИЯИ

Зайонц В. - Краков, ИЯФ ПАН

Руководитель проекта: Худоба Д. М.

ДАТА ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ПРОЕКТНОГО ПРЕДЛОЖЕНИЯ В СОД _____

ДАТА РАССМОТРЕНИЯ В НТС ЛАБОРАТОРИИ _____ НОМЕР ДОКУМЕНТА

ДАТА ПЕРВОГО УТВЕРЖДЕНИЯ ПРОЕКТА _____

УТВЕРЖДЕНИЕ ПРОЕКТА

Разработка спектрометра неупругого рассеяния нейтронов в обратной геометрии на реакторе ИБР-2.

Тема: «Исследования функциональных материалов и наносистем с использованием рассеяния нейтронов»

Код темы: 04-4-xxxx-2021/2025

УТВЕРЖДЕНО ДИРЕКТОРОМ ОИЯИ _____ « ____ » _____ 2020 г.

ОДОБРЕН:

ВИЦ-ДИРЕКТОР ОИЯИ _____ « ____ » _____ 2020 г.

ГЛАВНЫЙ НАУЧНЫЙ СЕКРЕТАРЬ _____ « ____ » _____ 2020 г.

ГЛАВНЫЙ ИНЖЕНЕР _____ « ____ » _____ 2020

НАЧАЛЬНИК НАУЧНО-ОРГАНИЗАЦИОННОГО ОТДЕЛА _____ « ____ » _____ 2020 г.

ДИРЕКТОР ЛНФ _____ « ____ » _____ 2020 г.

ГЛАВНЫЙ ИНЖЕНЕР ЛНФ _____ « ____ » _____ 2020 г.

РУКОВОДИТЕЛЬ ПРОЕКТА _____ « ____ » _____ 2020

ОДОБРЕН:

ПКК по ФКС _____ « ____ » _____ 2020 г.

АННОТАЦИЯ

Состояние исследований методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) в ЛНФ было предметом озабоченности как сообщества пользователей, так и руководства лаборатории, и являлось предметом обсуждений дальнейшего развития этого направления исследования конденсированных сред. Стало ясно, что имеющиеся в настоящее время два спектрометра НРН, когда-то составлявшие конкуренцию аналогичным приборам в европейских нейтронных центрах, еще несколько лет назад значительно устарели и больше не удовлетворяют потребности сообщества пользователей в восточно-европейском регионе. Поэтому крайне важно существенно обновить парк спектрометров НРН в исторически сложившемся направлении и поддержать сохранение всемирно известной научной позиции ЛНФ ОИЯИ.

Чтобы восстановить конкурентоспособность в области нейтронной спектроскопии на европейском уровне, необходимо создать новые спектрометры НРН, которые будут использовать современную нейтронную оптику и новые конструктивные решения для получения результатов с высоким разрешением, при хорошем отношении сигнал-фон в широком диапазоне передачи энергии и с использованием как можно меньшей массы образца. Первым инструментом будет создан универсальный спектрометр в обратной геометрии. Сочетание яркости источника ИБР-2, которое будет использоваться по максимуму благодаря современной фокусирующей нейтронной оптики, с очень большой поверхностью ($\sim 2 \text{ м}^2$) анализаторов энергии обеспечат максимально возможную светосилу.

Следуя рекомендациям предыдущего заседания ПКК, предлагается открыть новый проект «Разработка спектрометра неупругого рассеяния нейтронов в обратной геометрии на реакторе ИБР-2» в рамках темы «Исследования функциональных материалов и наносистем методами рассеяния нейтронов».

Содержание

1.	Научное обоснование	5
1.1.	Введение	5
1.2.	Опубликованные примеры исследований успешного применения нейтронной спектроскопии	7
1.3.	Примеры тем, которые в настоящее время представляют интерес для НРН сообщества в Лаборатории нейтронной физики им. Франка	9
1.4.	Научное сообщество в ЛНФ ОИЯИ Список литературы	16
1.5.	Заключительные замечания	17
1.6.	Список литературы	18
2.	Концепция инструмента	19
2.1.	Компоновка	19
2.2.	Первичный спектрометр	20
2.2.1.	Сплиттер	20
2.2.2.	Система прерывателей	20
2.2.3.	Фокусирующая нейтроноводная система	20
2.3.	Вторичный спектрометр	23
2.4.	Ожидаемые характеристики	25
3.	Предполагаемый состав исполнителей проекта	26
4.	Компании-партнеры и поставщики оборудования	26
5.	Расписание реализации проекта	27
6.	Смета расходов	28

1. Научное обоснование

1.1. Введение

Нейтроны могут возбуждать атомные колебания или активировать стохастические движения посредством обмена энергией и импульсом в процессе неупругого рассеяния (и обратное, конечно, также верно). Для неупругого некогерентного рассеяния интенсивность пропорциональна пространственно-временным преобразованиям Фурье автокорреляционной функции, $G_s(\vec{r}, t)$ которая описывает вероятности нахождения частицы в положении \vec{r} в момент времени t , когда та же самая частица находилась в $\vec{r} = \vec{0}$ при $t = 0$. Это позволяет получать информацию о динамике изучаемого объекта методом нейтронную спектроскопии, причем как стохастической, так и колебательной.

Поскольку плотность потока нейтронов, генерируемая источником нейтронов, не всегда является достаточной, а сами источники и соответствующие приборное оснащение весьма недешевы, необходимо ответить на два вопроса:

- Являются ли нейтроны лучшим зондом для изучения вибрационных свойств конденсированного вещества, чем фотоны (например, ИК или комбинационное рассеяние)?
- Даже если это так, обеспечивают ли они лучшее «соотношение цены и качества»?

Такие вопросы часто задаются финансовыми органами, когда речь идет о расходовании значительных средств на разработку и постройку инструмента.

Нейтроны как зонд для изучения атомных колебаний не лучше и не хуже фотонов. Они дополняют друг друга. Эта взаимодополняемость означает, среди прочего:

- один метод может лучше достичь цели, когда другие не могут или могут, но с трудом,
- один метод может предоставить конкретную информацию, которую другие не могут.

Колебательная спектроскопия может и служит двум основным областям исследований:

- большая и растущая область задач связана с синтезом и идентификацией химических соединений. Это включает в себя изучение возможностей применения вибрационной спектроскопии в медицинской диагностике, особенно ранней, доклинической онкологии. Исследования в этой области включают в себя обычные лабораторные спектрометры, а также синхротронные источники и конфокальную микроскопию, плоскостную микроспектроскопию с высоким пространственным разрешением. По сути это прикладной вид спектроскопии, и он развивается в направлении высокой скорости, эффективности, работы с очень большими объемами данных (гипер-спектроскопическими наборами данных), требующими подхода «больших данных».
- Изучение специфических свойств вещества посредством исследования спектров атомных колебаний, имеющих целью получения фундаментальных знаний, в настоящее время практически всегда основаны на потенциале их практического применения.

Следовательно, комплементарность означает, что прогресс в использовании одного зонда, например, фотонов, генерирует повышенный спрос на информацию, которая может быть предоставлена только другим зондом, например, нейтроном.

Поэтому для того, чтобы:

- поддерживать качество получаемых результатов, соответствовать мировым стандартам и взаимодополняемости, существующий спектрометр NEPA, которому 35 лет и который уже не вполне может конкурировать с лучшими в мире спектрометрами (TOSCA в ISIS и LAGRANGE в ILL) требует замены;
- привлекать новых пользователей из стран-участниц ОИЯИ и не только;
- значительно расширить спектр исследовательских тем, тем самым повысив конкурентоспособность и эффективность проводимых научных исследований в ЛНФ;

Мы выдвинули настоящее предложение для серьезной и глубокой модернизации приборов неупругого рассеяния нейтронов ЛНФ.

Чтобы продолжить знакомство с методами нейтронной и оптической спектроскопии, кратко опишем наиболее важные особенности каждого из них.

Нейтроны

- «Прямое» спектроскопическое наблюдение атомных (ядерных) колебаний посредством простого двухчастичного взаимодействия. Основная теория проста и понятна.
- Нет правил отбора.
- Нейтрон имеет массу. Следовательно, может быть выполнена 2D или даже 4D спектроскопия: $S(Q, \omega)$ или $S(Q_x, Q_y, \omega)$.
- Можно измерить, например, мягкие акустические моды (особенно близкие к фазовому переходу).
- Можно легко достигать область частот THz диапазона ($<400\text{см}^{-1}$).
- Имеют очень большую чувствительность к колебаниям водорода, благодаря исключительно большому сечению некогерентного рассеяния ядер ^1H , а также вследствие практически одинаковых масс: $m_n \cong m_H$.
- Имеют магнитный момент, следовательно, магнитные возбуждения измеряются легко.
- Являются высоко проникающим зондом, поэтому даже в случае поглощающих свет материалов дают возможность видеть динамику исследуемого объекта.
- Практически не приносят энергию в исследуемый объект.
- Сечение рассеяния зависит от изотопов, поэтому изотопное замещение используется для уточнения спектроскопической информации.

Фотоны

- Видят атомные движение «косвенно» через связанное изменение электронных свойств, таких как электрический дипольный момент или поляризуемость. Теоретическое описание является сложным и требует продвинутого многочастичного подхода.

- Позволяют мерить динамику только вблизи центра зоны (Γ -точки), но обычно с высоким разрешением.
- Имеют очень высокую чувствительность.
- Дают возможность проводить очень быстрые эксперименты.
- Микро-спектроскопия набирает популярность, как на источниках синхротрона, так и с помощью методов конфокального сканирования в плоскости.
- Некоторые светопоглощающие материалы не могут быть изучены вообще (например, нанесенные катализаторы).
- Высокоинтенсивное синхротронное излучение часто может приводить к разрушению образца.
- Лабораторные приборы легко доступны, а например портативные спектрометры с низким разрешением можно приобрести у коммерческих фирм.

Приведенные выше аргументы дают только самые важные и наиболее часто рассматриваемые характеристики, касающиеся комплементарности, когда речь идет о колебательной спектроскопии. На рисунке 1. показана область покрытия Q - ω нейтронной спектроскопии по сравнению с другими спектроскопическими методами, используемыми в настоящее время.

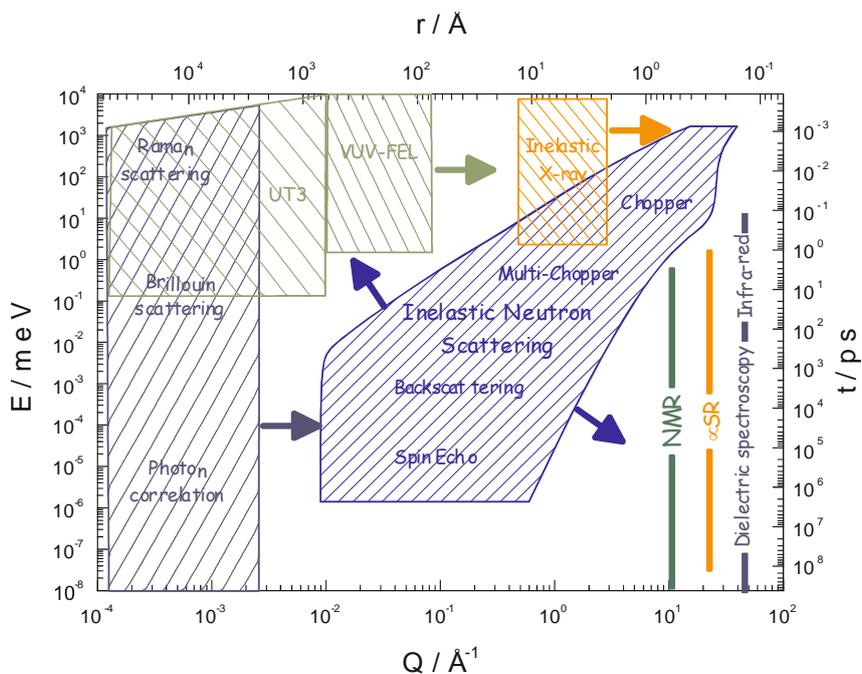


Рис. 1. Нейтронная спектроскопия в сравнении с другими спектроскопическими методами.

1.2. Примеры опубликованных исследований где было реализовано целенаправленное и плодотворное примененной нейтронной спектроскопии

fac-Tris[2-phenylpyridinato- C^2 , N]iridium(III) (tris-(2-phenylpyridine) iridium, или сокращенно Ir(ppy)₃, недавно был изучен S. Parker [1]. Это металлоорганическое соединение и его фотоизлучающие и фотокаталитические свойства имеют большое значение для промышленности. В частности, Ir(ppy)₃, как излучающий комплекс тяжелых металлов, является наиболее часто используемой молекулой-прекурсором для синтеза фотонных материалов. В частности, используется в органических светоизлучающих диодах (OLED). На рисунке 2 показано сравнение нейтронного рассеяния, инфракрасного и комбинационного спектров. Для полной характеристики

вибрационной динамики необходимы спектры НРН, особенно если нужно понять природу низкоэнергетических мод, связанных с взаимодействием атомов металла с окружающими ионами. Они важны для понимания механизма диссипации энергии, что является проблемой в этих материалах.

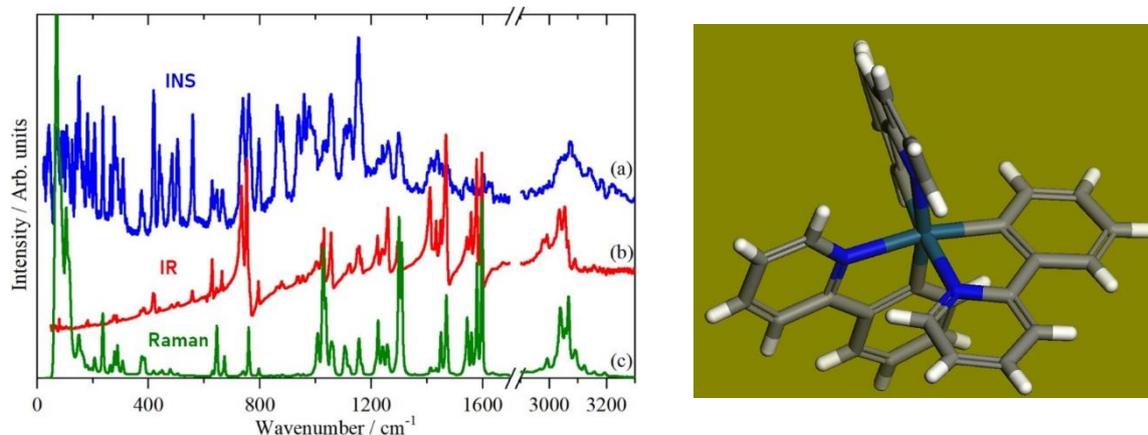


Рис. 2. Слева: колебательные спектры *fac-tris[2-phenylpyridinato-C², N]iridium(III)*.
Справа: структура молекулы *Ir(ppy)₃*.

Другим интересным соединением, имеющим большое прикладное значение, является *N*-фенилсукцинимид - важное соединение в индустрии термореактивных смол. Это соединение имеет в своей структуре карбонильную группу (C = O). Хорошо известно, что колебания карбонильной группы являются очень чувствительным зондом меж- и внутримолекулярных взаимодействий.

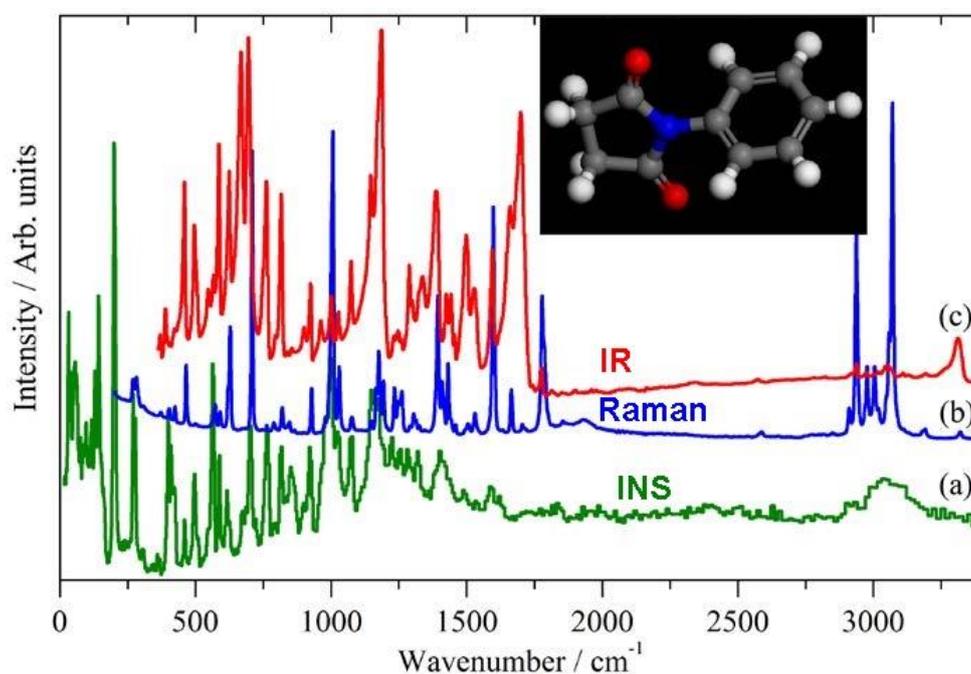


Рис. 3. Колебательные спектры *N*-фенилсукцинимида.

Противофазные растягивающие колебания карбонильной группы при 1700 cm^{-1} очень сильны в инфракрасном спектре поглощения, слабы в комбинационном рассеянии и отсутствуют при неупругом рассеянии нейтронов.

С другой стороны, внеплоскостная мода изгиба карбонильной группы при 407 см^{-1} сильна в НРН, слаба в комбинационном и отсутствует в ИК спектрах [2].

В цитируемой работе С. Паркера и его коллег (рис. 3) показано общее ограничение лабораторной абсорбционной спектроскопии в среднем инфракрасном диапазоне, а также рамановской спектроскопии. Это нижний предел достижимый в этого рода экспериментах (для среднего ИК-диапазона около 400 см^{-1}). Раман отсекается при более низких волновых числах, около 200 см^{-1} . Часто ИК может достигать частот близких к 0 см^{-1} , то есть заходить в область дальнего ИК диапазона, однако это требует значительных затрат и имеет ряд экспериментальных ограничений. В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов значения 0 см^{-1} достигается без больших трудностей.

Однако есть случаи, когда спектроскопия поглощения света вообще невозможна. Таковы, например, металлические катализаторы на носителе, где поглощение света носителем приводит к спектральному обрыву, который может достигать 1400 см^{-1} . Для нейтронов большинство материалов подложки, например, глинозем, кремнезем, углерод прозрачны и поэтому доступен весь спектральный диапазон [2].

1.3 Примеры тем, которые в настоящее время представляют интерес для сообщества НРН в Лаборатории нейтронной физики им. Франка

Спектроскопия неупругого рассеяния нейтронов основана на измерении передачи энергии и импульса нейтронов за счет взаимодействия с исследуемым образцом. Первое может быть достигнуто двумя способами: либо в так называемой прямой геометрии, при которой монохроматический пучок нейтронов направляется на образец, и измеряется энергия рассеянных нейтронов, например методом времени полета. Другой способ измерения передачи энергии называется обратной геометрией, и он особенно подходит для импульсном источнике нейтронов, каким является импульсный реактор ИБР-2. В спектрометре обратной геометрии импульсы полихроматических нейтронов направляются на образец, и энергия падающего нейтрона измеряется методом времени пролета, а конечная энергия нейтрона фиксируется анализатором энергии перед образцом. Существенная разница между двумя этими типами НРН инструментов состоит в том, что геометрия прямого рассеяния исследует всю плоскость (Q, ω) , в то время как прибор обратной геометрии измеряет вдоль определенных траекторий в плоскости (Q, ω) .

На импульсном источнике (ИБР-2), особенно с длинной пролётной базой первичного спектрометра, в качестве первого НРН инструмента нового поколения естественно построить спектрометр в обратной геометрии. Однако, для того чтобы имелся полный набор инструментов для НРН, на будущее необходимо запланировать создание спектрометра прямой геометрии.

Прежде чем мы перейдем к обсуждению отдельных тем представляющих интерес для НРН спектроскопии в ЛНФ, давайте рассмотрим некоторые проблемы, с которыми неупругая нейтронная спектроскопия сталкивается во всем мире.

- Изучение небольших образцов. Это требует хорошо разработанной фокусирующей нейтронной оптики. Самые интересные материалы для расследования обычно доступны в очень небольших количествах. Особый интерес для сообщества НРН ЛНФ представляют, например:
 - фармацевтические препараты
 - нано размерные материалы

- В сильно коррелированных системах необходимо измерение закона рассеяния в $4D S(Q_x, Q_y, Q_z, \omega)$.
- Доступ к как можно большему диапазону временных шкал
- Исследование магнитных многослойных материалов
- Исследование образцов в экстремальных условиях, например, при очень высоких давлениях. Это направление успешно развивается в ЛНФ довольно давно.
- Исследование образцов с высоко поглощающими изотопами (например, материалы литий-ионных батарей). Сейчас эта тема представляет особый интерес для сообщества ЛНФ.
- Обеспечить гибкое разрешение в экспериментах по НРН.

В настоящее время пользователи неупругого спектрометра NEPA в ЛНФ работают над перечисленными ниже темами исследований. Когда новый инструмент будет создан и начнет работать, еще более «горячие» темы наверняка появятся и обеспечат растущий спрос на проведение НРН исследований.

На текущий спектр НРН исследований в ЛНФ оказывают значительные ограничения существующих приборов НРН, как с точки зрения доступного диапазона передач энергии ω (в настоящее время не более 1000 cm^{-1}), так и слишком большого размера падающего нейтронного пучка (5×5) см). Примеры нейтрон спектроскопических исследований в ЛНФ:

- Динамика молекулярных кристаллов и их фаз в состоянии структурного стекла при низких температурах в связи с
 - дополнительными исследованиями и *ab initio* квантово-химические расчетами.
 - сравнение динамики $G(\omega)$ дебаевского состояния («кристаллоподобный») и недебаевского («стекловидный») при низких значениях ω и при температуре жидкого He
 - динамика в стеклах ODIC, CONDIS [3] и им подобных фаз
- Фармацевтические препараты в объемном (нативном) состоянии и в виде «микронизированных» или аморфизированных порошков
- Материалы с пространственным конфаинментом
 - «Твердые» нано матрицы (например, мембраны)
 - «Мягкое» заключение (например, микроволокно)
- Материалы для накопления энергии, например пластификатор-SPE [4] для литиевых батарей
- Катализаторы
- Фотонные материалы промышленного применения

Некоторые проблемы, упомянутые выше, такие как измерения четырехмерной $S(Q_x, Q_y, Q_z, \omega)$ не могут быть решены в ЛНФ в ближайшем будущем, по причинам обсуждения которых выходят за рамки нашего анализа.

Из вышеприведенного набора, давайте покажем два примера научных результатов которые иллюстрируют элегантность и мощь спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов, если они систематически применяются к конкретным задачам исследования и выполняются с помощью высококачественных приборов.

Изучение мягких и молекулярных вещества в ЛНФ имеет долгую историю, которая когда-то началась с простых жидких кристаллов и молекулярно-кристаллических комплексов. Теперь он эволюционировал в сторону физических

явлений при фазовых переходах и, в частности, переходам в фазу структурного стекла. Классическое исследование японской группы [5] является отличным примером такого научного исследования. Во первых требуются высококачественные калориметрические исследования плюс современный эксперимент по неупругому рассеянию нейтронов для разработки формулы масштабирования, которая объединяет избыточную теплоемкость, измеренную с помощью адиабатической калориметрии для серии литий-боратных стекол $x(\text{Li}_2\text{O}) \cdot (100 - x)(\text{B}_2\text{O}_3)$ с использованием параметров избыточной (недебаевской) колебательной плотности состояний, измеренных НРН. Качество масштабирования показано на рис.4. согласно [6].

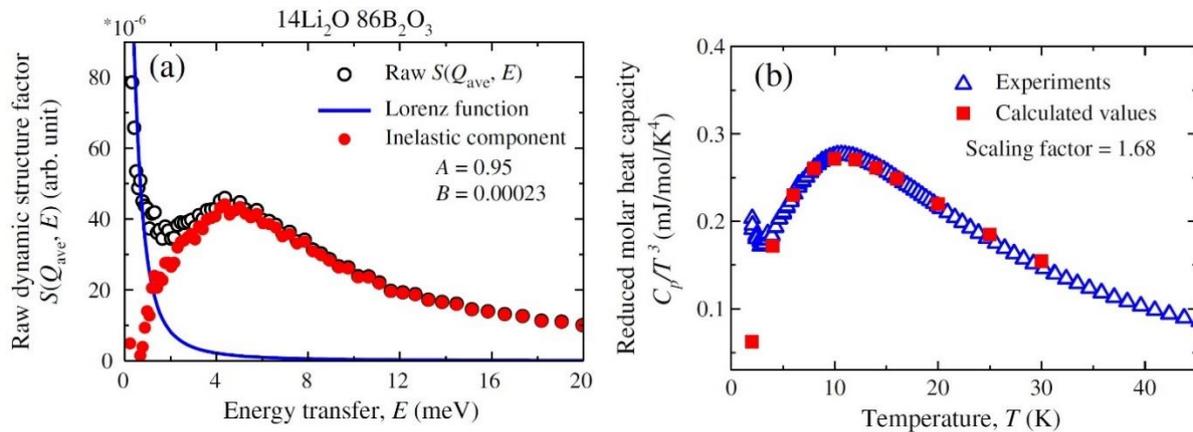


Рис.4. Масштабирование избыточной теплоемкости адиабатической калориметрии с помощью низкотемпературной избыточной плотности состояний, измеренной НРН.

Материалы для литиевых батарей изучаются различными экспериментальными методами. Чтобы создать высокоэффективную батарею, необходимо поддерживать высокие внутренние токи без побочных эффектов, например: генерирование избыточного тепла, которое может привести к нежелательным последствиям. Не содержащие растворителей твердые полимерные электролиты (SPE), используемые в них, не могут достичь цели из-за низкой ионной проводимости.

Если в качестве основного полимера взять ПЕО, то в качестве пластификатора можно использовать смешивающийся с ПЕО растворитель электролита для стимулирования сегментарного движения цепей ПЕО [6]. При этом количество растворителя увеличивается. Когда количество жидкого пластификатора достигает уровня, при котором в ионной проводимости преобладает жидкость в полимере вместо сегментного движения полимерных цепей, SPE становится полимерным электролитом (GPE) в виде геля, и внутренний механизм проводимости изменяется, как показано на фиг.5. В этом случае GPE объединяет преимущества полимерного электролита (высокая вязкоупругость) и жидкого электролита (высокая ионная проводимость) и имеет большое значение в литий-ионных батареях.

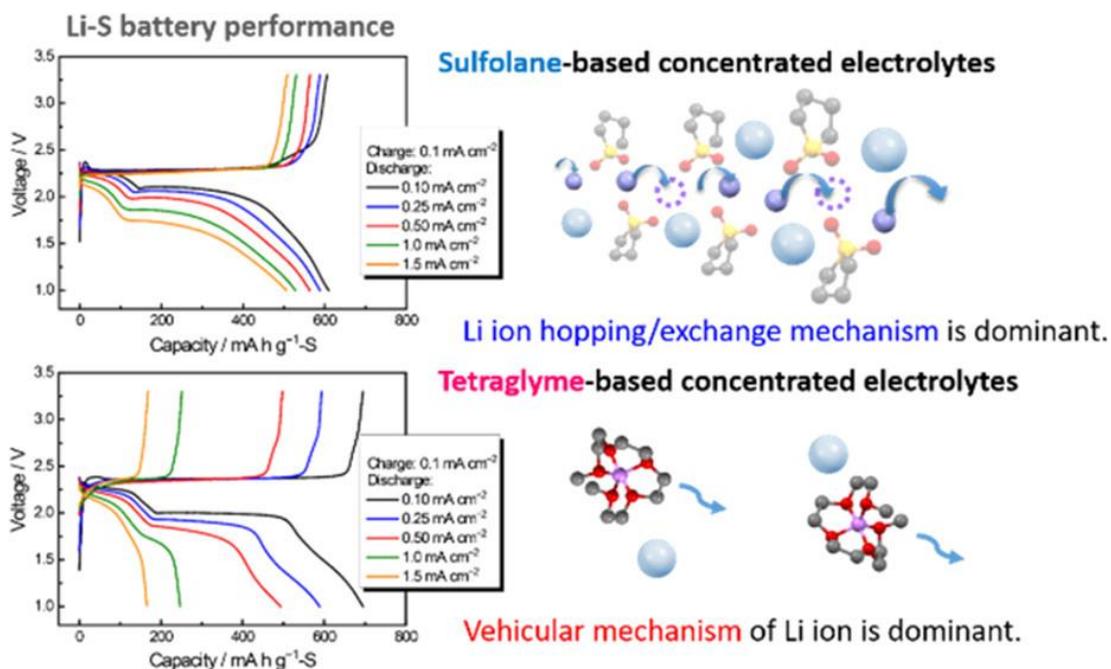


Рис. 5. Изменение механизма электропроводности, когда твердый полимерный электролит (SPE) становится полимерным электролитом (GPE) в виде геля при добавлении растворителя-пластификатора.

Поскольку в целях обеспечения безопасности батарей используются гель-полимерные пористые мембраны содержащие электролит, то необходимо провести систематические исследование динамики мягкой материи с пространственным конфайнментом и это может быть еще одним научным направлением для нового спектрометра НРН в Лаборатории нейтронной физики им. Франка.

Глубокое понимание полиморфизма жидких кристаллов имеет решающее значение как для фундаментальной науки, так и для материаловедения, поскольку на него влияет химическая структура молекул, возможное атомное замещение (например, фторирование) и многие другие факторы. Низкоуровневым фактором, определяющим возникновение структурных переходов и, следовательно, самого полиморфизма, является меж- и внутримолекулярная динамика, на которую влияют химическая структура молекул и все виды межмолекулярных взаимодействий, такие как водородная связь, дипольное и межслойные взаимодействия. Такая динамика изучается с помощью набора спектроскопических методов, и неупругое рассеяние нейтронов часто имеет первостепенное значение, поскольку в измерениях НРН можно отслеживать поведение низкочастотных мод обусловленных колебательными движениями атомов водорода.

Модельные расчеты DFT были выполнены для двух- или трехмолекулярных кластеров, так как известно, что такие системы удовлетворительно описывают экспериментальные колебательные спектры на уровне как числа колебательных мод так и их энергий (рис. 6).

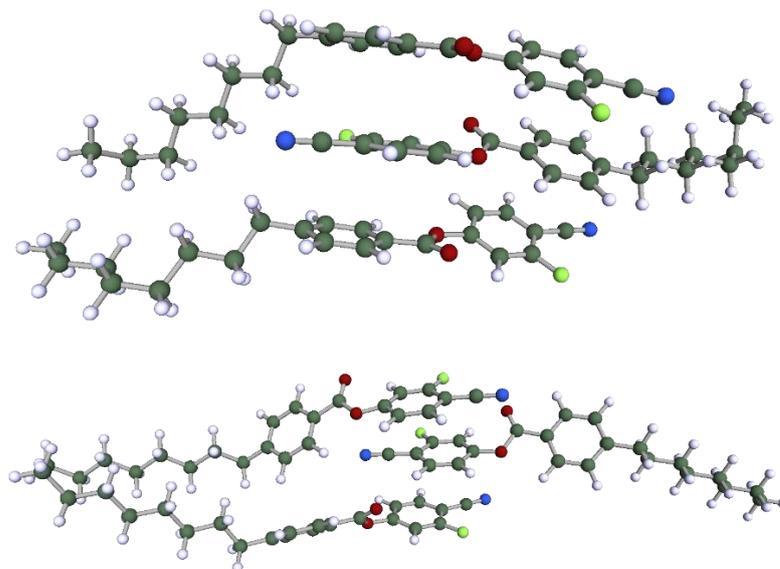


Рис. 6. Два из нескольких возможных структур молекул 8CFPB в кластере, удерживаемых вместе слабыми нековалентными взаимодействиями, которые будут использоваться для модельных расчетов, после DFT оптимизации с тройными дзета-базисными функциями и дисперсионными поправками.

Комплексное изучение гомологического ряда 4-суано-3-фторофенил 4'-*n*-бензоатов (сокращенно *n*CFPB) [7] является примером исследований в этом направлении. На рис. 7. приведено сравнение спектров ИР с модельными расчетами для трех членов этой серии.

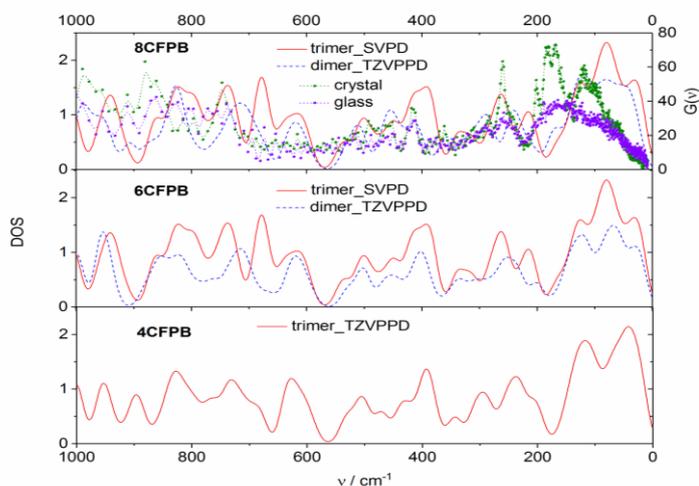


Рис. 7. Спектры ИР трех гомологов *n*CFPB в сравнении с модельными расчетами

Эта работа еще не завершена, и в 2020 году будут опубликованы дополнительные результаты. Молекулы *n*CFPB, используемые для формирования модельных кластеров, можно расположить и минимизировать энергию различными способами, при этом необходимо учитывать различные конформации молекул и с учетом всех этих факторов были получены более правдоподобные решения. Особый интерес здесь представляет природа стеклообразного состояния и низкочастотная часть плотности фононных

состояния измеряемая НРН при температуре жидкого гелия. Эта область недоступна для ИК-Фурье-спектроскопии среднего инфракрасного диапазона.

Хорошо известно, что требуются некристаллические формы фармацевтических препаратов, поскольку их биологическая совместимость обычно намного выше, чем у кристаллических фаз. Спирты с одним фенильным кольцом напоминают структуру нескольких фармацевтических препаратов, и глубокое понимание их свойств, вероятно, облегчит поиск путей получения желаемых форм лекарств или носителей лекарств. Целью работы, проведенной, в том числе, с помощью неупругой нейтронной спектроскопии на спектрометре НЕРА ЛНФ, было определение изменений колебательной динамики спиртов с глобулярной формой молекул, содержащих одно фенильное кольцо, и их фторированных изомеров, т.е. 2-(trifluoromethyl) (2TFMP), 3-(trifluoromethyl) (3TFMP), 4-(trifluoromethyl) фенетиловые спирты (4TFMP), со следующей структурной формулой: $\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ приведенной на Рис. 8

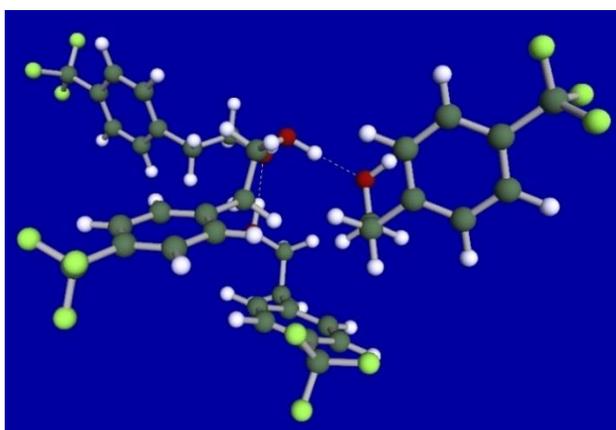


Рис. 8. Кластер из четырех водородно-связанных молекул 2TFMP

Изученные соединения являются структурными стеклами, и это было нами подтверждено посредством холодной кристаллизации метастабильного переохлажденного жидкого состояния. Неупругое рассеяние нейтронов измерялось в широком интервале температур 5 К - 255 К и анализировалась систематика изменений колебательной плотности состояний $G(\omega)$. Колебательная динамика, наблюдаемая НРН при низкой температуре (5 К), выявляет детали молекулярных свойств в следующих термодинамических состояниях:

- стекло полученное из переохлажденной жидкости (быстрое охлаждение) и
- кристаллическая фаза (медленное охлаждение, циклы).

Плотность состояний из данных НРН $G(\omega)$, измеренные при 5 К, хорошо иллюстрируют разницу между обоими состояниями (рис. 9).

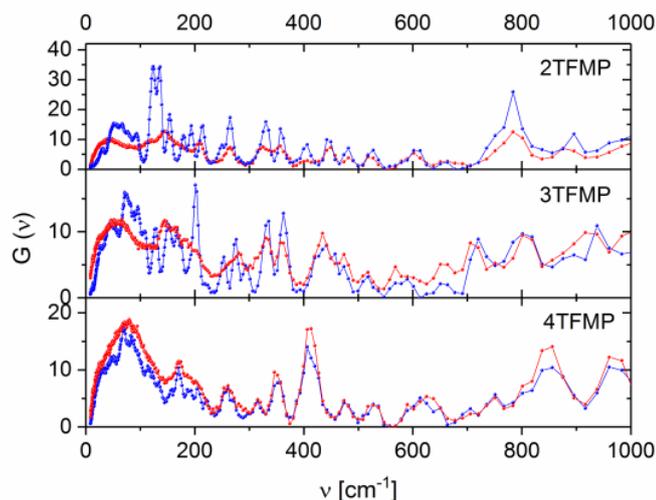


Рис. 9. Плотности фонных состояний твердых фаз: кристалла (синие линии) и стекла полученной охлаждением изотропной жидкости (красные линии), измеренные при 5 K для 2TFMP, 3TFMP и 4TFMP.

Сравнивая низкотемпературные спектры упорядоченной кристаллической фазы со стеклом изотропной жидкой фазы, легко заметить уширение колебательных мод, вызванное вращательным и поступательным молекулярным беспорядком, замороженным в стеклообразное состояние. Ниже внутримолекулярных колебаний (в кристалле это фонные возбуждения) появляется другое существенное отличие, то есть бозонный пик. Крутильные движения $-(\text{CH}_2)_2$ (функциональные группы, связанные с фенильным кольцом) видны на спектрах $G(\omega)$ в области колебаний решетки благодаря низкоэнергетическому барьеру. Некоторые результаты нашего исследования уже опубликованы [8].

nTFMP образует так называемую фазу хрупкого стекла. Об этом свидетельствует анализ бозонного пика, измеренного НРН при низких температурах (рис. 10)

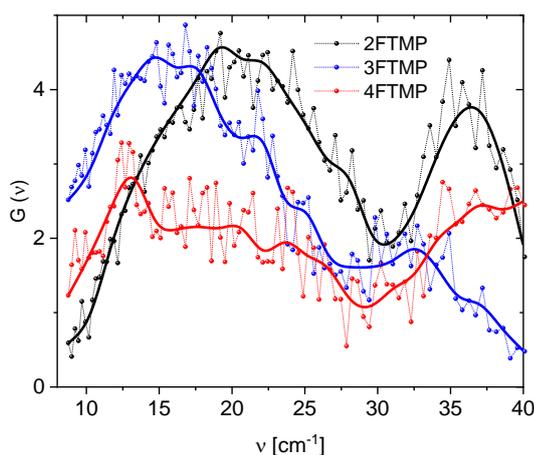


Рис. 10. Низкая интенсивность бозонного пика свидетельствует о фазе хрупкого стекла.

Этосуксимид (ЕТХ), рис. 11 - лекарство, используемое для лечения абсанс (разновидность эпилептического приступа). Это пример препарата, физическая форма

которого играет важную роль в биологической совместимости и, следовательно, в соотношении доза / эффективность.

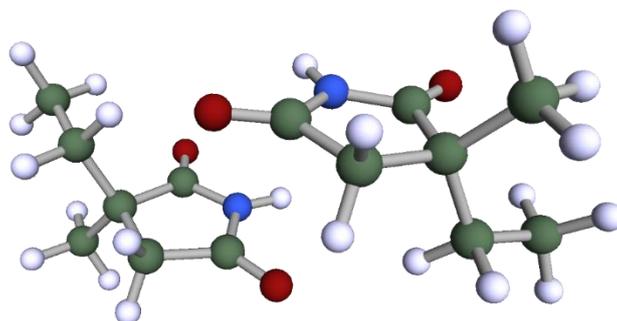


Рис. 11. Две молекулы Ethosuximide (ETX) и их преимущественное расположение (укладка кольца), согласно расчетам DFT.

Динамические детали, полученные из спектров плотности состояний $G(\omega)$ (рис. 12), были проанализированы по отношению к колебательным волновым числам (частоте гармоник), полученным для изолированной молекулы ETX, после расчета *ab initio*. В ходе этих расчетов были найдены три стабильных, почти изоэнергетических конформера ETX.

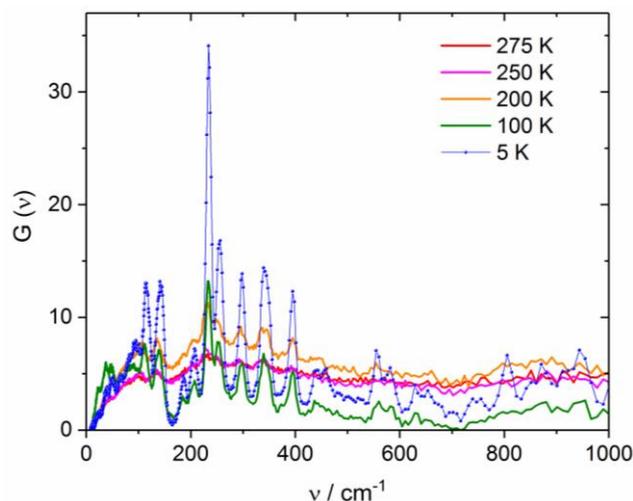


Рис. 12. Колебательная плотность состояний $G(\omega)$ этосуксимида, полученная из спектров НРН, измеренных на спектрометре НЕРА.

Крутильные движения протонов из функциональных групп CH_2 , CH_3 , CH имидного кольца и колебания N-H видны на спектрах $G(\omega)$ в колебательной (низкочастотной) области решетки благодаря низкоэнергетическому барьеру. Движение, включающее торсионный угол, состоящий из этильной цепи (C10, C9), атома углерода из имидного кольца (C6) и метильной группы (C7), обуславливает конформационную гибкость ETX молекулы.

1.4. Научное сообщество ЛНФ ОИЯИ

Научное сообщество ЛНФ в основном состоит из научных сотрудников ОИЯИ. В течение последнего десятилетия они проводили исследования молекулярной динамики с использованием существующих спектрометров НЕРА и ДИН 2ПИ. ЛНФ принимал как

постоянных пользователей, так и новых пользователей, которые подав заявку получили время для проведения измерений.

Россия:

- Кафедра методов ядерной физики, Санкт-Петербургский университет, Санкт-Петербург
- Институт ядерных исследований РАН, Москва, Троицк
- Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка
- Университет РУДН, Москва
- Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург
- Национальный исследовательский ядерный университет Московский инженерно-физический институт, Москва
- Институт общей физики РАН, Москва
- Николаевский институт неорганической химии (НИИЦ) Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск
- Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Польша:

- Физический факультет, Университет Адама Мицкевича, Познань
- Институт ядерной физики Польской академии наук, Краков
- Химический факультет, Вроцлавский университет, Вроцлав
- Западно-Поморский технологический университет, факультет химической технологии и инженерии, кафедра органической химии и физической химии, Щецин
- Химический факультет Лодзинского университета, Лодзь
- Кафедра химической физики, химический факультет, Ягеллонский университет, Краков
- Институт химии, Университет естественных и гуманитарных наук, Седльце
- Институт ядерной химии и технологии, Варшава

Германия:

- Forschungszentrum Jülich, Юлих
- Helmholtz Zentrum für Materialien, Берлин, Германия

Румыния:

- Национальный институт исследований и разработок в области электротехники ICPE - Advanced Research Bucharest

Словацкая Республика:

- Институт экспериментальной физики, SAS, Кошице

Украина:

- Институт проблем материаловедения УАН, Киев

Болгария:

- Институт ядерных исследований и ядерной энергии, София

1.5. Заключительные замечания

Вкратце были представлены лишь некоторые из широкого спектра современных научных областей, которые, несомненно, выиграют от строительства нового спектрометра НРН. Одним из преимуществ нового спектрометра на реакторе ИБР-2 будет его высокая светимость. Эта особенность приведет к лучшему, практически без потерь использованию нейтронного пучка, что даст значительное сокращение продолжительности эксперимента и возможность работы с небольшой массой образца. В целом, предложенный инструмент будет лучшим с точки зрения эффективности использования нейтронов. Результаты, полученные с помощью нового спектрометра,

будут на уровне результатов, полученных на ведущих приборах неупругого рассеяния нейтронов в Европе.

Исходя из вышеизложенного, мы приступаем к планированию и оптимизации нового спектрометра НРН в обратной геометрии.

1.6 Ссылки

- [1] S.F. Parker, J. Phys. Commun. **3** (2019) 065010
- [2] S.F. Parker et al, Journal of Physics: Conference Series **554** (2014) 012004
- [3] ODIC – orientationally disordered crystal; CONDIS – conformationally disordered
- [4] SPE – solid polymer electrolyte
- [5] Yu Matsuda, H. Kawaji, et al., J.Non-Cryst. Sol. **357** (2011) 534–537
- [6] A. Nakanishi, K. Ueno, et al., J. Phys.Chem. C 2019, 123, 23, 14229–14238
- [7] E. Juszyńska-Gałązka, W. Zając, Mesomorphic behaviour and vibrational dynamics of nCFPB liquid crystalline homologues, Phase Transit., 92 (2019) 1077-1088
- [8] E. Juszyńska-Gałązka, W. Zając, Y. Yamamura, K. Saito, N. Juruś, Vibrational dynamics of glass forming: 2-phenylbutan-1-ol (BEP), 2-(trifluoromethyl)phenethyl alcohol (2TFMP) and 4-(trifluoromethyl)phenethyl alcohol (4TFMP) in their thermodynamic phases, Phase Transit., 2018 91 170-185.

2. Концепция инструмента

2.1. Компоновка

Спектрометр времени полета в перевернутой геометрии является относительно недорогим и очень эффективным инструментом для нейтронно-спектроскопических исследований и практически идеально подходит для импульсного источника нейтронов.

Основные усилия в дизайн-проекте сосредоточены на (рис. 13):

- первичный спектрометр - нейтроновод, система прерывателей, сплиттер;
- вторичный спектрометр - система анализаторов (охлаждаемые бериллиевые фильтры, НОРГ), детекторная система.

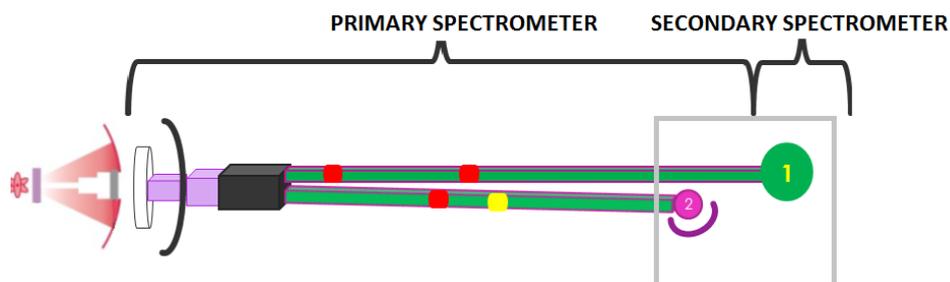


Рис. 13. Компоновка нового спектрометра.

Новый неупругий спектрометр будет установлен на канале 2 в здании 117/1 на расстоянии 105 м от замедлителя, заменив инструмент прямой геометрии ДИН 2ПИ, который будет выведен из эксплуатации. (Рис. 14).

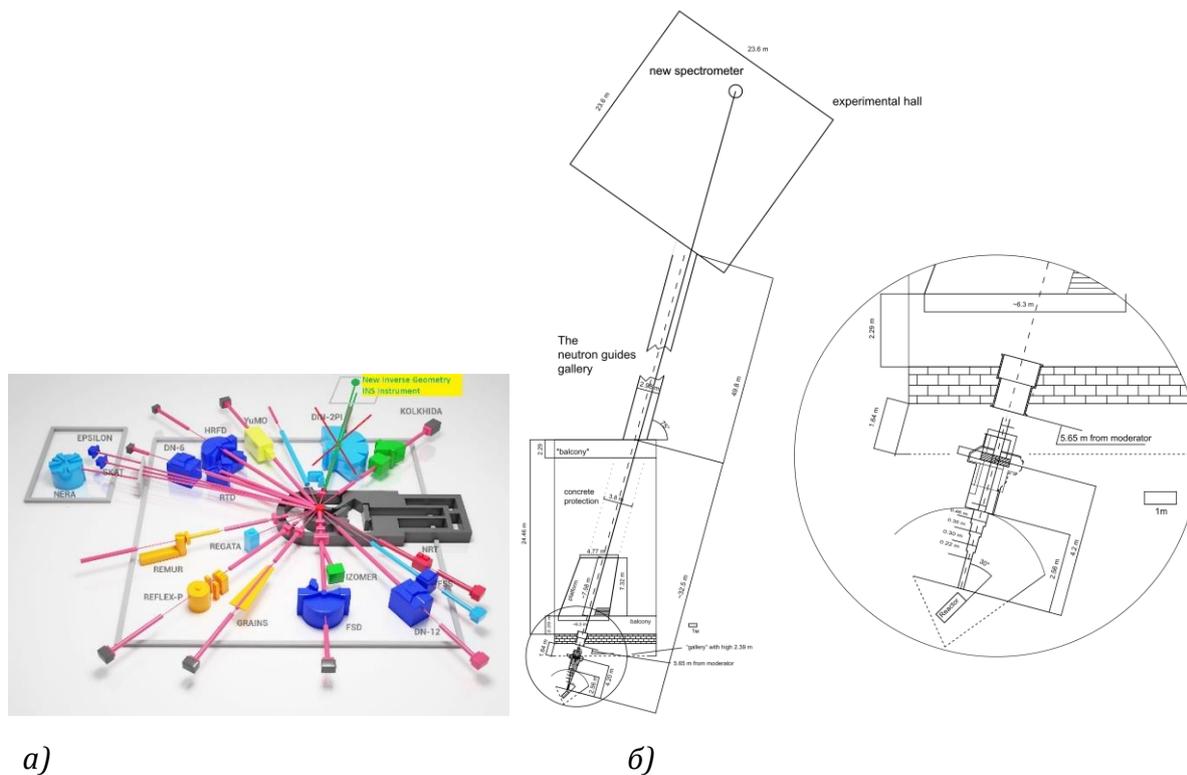


Рис. 14. а) и б) Плановое положение новой обратной геометрии.

Максимально возможное расстояние между источником и образцом (~ 105 м) было выбрано, чтобы иметь наилучшее возможное разрешение и энергетический диапазон.

2.2. Первичный спектрометр

Первичный спектрометр состоит из трех основных элементов:

2.2.1. Сплиттер

Замедлитель имеет площадь $33.5 \times 40.5 \text{ см}^2$ (ШхВ). Половина площади должна быть зарезервирована для будущей установки источника холодных нейтронов (ИХН). В нашем моделировании была принята во внимание только нижняя половина модератора, т.е. для расчетов была принята площадь $33,5 \times 20,25 \text{ см}^2$. Для простоты предполагалось, что нейтроны не производятся другой половиной замедлителя, поскольку ИХН будет уменьшать вклад в тепловую часть спектра нейтронов. С точки зрения перспективы создания второго неупругого инструмента (прямая геометрия) на том же канале нейтронов предусмотрен сплиттер, таким образом, что из той же области замедлителя может быть осуществлена подача нейтронов по второму зеркальному нейтроноводу.

2.2.2. Система прерывателей.

Предусмотрена установка каскада прерывателей предназначенных для следующих целей:

- Формирование длины импульса. Желаемая форма импульса будет формироваться двухдисковым прерывателем, расположенным в самом начале нейтроновода, на расстоянии 2,6 м от замедлителя. Два вращающихся в противоположных направлениях диска с регулируемой относительной фазой будут генерировать симметричную форму импульса с настраиваемой длительностью, необходимой для изменения разрешения прибора, особенно в части спектра с высокой передачей энергии.
- Подавление запаздывающего нейтронного фона.
- Определение полосы пропускания (BW) и предотвращение перекрытия вспышек (FO). Вместе с длинноволновым зеркальным фильтром система прерывателя, расположенная в центральной части нейтроновода, эффективно отсекает нежелательные холодные нейтроны.

Ожидается, что будет использован диск диаметром 700 мм. Точная ширина всех дисковых окон будет определена после того, как окончательная версия нейтроновода будет определена.

2.2.3. Зеркальный нейтроновод с фокусирующей торцевой частью

Нейтронная оптика будет оптимизирована для диапазона длин волн $0,5-1 \text{ \AA}$ (т.е. для больших значений передачи энергии 80-330 мэВ), при этом предусмотрено наличие двух размеров пучка на месте образцы: стандартный $3 \times 3 \text{ см}^2$ и как опция $1 \times 1 \text{ см}^2$.

Основываясь на предыдущем опыте, в качестве простейшего решения был выбран нейтронотвод с постоянным поперечным сечением, снабженная длинной фокусирующей торцевой частью. Модель, использованная при оптимизации, изображена на рис. 15. Красным цветом показана конечная фокусирующая часть. Были рассмотрены две возможные геометрии конечных частей: эллиптическая и параболическая. Полная длина эллиптического нейтронотвода может рассматриваться как частный случай, когда длина конечной фокусирующей части равна общей длине нейтронотвода. Параметры, которые должны быть определены, включают: высоту главной части нейтронотвода, длину конечной фокусирующей части, положения фокусов (2 в эллиптическом случае и 1 в параболическом), определяющих форму конечной части фокусирующего нейтронотвода.

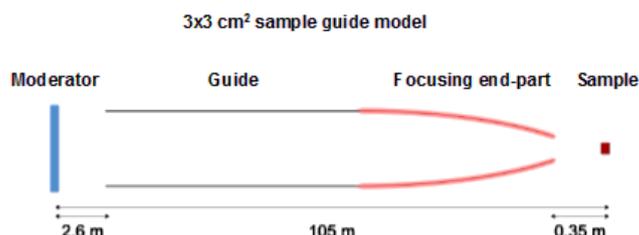


Рис. 15. Модель нейтронотвода, использованная при оптимизации.

Относительная неэффективность баллистической геометрии в нашем случае связана с несколькими фактами:

- Большая площадь замедлителя 15x20 см²
- Большое расстояние между источником и оптикой (4,2 м)
- Использование тепловых нейтронов.

Рис.16 а). показывает зависимость потока на образце от длины концевой части эллипса для нескольких высот нейтронотвода. Для каждой точки был найден набор оптимальных параметров эллипса (левый и правый фокусы) с использованием оптимизации роя частиц. Можно сделать два важных вывода:

- Нет причин увеличивать размеры нейтронотвода постоянного сечения выше определенного значения. В этом случае высота нейтронотвода 13-17 см может быть оптимальной;
- Нет причин увеличивать длину конечной части выше определенного значения. В этом случае длина концевой части 20 м может быть оптимальной.

Рис. 16b) и 16с) показывают аналогичные зависимости, рассчитанные для параболической концевой части, варьирующие как вертикальные, так и горизонтальные размеры. Важной особенностью параболической формы концевых частей является четко видимый максимум вместо плато в эллиптическом случае. Оба случая обеспечивают одинаковые потоки образцов.

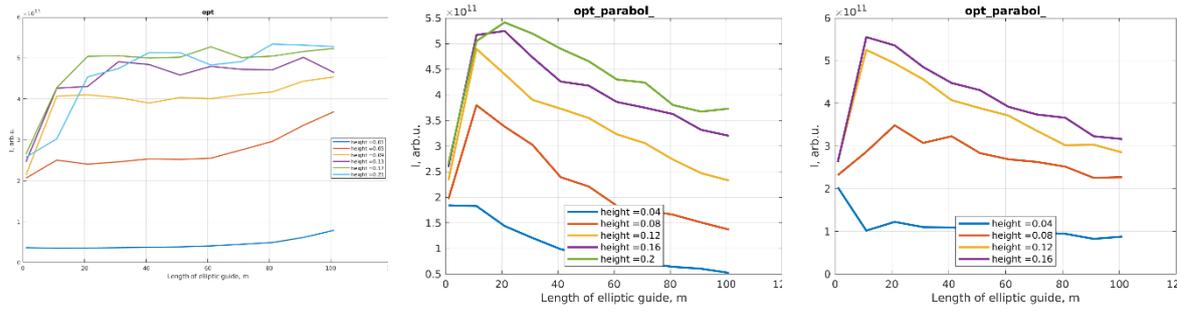


Рис.16.а) Зависимость потока на образце от длины концевой части эллипса для нескольких высот нейтронновода. б) Зависимость потока на образце от длины параболического конца для нескольких высот нейтронновода. в) Зависимость потока на образце от длины параболического конца для нескольких значений ширины нейтронновода.

Нейтронная оптика начинается на расстоянии 2,6 м от поверхности замедлителя. В этой позиции считалась доступной только нижняя полуплоскость поверхности замедлителя, чтобы оставить место для установки второго нейтронновода. Отражательная способность R была аппроксимирована стандартной формулой (1):

$$R = \begin{cases} R_0 & Q \leq Q_c \\ \frac{1}{2} R_0 \left[1 - \tanh\left(\frac{Q - mQ_c}{W}\right) \right] [1 - \alpha(Q - Q_c)] & Q > Q_c \end{cases} \quad (1)$$

где R_0 - отражательная способность в режиме полного отражения, W - ширина среза при mQ_c , α - наклон отражательной способности в режиме суперзеркала. На основании данных SwissNeutronics [3] (см. Рис.17) во всех случаях использовались следующие значения: $R_0 = 0.99$, $Q_c = 0.0218 \text{ \AA}^{-1}$, $\alpha = 3.3 \text{ \AA}$ and $W = 0.003 \text{ \AA}^{-1}$.

Во всех симуляциях оптимизации для простоты мы использовали покрытие $m = 7$. Оптимизация покрытия является предметом дальнейшего изучения. Пока мы остаемся в пределах максимально возможной производительности, геометрия нейтронновода не зависит от выбора значения m (вероятно, в диапазоне $m = 3 - 7$ для части с постоянным поперечным сечением). Если будет выбрано более низкое значение m , обеспечивающее меньший поток (по любой практической причине, такой как стоимость или время производства), геометрия должна быть повторно оптимизирована.

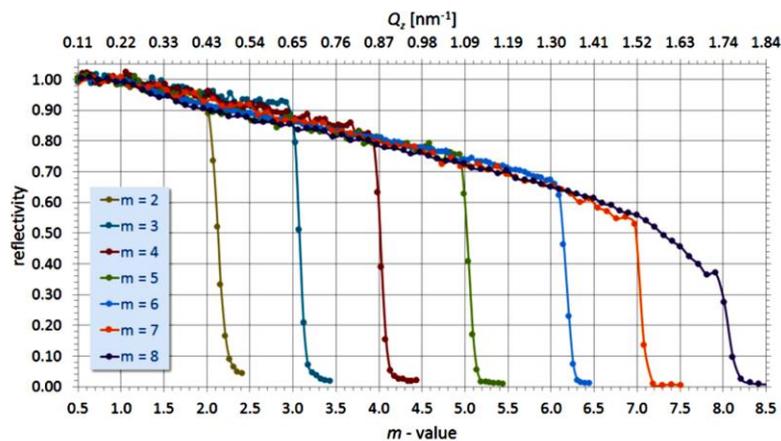


Рис.17. Профили отражательной способности суперзеркала SwissNeutronics [1].

2.3. Вторичный спектрометр

Мы приступили к техническому проектированию вторичного спектрометра, и определились с возможной конфигурацией прибора. Основная концепция вторичного спектрометра показана на рис. 18.

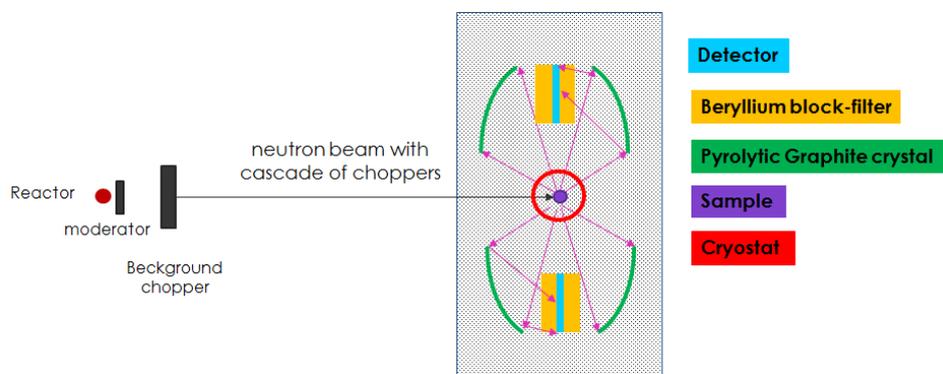


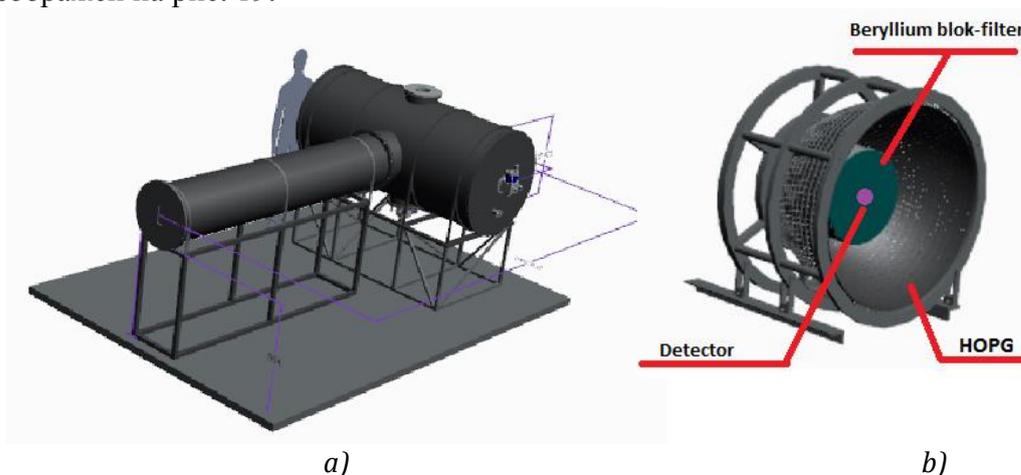
Рис.18. Схематичный вид сверху предлагаемого вторичного спектрометра.

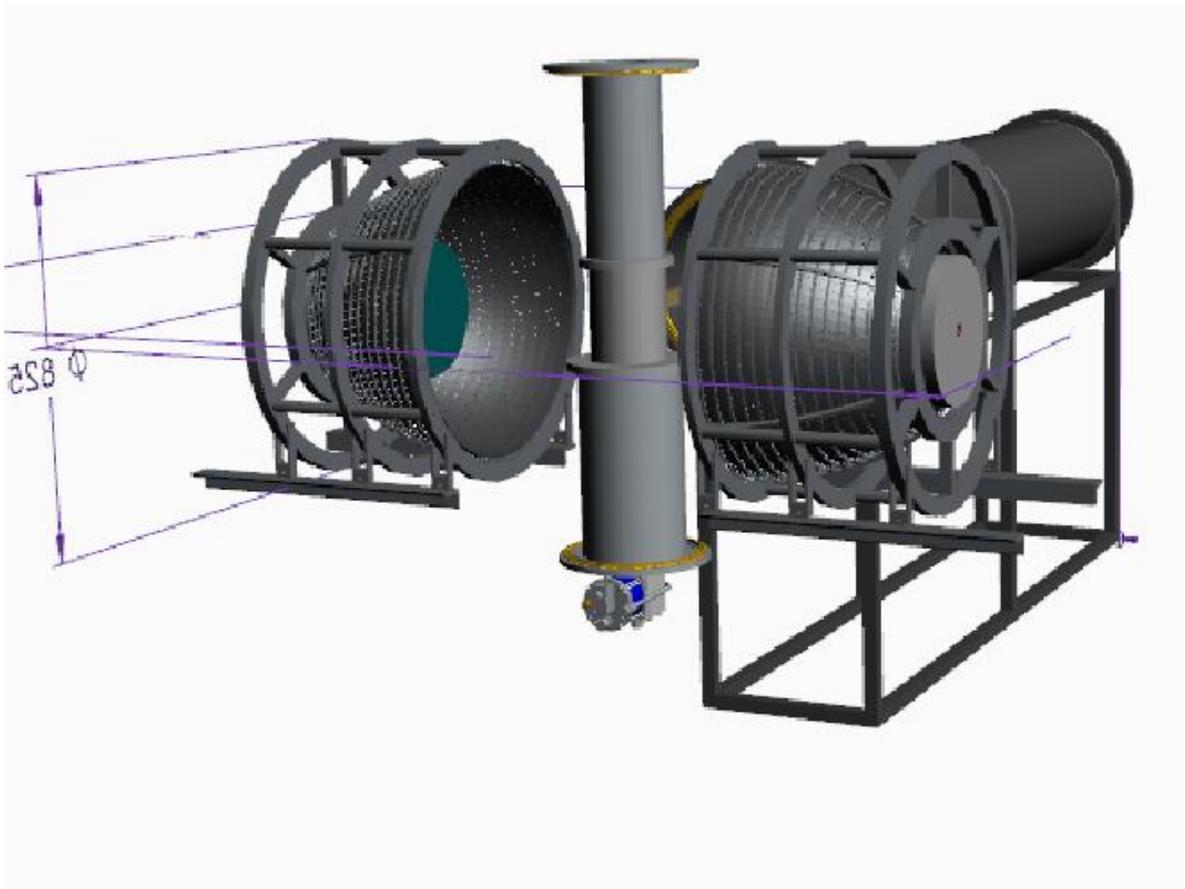
Общая структура состоит из двух колоколообразных наборов анализаторов пиролитического графита, расположенных симметрично относительно плоскости образца.

Оптимальным выбором материала для отражающей поверхности анализатора является высоко ориентированный пиролитический графит (HOPG), имеющий при энергии $\sim 4,5$ мэВ для отражения (002) высокую ($\sim 70\%$) отражательной способностью. Охлажденные бериллиевые блоки, предназначенные для фильтрации отражений высокого порядка от кристаллов графита, будут установлены вокруг детектора внутри колоколообразных конструкций с кристаллами HOPG.

Планируется использование набор из 12 цилиндрических ^3He счетчиков.

Концептуальный проект нового INS-спектрометра в обратной геометрии в ЛНФ ОИЯИ изображен на рис. 19.





с)

Рис.19. Схематическое изображение нового спектрометра НРН в обратной геометрии: а) вакуумный контейнер; б) колоколообразная система анализаторов пиролитического графита; в) основные составные части без вакуумного контейнера.

В ближайшее время моделирование вторичного спектрометра будет завершено. Зная геометрию нового прибора, мы определим размер пластин анализатора (высоко ориентированный пиролитический графит) и детали их расположения. Эта часть проектных работ имеет первостепенное значение, поскольку следует избежать любой дальнейшей необходимости изменения положения большого количества довольно дорогих пластин НОРГ.

До настоящего времени был разработан только концептуальный дизайн. Следующие шаги, состоящие в дальнейшем цифровом моделировании и проектировании деталей конструкции, будут предприняты в ближайшее время.

Конструирование опорной рамы, держателей пиролитического графита, вакуумной и криогенной систем, детекторов будет проведено после того, как проект пройдет все стадии утверждения.

[1] C Schanzer, M Schneider, and P Boni. Neutron optics: Towards applications for hot neutrons. In Journal of Physics: Conference Series, volume 746, page 012024. IOP Publishing, 2016.

2.4. Ожидаемые параметры.

Ожидаемые характеристики нового спектрометра НРН по сравнению с спектрометром НЕРА.

	НЕРА	Новый НРН спектрометр	Пояснения
Площадь анализатора	15x3x25 1125см ²	10000x2 20000см ²	
Отношение площадей входа и выхода нейтроновода	16x5см ² /5x5см ² 3.2	15x20см ² / 3x3см ² 33.33	Выигрыш в плотности потока (без учета качества нейтроновода) 33.33/3.2 = 10.4
Телесный угол	~ 0.2 sr	~ 2 sr (1 pc of new spectromeer)	Выигрыш в телесном угле 18
Отношение светосилы НЕРА и планируемого инструмента			18x10 = <u>180</u> раз выше измерения с образцами 10-20 mg будут возможны

3. Сотрудники ЛНФ занятые в реализации проекта

Таблица 1.

Сотрудники занятые в проекте.

№	Лаборатория / Отделение/Отдел	Количество сотрудников	Степень занятости
1	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОНИКС	Худоба Д. +1	полный рабочий день
2	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОНИКС	Горемычкин Е.	полный рабочий день
3	ЛНФ/ОНИРКС	Белушкин А.	неполный рабочий день
4	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОКС	Боднарчук В..	неполный рабочий день
5	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОКС	Круглов А.+5	неполный рабочий день
6	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОКС	Чураков А. + 1	неполный рабочий день
7	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОКС	Черников А. +1	неполный рабочий день
8	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОКС	Алтынов А. + 1	неполный рабочий день
9	ЛНФ/ОНИРКС/НЭОКС	Петухова Т. + 1	неполный рабочий день (по заказу)
10	FLNP DB	Кустов А. + 1	неполный рабочий день (по заказу)
11	ЛНФ экспериментальная мастерская	Кузнецов А.	неполный рабочий день (по заказу)

4. Компании-партнеры и поставщики оборудования

- FRAKO-TERM, Poland
- SwissNeutronics, Switzerland
- FP AMU, Poland
- INP PAN, Poland

5. График работ

Форма № 26

Предлагаемый график и необходимые ресурсы для реализации первой части проекта «Создание спектрометра неупругого рассеяния нейтронов в обратной геометрии на реакторе ИБР-2»

Описание узлов и систем, ресурсы, источники финансирования	Стоимость единиц (К\$). Необходимые ресурсы для первой части проекта	Предложения лаборатории по распределению средств и ресурсов		
		2021	2022	2023
Нейтронород	2500	600	900	1000
Строительный проект и техническое задание	250	250	-	-
Высоко ориентированный графит	550	150	250	150
³He детекторы и электроника	50	-	-	50
Производство вакуумных, криогенных систем и бериллиевых фильтров	350	250	50	50
Всего	<u>3700</u>	1250	1200	1250

Стоимость проекта будет распределена по новой теме «Исследования функциональных материалов и наносистем с использованием нейтронного рассеяния», новой теме «Научно-методическое обеспечение исследований конденсированного вещества в выведенных нейтронных пучках», теме 1105 и Грантов Польского полномочного представителя в ОИЯИ.

Вторая часть проекта запланирована для покрытия оставшихся расходов на создание нейтронородной системы, производства вакуумных, криогенных систем и бериллиевых фильтров (~ 2000 тыс. Долл. США)

Руководитель проекта

Д. Худоба

6. Оценка стоимости

Форма № 29

Смета расходов первой части проекта «Создание спектрометра неупругого рассеяния нейтронов в обратной геометрии на реакторе ИБР-2»

№	Описание статей затрат	Полная стоимость	2021	2022	2023	
Прямые расходы						
1	Дизайн	k\$	250	-	-	250
2	Материалы	k\$	150	250	200	600
3	Оборудование	k\$	850	950	1050	2850
4	Оплата исследований, выполненных по контрактам	k\$	40	40	40	120
5	Командировочные расходы	k\$	10	10	10	30
Всего		k\$	1300	1250	1300	<u>3850</u>

РУКОВОДИТЕЛЬ ПРОЕКТА

ДИРЕКТОР ЛНФ

ГЛАВНЫЙ ЭКОНОМИСТ ЛНФ