

# ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ НЕЙТРОНОГРАФИИ

Отчет по теме 04-4-1121-2015/2017

<b>Шифр темы:</b>	04-4-1121-2015/2017
<b>Лаборатория:</b>	ЛНФ имени И.М.Франка
<b>Отдел:</b>	НЭО НИКС
<b>Направление:</b>	Физика конденсированных сред
<b>Наименование темы:</b>	Исследования конденсированного состояния вещества с использованием современных методов нейтронографии
<b>Руководители темы:</b>	Д.П.Козленко, В.Л.Аксенов, А.М.Балагуров,

## АННОТАЦИЯ

Исследовательская ядерная установка импульсный высокопоточный реактор ИБР-2 является передовым российским и одним из лучших нейтронных источников импульсного действия в мире. На нем создан и успешно функционирует комплекс нейтронных спектрометров, предназначенных для проведения широкого круга фундаментальных и прикладных исследований конденсированных сред методами рассеяния нейтронов. В 2012 г. после завершения модернизации была возобновлена регулярная работа ИБР-2 на физический эксперимент и реализация программы пользователей комплекса спектрометров реактора. В период 2012-2016 гг. комплекс спектрометров ИБР-2 был значительно обновлен, количество установок увеличилось с 11 до 15. Работы по проведению научных исследований с использованием методов рассеяния нейтронов, эксплуатации и развитию комплекса спектрометров реактора ИБР-2 осуществлялись сотрудниками Научно-экспериментального отдела нейтронных исследований конденсированных сред (НЭО НИКС) ЛНФ. Отдельные исследования проводились на базе других нейтронных и синхротронных центров России и за рубежом в рамках существующих соглашений о сотрудничестве и на основании поданных предложений на эксперимент. В рамках работ по модернизации комплекса спектрометров реактора ИБР-2 основными целями являлись: реализация первоприоритетных задач по созданию нового дифрактометра для исследования микрообразцов ДН-6, многофункционального рефлектометра ГРЭИНС, плановая модернизация действующих спектрометров реактора, создание макетного варианта установки для нейтронной радиографии и томографии. В настоящем отчете представлены важнейшие результаты научных исследований, проведенных в период 2015-2017 гг. и работ по модернизации комплекса спектрометров реактора ИБР-2.

## **1. ТЕМА 1121: ЦЕЛИ И ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТ В ПЕРИОД 2015 – 2017 гг.**

Основные цели работ по теме состояли в изучении структуры, динамики и микроскопических свойств новых материалов и наносистем, исследование которых актуально для развития современных представлений в области физики конденсированного состояния вещества, наук о материалах, химии, геофизики, инженерных наук, биологии и фармакологии, а также имеющих широкие перспективы применения в современных технологиях в области энергетики, электроники, фармакологии, медицины, методами рассеяния нейтронов и комплементарными методами.

Научная экспериментальная работа сотрудников НЭО НИКС проводилась в основном на базе комплекса спектрометров реактора ИБР-2. Кроме того, отдельные исследования проводились в нейтронных и синхротронных центрах в России и за рубежом, включая стационарные и импульсные источники нейтронов НИЦ КИ, ПИЯФ, ИФМ УрО РАН, ISIS RAL, ILL, PSI, LLB, FRM-2, HMI, BNC, а также синхротронные источники КИСИ, ESRF и PETRA-III. Научная экспериментальная работа осуществлялась в соответствии с Проблемно-тематическим планом ОИЯИ, на основе существующих соглашений о сотрудничестве и принятых предложений на эксперимент.

В работах по модернизации комплекса спектрометров реактора ИБР-2 основное внимание уделено реализации задач первого приоритета по созданию окончательной конфигурации нового дифрактометра для исследования микрообразцов ДН-6, многофункционального рефлектометра ГРЭИНС, плановой модернизации действующих спектрометров реактора, созданию макетного варианта установки для нейтронной радиографии и томографии.

В рамках исследований по теме сотрудники отдела НИКС поддерживали широкие связи со многими научными организациями в странах-участницах ОИЯИ, а также других странах. Как правило, сотрудничество оформлялось совместными протоколами или соглашениями. В России наиболее активное сотрудничество велось с близкими по тематике организациями, такими как НИЦ КИ, ПИЯФ, МГУ, ИФМ УрО РАН, ИК РАН, ИЯИ РАН и др. Полный список сотрудничающих с отделом НИКС организаций представлен в Приложении 1.

## **2. НАУЧНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ОТДЕЛ НЭО НИКС ЛНФ**

НЭО НИКС структурно состоит из двух секторов (дифракции и нейтронной оптики) и двух групп (малоуглового рассеяния и неупругого рассеяния) (Рис. 1). В свою очередь, сектор дифракции состоит из 4 групп (ФДВР/ФСД, ДН-2, ДН-12, СКАТ/Эпсилон), сектор нейтронной оптики состоит из 3 групп (РЕМУР, РЕФЛЕКС, ГРЭИНС). В составе отдела работают 9 докторов наук, 36 кандидатов наук, 1 лауреат Государственной премии. В 2016

г. в штате отдела состояло 101 сотрудника, из них 34 сотрудников представляли страны-участницы ОИЯИ, 6 - совместители. Из возрастного распределения сотрудников отдела НИКС, представленного на Рис. 2, следует, что штат отдела гармонично сочетает опытных ученых и специалистов среднего и молодого возраста.

## Отдел НЭОНИКС

**Сектор 1 - Дифракции**

**Сектор 2 – Нейтронной оптики**

**Группа 1 – ФДВР/ФСД**

**Группа 2 – ДН-2**

**Группа 3 – ДН-12**

**Группа 4 – СКАТ**

**Группа 1 – РЕМУР**

**Группа 2 – РЕФЛЕКС**

**Группа 3 – ГРЕИНС**

**Группа ЮМО**

**Группа НЕРА**

Рис. 1. Структура НЭО НИКС

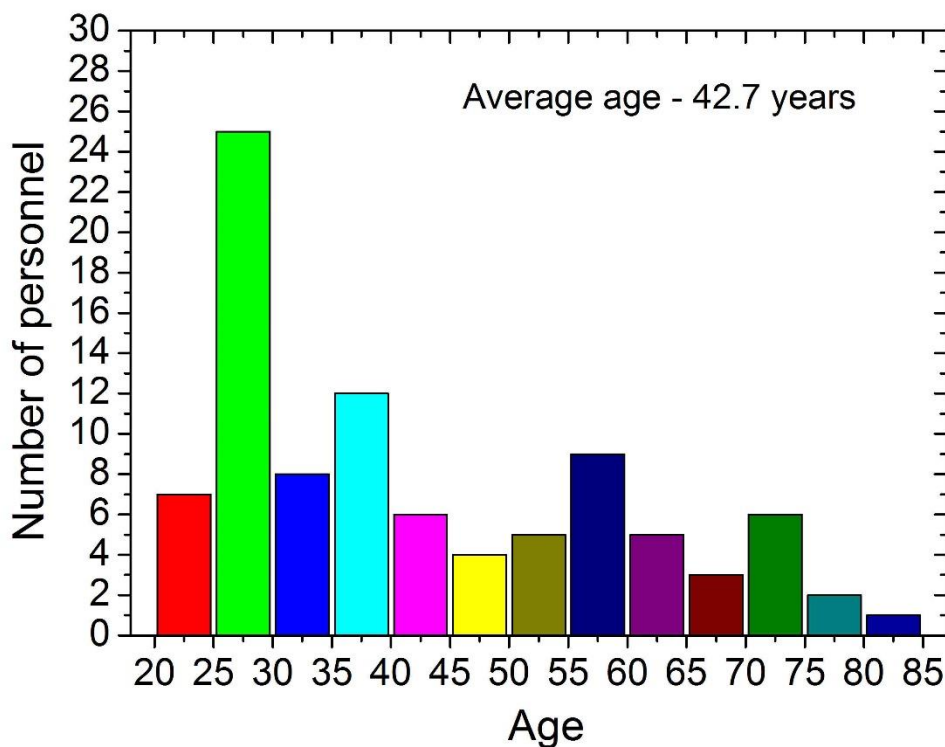


Рис. 2. Распределение сотрудников НЭОНИКС по возрастам (данные 2017 г.)

За отчетный период работы сотрудников НЭО НИКС регулярно отмечались международными премиями, премиями ОИЯИ и ЛНФ. Молодые сотрудники отдела также получали стипендии имени И.М.Франка и Ф.Л.Шапира, молодежные гранты ОИЯИ, их работы многократно отмечались премиями на конференциях молодых ученых ОИЯИ. Список наиболее важных премий, полученных сотрудниками НЭО НИКС за отчетный период, представлен в Приложении 2.

Важным показателем высокого уровня проводимых исследований и актуальности реализуемых научных направлений является большое количество грантов, выполняемых под руководством или при участии сотрудников отдела. Их список представлен в Приложении 3. Всего за отчетный период сотрудниками отдела опубликовано 287 публикаций, сделано 324 доклада на конференциях, получен 1 патент на изобретение.

### **3. ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В 2015 – 2017 гг.**

Сотрудники отдела НЭО НИКС являются специалистами по проведению нейтронографических исследований конденсированных сред с помощью дифракции нейтронов в поли- и монокристаллах, малоуглового рассеяния нейтронов в веществах с наномасштабными неоднородностями, неупругого некогерентного ядерного и магнитного рассеяния нейтронов, отражения и рассеяния поляризованных нейтронов на границах раздела сред.

Главными направлениями научных исследований, реализация которых осуществлялась сотрудниками НЭО НИКС, являлись:

- Исследование структуры и свойств новых функциональных материалов,
- Исследование структуры и свойств материалов в экстремальных условиях,
- Изучение фундаментальных закономерностей переходных процессов в конденсированных средах,
- Исследование атомной динамики материалов для ядерной энергетики,
- Компьютерное моделирование физико-химических свойств новых кристаллических и наноструктурированных материалов,
- Исследование магнитных свойств слоистых наноструктур,
- Исследование структуры углерод- и кремнийсодержащих наноматериалов,
- Исследование молекулярной динамики наноматериалов,
- Исследование магнитных коллоидных систем в объеме и на границах раздела,
- Структурный анализ полимерных нанодисперсных материалов,

- Исследование надмолекулярной структуры и функциональных характеристик биологических материалов,
- Исследования структуры и свойств липидных мембран и липидных комплексов,
- Исследование текстуры и свойств минералов и горных пород, конструкционных материалов,
- Неразрушающий контроль внутренних напряжений в промышленных изделиях и конструкционных материалах,
- Интроскопия внутренней структуры и процессов в промышленных изделиях, горных породах, объектах природного наследия.

Важной особенностью проводимых исследований является их междисциплинарный характер, охватывающий как физику конденсированных сред, так и смежные области – материаловедение, химию, биологию, геологию, инженерные науки.

Ввиду большого объема выполненных за отчетный период научных исследований, далее приведен обзор важнейших научных и методических результатов, полученных за отчетный период и список посвященных им публикаций.

### **3.1. Структурные исследования новых оксидных, интерметаллических и наноструктурированных материалов**

Оксиды железа играют важную роль в формировании магнитных и других физических свойств Земли, и находят широкий спектр технологических применений. Недавно в условиях комбинированного воздействия высоких давлений и температур был синтезирован новый оксид железа –  $\text{Fe}_4\text{O}_5$ , который предположительно может существовать в слоях верхней мантии Земли. В результате комплексного исследования физических свойств, а также атомной и магнитной структуры с применением методов нейтронной дифракции, в этом соединении был обнаружен новый тип зарядово-упорядоченного состояния с формированием димерных и тримерных электронных состояний. Переход в это состояние сопровождается резким скачком электрического сопротивления и последующим изменением симметрии магнитного упорядочения с коллинеарного антиферромагнитного (АФМ) на скошенное АФМ с ферромагнитной (ФМ) компонентой, а также изменением характера модуляции атомной структуры, рис. 1. [1].

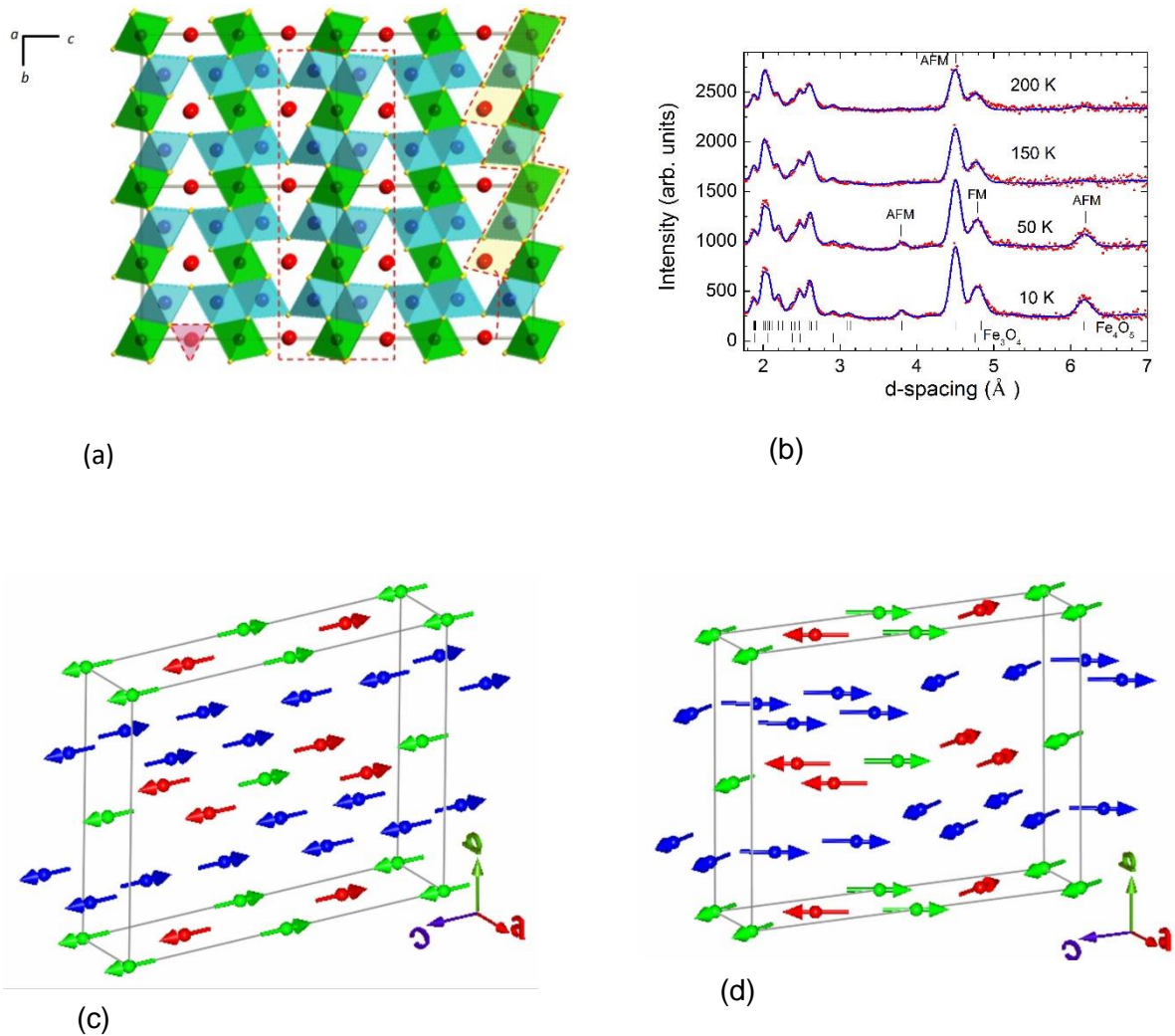


Рис. 1. Кристаллическая структура  $\text{Fe}_4\text{O}_5$  (a), нейтронные дифракционные спектры, измеренные при различных температурах и обработанные по методу Ритвельда (b), магнитная структура при  $T = 150 \text{ K}$  (c), и  $T = 10 \text{ K}$  (d).

Проведено исследование кристаллической, магнитной структуры и колебательных спектров несобственного мультиферроика  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  с сильной магнитоэлектрической связью методами нейтронной дифракции, рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии в диапазоне высоких давлений 0 – 30 ГПа и температур 10 – 300 К [2], рис. 2. С повышением давления в области  $P > 1$  ГПа наблюдалось подавление соразмерной и несоизмерной антиферромагнитных (АФМ) фаз с вектором распространения  $q = (\sim 1/2, 0, \sim 1/4)$  и появление новой соразмерной АФМ фазы с вектором распространения  $q_p = (1/2, 0, 1/2)$ . Такое поведение сильно контрастирует с другими системами  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ , в которых под давлением наблюдается противоположное поведение – стабилизация соразмерной АФМ фазы с вектором распространения  $q = (1/2, 0, 1/4)$ . В области более высоких давлений  $P > 16$  ГПа наблюдался структурный фазовый переход, сопровождающийся аномалиями в

барическом поведении некоторых параметров элементарной ячейки и колебательных мод. Полученные данные позволили проанализировать роль конкурирующих магнитных взаимодействий в формировании основного магнитного состояния мультиферроиков  $\text{RMn}_2\text{O}_5$ .

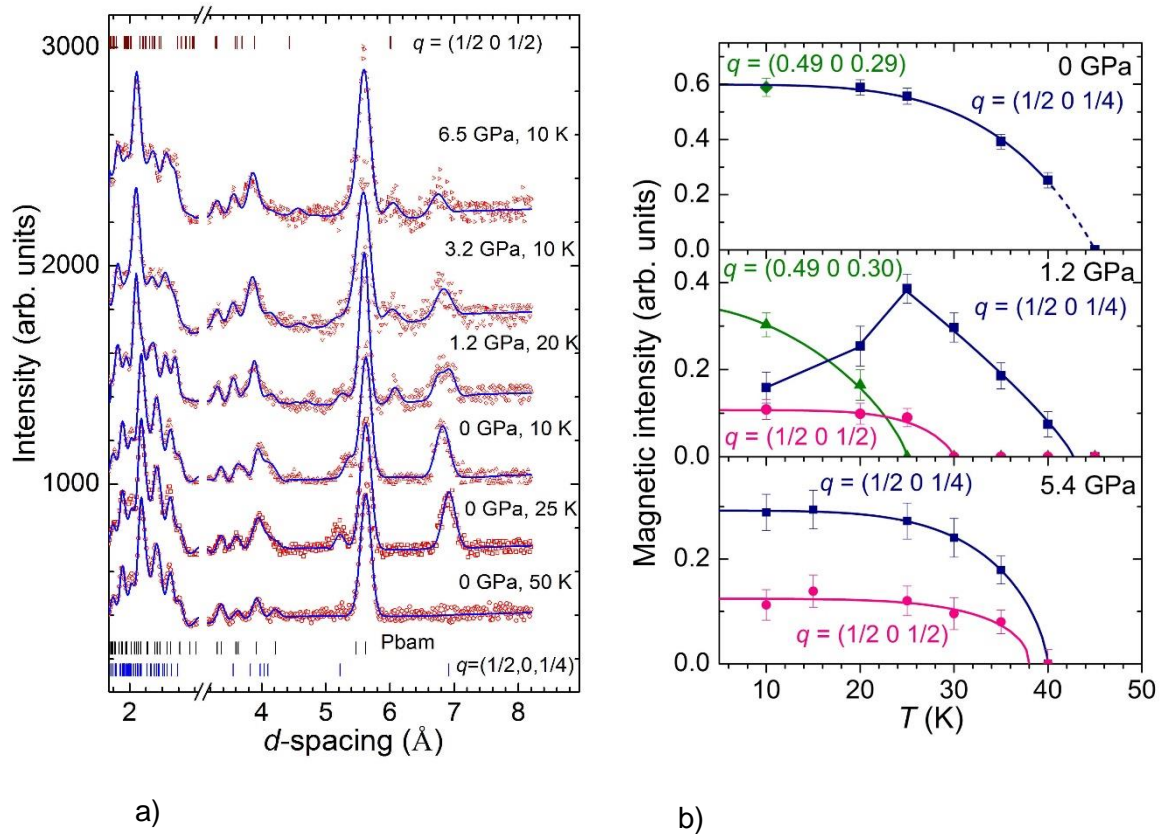


Рис. 2. Нейтронные дифракционные спектры  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ , измеренные при различных давлениях и температурах на дифрактометре ДН-12 и обработанные по методу Ритвельда (а). Температурные зависимости интегральной интенсивности пиков  $(1-q_x, -1, -q_z)/(1-q_x, 1, -q_z)/(\pm q_x, 1, \pm q_z)$  соразмерной и несоизмерной АФМ фаз с вектором распространения  $q = (\sim 1/2, 0, \sim 1/4)$  и пика  $(-q_x, 1, 1-q_z)$  соразмерной АФМ фазы с вектором распространения  $q_p = (1/2, 0, 1/2)$  при различных давлениях (б).

Актуальной задачей современной физики конденсированного состояния и материаловедения является поиск новых мультиферроиков и магнетоэлектриков. Перспективной системой является  $\text{BaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , крайние члены которой – классический сегнетоэлектрик  $\text{BaTiO}_3$  с высокой температурой Кюри ( $T_C = 395$  К) и  $\text{BaMnO}_3$  – соединение, демонстрирующее гигантский магнитоэлектрический эффект и имеющее относительно высокую температуру магнитного упорядочения ( $T_N = 230$  К). Исследование системы  $\text{BaMn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  во всем концентрационном диапазоне  $0 < x < 1$  выявило очень

богатый структурный полиморфизм. С повышением концентрации титана наблюдается последовательность фазовых переходов между различными ромбоэдрическими и гексагональными фазами, отличающимися соотношением кислородных октаэдров со стыковкой по углам и граням, 15R - 8H - 9R - 10H - 12R, рис. 3. [3]. Обнаружено, что формирование дальнего магнитного порядка возможно только в структурах 9R, 8H, 15R и при концентрациях  $Ti\ x < 0.25$ , причем температура Нееля имеет очень резкую концентрационную зависимость и падает с 230 до 100 К в данном диапазоне  $x$ .

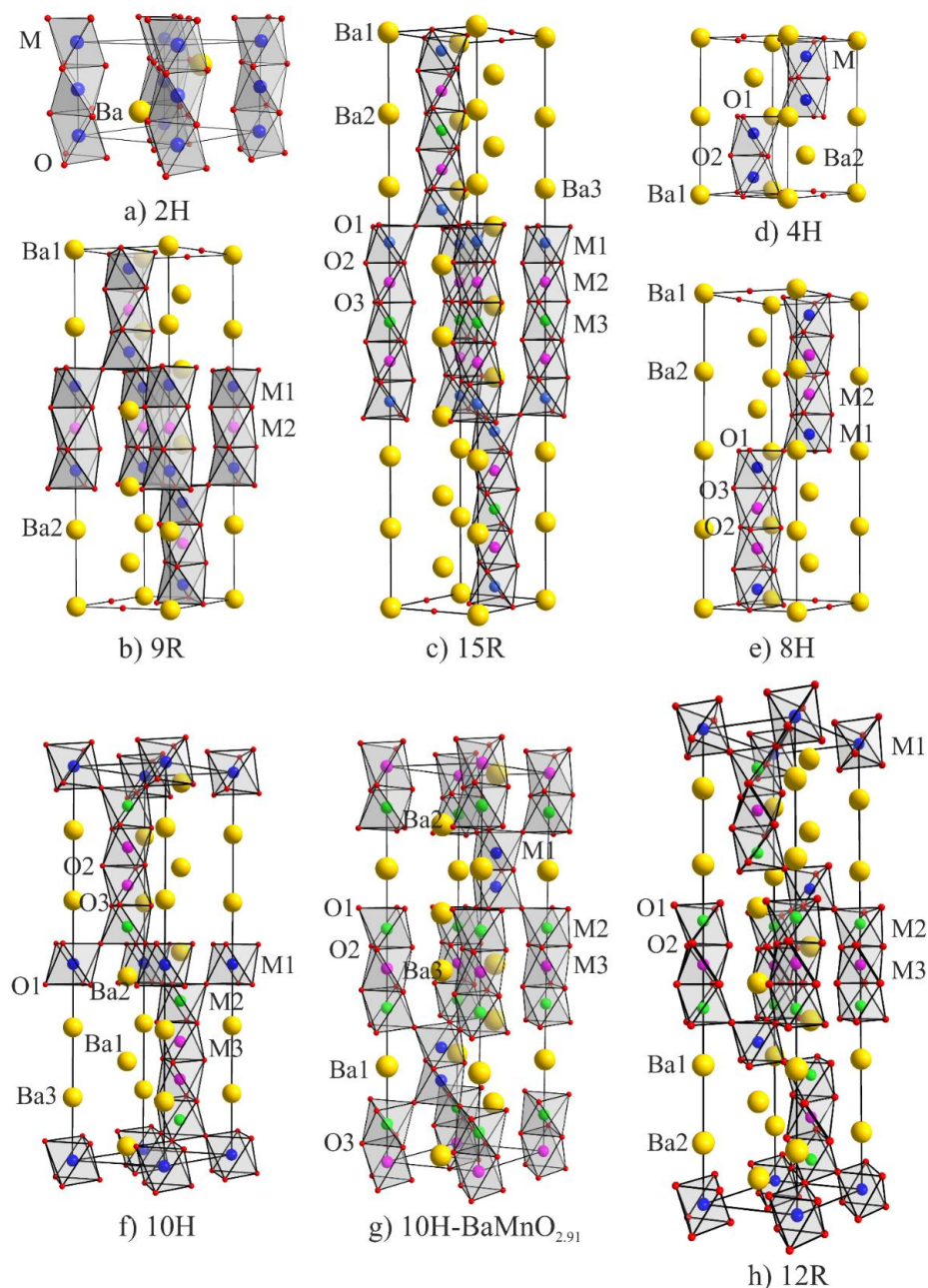


Рис. 3. Структура полиморфных фаз в системе  $BaMn_{1-x}Ti_xO_3$ .

Проведены исследования особенностей структурного строения перспективных высоковольтных катодных материалов на основе  $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$  -  $LiNi_{0.5-x}Mn_{1.5-y}M_{x+y}O_4$  ( $M=Co, Cr, Ti, Al, Mg; x+y=0.05$ ), синтезированных в Институте



химии и механохимии Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) с целью улучшения электрохимических свойств [4]. Незамещенный  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  характеризуется высоким потенциалом (4.7 В), соответствующим плоскому плато на зарядно-разрядной характеристике при средней емкости 120 mAh/g, что значительно увеличивает удельную запасенную энергию аккумулятора по сравнению с другими материалами ( $\text{LiCoO}_2 \sim 3.8$  В,  $\text{LiFePO}_4 \sim 3.2$  В при аналогичной емкости). В зависимости от методики синтеза  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  может иметь либо примитивную кубическую структуру симметрии  $P4_332$  с упорядоченным расположением катионов (при этом температура синтеза не должна превышать  $700^\circ\text{C}$ ) либо гранцентрированную кубическую структуру симметрии  $Fd-3m$  и разупорядоченным расположением катионов (формируется при температурах более  $800^\circ\text{C}$ ). Из-за структурных трансформаций во время циклирования соединение  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  с пространственной группой  $P4_332$  показывает худшее электрохимическое поведение, чем  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  со структурой  $Fd-3m$ . Образцы для исследования были синтезированы при  $T < 800^\circ\text{C}$  с помощью малого замещения катионов Ni и Mn на другие переходные металлы и процедуры механоактивации смеси реагентов в планетарной мельнице. В результате обработки полученных нейтронных дифракционных спектров с помощью метода Ритвельда выяснилось, что все исследованные образцы имеют двухфазную структуру, где основной является фаза пр. гр.  $Fd-3m$ , дополнительная фаза с пр. гр.  $P4_332$  составляет от 1 до 20% в зависимости от добавляемого металла и температуры синтеза. Было обнаружено, что ионы добавляемого металла преимущественно замещают позицию Ni, что в свою очередь вызывает выпадение примесной фазы NiO в небольшом количестве (1-2%). Средний размер блоков составил 70-80 нм для образцов синтезированных при  $700^\circ\text{C}$ , и 100-150 нм для образцов синтезированных при  $800^\circ\text{C}$ . Большие микродеформации обнаружены, как и ожидалось, наоборот больше в образцах с меньшей температурой синтеза.

Проведено исследование эволюции кристаллической структуры катодного материала типа  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  в процессе электрохимического циклирования с помощью дифракции нейтронов (рис. 4). Эксперименты выполнены на дифрактометре RTD (Real-Time-Diffractometer). Составы типа  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ , только начинают массово внедряться в производство литий-ионных аккумуляторов в качестве положительного электрода (катада) постепенно вытесняя широко распространенный кобальтат лития. Ранее подобные соединения в режиме реального времени при электрохимическом циклировании исследовались только в модельных ячейках методом рентгеновской дифракции. Дифракция нейтронов позволяет исследовать структурные изменения в материалах электродов как в специализированных электрохимических ячейках, так и непосредственно в готовых к эксплуатации изделиях. В настоящей работе изучался готовый литий-ионный аккумулятор

цилиндрического типоразмера 18650. Роль отрицательного электрода в нем выполняет графит, положительным электродом является состав  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  с  $x \approx 0.8$  и  $y \approx 0.1$  (эти величины были уточнены при обработке полученных дифракционных данных). Кристаллическая структура  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  в полностью разряженном аккумуляторе соответствует пр.гр.  $R\text{-}3m$  с параметрами элементарной ячейки  $a = 2.8453(1)$  и  $c = 14.1878(2)$  Å. На основе анализа экспериментальных данных, полученных в ходе нескольких циклов заряда-разряда, выполненных с разной скоростью ( $C/3$  и  $C/10$ , где  $C$  – полная емкость аккумулятора), показано, что процесс внедрения лития в графит происходит с последовательным образованием нескольких  $\text{LiC}_n$  фаз. Образование при заряде конечной  $\text{LiC}_6$  фазы хорошо фиксируется по скачкообразному появлению дифракционного пика при  $d \approx 3.67$  Å. Фазового расслоения в материале катода  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ , наблюдающегося, например, в  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , нами не обнаружено. В то же время, параметры элементарных ячеек этих двух материалов изменяются в ходе заряда аналогичным образом, причем расширение и последующее сжатие элементарной ячейки происходит анизотропно. При заряде ячейка сначала расширяется вдоль гексагональной  $c$ -оси и несколько сжимается в базисной плоскости ( $a$  и  $b$  оси). Ближе к концу заряда происходит резкое сжатие вдоль  $c$ -оси и некоторое расширение по  $a$  и  $b$  осям.

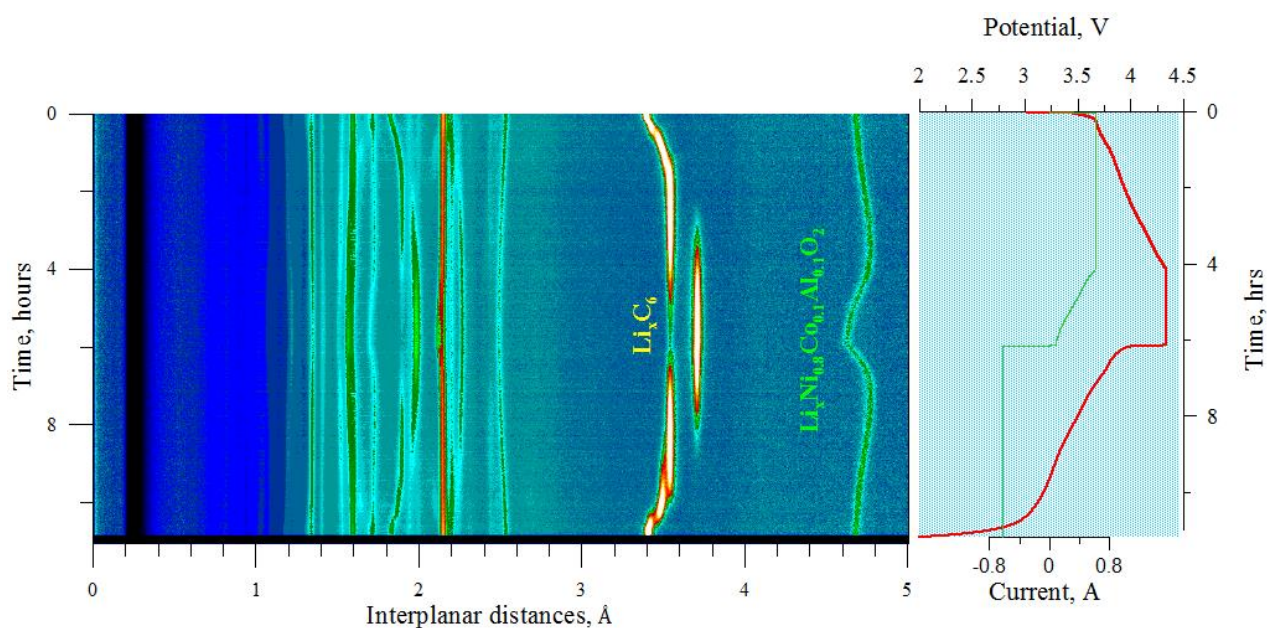


Рис. 4. Эволюция нейтронных дифракционных спектров, полученная при исследовании в режиме *real-time (operando)* катодного материала  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$  с помощью высокоинтенсивной дифракции нейтронов. Справа показана зарядно разрядная кривая перезаряжаемого источника тока во время эксперимента.

С помощью дифракции нейтронов высокого разрешения изучены структурный (из кубической фазы в ромбоэдрическую) и магнитный (из парамагнитной фазы в

антиферромагнитную) фазовые переходы в NiO и MnO, рис. 5 [5]. Несмотря на уже долгую историю изучения фазовых переходов в простых антиферромагнетиках типа NiO различными экспериментальными методами, литературные сведения о них весьма противоречивы. Показано, что в MnO структурный и магнитный переходы происходят синхронно, их температуры совпадают в пределах экспериментальных ошибок:  $T_{\text{str}} \approx T_{\text{mag}} \approx (119 \pm 1)$  К. Для NiO измерения выполнены на порошках с разными средними размерами кристаллитов ( $\sim 1500$  нм и  $\sim 138$  нм) и в обоих случаях получено, что температуры переходов различаются на  $\sim 50$  К:  $T_{\text{str}} = (471 \pm 3)$  К,  $T_{\text{mag}} = (523 \pm 2)$  К.

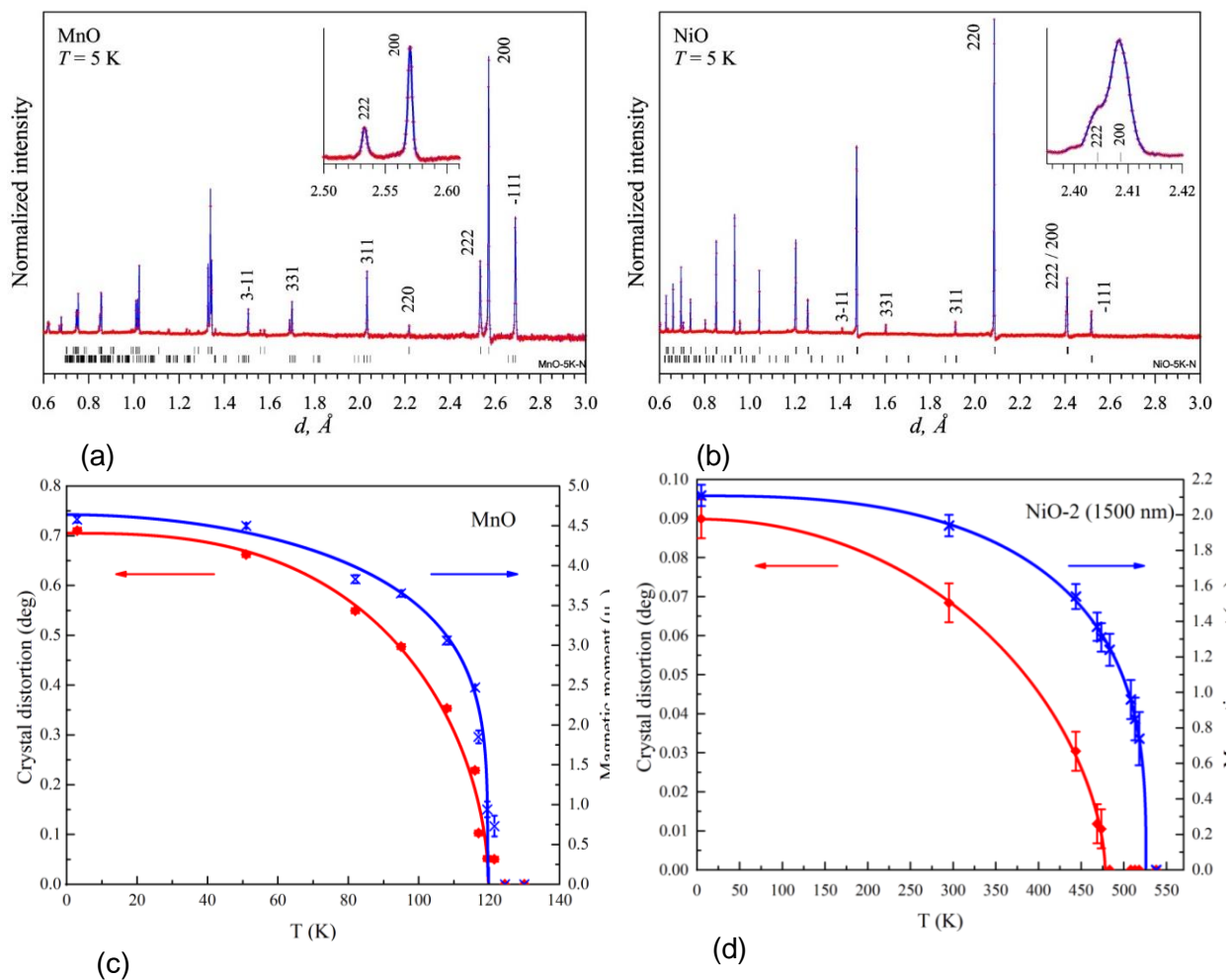


Рис. 5. Нейтронные дифракционные спектры высокого разрешения при  $T = 5$  К для MnO (a) и NiO (b), измеренные на HRFD. Штрихи указывают положения кристаллических (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) дифракционных пиков. Указаны индексы Миллера (для большой R-решетки) нескольких магнитных и первых кристаллических дифракционных пиков. На вставке показано расщепление пиков (200) и (222) вследствие ромбоэдрического искажения. Зависимость угла ромбоэдрического искажения (левая шкала, красные точки) и величины магнитного момента (правая шкала, синие точки) от температуры для MnO (c) и образца NiO-2 со средним размером кристаллитов 138 нм (d).

В перовските  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) возможна реализация исключительно широкой области вариации зарядового состояния Mo от +3 (при  $x = 0$ ) до +6 (при  $x = 1$ ), в то время как зарядовое состояние  $\text{Fe}^{3+}$  остается практически неизменным. Крайние члены этого семейства демонстрируют антиферромагнитное упорядочение ( $\text{LaFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$  с  $T_N = 520$  К) и ферримагнитное упорядочение ( $\text{SrFe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$  с  $T_C = 420$  К). В обоих этих случаях магнитная структура определяется АФМ сверхобменом между локализованными магнитными моментами. В промежуточных случаях ситуацией управляет взаимодействие между АФМ сверхобменом и двойным обменом, что приводит к немонотонным изменениям температуры магнитного упорядочения и намагниченности. Для установления магнитной фазовой диаграммы (рис. 6), и зарядовых состояний катионов были проведены измерения нейтронных дифракционных спектров, получены XANES данные и измерены магнитная восприимчивость и намагниченность. Также была определена величина магнитного момента формульной единицы (рис. 6). На основании совокупности экспериментальных данных проведен подробный анализ возникающих взаимодействий [6].

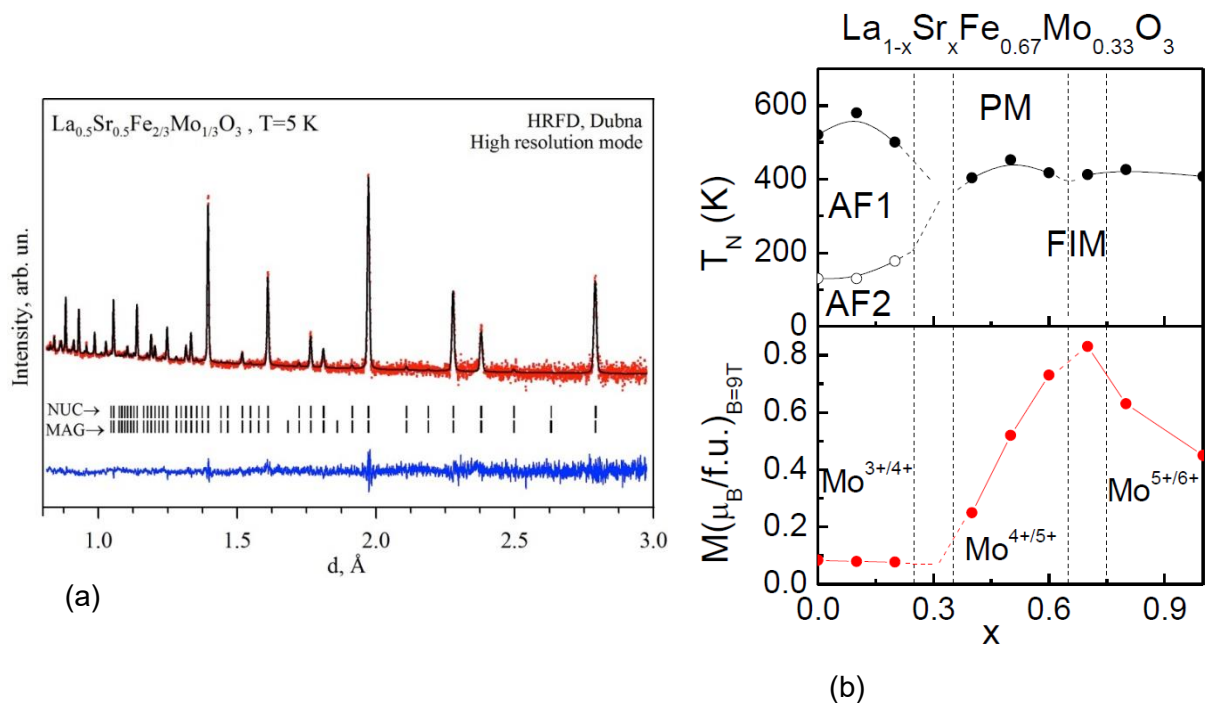


Рис. 6. Нейтронный дифракционный спектр  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$ , обработанный по методу Ритвельда (а). Показаны экспериментальные точки, рассчитанная функция и разностная кривая. Штрихами обозначены вычисленные положения ядерных (верхний ряд) и магнитных (нижний ряд) дифракционных пиков. Магнитная фазовая диаграмма (вверху) и величина магнитного момента, измеренная при 2 К в поле 9 Т для семейства  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$  (б). Вертикальные линии разделяют области с различными зарядовыми состояниями молибдена.

В последнее время активно развиваются методы получения различных веществ в наноструктурированном состоянии. Соединение  $VC_{0.875}$  явилось первым примером карбида, в крупнозернистом порошке которого в результате превращения беспорядок-порядок  $VC_{0.875} \rightarrow V_8C_7$  удалось создать наноструктуру. Атомно-вакансионное упорядочение позволяет создать наноструктуру и в компактном (bulk) карбиде  $VC_{0.875}$ . Однако до последнего времени было не ясно, сохраняется ли сверхструктура  $V_8C_7$  после измельчения упорядоченного карбида ванадия до нанопорошка со средним размером частиц 400-500 Å и менее. На дифрактометре ФДВР исследована кристаллическая структура и микроструктура крупно- и нанокристаллического дисперсного упорядоченного карбида  $V_8C_7$ , который получили размолот исходного крупнокристаллического порошка в планетарной шаровой мельнице в течение 10 ч, рис. 7 [7]. По данным сканирующей электронной микроскопии исходный порошок  $\sim V_8C_7$  состоит из крупных частиц размером 3-5 мкм, микроструктура которых является совокупностью искривленных лепестков с диаметром от 400 до 600 нм и толщиной около 15-20 нм. Нанопорошок  $V_8C_7$ , полученный размолот в течение 10 час, состоит из наночастиц размером 20-60 нм, объединённых в рыхлые агломераты размером от  $\sim 400$  нм до  $\sim 1$  мкм. На всех измеренных спектрах крупнокристаллического порошка  $\sim V_8C_7$  видны слабые сверхструктурные отражения упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . Для крупнокристаллического карбида ванадия  $\sim VC_{0.875}$  ( $V_8C_7$ ) зависимость ширины дифракционных пиков от межплоскостного расстояния,  $\Delta d^2(d^2)$ , является линейной, что свидетельствует об отсутствии эффекта размера. Для нанопорошка пики сильно уширены и зависимость  $\Delta d^2(d^2)$  является параболической, из нее следует, что средний размер частиц нанопорошка составляет  $\sim 190$  Å. Также в исследованных образцах обнаружено присутствие неупорядоченной фазы  $VC_{0.875}$  со структурой  $B1$ , период решетки которой  $a_{B1} < a_{V_8C_7} / 2$ . Анализ показал, что эта неупорядоченная фаза представляет собой вкрапления малого размера  $\sim 500$  Å в матрице упорядоченной фазы  $V_8C_7$ , и ее содержание в крупнокристаллическом порошке составляет  $21 \pm 3$  мас.%. Реальная структура упорядоченной фазы характеризуется пониженным содержанием углерода по сравнению с идеальным, что соответствует химическому составу  $V_8C_{7-\delta}$ , где  $\delta \cong 0.03$ .

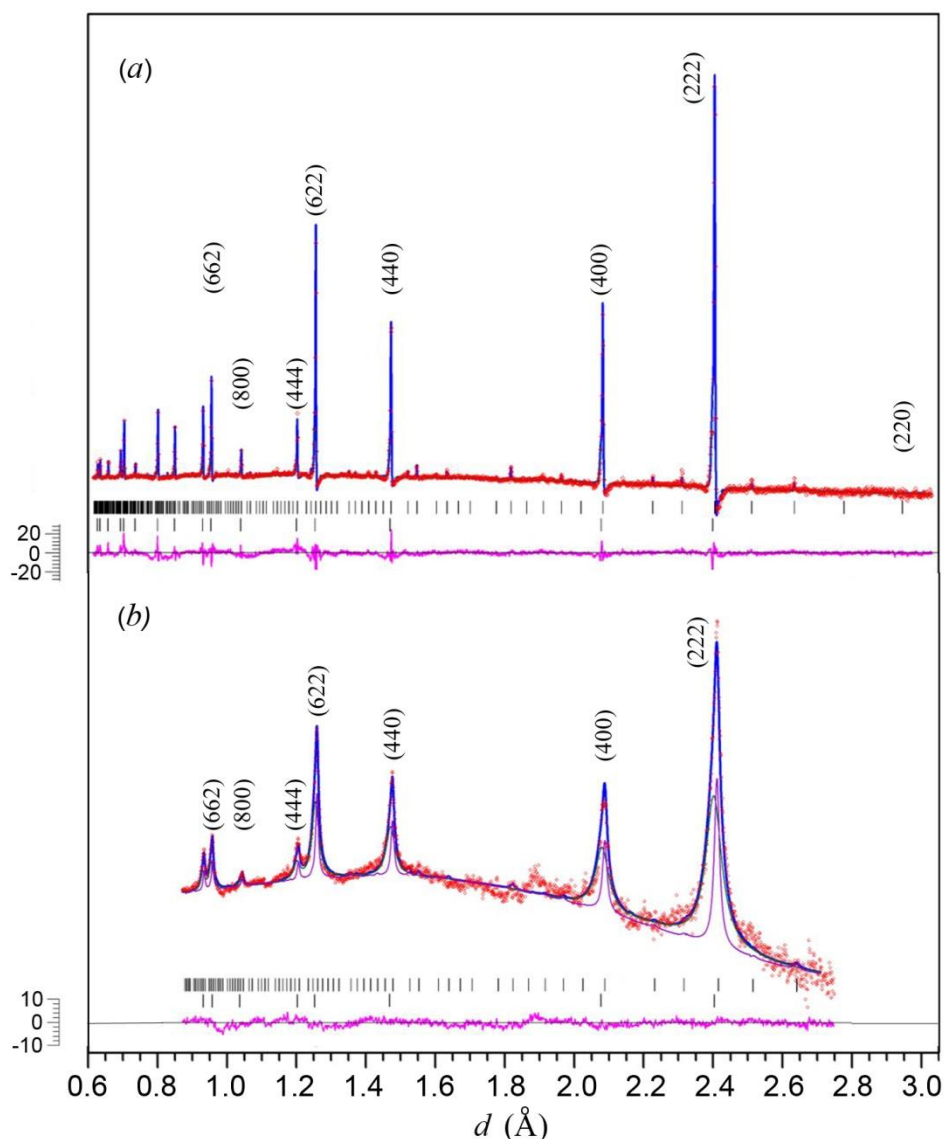


Рис. 7. Уточнение нейтронограмм порошков карбида ванадия (измерения в режиме высокого разрешения детекторами, расположенными при угле рассеяния  $2\theta = 152^\circ$ ): (a) исходный крупнокристаллический порошок, (b) нанопорошок. В образцах наряду с основной упорядоченной фазой присутствует неупорядоченная фаза. Для нанопорошка показаны вклады упорядоченной (узкие пики) и неупорядоченной (широкие пики) фаз. Вертикальные штрихи в верхнем и нижнем рядах указывают положения отражений упорядоченной фазы  $V_8C_{7-\delta}$  ( $\delta \approx 0.03$ ) и неупорядоченной фазы  $VC_{0.875}$ , соответственно.

Нанопорошок карбида ванадия тоже содержит упорядоченную и неупорядоченную фазы (рис. 7), но в результате размола количество последней достигло  $45 \pm 10$  мас.%. Периоды кубических элементарных ячеек фаз  $V_8C_7$  и  $VC_{0.875}$  в нанопорошке несколько меньше, чем в крупнокристаллическом порошке. С учетом ограничений по точности определения заполнения позиций атомов С можно полагать, что нанокристаллическая упорядоченная фаза имеет тот же состав  $V_8C_{7-\delta}$ ,  $\delta \approx 0.0$ , что и в крупнокристаллическом порошке.

Смещения атомов углерода C3 и C4 в решетке нанокристаллической упорядоченной фазы  $V_8C_{7-\delta}$  малы, но больше смещений этих же атомов в крупнокристаллической упорядоченной фазе. Это обусловлено заметными деформационными искажениями решетки при размоле порошка.

В широком температурном диапазоне (20 - 900°C) проведены нейтронные дифракционные исследования состава  $Fe_{0.735}Al_{0.265}$  с целью определения его структурных состояний и механизма упорядочения атомов [8], рис. 8. Сочетание дифракции высокого разрешения и регистрации дифракционных спектров в режиме реального времени позволило установить, что вопреки традиционным представлениям структура этого состава при комнатной температуре представляет собой фазу, лишь частично упорядоченную (B2) в отношении расположения Fe и Al в элементарной ячейке. Полностью упорядоченная фаза (типа  $Fe_3Al$  -  $D0_3$ ) присутствует в виде когерентно встроенных в матрицу основной фазы мезоскопических по размерам (~200 Å) кластеров. После перевода образца в неупорядоченное состояние ( $T > 740^\circ C$ ) и медленного охлаждения до комнатной температуры размеры структурно упорядоченных кластеров увеличились до ~900 Å.

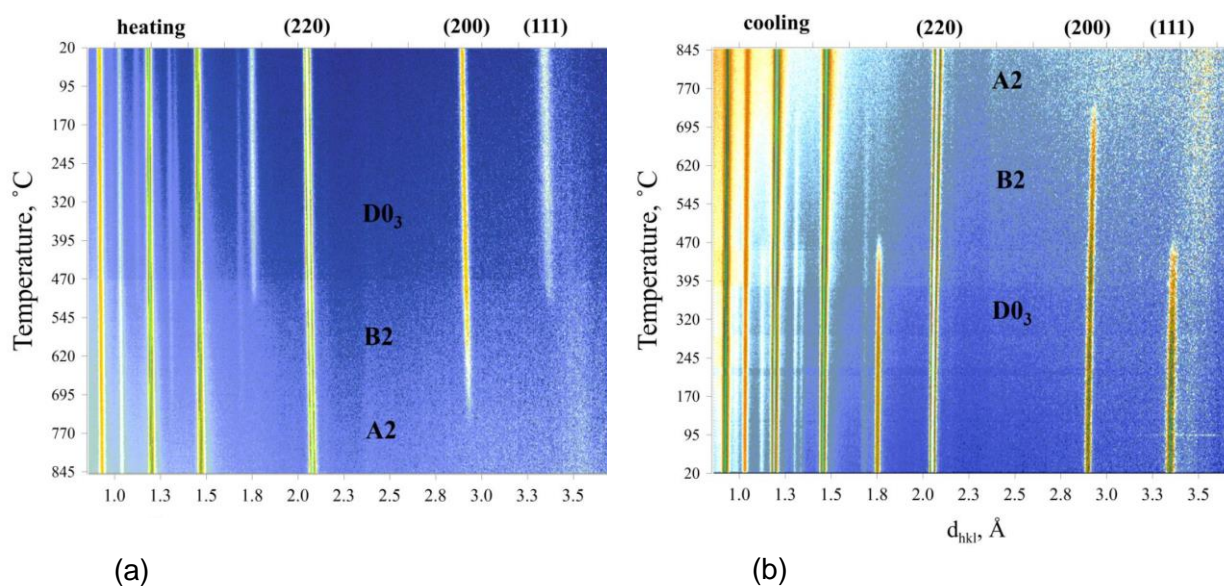


Рис. 8. 2D представление структурных переходов в Fe-27Al при нагревании (a) и охлаждении (b). Исходное (до нагрева) и конечное (после охлаждения) состояния – фаза  $D0_3$ , характеризующаяся наличием пиков (111) и (200). В фазе B2 пик (111) отсутствует, пик (200) остается. В фазе A2 нет этих пиков. Скорости нагрева и охлаждения составляли  $\pm 2$  град/мин, время измерения одного спектра – 1 мин, т.е. каждая картинка содержит около 400 спектров.

Высокий контраст по когерентным длинам рассеяния нейтронов ядрами железа и алюминия позволил с хорошей точностью определить температурную зависимость факторов заполнения позиций атомами Fe и Al вплоть до фазового перехода в неупорядоченное состояние. Полученные результаты обращают внимание на необходимость дополнительного анализа равновесной фазовой диаграммы системы Fe-Al.

Проведено исследование кристаллической и магнитной структуры наноструктурированных манганитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.28, 0.37$ ) в диапазоне давлений 0 – 4.5 ГПа и температур 5 – 300 К [9]. Физические свойства данных соединений в наноструктурированном состоянии существенно отличаются от свойств в объемном состоянии и они имеют перспективы использования в биомедицинских технологиях. В обоих соединениях при температурах, близких к комнатной, возникает ферромагнитное упорядочение, а в области низких температур  $T < 270$  К наблюдается появление дополнительной АФМ фазы А-типа (рис. 9). С повышением давления наблюдалось увеличение объемной доли АФМ фазы и уменьшение доли ФМ фазы. Полученные результаты были интерпретированы в модели формирования наночастиц ядро-оболочка, в которой ядро - ферромагнитное и оболочка – антиферромагнитная. Наблюдаемое поведение объема магнитных фаз указывает на увеличение толщины оболочки наночастиц под давлением.

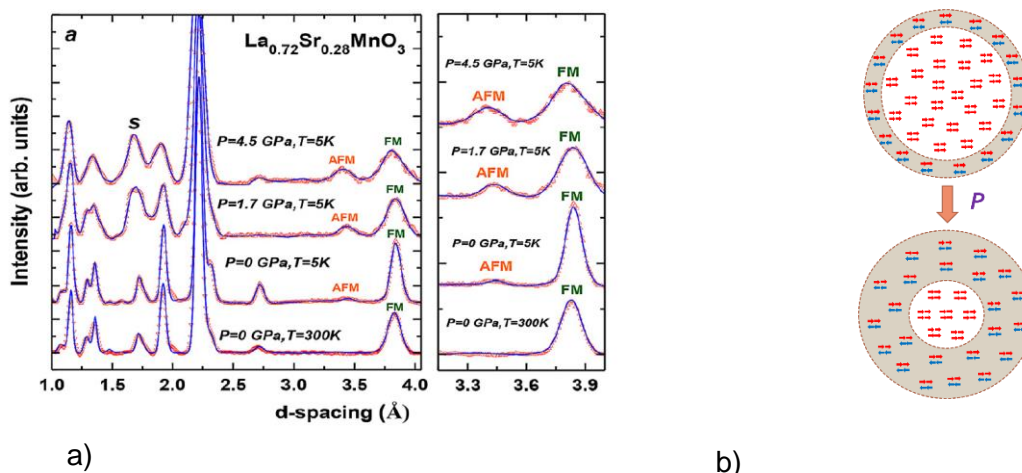


Рис. 9. Нейтронные дифракционные спектры наноструктурированного манганита  $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ , измеренные при различных давлениях и температурах на дифрактометре ДН-12 и обработанные по методу Ритвельда (а). Модель наночастиц типа ядро оболочка и их структурная эволюция при воздействии давления.



### 3.2. Исследования магнитных жидкостей и наночастиц

В рамках изучения адсорбции магнитных наночастиц на твердую поверхность продолжены эксперименты по нейтронной рефлектометрии с горизонтальной плоскостью образца на границе раздела магнитной жидкости с кристаллическим кремнием при различной обработке поверхности твердой подложки. Так, для водных магнитных жидкостей, характеризующихся наличием в растворе некоторого количества устойчивых агрегатов, при контакте с гидрофильной твердой поверхностью фиксируется появление одиночного адсорбционного слоя неагрегированных наночастиц [10]. При этом, в экспериментах с различной конфигурацией («кристалл сверху» или «кристалл снизу») наблюдается существенное различие в критическом угле полного отражения, указывающее во втором случае на увеличение концентрации наночастиц магнитной жидкости в приграничном с кремнием слое из-за гравитационного эффекта (рис. 10). Можно заключить, что, в отличие от магнитных жидкостей на слабополярных основах, механизм адсорбции в которых определяется, главным образом, гравитационным осаждением, в водных магнитных жидкостях адсорбция происходит преимущественно из-за электростатического взаимодействия наночастиц с поверхностью подложки.

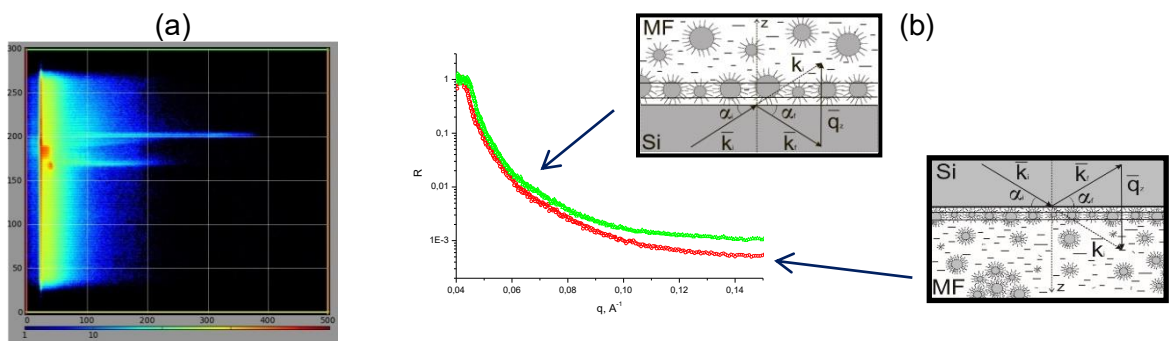


Рис. 10. (a) 1D спектр (ГРЭИНС, ИБР-2) отраженного пучка неполяризованных нейтронов на границе раздела водной магнитной жидкости (магнетит/олеат натрия/ $D_2O$ ) с кремнием в координатах «высота детектора  $Z$  - время пролета». (b) Коэффициент зеркального отражения как функция переданного импульса для системы магнитная жидкость/кристалл кремния, измеренный в конфигурациях «кристалл сверху» и «кристалл снизу», с соответствующими схемами структурной организации наночастиц магнитной жидкости на границе раздела с кремнием.

Работа выполнялась совместно с Институтом экспериментальной физики Словацкой академии наук (Кошице, Словакия), Физическим факультетом Киевского Национального Университета им. Тараса Шевченко (Киев, Украина), исследовательскими институтами

Румынской академии наук (Бухарест-Тимишоара, Румыния) и Макса Планк Институтутом физики твердого тела (Штутгарт, Германия).

В рамках изучения структуры и стабильности магнитных наночастиц в объеме и на границах раздела проведены эксперименты по малоугловому рассеянию нейтронов (МУРН) и нейтронной рефлектометрии с горизонтальной плоскостью образца на границе раздела магнитной жидкости с кремнием (ГРЭИНС), рис. 11 [11]. Было найдено, что в объеме водной магнитной жидкости, стабилизированной олеатом натрия, находятся довольно малые и компактные агрегаты магнитных частиц (размер  $\sim 30$  нм). При модификации магнитной жидкости биосовместимым полимером полиэтиленгликоль (ПЭГ) в объеме магнитной жидкости наблюдается кластерная реорганизация, а именно появление больших и разветвленных кластеров (размер  $>130$  нм, фрактальная размерность 2.7). Обнаруженная реорганизация в объеме магнитной жидкости коррелирует с данными нейтронной рефлектометрии, которая указывает на образование единичного адсорбционного слоя магнитных частиц на поверхности оксидированного кремния в начальной магнитной жидкости и отсутствие каких-либо слоев на границе магнитная жидкость/кремний в случае модификации феррожидкостей полимером ПЭГ. Работа выполнялась совместно с Институтом экспериментальной физики Словацкой академии наук (Кошице, Словакия), Физическим факультетом Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина), Национальным институтом физики и ядерной инженерии (Бухарест, Румыния), Отделением Тимишоары Румынской академии наук (Тимишоара, Румыния) и Макс-Планк Институтом физики твердого тела (Штутгарт, Германия).

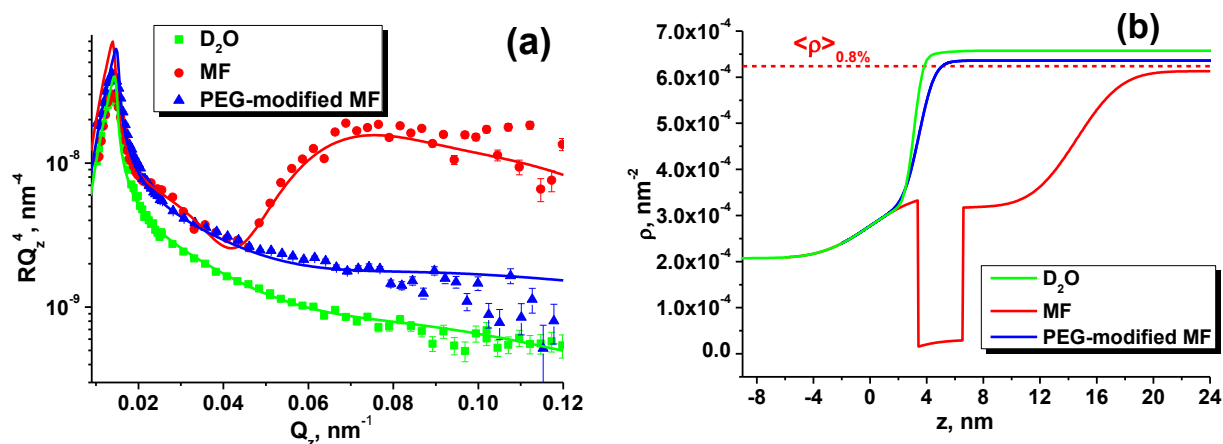


Рис. 11. (a) Экспериментальные кривые отражения для д-воды и магнитных жидкостей; (b) полученные в результате аппроксимации профили плотности длины рассеяния.

С помощью малоуглового рассеяния нейтронов обнаружены (рис. 12) изменения в структурной организации магнитных жидкостей на основе трансформаторного масла под действием внешнего постоянного и переменного электрического поля [12]. Задача выполнялась в рамках прояснения эффекта повышения напряжения пробоя в жидкостных трансформаторах при добавлении в жидкий носитель наночастиц, в частности наночастиц магнетита, стабилизированных олеиновой кислотой. Показано, что при приложении постоянного электрического поля наряду с макроскопическим фазовым разделением имеет место образование агрегатов на уровне  $\sim 100$  нм с сильной зависимостью от напряженности поля. При выключении электрического поля система через некоторое время (порядка нескольких часов) возвращается в исходное состояние. Для переменного электрического поля показано, что при достаточно малых частотах агрегаты также образуются, однако данный процесс прекращается при превышении некоторой критической частоты.

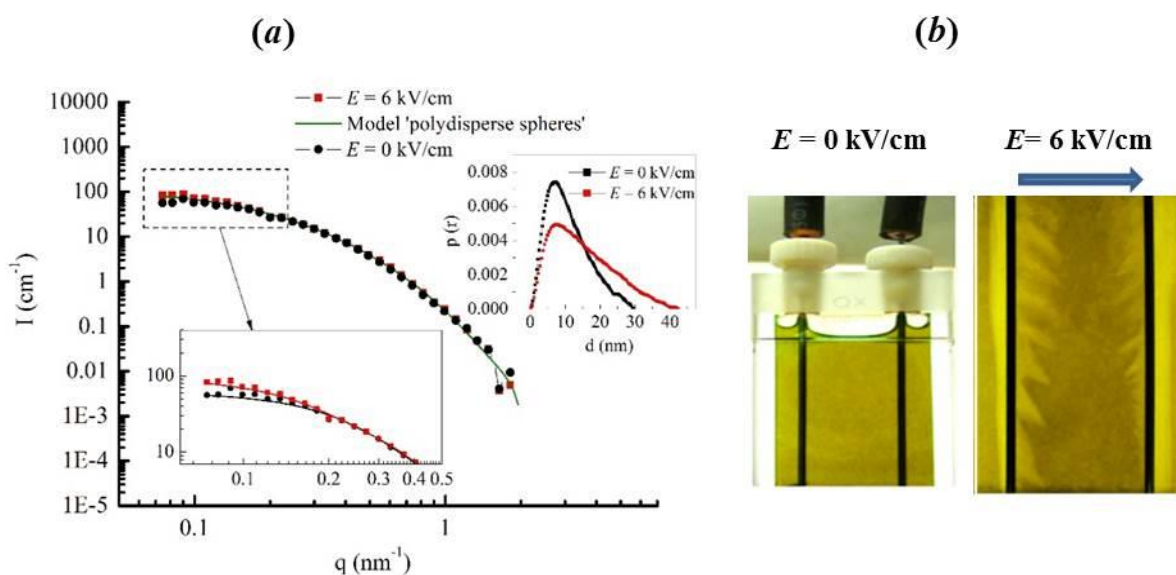


Рис. 12. Эффект внешнего электрического поля на структуру магнитной жидкости магнетит/олеиновая кислота/трансформаторное масло для (a) наноуровня: малоугловое рассеяние нейтронов (ЮМО, ИБР-2), концентрация магнетита 1%, и (b) макроуровня: визуальное наблюдение фазового расслоения в кварцевой кювете (толщина 1 мм), концентрация магнетита 0.05%. Вкладка на (a) показывает восстановленные из кривых рассеяния корреляционные функции (в виде функций распределения парных расстояний) для жидкости в двух состояниях «без поля» и «с полем», которые указывают на увеличение характерного размера в результате образования агрегатов при приложении поля, а также на наличие анизотропии в форме агрегатов.

Таким образом, в дополнение к агрегационным эффектам во внешнем магнитном поле, типичным для магнитных жидкостей, обнаружена аналогичная чувствительность к

электрическому полю для магнитных жидкостей на основе диэлектрических носителей, что открывает новые потенциальные возможности регулирования свойствами данных комплексных систем с использованием внешних управляющих параметров. Работа выполнялась совместно с Институтом экспериментальной физики Словацкой академии наук (Кошице, Словакия), Физическим факультетом Киевского Национального Университета им. Тараса Шевченко (Киев, Украина) и Исследовательским центром Юлиха – Отделение нейтронных исследований (Мюнхен, Германия).

С целью усовершенствования процедуры синтеза биосовместимых магнитных жидкостей проведены МУРН (ЮМО) и МУРР эксперименты на магнитных жидкостях, приготовленных тремя различными методами (рис. 13). Также важной особенностью исследованных феррожидкостей было добавление в водную основу полисахарида агарозы, что дополняло эффект стабилизации, а также обеспечивало биосовместимость исходной жидкостной системы. Было показано, что все исследуемые магнитные жидкости сильно агрегированы и имеют сложную структуру, но в тоже время стабильны во времени. Структура магнитных жидкостей, получаемых двумя методами синтеза, похожа между собой, и сильно отличается от третьего метода синтеза, где наблюдалось два степенных участка МУР кривых, отвечающие массовому и поверхностному фракталам, а также большее значение характерного размера магнитных частиц. Работа [13] выполнена в сотрудничестве с Институтом общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского (Киев, Украина) и Физическим факультетом Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).

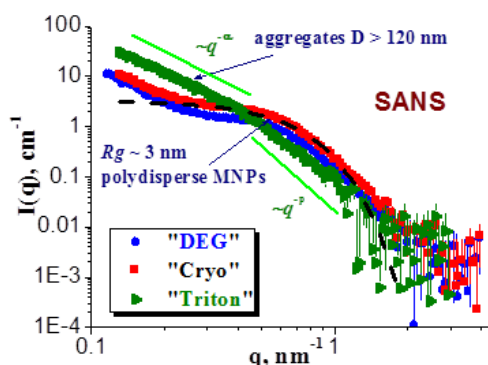


Рис. 13. МУРН кривые для магнитных жидкостей с агарозой, которые синтезированы тремя различными методами. Концентрация магнетита 8.8 об. %; агарозы - 0.1 об. %.

В рамках комплексного исследования взаимодействия магнитных наночастиц с амилоидными белковыми образованиями проведены эксперименты по малоугловому рассеянию синхротронного излучения, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии и магнито-оптическим методам для смесей фибриллярных

амилоидных агрегатов белка лизоцима (яичный белок) с магнетитовыми наночастицами в диапазоне концентраций 0.01-0.1 об. % [14, 15]. Из анализа комплементарных данных было выявлено, что магнитные наночастицы адсорбируются на поверхность амилоидов, и режим адсорбции зависит от соотношения концентраций магнитных частиц и белка в растворе. Так, с увеличением концентрации магнитных частиц в растворе формируются агрегаты наночастиц, повторяющие цилиндрическую форму амилоидов. Обнаруженный эффект также рассматривается в рамках формирования жидкокристаллической фазы амилоидов при воздействии внешнего магнитного поля, что может использоваться на практике. Работа выполнялась совместно с Институтом экспериментальной физики Словацкой академии наук (Кошице, Словакия), Физическим факультетом Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина) и Гельмогольц-центром Геестхахта (Геестхахт, Германия).

В рамках изучения факторов, влияющих на стабильность магнитных жидкостей, продолжены работы по исследованию влияния избытка ПАВ на стабильность феррожидкостей [16]. В частности, с помощью МУРН проведено изучение структуры магнитных жидкостей на основе неполярного растворителя декалина, стабилизированных насыщенными монокарбоновыми кислотами с различной длиной углеводородной цепи (C16, пальмитиновая кислота; C12, лауриновая кислота), при избытке молекул кислот. Показано, что добавление кислоты в исходную стабильную систему с оптимальным составом, приводит к более существенным структурным изменениям, связанным с образованием агрегатов, чем наблюдалось ранее для данного класса магнитных жидкостей. Сравнивая влияние монокарбоновых кислот на устойчивость неполярных феррожидкостей, можно заключить, что рост агрегации существенно больше проявляется при избытке пальмитиновой кислоты. Это подтверждает вывод предыдущих исследований о том, что увеличение длины насыщенных кислот понижает эффективность соответствующей стабилизации магнитных жидкостей. Работа выполнялась совместно с Физическим факультетом Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина) и Исследовательским центром Вигнера Венгерской Академии Наук (Будапешт, Венгрия).

Результаты молекулярно-динамического (МД) моделирования растворов насыщенных монокарбоновых кислот, применяемых в стабилизации магнитных жидкостей, с длинами алкильных цепей C14 (миристиновая кислота) и C18 (стеариновая кислота) в органических неполярных растворителях использованы в интерпретации экспериментальных кривых малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) на данных системах [17]. В частности, в ходе сравнения структурных параметров кислот, полученных

при анализе кривых МУРН на растворах в дейтерированных бензоле и декалине, обнаружено, что в последнем имеет место существенное (до 15%) увеличение предельного парциального объема кислот, несмотря на близкие значения эффективных конформационных длин их молекул. Таким образом, установлено, что рассмотренные C14 и C18 кислоты за счет быстрого ослабления с расстоянием дисперсионного взаимодействия характеризуются меньшим сродством (лиофильностью) к декалину, обладающему более сложной структурой по сравнению с бензолом. Также проанализировано формирование жидкокристаллической фазы в концентрированных растворах (для C14 диапазон концентраций 7 – 25 об.%; для C18 диапазон концентраций 3 – 10 об.%) на основе дейтерированных растворителей. Наблюдаемые в экспериментах более низкие значения концентраций образования жидкокристаллической фазы для растворов в декалине по сравнению с бензолом объясняются структурными особенностями сольватных оболочек кислот в исследованных растворителях, полученными из МД моделирования. Работа выполнялась совместно с Исследовательским центром Вигнера Венгерской Академии Наук (Будапешт, Венгрия) и Физическим факультетом Киевского Национального Университета им. Тараса Шевченко (Киев, Украина).

### **3.3. Исследования углеродных наноматериалов**

Малоугловое рассеяние нейтронов применено для характеристики структуры коммерческих водных дисперсий детонационных наноалмазов (ДНА) [18]. Обнаружено (рис. 14), что фрактальная структура кластеров в растворах повторяет результаты предыдущих аналогичных экспериментов на дисперсиях ДНА разных типов, что говорит об уникальном механизме формирования кластеров в процессе синтеза дисперсий. В качестве такого механизма рассмотрена модифицированная модель агрегации с ограниченной диффузией (DLA-модель), впервые расширенной на случай кластеров из полидисперсных структурных единиц (частиц ДНА). Показано, что описание кривых рассеяния в рамках соответствующей модели, наряду с полидисперсностью частиц ДНА, требует также и достаточно высокой полидисперсности кластеров. «Легкие» и «тяжелые» кластерные фракции, разделенные центрифугированием, показывают один и тот же тип кластеров на разных масштабах. Описан эффект структурного фактора рассеяния, характеризующего кластер-кластерное взаимодействие, в концентрированных суспензиях "легких" и "тяжелых" кластерных фракций. Работа выполнялась совместно с Химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова (Москва, Россия) и Физическим факультетом Киевского Национального Университета им. Тараса Шевченко (Киев, Украина).

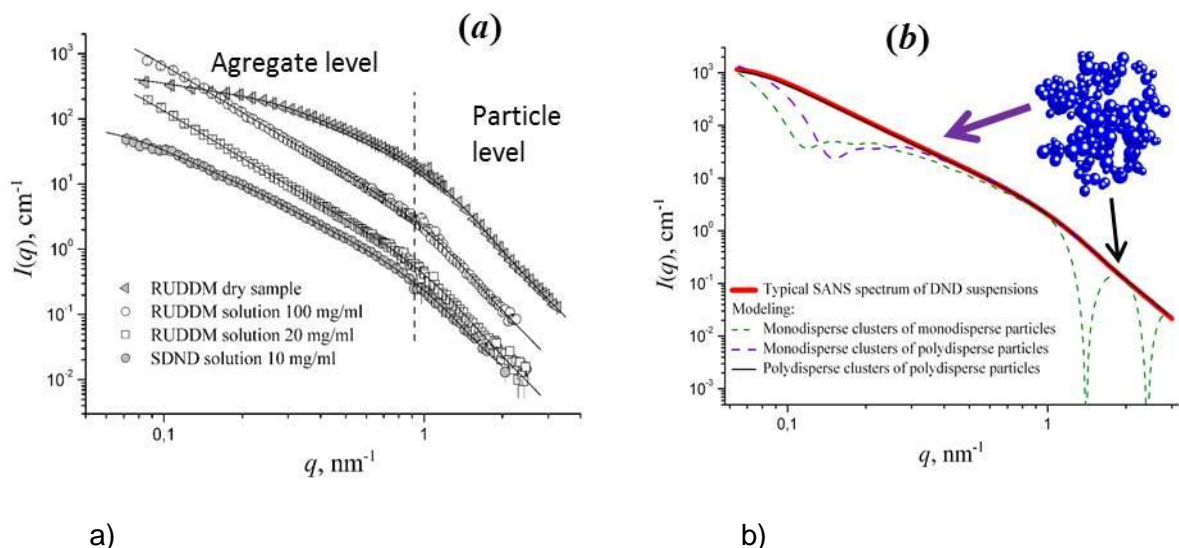


Рис. 14. (a) Экспериментальные кривые малоуглового рассеяния нейтронов (ЮМО, ИБР-2) на коммерческих водных дисперсиях детонационных наноалмазов: RUDDM (Real-Dzerzhinsk Ltd.) и SDND (PlasmaChem GmbH) сравниваются с модельными кривыми (сплошные линии), рассчитанными в экспоненциально-степенном приближении для двух структурных уровней (обозначены на графике). (b) Расчетные кривые малоуглового рассеяния для модели агрегации с ограниченной диффузией с монодисперсными/полидисперсными структурными единицами и монодисперсными/полидисперсными кластерами сравниваются с расчетной кривой в экспоненциально-степенном приближении с использованием параметров, полученных из обработки экспериментальных данных.

Также проведены исследования структурной организации гидрогелей ДНА с положительным  $\zeta$ -потенциалом [19]. Результаты вариации контраста в МУРН были сопоставлены с данными предыдущих аналогичных экспериментов для суспензий ДНА с отрицательным  $\zeta$ -потенциалом. Никаких принципиальных отличий со структурной точки зрения между  $\zeta^+$  и  $\zeta^-$  стабилизациями водных суспензий ДНА не обнаружено. Идентичность структуры на шкале размеров до 100 нм была доказана в отношении развитых кластеров, характеризующихся близкими значениями фрактальных размерностей, а также в отношении частиц ДНА характеризуется полидисперсностью (более 30%) и диффузной поверхностью. Это свидетельствует о существовании общего механизма формирования и роста кластеров ДНА в суспензиях, независимо от способа стабилизации. Было сделано предположение о том, что наносистема стабилизируется за счет образования заряженной оболочки вокруг всего кластера, а не вокруг отдельных частиц в нем. Работа выполнялась совместно с Физико-техническим институтом имени

А.Ф.Иоффе (Санкт-Петербург, Россия) и Физическим факультетом Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).

В рамках биофизических исследований растворов фуллеренов были проведены эксперименты на водных растворах C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, включающих анализ структуры кластеров при перемещении их в физиологическую среду и исследование взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> с противоопухолевыми антибиотиками, рис. 15 [20, 21]. С помощью МУРН и теста мутагенной активности доксорубина и смеси C<sub>60</sub> с Доксорубицином на клетках *Salmonella Typhimurium* TA98 было показано, что фуллерен C<sub>60</sub> может выступать в качестве перехватчика антибиотика доксорубина и формировать гетеро-комплексы с этим препаратом. Исследования взаимодействия C<sub>60</sub> с доксорубицином, включая МУРН, сканирующую электронную (СЭМ) и атомно-силовую микроскопии, калориметрию, динамическое светорассеяние (ДСР) и УФ-Вид спектроскопию, были расширены на другие ароматические препараты, обладающие схожей с доксорубицином пространственной структурой, такие как Ландомицин и Цисплатин. Обнаружены и описаны новые эффекты биологического взаимодействия фуллерена C<sub>60</sub> в комбинации с различными противоопухолевыми препаратами. Работа выполнялась совместно с Биологическим и Физическим факультетами Киевского национального университета имени Тараса Шевченко (Киев, Украина).

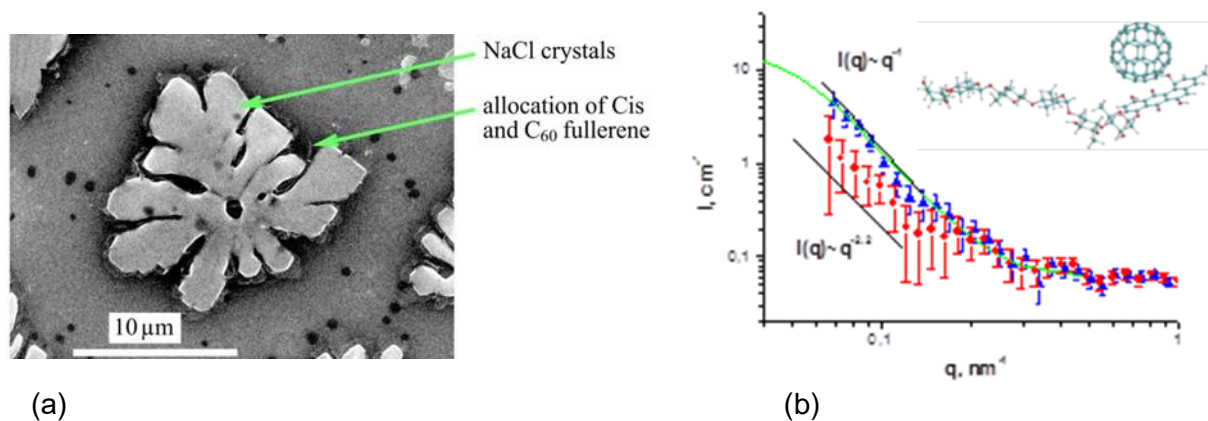


Рис. 15. СЭМ данные для раствора C<sub>60</sub> с Цисплатин (а). МУРН для водного раствора C<sub>60</sub> (синий треугольник) и смеси C<sub>60</sub> с Ландомицина А (красный круг). Зеленая линия соответствует модельной кривой, полученной в из обратного Фурье-преобразования. Вставка: Расчетная структура комплекса C<sub>60</sub> + Ландомицин А (b).

В рамках изучения кластерообразования фуллеренов в растворах исследована кинетика растворения фуллерена C<sub>60</sub> в полярном растворителе N-метил-2-пирролидоне (НМП) при варьировании температуры и скорости перемешивания компонент во время приготовления раствора [22]. Для данной системы характерен переход от молекулярного к



коллоидному раствору, детальное описание которого представляет, как фундаментальный, так и практический интерес. Опираясь на предложенную модель эволюции раствора C<sub>60</sub>/NMP, как результата конкуренции растворения и комплексообразования, построена диаграмма соответствующих скоростей в зависимости от условий приготовления раствора (рис. 16).

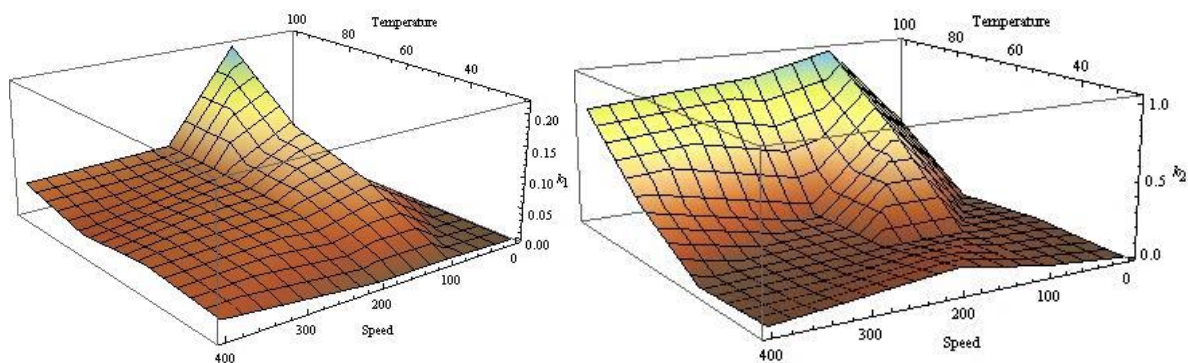


Рис. 16. Диаграмма скоростей растворения ( $k_1$ ) и комплексообразования ( $k_2$ ) раствора C<sub>60</sub>/NMP (концентрация 0.3 мг/мл) в зависимости от скорости перемешивания и температуры. Значения скоростей получены на основе анализа интенсивности пика поглощения УФ-Вид на длине волны 330 нм.

### 3.4. Исследования слоистых наноструктур

В рамках усовершенствования работы литиевых аккумуляторов проведена серия экспериментов по нейтронной рефлектометрии (рефлектометр ГРЭИНС) для изучения электрохимических границ раздела жидкий электролит/твердый электрод (рис. 17). Из анализа зеркального отражения было выявлено образование твердо-электролитной интерфазы (Solid-Electrolyte Interphase, SEI) на поверхности электрода (Cu), а также прослежено электроосаждение лития и рост паразитных дендритных образований в процессе работы электрохимической ячейки. Полученные профили плотности длины рассеяния перпендикулярно поверхности электрода позволили проанализировать различные режимы образования SEI, а также формирование и рост нанометровых слоев лития различной шероховатости на изначально сформированном SEI. Показано, что нейтронная рефлектометрия может эффективно использоваться для *in situ* характеристики осаждения лития на металлические электроды [23]. Работа выполнялась совместно с Химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова (Москва, Россия).

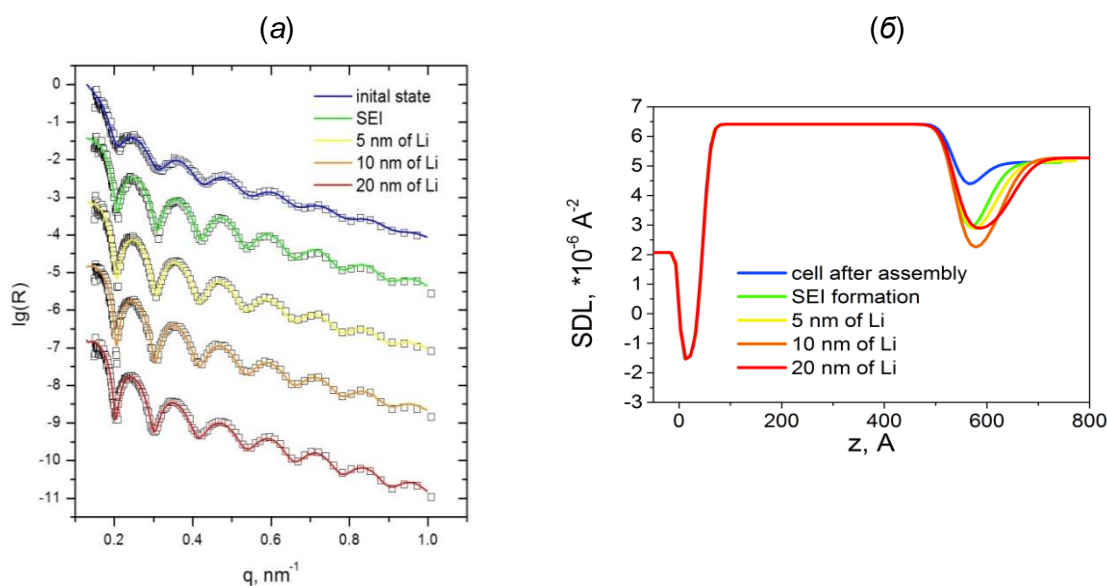


Рис.17. (а) Экспериментальные кривые зеркального отражения нейтронов (точки) от медного электрода на границе с электролитом при различном режиме подачи тока и напряжения. (б) Полученные из аппроксимации профили плотности длины рассеяния для различных режимов, представленных на рисунке 1а с указанием характерной толщины слоя осажденного лития.

Проведены нейтронные исследования модификации магнитного состояния ферромагнитной слоистой наноструктуры Ta/V/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/V/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/Nb/Si под действием сверхпроводимости (рис. 18). В температурном диапазоне 1.5-8 К, где слои ниобия и ванадия сверхпроводящие, наблюдаются различные температурные зависимости рассеяния нейтронов на магнитных кластерах данной наноструктуры для случаев слабого магнитного поля 20 Э, структуры с остаточной намагниченностью после намагничивания в поле 2 кЭ и структуры в постоянном магнитном поле 1кЭ. Это свидетельствует о том, что влияние сверхпроводимости на состояние системы магнитных кластеров в слоистой структуре зависит от величины магнитного поля. Методов рефлектометрии в реальном времени измерены температурные зависимости рассеяния нейтронов, демонстрирующие релаксацию магнитного состояния слоистой структуры Ta/V/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/V/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/Nb/Si с характерными временами десятки минут. Наблюдались зависимости, связанные с крипом магнитного потока в магнитной не сверхпроводящей структуре и с разнонаправленным крипом в сверхпроводящей структуре.

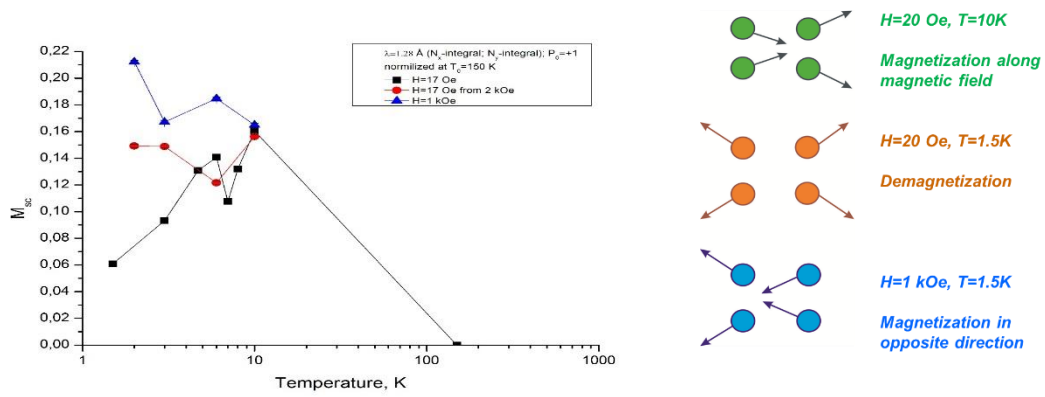


Рис. 18. Температурные зависимости рассеяния нейтронов на магнитных кластерах ферромагнитной слоистой наноструктуры Ta/V/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/V/Fe<sub>0.7</sub>V<sub>0.3</sub>/Nb/Si в различных магнитных полях (слева) и схематическое изображение поведения магнитных моментов кластеров (справа).

В слоистых структурах S1/FM/S2, состоящих из ферромагнитных и сверхпроводящих слоёв, с помощью отражения и рассеяния поляризованных нейтронов выполнено исследование влияния сверхпроводимости на ферромагнетизм. Экспериментально показано, что при низких температурах в слоистых структурах формируются магнитные структуры с линейными размерами в диапазоне от 5 нм до 30 мкм. При температурах ниже сверхпроводящих переходов в слоях ванадия и ниобия намагниченность магнитных структур подавляется сверхпроводимостью. На рис. 19 для разных структур видно, что рассеяние нейтронов падает с понижением температуры от 8 до 1.5 К. Также на рис. 19 показано, как структура системы кластеров при 8К трансформируется в структуру при 1.5К.

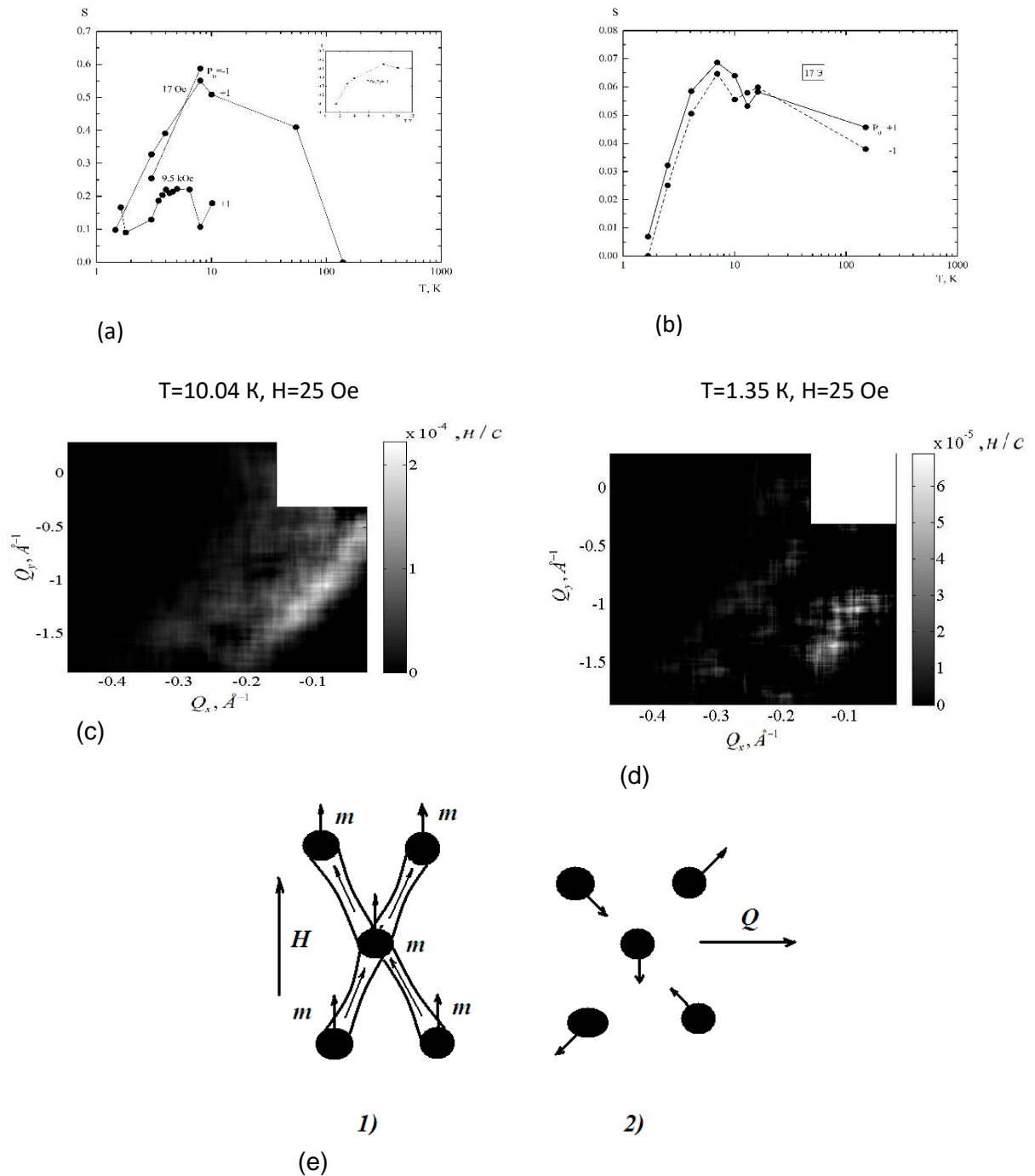
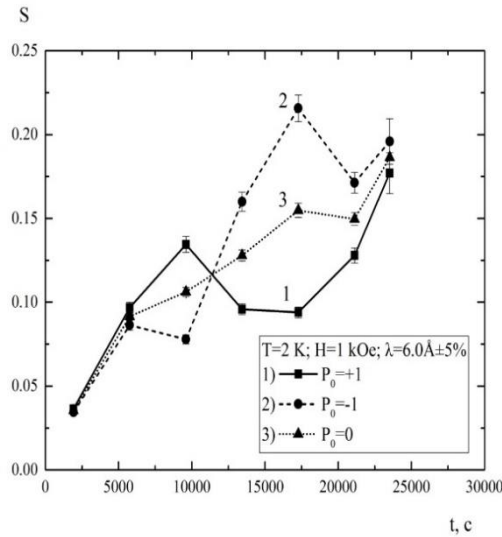


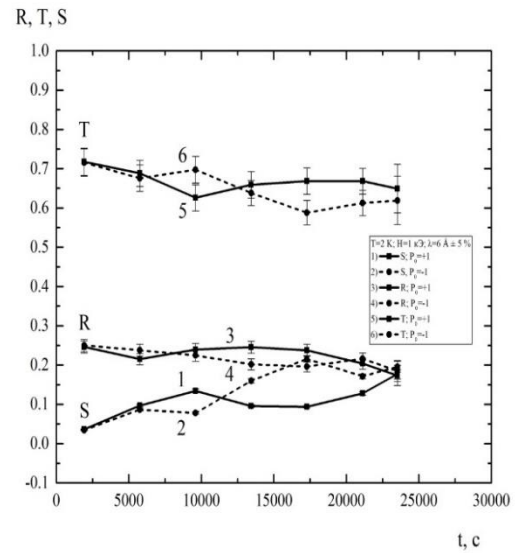
Рис. 19. Зависимость коэффициента рассеяния нейтронов  $S(T)$  для структуры V(150nm)/(FM(7%)+V(50%)+Nb(43%)(25 nm))/Nb(150nm) при  $H= 17$  Э и 9.5 кЭ (а). Зависимость коэффициента рассеяния нейтронов  $S(T)$  для структуры V(150nm)/(FM(7%)+V(43%)+Nb(43%)+Cr(7%))(25 nm)/Nb(150nm) при  $H= 17$  Э (б). Контурные интенсивности рассеяния нейтронов на плоскости переданных волновых векторов нейтронов  $Q_y$ - $Q_x$  при  $H=25$  Oe и  $T=10.04$  K(с) и 1.35K(d). Структура системы кластеров при 8K (1) и 1.5K(2) (е).

С помощью рефлектометрии поляризованных нейтронов в реальном времени проведены исследования магнитного состояния ферромагнитно-сверхпроводящей слоистой структуры Ta/V/FM/Nb/Si. Наблюдалась релаксация неоднородного магнитного состояния структуры с характерным временем в несколько часов как при температуре выше, так и ниже точек сверхпроводящих переходов в слоях структуры. Характер временной зависимости рассеяния нейтронов зависел от величины напряжённости магнитного поля  $H$ , температуры и поляризации нейтронов. На рис. 20 приведена зависимость от времени коэффициента рассеяния нейтронов. Видна зависимость от поляризации, обусловленная рассеянием на магнитных кластерах. Моменты кластеров из начальной ориентации по полю ориентируются в направлении против поля. Существует также не зависящая от поляризации часть рассеяния, обусловленная образованием с течением времени доменной структуры.

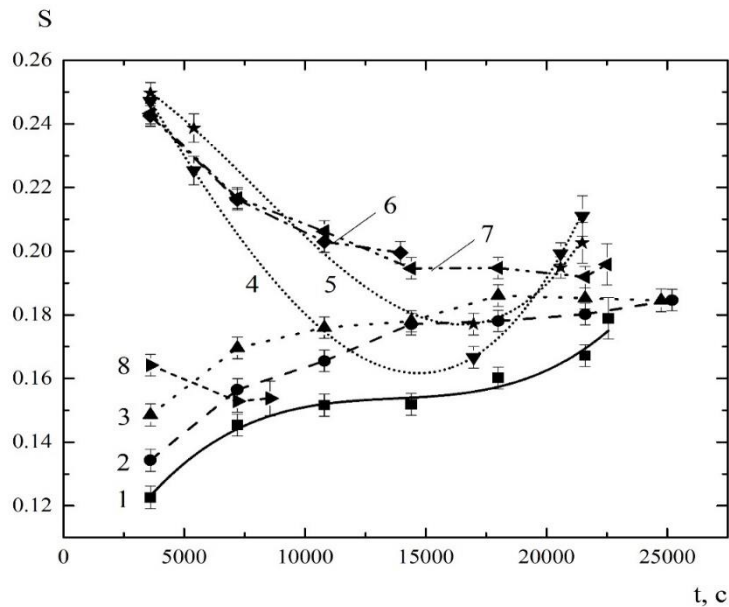
При большом поле  $4\text{кЭ}$  (кривые 4 и 5, рис. 20с) в начале происходит депиннинг сверхпроводящих вихрей в смешанном состоянии сверхпроводящих слоёв ванадия и ниобия, сменяющийся движением моментов кластеров. Таким образом, по-видимому, впервые рефлектометрия нейтронов (когерентное распространение – отражение и пропускание и ГИСАНС) использовалась для изучения релаксации магнитного состояния. По-видимому, впервые релаксация наблюдалась на гибридной структуре, состоящей из ферромагнитных и сверхпроводящих слоёв. При этом, характерное время изменения магнитного состояния систем кластеров, доменов и вихрей составляло несколько часов, а точность измерения временной зависимости составила несколько процентов. Измерение временных зависимостей коэффициентов рассеяния, отражения и пропускания, имеющих место при изменениях среднего и локального потенциалов взаимодействия нейтронов со средой, явилось эффективным средством идентификации типов магнитных систем в слоистых структурах. В принципе, на использовавшемся в данном исследовании спектрометре РЕМУР, можно повысить интенсивность пучка нейтронов, что позволит довести временное разрешение в случае исследований необратимых процессов до нескольких минут.



(a)



(b)



(c)

Рис. 20. Зависимость  $S(t)$  в магнитном поле 1 кЭ при температуре 2 К для  $\lambda=6 \text{ \AA}$  и  $P_0=+1$ ,  $-1$  и  $0$  (a). Временные зависимости коэффициентов - пропускания  $T$ , отражения  $R$  и рассеяния  $S$  (b). Зависимость  $S(t)$  при  $T=3$  К:  $P_0=+1$  и значениях  $H$ : 17 Э (1), 1 кЭ (2), 2 кЭ (3), 4 кЭ (4), 6 кЭ (6), 7 кЭ (7) и 8 кЭ (8);  $P_0=-1$  и  $H=4$  кЭ (5) (c).

### 3.5 Исследования биологических наносистем, липидных мембран и липидных комплексов

Зрительный пигмент родопсин является типичным представителем огромного семейства рецепторов, сопряженных с G-белками (GPCR). GPCR в мембране функционируют в димерном или олигомерном состоянии. Однако, для родопсина и всего

класса А родопсин-подобных GPCR функциональная роль димерного состояния до сих пор не установлена. Супрамолекулярная организация родопсина в фоторецепторных мембранах является в настоящее время предметом острой дискуссии. Структурная организация фоторецепторной мембраны исследовалась при помощи метода малоуглового рассеяния нейтронов с вариацией контраста (рис. 21). Установлено, что родопсин имеет необычно высокую плотность упаковки в фоторецепторной мембране с расстоянием между белковыми молекулами около 56 Å [24]. Полученные данные позволяют с высокой вероятностью предполагать мономерный характер молекул родопсина в фоторецепторной мембране.

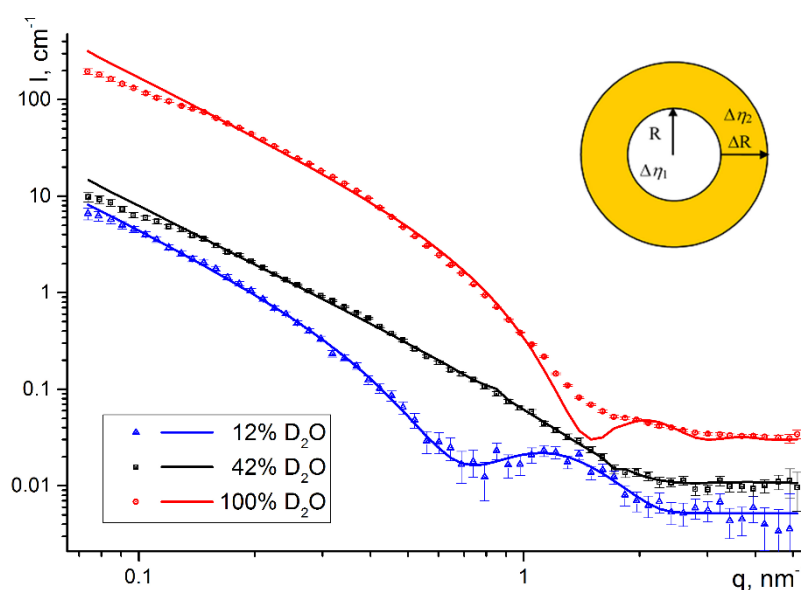


Рис. 21. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов на фоторецепторной мембране, измеренные с вариацией контраста.

Одной из важнейших функций биологических мембран является ее способность отделять клетку от окружающей среды. Нарушение целостности мембраны влечет за собой смерть клетки. Однако локальные и кратковременные изменения мембранной целостности приводят к созданию новой структуры путем слияния или деления клеток. Слияние лежит в основе таких важнейших физиологических процессов, как экзоцитоз, секреция, образование вторичных лизосом. Кроме того, направленное слияние клеток *in vitro* под действием различных фьюжн агентов широко используется для решения ряда задач в биомедицине и биотехнологии. Одним из фьюжен агентов является Диметилсульфоксид (ДМСО). В присутствии ДМСО происходит образование пор в мембранах, в результате чего увеличивается их проницаемость и уменьшение жесткости мембран, что в свою очередь инициирует процесс слияния. ДМСО является токсичным для живых клеток. Диэтилсульфоксид (ДЭСО) менее токсичен, чем ДМСО и глицерол, например, для *E. coli*. Механизм взаимодействия ДЭСО и ДМСО с биологическими мембранами, по всей

видимости, одинаков. По данным МУРН проведен анализ влияния концентрации ДМСО и ДЭСО на структурные и фазовые переходы в фосфолипидных мембранах. Показано, что слияние происходит при более низкой молярной концентрации ДЭСО, чем ДМСО. ДЭСО, как и ДМСО увеличивает температуру главного фазового перехода ( $T_f$ ). Однако в присутствии ДМСО фазовый переход происходит при более низкой температуре ( $T_f=35.2^\circ\text{C}$  и  $33.6^\circ\text{C}$ ) и в более узком диапазоне температур, чем в присутствии ДЭСО при одинаковой молярной концентрации сульфоксидов.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучен процесс спонтанного формирования фосфолипидных везикул в присутствии ионов кальция. Впервые детально изучено поведение межмембранного расстояния в области перехода как для мембран в жидкой, так и в гель фазе. Показано, что переход системы из связанного состояния в несвязанное в обеих фазах носит непрерывный характер. Если в жидкой фазе это был ожидаемый результат, предсказанный многочисленными теоретическими работами, то данные, полученные в гель фазе, противоречат большинству опубликованных ранее работ. Теоретические изыскания в гель фазе указывают на тот факт, что при добавлении ионов кальция к липидным мультислойным мембранам должен происходить резкий переход мембран из связанного в несвязанное состояние, поскольку в гель фазе отсутствуют ондуляции (мембрана более «жесткая», чем в жидкой фазе). Однако наши исследования показали, что не принимать во внимание влияние сил ондуляций на межмембранные взаимодействия нельзя. Таким образом, наши экспериментальные результаты подтверждают выдвинутую Р. Липовски гипотезу (1986 год) о возможном продолжительном характере перехода. Определены критические концентрации ионов кальция, при которых исследуемый переход происходит: в геле (0,3 мМ) и жидкой (0,4 мМ) фазах. Кроме того, определены константы связывания ионов кальция с липидными мембранами:  $22 \text{ M}^{-1}$  в гель и  $24 \text{ M}^{-1}$  в жидкой фазах.

Как известно, ферментированные системы окислительного фосфорилирования митохондрии могут работать в двух режимах - в режиме суперкомплекса и в диссоциированном состоянии. Проведенные комплексные исследования показали, что митохондрии сердца работают в режиме суперкомплекса в широком диапазоне тоничности среды инкубации. Данный результат был получен полярографическим методом с использованием метода двойного ингибиторного анализа Баума. Была исследована ультраструктура митохондрий методами электронной микроскопии (ЭМ) и малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) в условиях нормальной тоничности (300 мОсм - изотония) и низкоамплитудного набухания (120 мОсм - гипотония), при этом показано существование двух типов ультраструктуры митохондрий. С помощью ЭМ было показано, что



митохондриальные кристы в изотонических и гипотонических условиях имеют разную форму и толщину. Методом томографии продемонстрирована складчатая конфигурация крист. Исследования ультраструктуры митохондрий сердца методами ЭМ и ингибиторного анализа проводились на интактных функционирующих митохондриях в присутствии субстратов дыхания. Методом МУРН показано, что в условиях изотонических и гипотонических сред в митохондриях формируются высокоорганизованные липид-белковые ламеллярные структуры. Формирование липидных структур было продемонстрировано с использованием метода вариации контраста (варьирование доли тяжелой воды в растворе). Также показано, что толщина митохондриальных крист зависит от тоничности среды. Таким образом, полученные данные о функционировании и структуре митохондрий позволяют предположить существование двух состояний системы окислительного фосфорилирования, которая формирует кристы с разными структурными параметрами [25].

Проведены экспериментальные исследования пассивного транспорта частиц через липидную мембрану в разных фазовых состояниях липида методом неупругого рассеяния рентгеновских лучей. Известно, что пассивный перенос молекул через клеточную мембрану зависит от тепловых движений липидов. Тем не менее, характер трансмембранного транспорта и точный механизм до конца не выяснены. Проведено измерение фононных возбуждений в липидном бислое 1,2-дипальмитоил-3-глицеро-3-фосфохолина выше и ниже температуры главного фазового перехода. В гель фазе, впервые, было показано наличие поперечных высокочастотных мод, которые прерываются, когда липид переходит в жидкую фазу. По видимому, это прерывание связано с образованием короткоживущих нанометровых липидных кластеров и переходных пор, которые облегчают пассивный молекулярный перенос через липидный бислой. Полученные данные свидетельствуют о том, что колебания углеводородных хвостов липида обеспечивают эффективный механизм пассивного транспорта [26].

Продолжены работы по исследованию методами дифракции и малоуглового рассеяния нейтронов и синхротронного излучения липидных мембран и наночастиц на их основе в коллаборации с Университетом Мессины, Италия и НИЦ «Курчатовский институт». Изучена структурная организация везикулярных переносчиков лекарств, в том числе везикулярной транспортной системы фосфолипovit, рис. 22 [27]. Особое внимание уделено процессам взаимодействия и агрегации везикул. Сформулированы общие принципы организации везикулярных переносчиков лекарств.

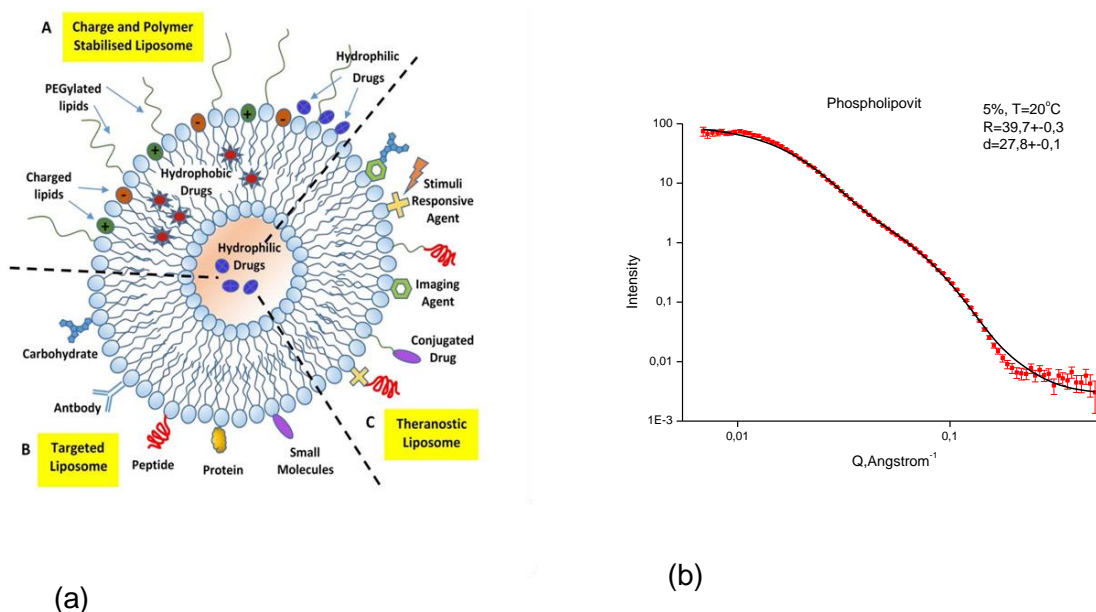


Рис. 22. Схематическое представление везикулярных транспортных систем различного типа для переноса лекарств (а). Спектр малоуглового рассеяния нейтронов (ЮМО) и расчетная кривая для везикулярной транспортной системы фосфолипидит (b).

В рамках изучения структуры и свойств мембран проведены эксперименты по молекулярно-динамическому моделированию (МД) и МУРН для катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  с гелей-фазой модельной липидной мембраны дипальмитоил-фосфатидилхолина (DPPC). В результате МУРН и МД экспериментов изучено формирование ориентированных мультисамельярных мембран. Было обнаружено увеличение толщины бислоя для обоих рассмотренных катионов при концентрации (молярное соотношение)  $\sim 1:7$  дивалентного иона металла к липиду ( $\text{Me}^{2+}:\text{DPPC}$ ). МД моделирование позволило выявить небольшую разницу в эффекте двух катионов на гелей-фазу мембран. Работа [28] выполнена в сотрудничестве с Университетом Каменского (Братислава, Словакия), рядом исследовательских лабораторий в США и ЛРБ ОИЯИ.

Проведено комплексное исследование фазовых переходов, морфологии и внутренней структуры органогеля 4-heptyloxyphenylolithocholic acid (7OPhOLCA) – производной литохалиевой кислоты (LCA). Получение стабильных органогелей с заданными химическими и физическими свойствами является перспективным направлением с точки зрения их возможного использования в оптоэлектронике, медицине для транспортной доставки лекарств, регенерации поврежденных тканей. Методом МУРН были исследованы образцы 7OPhOLCA в ДМСО-d<sub>6</sub> с различной концентрацией, определены температурные диапазоны золь-гель перехода, рис. 23 [29]. Показано, что температура указанного перехода уменьшается при увеличении концентрации органогеля при нагревании. Причиной изменения внутренней структуры в области золь-гель перехода

является разрушение водородных связей, как было показано методом ИК спектроскопии. Кроме того, анализ кривых малоуглового рассеяния позволил определить морфологические изменения исследуемых образцов в гелевой фазе, которые не были первоначально обнаружены методом ДСК из-за незначительной величины энтальпии (по сравнению с фазовыми переходами).

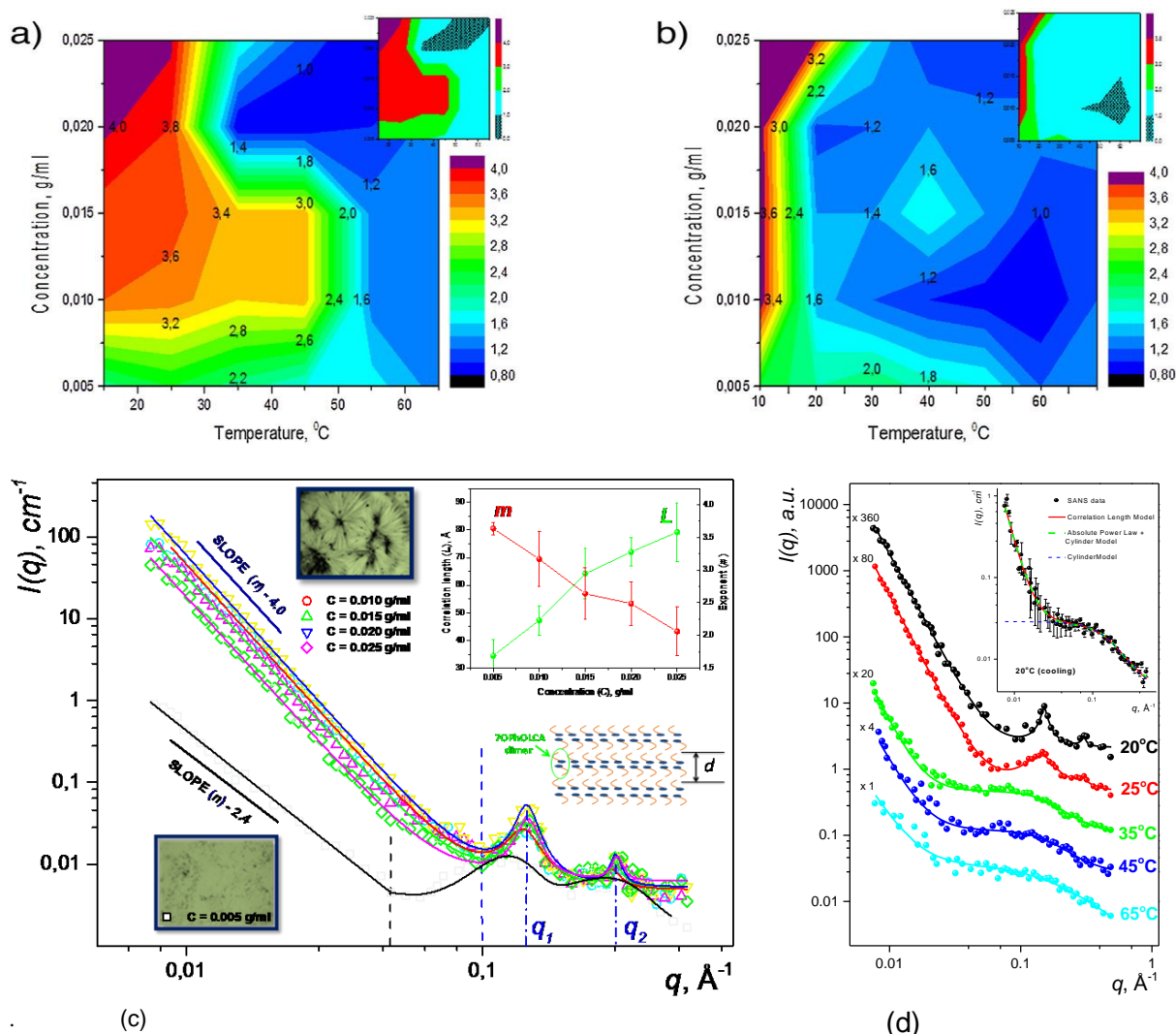


Рис. 23. Золь-гель переход для процесса нагревания (a) и охлаждения (b). Кривые МУРН (символы) с фитами (линии) для 7OPhOLCA в ДМСО-d<sub>6</sub> для концентраций  $C = 0.005, 0.010, 0.015, 0.020$  и  $0.025$  g/ml при  $T = 10^\circ\text{C}$  после одинарного цикла нагревание – охлаждение (c). Пунктирные вертикальные линии разделяют область малых и больших  $q$ ;  $q_1$  и  $q_2$  соответствуют максимальной интенсивности Брэгговских пиков. ОМ изображения получены для образцов, стабилизированных 12 часов в кварцевых кюветах при  $T=10^\circ\text{C}$ . Вставка: изменение корреляционной длины  $L$  и экспоненты  $m$  в зависимости от концентрации 7OPhOLCA. Изменение спектров МУРН при увеличении температуры для 7OPhOLCA в ДМСО-d<sub>6</sub> для  $C=0.015$  g/ml (d). Вставка: Кривые МУРН (кружки) при  $T=20^\circ\text{C}$  во время охлаждения.

В частности, при температурах выше 25°C происходит разрушение ламелярной организации димеров. Реорганизация гидроксильных групп при этом не наблюдается (ИК спектроскопия). Для анализа данных МУРН было предложено 3 модели. Также изучена временная стабильность органогелей. Установлено, что все наблюдаемые фазы являются обратимыми и структура исследуемых образцов обладает эффектом памяти.

### **3.6 Исследования полимерных материалов**

Малоугловое рассеяние нейтронов было применено для изучения структурных особенностей перфорированных протонопроводящих полимерных образцов, содержащих сульфоновые группы Aquivion. Была обнаружена тонкая структура полимерных мембран, основанная на системе протонопроводящих каналов в перфторированной полимерной матрице. Были определены изменения тонкой структуры в зависимости от эквивалентной массы мембраны, а также установлена корреляция этих изменений со значением протонной проводимости. Метод вариации контраста позволил исследовать влияние ориентации растяжения на тонкую структуру. Установлено, что растяжение сопровождается увеличением протонной проводимости из-за изменений в тонкой системе канальной структуры. Наши исследования подтверждают, что уменьшение длины боковой цепи влияет на тонкую структуру перфторированных протонопроводящих мембран. Это сопровождается повышением эффективности их деятельности в водородных топливных элементах [30].

Серебряные золи, синтезированные в полимерных матрицах, исследовались методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР) в сочетании с ультрафиолетовой и видимой (UV-VIS) спектроскопией и анализом квазиупругого рассеяния света (QELS). Полученные каждым из методов характеристики распределения по размерам частиц находятся в хорошем согласии. Также обнаружено, что существуют отклонения экспериментально измеренных характеристик от имеющихся теоретических моделей. Наиболее вероятной причиной этого является то, что кластеры наночастиц имеют несферическую форму [31].

Продолжено моделирование кинетики стеклования полистирола. Выполнено моделирование единичного измерения температурной зависимости теплоемкости при нагревании и охлаждении набором теоретических методов, применяемых в настоящее время к полимерным системам. Показано, что для одиночных кривых достигается хорошее согласие, однако полученные параметры моделей не позволяют корректно описать зависимость температуры стеклования от скорости охлаждения. В обратном случае, если подогнать зависимость  $T_g(q)$ , то согласие с единичным измерением будет не качественным.

Таким образом, наглядно показано, что моделирование общих параметров стеклования и их зависимости от скорости охлаждения одновременно с кинетикой перехода невозможно в рамках существующих моделей [32]. Работа выполнялась в сотрудничестве с Университетом Росток (Росток, Германия).

### **3.7. Исследования атомной и молекулярной динамики**

В последнее время наблюдается большой интерес к исследованию супрамолекулярных сокристаллов типа донор-акцептор с водородными связями, имеющих широкие перспективы в качестве функциональных материалов с полупроводниковыми и/или сегнетоэлектрическими свойствами, возникающими вследствие явлений переноса электронов и протонов. Проведено комплексное исследование кристаллической структуры и молекулярной динамики сокристалла броманилиновой кислоты : 2,6 диметипиразина (BrA : 2,6-DMP) 1:1 с помощью методов монокристалльной рентгеновской дифракции, нейтронной спектроскопии (спектрометр NEPA) и комплементарных спектроскопических методов, рис. 24. [33]. Для интерпретации экспериментальных результатов также было проведено теоретическое моделирование.

Структурный анализ показал, что исследуемая система кристаллизуется в моноклинной структуре симметрии  $P2_1/c$  с четырьмя молекулярными единицами в элементарной ячейке. Кристаллическая структура содержит сетку антипараллельно ориентированных молекулярных цепочек с водородными связями (рис. 24). В ходе интермолекулярного анализа обнаружена неэквивалентность водородных связей промежуточной силы и присутствие множественных специфических межмолекулярных сил. Теоретические расчеты с использованием приближений поверхности Хиршфелда и уменьшенного градиента плотности выявили роль слабых формирующих взаимодействий и ван-дер-ваальсовых сил в стабилизации кристаллической структуры. При анализе колебательных свойств использовались методы нейтронной и оптической спектроскопии (средний, дальний и терагерцовый диапазоны).

Теоретический анализ колебательных спектров производился в рамках теории DFT в полулокальном приближении с учетом полуэмпирических ван-дер-ваальсовых поправок. Несмотря на квазигармоническое приближение, получено хорошее согласие между теоретическими и экспериментальными спектрами. В частности, обнаружено сильное влияние диполь-дипольных взаимодействий дальнего порядка на инфракрасный отклик и влияние структуры на колебания с малыми волновыми числами.

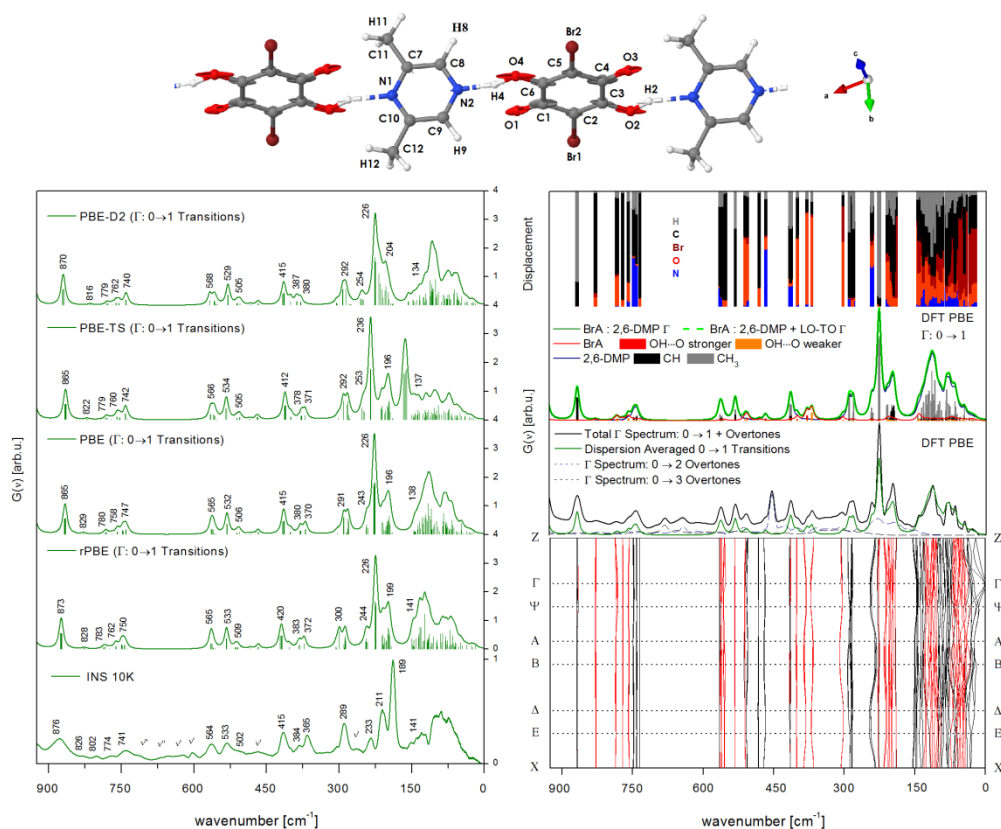


Рис. 24. Молекулярная структура, спектры неупругого рассеяния нейтронов (НЕРА 10К) и теоретические расчетные колебательные спектры (для переходов  $0 \rightarrow 1$ ) BrA : 2,6-DMP (1:1) в диапазоне частот ниже  $925 \text{ cm}^{-1}$ . Теоретические спектры приведены как для структурной модели кристаллических структур, рассчитанных с граничными условиями (rPBE; PBE) и в условиях полной оптимизации (PBE-TS; PBE-D). Также выборочно представлены рассчитанные фононные дисперсионные кривые вместе с плотностью колебательных состояний, разложенных на парциальные плотности для каждого молекулярного фрагмента. Также представлен усредненный по кривым дисперсии спектр вместе с общим спектром для  $\Gamma$  - точки, включающим вклады от обертонов.

Ингибиторы 3-гидрокси-3-метилглутарил коэнзим А редуктазы (HMG-CoA) являются одними из наиболее эффективных и широко используемых лекарств для понижения уровня холестерина, известных как статины. Статиновая монотерапия обычно хорошо переносится и имеет минимальное количество побочных эффектов. Первый HMG-CoA ингибитор, одобренный FDA (Food and Drug Administration, USA) – ловастатин (MEVACOR®; ALTOCOR® & ALTOPREV®), ниже обозначаемый как LOV, который главным образом был использован для контроля гиперхолестеринемии (рис. 25).

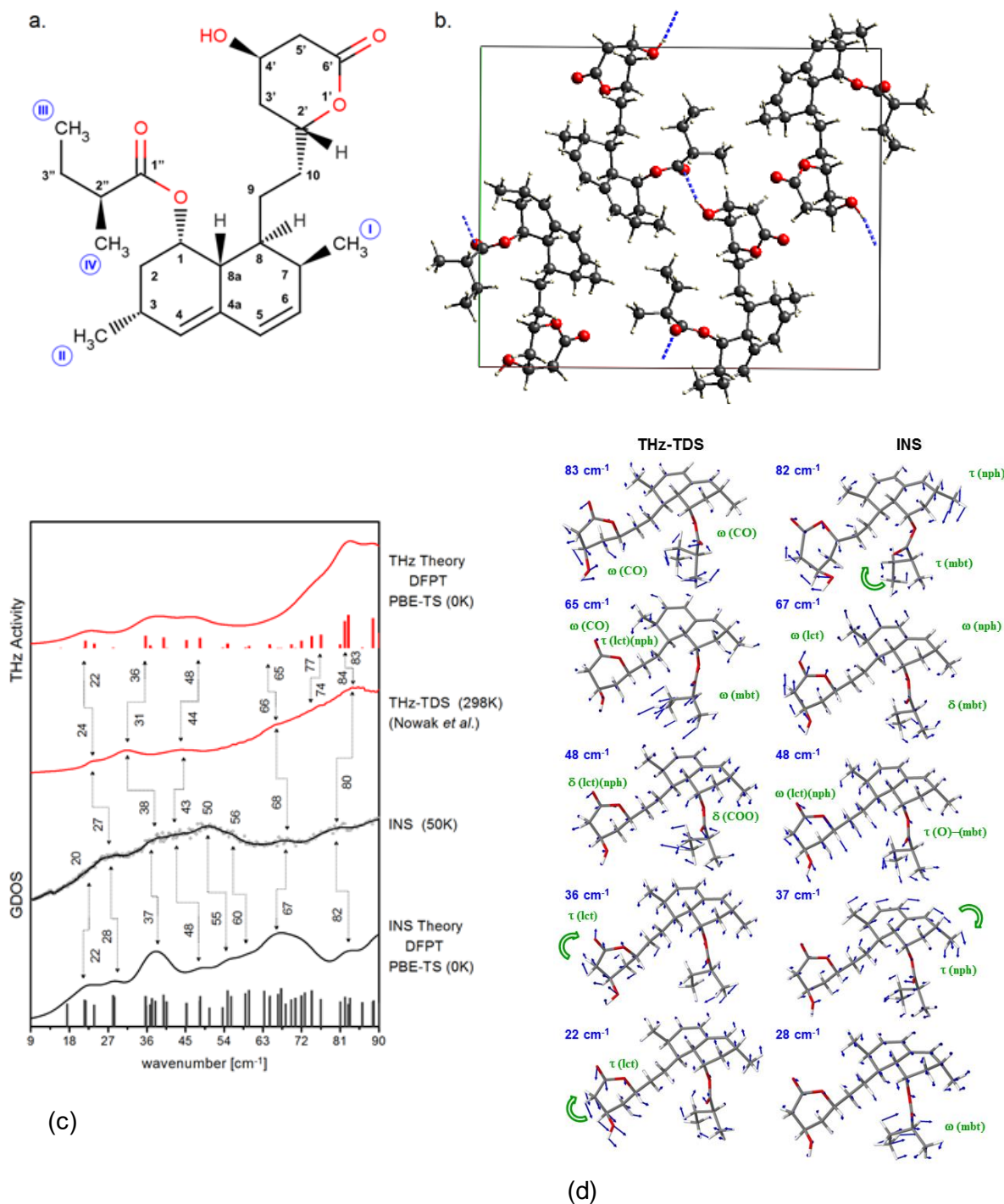


Рис. 25. Молекулярная формула ловастатина (LOV; (1S,3R,7S,8S,8aR)-8-{2-[(2R,4R)-4-Hydroxy-6-охоохан-2-yl]ethyl}-3,7-dimethyl-1,2,3,7,8,8a-hexahydronaphthalen-1-yl (2S)-2-methylbutanoate) с обозначением метиловых групп (I-IV) (a). Кристаллическая структура ловастатина (пр. гр.  $P2_12_12_1$ ), оптимизированная с помощью PW - DFT (PBE-TS) (b). Сравнение теоретически рассчитанного (гармоническое приближение DFPT PBE-TS) и экспериментального колебательного спектра ловастатина согласно данным нейтронной (INS) и оптической терагерцевой (данные Nowak *et al.* Acta Poloniae Pharmaceutica in Drug Research, Vol. 72 No. 5 (2015) pp. 851-866) спектроскопии (c). Наиболее важные колебательные моды ловастатина, дающие вклад в INS и THz-TDS спектры. Показаны собственные вектора, полученные из гармонических PBE-TS расчетов в проекции одной молекулы.

В молекуле LOV можно выделить три основные части – лактоновое кольцо (lct), нафталиновый фрагмент (nph), и метилбутаноатовую цепочку (mbt). Молекулы связаны посредством водородных связей  $O \cdots HO$  (рис. 25). Водородные связи соединяют лактоновые кольца (метиловая группа) с метилбутаноатовыми цепочками (карбониловая группа). Вторая карбониловая группа лактоновых колец остается несвязанной.

В сотрудничестве с Университетом им. А.Мицкевича (Познань, Польша), проведено исследование атомной и молекулярной динамики ловастатина с помощью методов  $^1H$  ЯМР и неупругого рассеяния нейтронов, дополненное теоретическими *ab-initio* расчетами по методу PW-DFT. Получена согласованная модель молекулярной динамики, которая может быть в дальнейшем применена к описанию динамики других альтернативных лекарственных форм и тенденций к аморфизации. Установлено, что молекулярная динамика ловастатина обусловлена движениями метиловых групп и конформационным беспорядком в метилбутаноатовом фрагменте. Колебательная динамика ловастатина была проанализирована с упором на область передачи энергии с низкими волновыми числами, экспериментально исследованную с помощью нейтронной (INS) и терагерцовой (THz-TDS) спектроскопии. Проведенные теоретические расчеты впервые позволили описать фононный спектр ловастатина в данной области с высокой точностью (рис. 25). Следует отметить, что в спектры неупругого рассеяния нейтронов наибольший вклад вносят колебания водородосодержащих молекулярных групп, наиболее мобильных для подвижного mbt – фрагмента и дающих вклад в наиболее интенсивную колебательную моду. В тоже время в терагерцовые спектры основной вклад дают наиболее полярные молекулярные группы, содержащие кислород и входящие во фрагмент lct. Соответствующие нормальные моды колебаний показаны на рис. 25. Наиболее интенсивные особенности спектров THz-TDS обусловлены модами, связанными с колебаниями водородных мостиков  $O \cdots O$  в области выше  $65 \text{ cm}^{-1}$ , а моды в области ниже  $65 \text{ cm}^{-1}$  обусловлены колебаниями всего фрагмента lct. Такое сопоставление мод имеет общий характер без привязки к конкретно соединению LOV и может быть использовано в дальнейшем исследовании статинов.

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование динамики нитропроизводного орто-гидрокси ацетофенона. Для оценки барьеров конформационного изменения и сборки проведены расчеты потенциальных барьеров для вращения нитрогруппы и изомеризации гидроксильной группы. Две полиморфные формы этого соединения были получены медленным и быстрым испарением полярных и неполярных растворов, соответственно. Оба полиморфа были исследованы с помощью методов инфракрасной, ремановской и нейтронной спектроскопии (рис. 26), ядерного



квадрупольного резонанса, дифференциальной сканирующей калориметрии, а также проведены теоретические расчеты методом DFT. В одном из полиморфов установлено наличие фазовых переходов. Положение нитрогруппы и ее влияние на кристаллическую структуру проанализировано с помощью рентгеновской дифракции. Выполнен полный спектральный анализ колебательных спектров для интерпретации двух конформаций. На основе полученных данных объяснена природа фазового перехода [34].

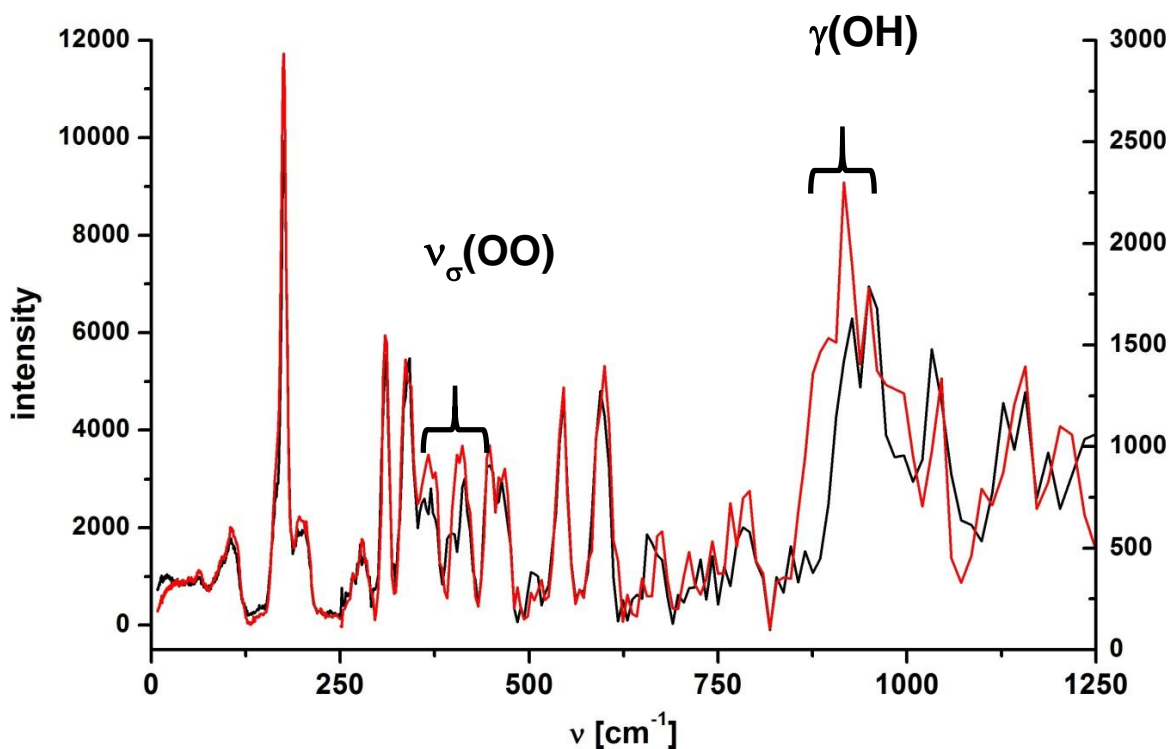


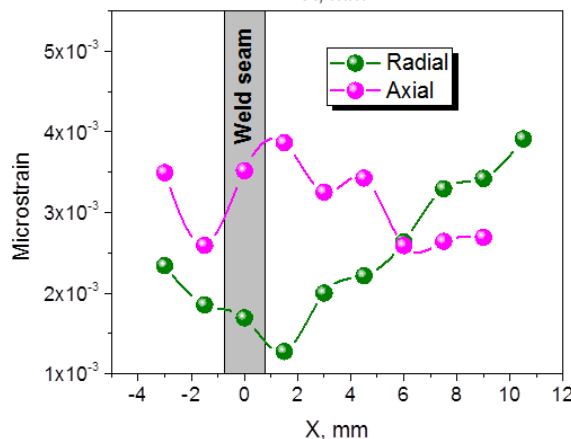
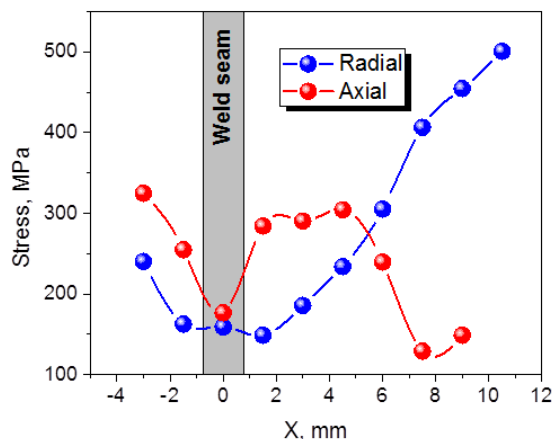
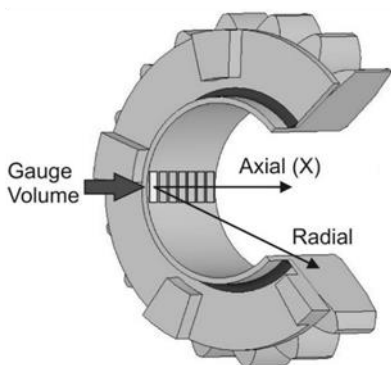
Рис. 26. Спектры неупругого рассеяния (НЕРА, ИБР-2, ОИЯИ) полиморфных форм о-гидрокси ацетофена (красная линия) и его моно-дейтерированного аналога. Левая и правая Y-шкалы соответствуют спектральным диапазонам 0 – 250  $\text{cm}^{-1}$  и 250 – 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.8 Прикладные исследования

К прикладным работам в отделе НИКС ЛНФ традиционно относятся экспериментальные исследования текстуры горных пород и минералов, внутренних напряжений в них и определение внутренних напряжений в объемных материалах и изделиях, включая инженерные материалы и детали машин и устройств. В основном, эти исследования ведутся с помощью дифракции нейтронов.

На дифрактометре ФСД были проведены эксперименты по изучению распределения остаточных напряжений в сварных швах, возникающих после различных методов лучевой сварки (рис. 27). Работы проводились в сотрудничестве с коллегами из Института

электроники БАН (София, Болгария). Изучены остаточные напряжения в зубчатой шестерне коробки передач спортивного автомобиля после электронно-лучевой сварки. Обнаружено, что в области сварного шва и окружающей зоны термического влияния (ЗТВ) остаточные напряжения и микродеформации имеют минимальные значения. В области удаленной от шва остаточные напряжения достаточно велики и их максимальные уровни достигают ~500 МПа, что может свидетельствовать о неоптимальных параметрах режима лучевой сварки.



a)

b)

Рис. 27. а) Фотография зубчатых шестерен, сваренных электронно-лучевой сваркой и схема измерения остаточных деформаций в зубчатой шестерне. б) Распределение остаточных напряжений (вверху) и микродеформаций (внизу) в зубчатой шестерне, сваренной с помощью электронно-лучевой сварки.

Проведено подробное изучение остаточных напряжений в пластине размерами 100x100x10 мм из конструкционной стали S355J2+N, сваренной методом лазерной сварки (laser beam welding - LBW), рис. 28. Распределение остаточных напряжений вдоль координаты скана X носит знакопеременный характер, причем максимальной по величине является компонента тензора напряжений  $\sigma_x$  (~400-460 МПа), направленная вдоль линии сварного шва и имеющая в области зоны теплового воздействия растягивающий характер.

Анализ поведения ширин пиков вблизи сварного шва показал, что уширение пиков зависит от направления  $[hkl]$  в кристалле, что является характерным проявлением фактора ориентации дислокаций по отношению к вектору рассеяния. В данном образце максимальный уровень микродеформации в материале достигает  $4.8 \cdot 10^{-3}$ , и положение максимума в распределении микродеформации совпадает с положением центра сварного шва. Из полученных данных о микродеформациях были вычислены значения плотности дислокаций в материале.

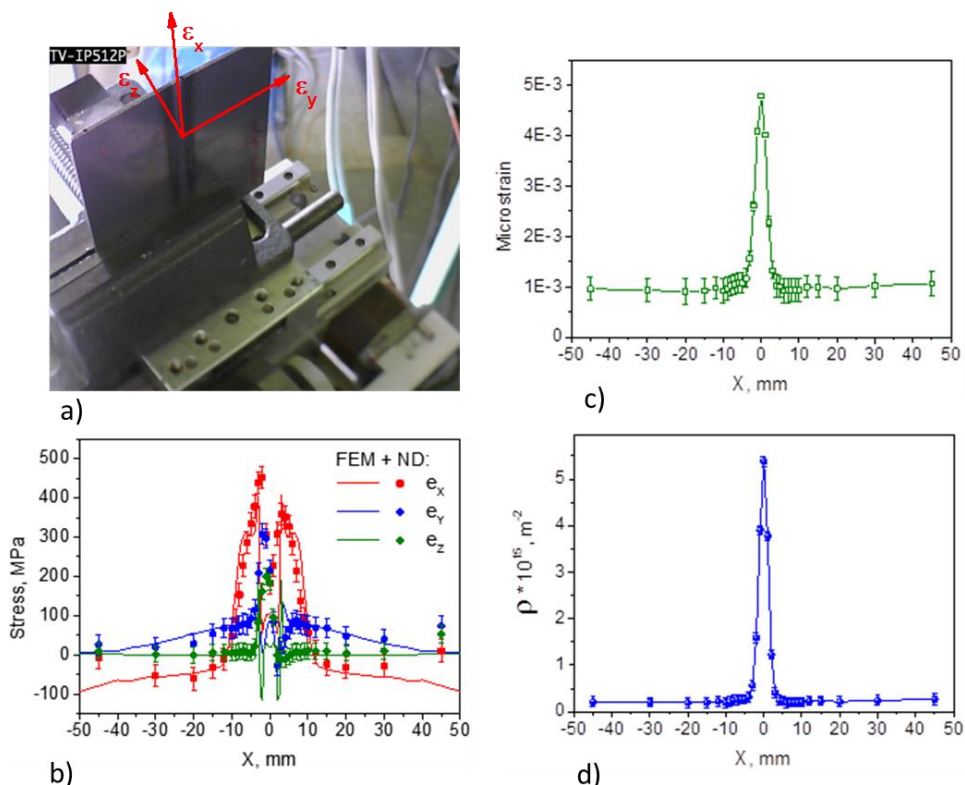


Рис. 28. Исследуемый образец пластины LBW со сварным швом во время эксперимента на ФСД (а). Стрелками указаны компоненты тензора деформаций. Экспериментально измеренное распределение компонент тензора остаточных напряжений в пластине LBW (символы), сваренной лазерным лучом (б). Для сравнения приведены результаты численного моделирования по методу конечных элементов FEM (сплошные линии). Распределение микродеформаций кристаллической решетки (с) и плотности дислокаций (д), полученное из дифракционных данных, в пластине LBW, сваренной лазерным лучом.

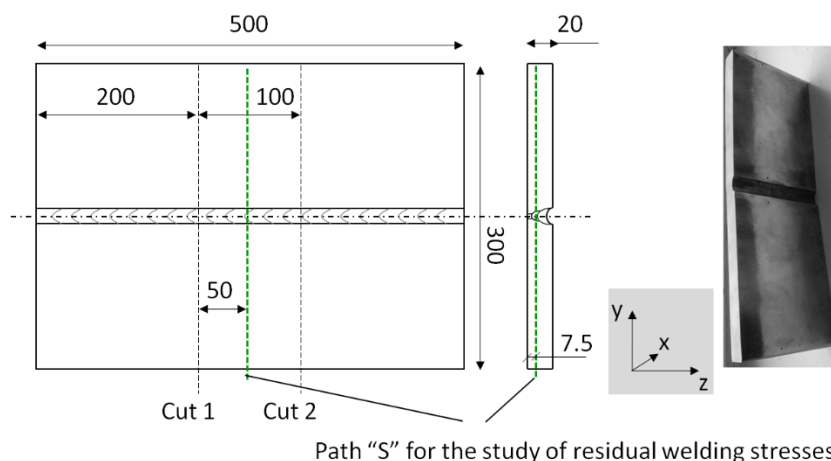
В дополнение к экспериментам по нейтронной дифракции в рамках существующего сотрудничества были выполнены численные расчеты по методу конечных элементов - FEM (группа проф. В. Михайлова, Brandenburg University of Technology, Germany). Сравнение нейтронных данных и расчетов по FEM показало их хорошее согласие, что указывает на

достоверность разработанной теоретической модели процесса лазерной сварки. Данная информация может послужить основой для выработки конкретных технологических рекомендаций для получения желаемого уровня и профиля остаточных напряжений.

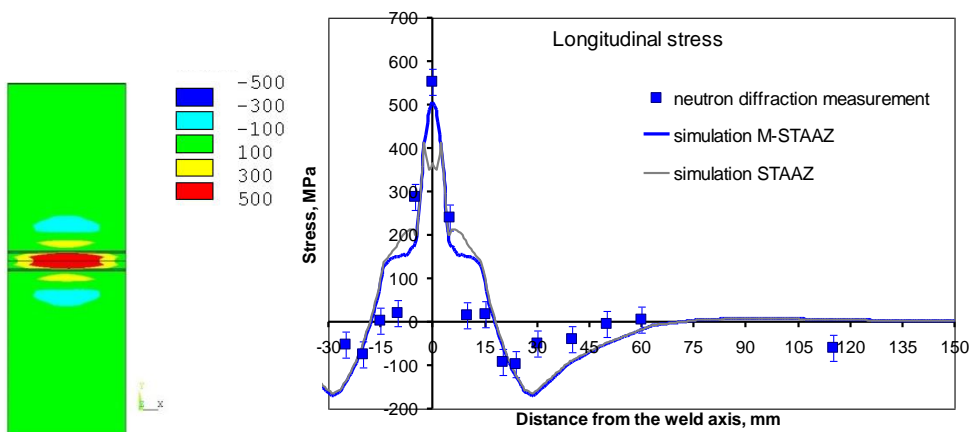
На ФСД продолжены эксперименты по изучению распределения остаточных напряжений в сварных швах, возникающих после различных методов сварки. Работы проводились в сотрудничестве с Институтом электроники БАН (София, Болгария) и Brandenburg University of Technology (Германия). В 2016 г. проведены измерения остаточных напряжений в толстом (~20 мм) образце из конструкционной стали S355J2+N, сваренном с помощью комбинированной многопроходной сварки: 1-й проход - сварка металла в среде защитных газов (MSG-сварка), 2-й и 3-й проходы - дуговая сварка под флюсом (SAW-сварка), рис. 29.

В ходе нейтронного эксперимента с помощью новых радиальных коллиматоров в средней части образца были измерены компоненты тензора остаточных деформаций в широком диапазоне по X поперек линии сварного шва, из которых далее были определены величины остаточных напряжений (рис. 29). Максимальной по величине является продольная компонента тензора напряжений  $\sigma_x$  (~550 МПа), направленная вдоль линии сварного шва и имеющая в области центра шва растягивающий характер. При этом уровень поперечной компоненты тензора напряжений  $\sigma_y$  существенно ниже - ~350 МПа, а уровень нормальной компоненты  $\sigma_z$  не превышает 180 МПа.

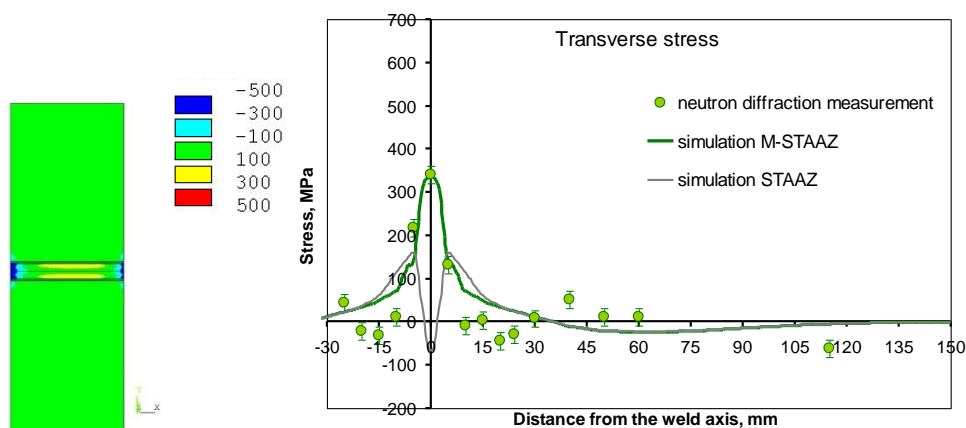
В дополнение к экспериментам по нейтронной дифракции в рамках существующего сотрудничества научной группой проф. В. Михайлова (Brandenburg University of Technology, Germany) были выполнены численные расчеты по методу STAAZ. Сравнение нейтронных данных и расчетов по FEM показало их хорошее согласие, что указывает на достоверность разработанной теоретической модели процесса многопроходной сварки. Данная информация может послужить основой для выработки конкретных технологических рекомендаций для получения желаемого уровня и профиля остаточных напряжений.



(a)



(b)



(c)

Рис. 29. Образец, вырезанный из толстой (~20 мм) пластины, сваренной с помощью многопроходной дуговой сварки под флюсом (SAW-сварка). "S" - линия скана во время нейтронных измерений. Стрелками указаны компоненты тензора деформаций (X,Y,Z) (a). Полная карта распределения продольной компоненты ( $\sigma_x$ ) тензора остаточных напряжений, рассчитанная по методу конечных элементов (FEM) и сравнение экспериментально измеренных значений  $\sigma_x$  вдоль линии скана "S" с результатами численного моделирования по методу конечных элементов FEM (сплошная линия) (b). Полная карта распределения поперечной компоненты ( $\sigma_y$ ) тензора остаточных напряжений, рассчитанная по методу конечных элементов (FEM). и сравнение экспериментально измеренных значений  $\sigma_y$  вдоль линии скана "S" с результатами численного моделирования по методу конечных элементов FEM (сплошная линия) (c).

Совместно с Институтом обработки металлов давлением (Технический университет Фрайбергская горная академия, Фрайберг, Германия) на ФСД исследована серия TRIP-композитов с аустенитной матрицей и с различным содержанием упрочняющей керамической фазы из частично стабилизированного магнием диоксида циркония  $ZrO_2$  (Mg-PSZ), подвергнутых различным степеням пластической деформации (одноосная нагрузка на сжатие), рис. 30. При значениях нагрузки свыше 650 МПа в аустенитной матрице наблюдалось образование двух фаз: кубического  $\alpha'$ -мартенсита и гексагонального  $\epsilon$ -мартенсита. Содержание  $\epsilon$ -мартенсита достигало  $\sim 15\%$  для всех образцов при деформировании до  $\sigma = 1100$  МПа и далее оставалось практически неизменным вплоть до макс. значений нагрузки  $\sigma = 1580$  МПа. Напротив, фаза  $\alpha'$ -мартенсита демонстрировала монотонный рост в диапазоне нагрузок от 950 до 1580 МПа. В керамическом образце из чистого диоксида циркония (100 %  $ZrO_2$ ) наблюдались две фазы: кубическая ( $f \approx 55\%$ ) и тетрагональная ( $f \approx 45\%$ ). Остаточная деформация кристаллической решетки аустенитной матрицы носит сжимающий характер и увеличивается до  $\sim 10^{-3}$ . При этом, деформация кристаллической решетки  $\alpha'$ - и  $\epsilon$ -мартенсита имеет более сложный характер и отражает перераспределение нагрузки между фазами.

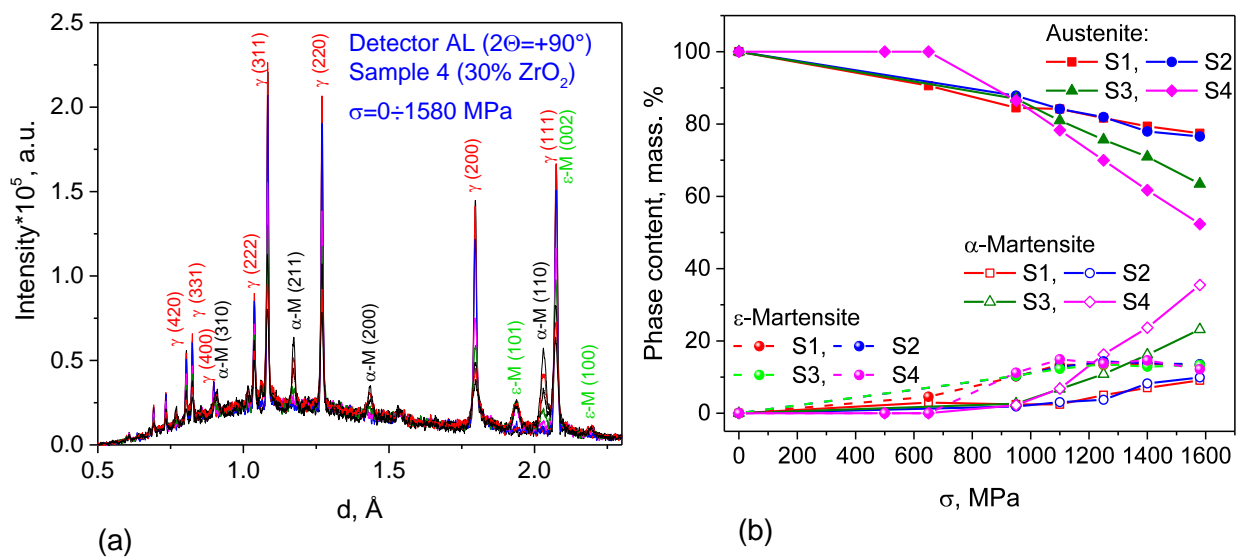
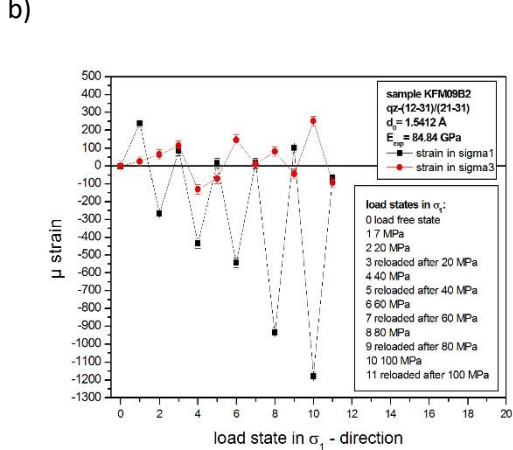
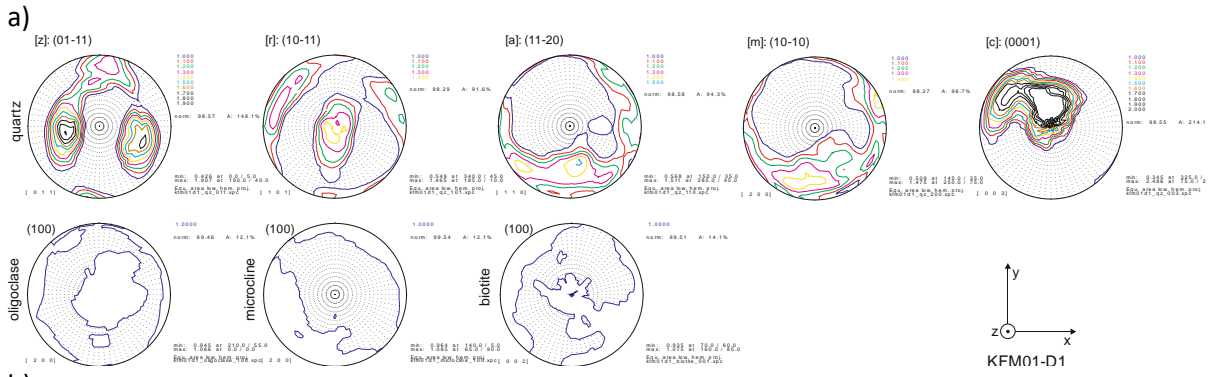
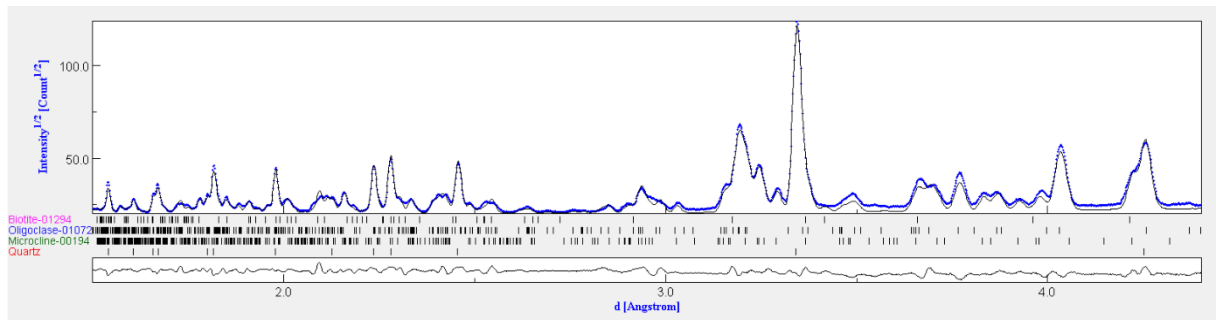


Рис. 30. Изменение в дифракционных спектрах TRIP-композитов в зависимости от величины пластической деформации (а). Изменение массового содержания фаз в TRIP композитах в зависимости от степени пластической деформации (б).

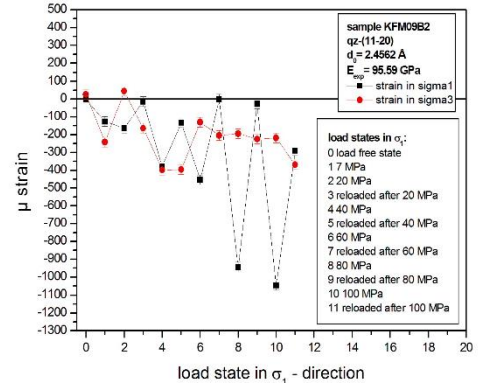
Кроме того, при деформировании в диапазоне от 650 до 1580 МПа наблюдалось заметное уширение дифракционных пиков с ростом пластической деформации, которое обусловлено вариацией фактора контраста дислокаций. Для аустенитной матрицы из

уширений пиков были оценены плотности дислокаций, которые достигают значений в диапазоне  $12 \div 20 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$  в зависимости от содержания диоксида циркония в композите.

На дифрактометрах СКАТ/ЭПСИЛОН проведены *in situ* деформационные эксперименты с образцом гранита из района Форсмарк (Швеция), содержащего кварц, плагиоклаз и биотит. Цилиндрический образец ( $d = 30 \text{ мм}$ ,  $l = 60 \text{ мм}$ ) подвергался циклической одноосной нагрузке в диапазоне от 20 до 140 МПа, измерения проводились при 7 уровнях нагрузки, при каждом уровне образец перезагружался. Приложенные и внутренние напряжения определялись по смещению дифракционных линий в диапазоне до  $d = 5.1 \text{ \AA}$ . Дополнительно проводилось измерение акустической эмиссии, комбинация которой с нейтронными экспериментами необходимо для лучшего понимания причин эффекта Кайзера. Текстура кварца в образце гранита хорошо выражена и характеризуется одним максимумом на полюсной фигуре [0001] вблизи оси  $z$  и  $120^\circ$  распределении полюсной плотности других решеточных направлений вокруг [0001] кластера (рис. 31). Это дает основание предполагать пост-кинематическую кристаллизацию. Напротив, текстуры других фаз очень слабые (рис. 31). Измеренные внутренние напряжения сравнивались по отношению к размолотому ( $< 62 \text{ мкм}$ ) и отожженному порошку образца, не содержащему напряжений. Исследуемый цилиндрический образец вращался вокруг оси  $z$  для определения внутренних напряжений с шагом  $15^\circ$  в плоскости  $xu$ . Измеренные остаточные напряжения варьируются в диапазоне от  $-1 \times 10^{-3}$  до  $1.2 \times 10^{-3}$ .



c)



d)

Рис. 31. Нормированные времяпролетные нейтронные дифракционные спектры, измеренные на образце гранита на дифрактометре SKAT. Показаны экспериментальные точки (голубой цвет) и рассчитанные профили (черный цвет), а также положения дифракционных пиков, рассчитанных программой MAUD (a). Текстуры кварца (вверху), олигоклаза, микролина и биотита (внизу) (b). Приложенные и внутренние напряжения кварца (12-31) и (11-20) (c,d).

Проведено исследование текстуры и микроструктуры исходных и подвергнутых ретроградной деформации образцов эклогита и окружающих метаседиментов с целью изучения деформационных процессов в палеосубдукционном канале области Тауэрн (Австрия), рис. 32 [35]. Проанализированы особенности текстуры и деформационных процессов в омфациите и глаукофане. Установлено наличие цикла пластической деформации в



метаморфизме эклогитовых и блушистых фаций, связанном с субдукцией и эксгумацией горных пород.

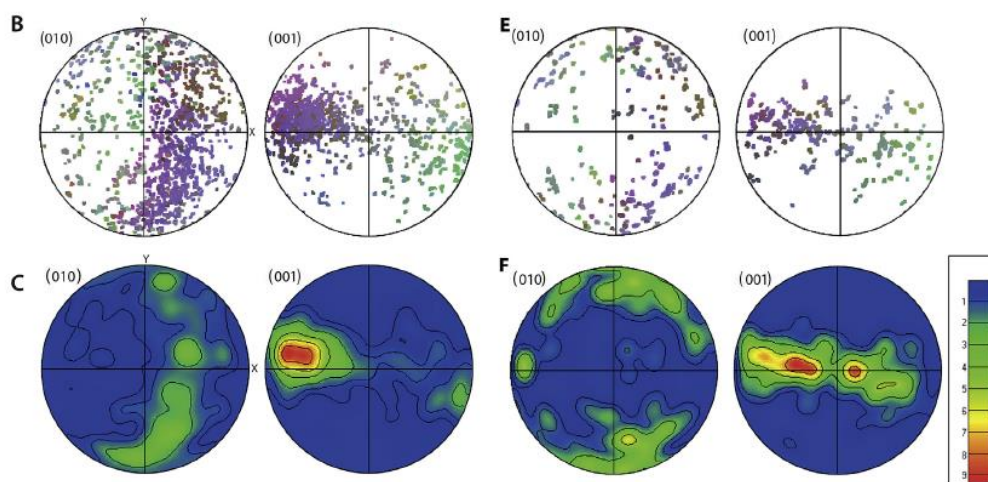


Рис. 32. Полусные фигуры горных пород эклогита, полученные на дифрактометре SKAT.

Методом дифракции тепловых нейтронов на установке SKAT проведено измерение текстуры в ряде образцов из высокопрочных корпусных сталей (рис. 33). Исследовалась неоднородность текстуры по толщине исходной литой заготовки (сляба). Вследствие большой толщины (300 мм) сляба кристаллизация происходит в разных температурных условиях, поэтому наблюдается сильная морфологическая неоднородность по толщине материала. Получен набор из 1368 ( $19 \times 72$ ) дифракционных спектров, из которых извлечены прямые *полные* полусные фигуры (ПФ) на сетке  $5^\circ \times 5^\circ$ . Для каждого образца получены три полусные фигуры (200), (110), (211) для  $\alpha$ -Fe. Выявлено, что кристаллографическая текстура слабо меняется по толщине сляба. Из этого следует, что изменение морфологической структуры по толщине литой заготовки из высокопрочной стали не связано с изменением кристаллографической текстуры. Кроме того, проведено исследование текстуры в прокатанных образцах с разной степенью деформации. Выявлено, что интенсивность текстуры увеличивается при увеличении степени прокатки. Получены полусные фигуры для низкотемпературной бейнитной фазы, имеющей ОЦК кристаллическую решетку. Полусная фигура (110) для этой фазы соответствует полусной фигуре (111) для виртуальной высокотемпературной аустенитной фазы, имеющей ГЦК решетку (типичная текстура прокатки меди). Высокотемпературная фаза (аустенит) при закалке разрушается в результате фазового превращения. Однако выявленные соотношения между полусными фигурами низкотемпературной (бейнит) и высокотемпературной (аустенит) фазами дают представление о текстуре разрушенного при фазовом переходе аустенита.

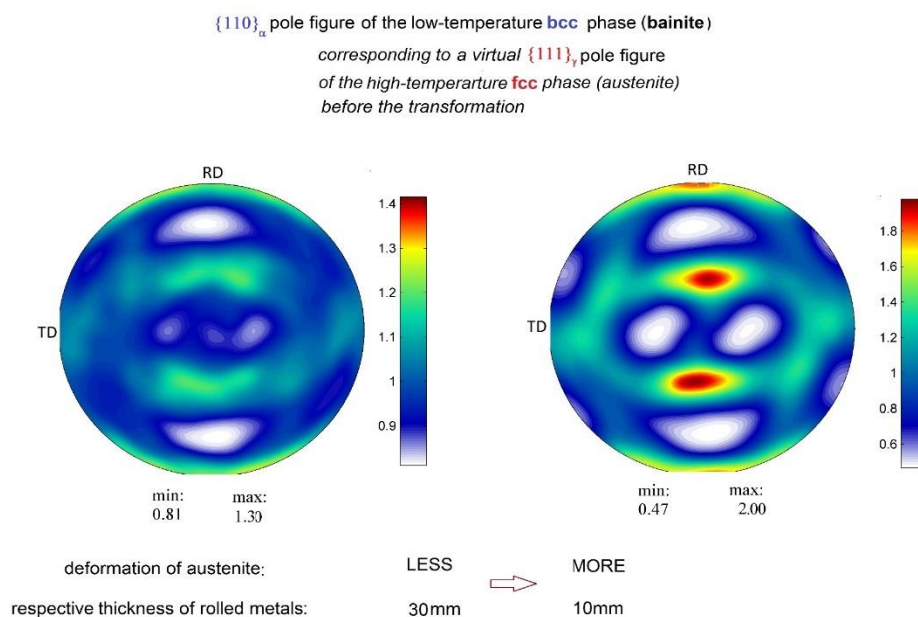


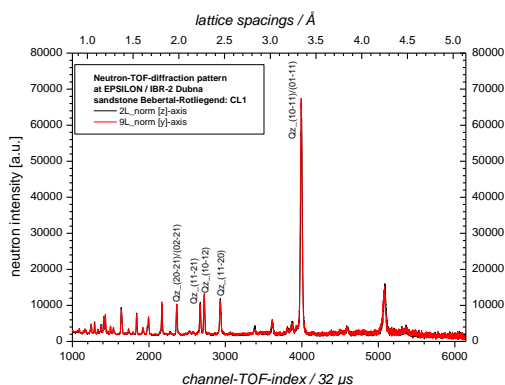
Рис. 33. Полюсные фигуры низкотемпературной бейнитной фазы с ОЦК структурой.

Разработан новый подход для количественного сравнения полюсных фигур с одинаковыми кристаллографическими индексами, но измеренных для разных образцов. Подход основан на рассмотрении измеренных полюсных фигур как специфических реализаций некоторого ориентационного распределения, т.е. как выборки из некоторой генеральной совокупности ориентаций. Таким образом, впервые в текстурном анализе введена *статистически обоснованная* мера для количественного сравнения полюсных фигур. Мера является вероятностью того, что выборки принадлежат одному ориентационному распределению и является статистикой, вычисляемой при проведении статистического теста Колмогорова-Смирнова. Применение введенной меры продемонстрировано на численных примерах для материалов с кубической и гексагональной симметрией, а также для реальных экспериментальных данных – полюсных фигур колесной стали. Также на численных примерах продемонстрированы особенности нового подхода по сравнению с традиционным расчетом значения RP при сравнении полюсных фигур [36].

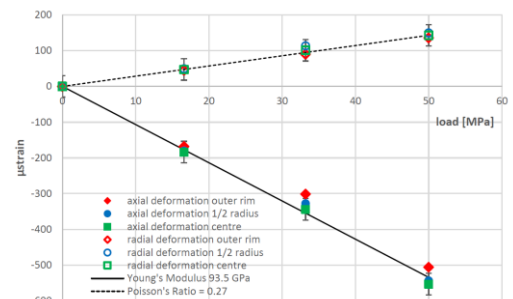
Проводились работы по разработке методики оценки остаточного аустенита в высокопрочных сталях с помощью метода нейтронной дифракции. Измерения нейтронных дифракционных спектров проводились на текстурной установке СКАТ в ЛНФ ОИЯИ для того, чтобы исключить влияние текстуры на результат. Проведены измерения калибровочных образцов с заданным содержанием аустенита. По результатам измерений этих образцов построены калибровочные прямые, которые применялись для определения доли остаточного аустенита в образцах из среднеуглеродистых сталей (0.3 до 0.4%) с

пределом прочности 1500 МПа и 1700 МПа, подвергнутых различному отжигу (от 150 до 400С°) после закалки [37].

На дифрактометре Эпсилон проведены in-situ эксперименты по изучению зависимости деформации от нагрузки на цилиндрическом образце песчаника (рис. 34). Нагрузка до 56.33 Мпа прилагалась в ходе 9 этапов для определения модулей Юнга для кристаллографических плоскостей кварца (01-11), (10-11), (11-20), (01-12)/(10-12). Полученные результаты согласуются с законом Гука [38]. Вместо традиционного фитирования дифракционных данных по методу Ритвельда, разработана эластомеханическая модель для описания напряженно-деформационного поведения, учитывающая изменения в пространстве пор в результате компактирования седиментов, связанного с изменением формы зерен кварца. Данная модель использовалась для расчета смещений дифракционных пиков в приближении Войгта, Ройса и их комбинации. Установлено, что разработанная модель позволяет смоделировать дифракционные данные под нагрузкой на основе данных, измеренных без нагрузки с хорошей точностью, включая как смещения пиков, так и изменения их полуширины [39].



(a)



(b)

Рис. 34. Нейтронные дифракционные спектры песчаника, измеренные на дифрактометре Эпсилон (a). Зависимость микронапряжений от нагрузки при различных типах деформации (b).

На дифрактометре ЭПСИЛОН проведены эксперименты по определению величины и распределения внутренних напряжений, вызванных растягивающим охрупчивающим разрушением в процессе поэтапных “Brazilian” тестов ползучести образца чистого мрамора (>95% CaCO<sub>3</sub>). Проведено сравнение внутренних напряжений, измеренных до начала и в

процессе реализации этапов механической нагрузки. Полученные данные важны для изучения механизмов разрушения горных пород.

Проведено исследование внутренних напряжений, возникающих в результате эластопластических деформаций и истаточных напряжений после снятия механической нагрузки в композитных сплавах  $Al/SiC_p$  типа “металл-матрица” методами дифракции нейтронов (дифрактометр ЭПСИЛОН) и синхротронного излучения. Экспериментальные результаты сравнивались с моделью эластопластической деформации для определения параметров, ответственных за деформацию Al матрицы – критическое разрешенное сдвиговое напряжение и параметр упрочнения. Анализ данных показал, что во время теста на растяжение Al матрица испытывает пластическую деформацию, а фаза SiC остается в упругом состоянии. Самосогласованная модель позволяет корректно предсказывать напряжения в фазе SiC, но завышает расчетные значения решеточных напряжений в Al матрице, что может быть связано с первоначальными термическими напряжениями.

Совместно с Институтом археологии РАН на установке нейтронной радиографии и томографии проведено исследование внутренней организации ряда объектов культурного наследия – старинных монет, браслетов, крестов и др. В качестве примера на рис. 20 показаны результаты исследования древнерусского браслета, относящегося к XIV веку, из недавно обнаруженного клада в г. Тверь. Был исследован участок браслета, покрытый коррозией. Нейтронная томография позволила обнаружить элементы декора браслета, выполненные методом червления – нанесения золота на медную основу. Различия во взаимодействии нейтронов с золотом и медью позволили явственно выделить скрытый коррозией узор на браслете.



Рис. 35. Фотография фрагмента древнерусского браслета из клада, обнаруженного в г. Тверь (слева) и его 3D реконструкция по данным нейтронной томографии (справа).

#### 4. ОСНОВНЫЕ МЕТОДИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Продолжены работы по созданию окончательной конфигурации нового дифрактометра ДН-6. Совместно с отделом НЭО КС изготовлен второй кольцевой детектор, состоящий из 96 независимых гелиевых счетчиков. Проведены первые успешные методические и научные эксперименты с новой двухдетекторной системой (рис. 36).

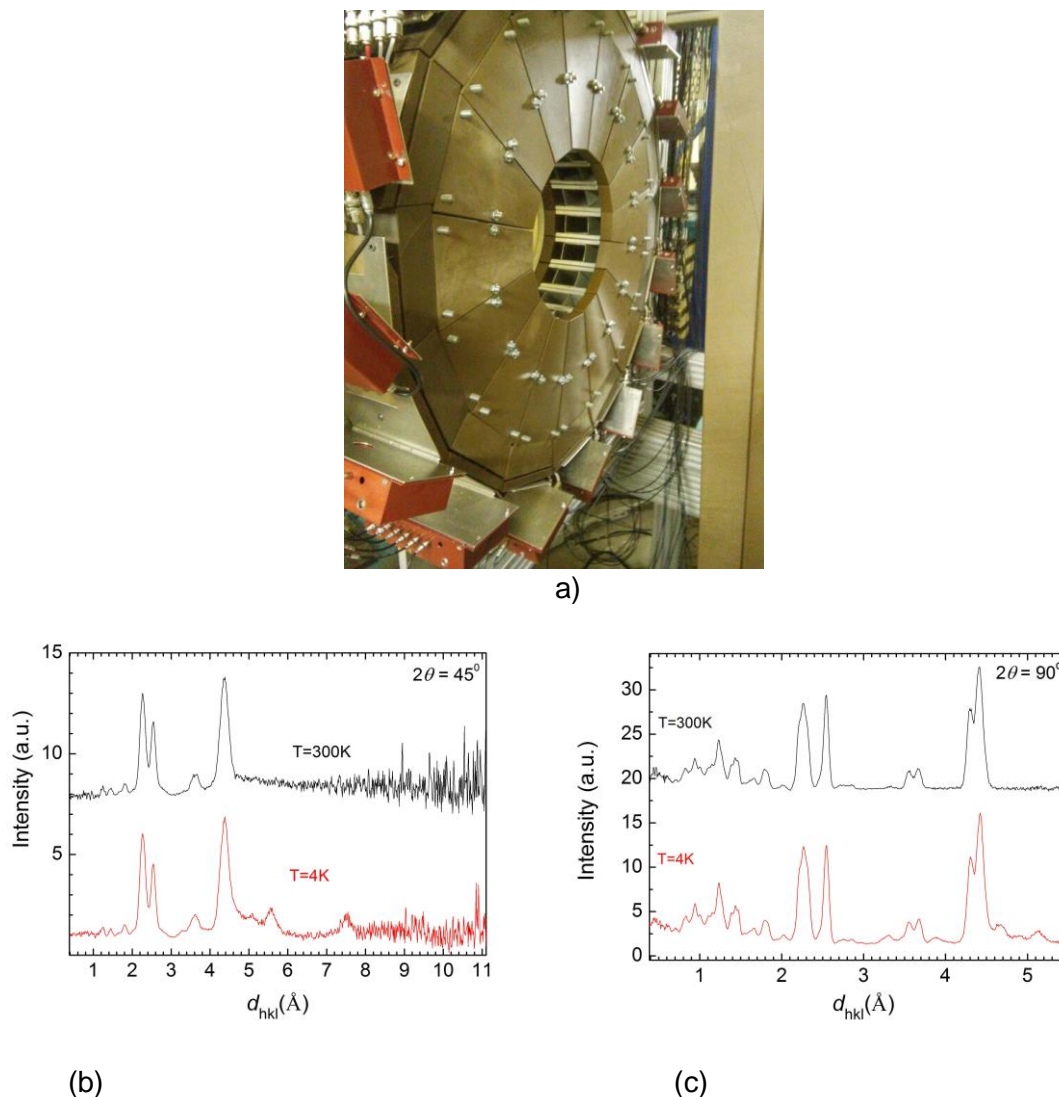


Рис. 36. Новый кольцевой детектор дифрактометра ДН-6 (а). Нейтронные дифракционные спектры соединения  $\text{LiMn}_2\text{TeO}_6$ , измеренные двумя кольцевыми детекторами при углах рассеяния  $2\theta = 45^\circ$  (b) и  $90^\circ$  (c). Время измерения – 10 мин.

В 2015 г. на рефлектометре ГРЭИНС стартовала программа пользователей. Согласно поданным в рамках программы заявкам проведено свыше десяти экспериментов в области электрохимических интерфейсов, магнитных коллоидных систем, растворов и расплавов полимеров, липидных растворов и др. Среди заинтересованных организаций - исследовательские центры России (МГУ, ПИЯФ НИЦ КИ), Словакии (ИЭФ САН),

Украины (КНУ), Венгрии (ВИЦФ ВАН), Таджикистана (ИХ АНРТ). В частности, рассмотрены возможности проведения экспериментов по нейтронной рефлектометрии для электрохимических интерфейсов при приложении к ним рабочего потенциала в рамках комплексного подхода, совмещающего различные дополняющие методы синхротронного излучения и тепловых нейтронов [40]. Основной акцент сделан на оптимизации экспериментальных условий (подложка, электрод, растворитель) для выявления образования переходного (так называемого интерфазного) слоя на модельном электроде и определения его характеристик (толщина и плотность) в зависимости от прикладываемого напряжения. Для исключения влияния на результаты экспериментов неконтролируемого окисления металлических электродов на рефлектометре ГРЭИНС исследованы результаты регулируемой окислительной процедуры для титановых и никелевых пленок, напыляемых на стеклянную подложку (рис. 37). Работа выполнялась совместно с Химическим факультетом МГУ им. М.В.Ломоносова (Москва, Россия), Петербургским институтом ядерной физики им. Б.П.Константинова, НИЦ «Курчатовский институт» (Гатчина, Россия) и Физическим факультетом Киевского Национального Университета им. Тараса Шевченко (Киев, Украина).

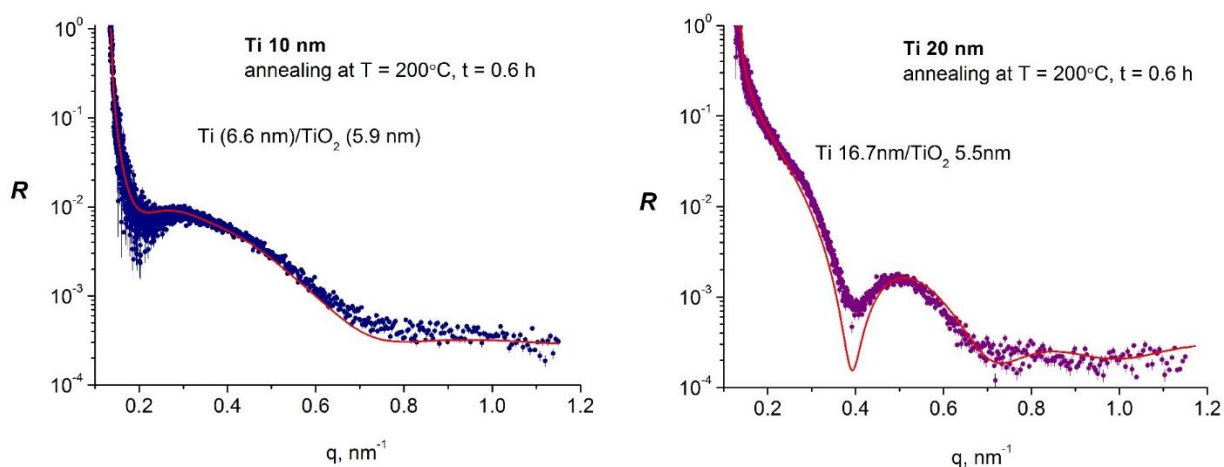


Рис. 37. Экспериментальные кривые отражения (ГРЭИНС, ИБР-2) для модельных металлических (Ti) пленок на стеклянной подложке с различной толщиной и окисленных с помощью специальной процедуры (ПИЯФ НИЦ КИ). Сплошными линиями показаны результаты моделирования с указанием полученных толщины пленок и оксидного слоя.

Также в 2016 г. спроектированы, созданы и успешно апробированы специализированные ячейки для измерения электрохимических интерфейсов *in operando* и термостатируемая ячейка с температурой до 150 °C на рефлектометре ГРЭИНС (рис. 38).

Для работы установки ГРЭИНС с поляризованными нейтронами создана и успешно введена в эксплуатацию автоматическая передвижная платформа для поляризатора.

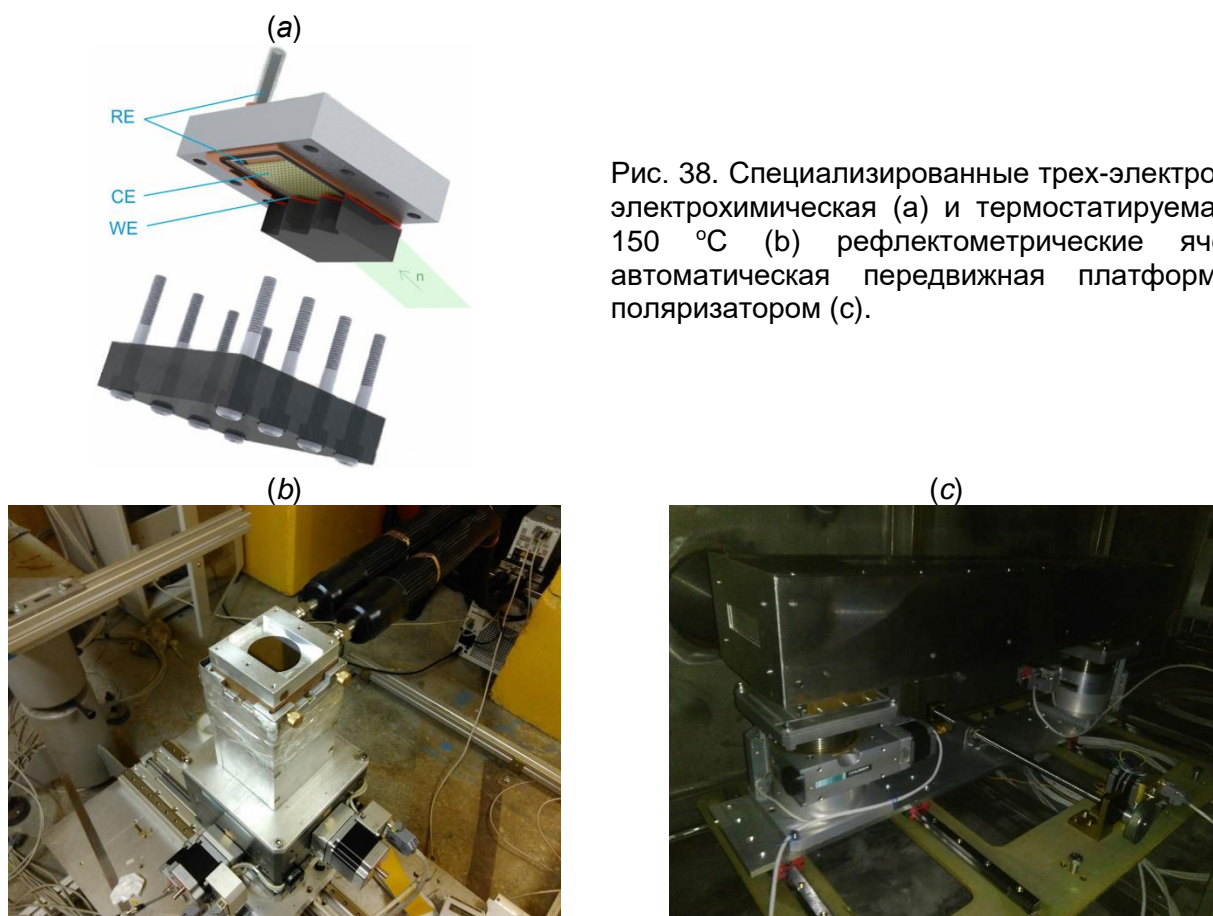


Рис. 38. Специализированные трех-электродная электрохимическая (а) и термостатируемая до 150 °С (б) рефлектометрические ячейки; автоматическая передвижная платформа с поляризатором (с).

Завершена реализация проекта создания основной конфигурации дифрактометра на ба канале для нейтронографических исследований переходных процессов в реальном времени (дифрактометр RTD - Real Time Diffractometer) [41]. Дифрактометр (рис. 39) предназначен для изучения переходных, необратимых процессов с характерными временами от долей секунды до десятков минут. В благоприятных случаях временное разрешение RTD будет составлять доли миллисекунды. Созданная детекторная система - малоугловой детектор, детекторы на средних углах рассеяния  $30^\circ - 90^\circ$  и детектор на больших углах рассеяния совместно с доступным интервалом длин волн  $0.5-20 \text{ \AA}$  обеспечивают регистрацию дифракционных спектров в широком диапазоне межплоскостных расстояний  $(d_{\min}, d_{\max}) = (0.5 - 300) \text{ \AA}$ . Для исследований с монокристаллами и мультислойными структурами используются трёхосный гониометр и двухкоординатный ПЧД с чувствительной площадью регистрации  $225 \times 225 \text{ мм}$  и пространственным разрешением  $2 \times 2 \text{ мм}$ .

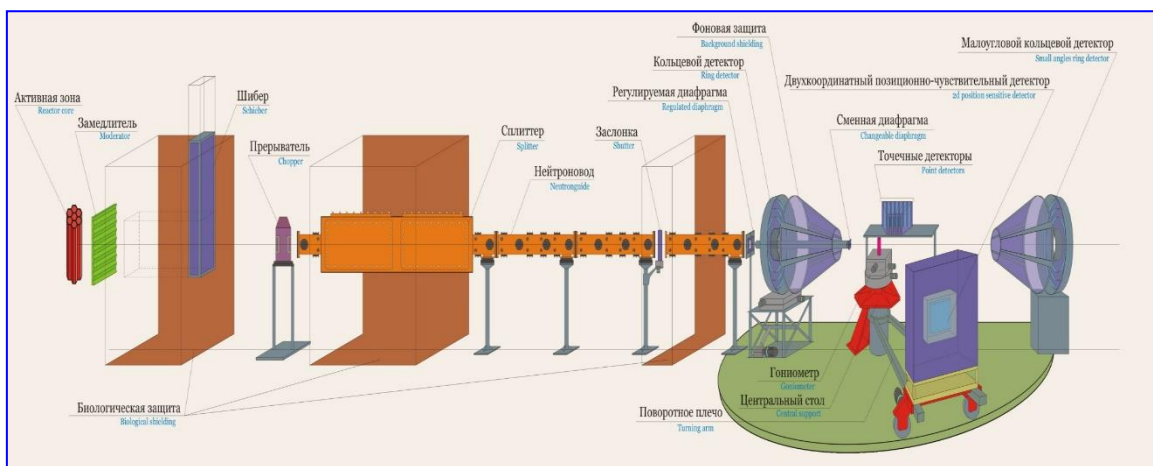


Рис. 39. Основные узлы дифрактометра RTD на реакторе ИБР-2. Показаны (слева направо): активная зона реактора и замедлитель, биологическая защита, прерыватель для уменьшения фона между импульсами реактора, “сплиттер” для раздвоения пучка нейтронов на два канала, зеркальный нейтроновод с заслонкой для закрытия пучка, регулируемая диафрагма на выходе нейтроновода, центральная платформа с местом образца и детекторами. Используются 4 блока детекторов: 2D ПЧД на поворотной платформе, два кольцевых детектора на малых и больших углах рассеяния и батарея  $^3\text{He}$ -счетчиков вблизи  $2\theta = 90^\circ$ .

На дифрактометре ФДВР в 2016 г. установлен новый зеркальный нейтроновод, спроектированный и изготовленный компанией SwissNeutronics (Швейцария). При этом новые зеркальные секции были смонтированы в имеющийся вакуумный кожух, а начальная (сразу за фурье-прерывателем) и конечная (перед образцом) точки остались неизменными (полная длина 18.8 м), рис. 40. Нейтроновод был спроектирован плоскопараллельным в горизонтальной плоскости (ширина окна 15 мм) и сходящимся по параболе в вертикальной плоскости (высота входного окна 200 мм, выходного – 100 мм). Покрытие стекол суперзеркальное на основе Ni/Ti с критическим индексом  $m = 1.75$ .

Также на ФДВР начата эксплуатация нового фурье-прерывателя (рис. 40), установленного вместо старого прерывателя в августе 2016 г. Фурье-прерыватель установлен на подвижную платформу, позволяющую выдвигать прерыватель из пучка и вдвигать обратно. Данная процедура важна для экспериментов *in-situ*, выполняемых на дифрактометре ФДВР и позволяет увеличить поток для работы в режиме высокой интенсивности дополнительно в 2 раза.





Рис. 40. Новый зеркальный нейтроновод с вертикальной параболической фокусировкой (слева) и новый фурье-прерыватель (справа) дифрактометра ФДВР.

Качественное сравнение по эффективным спектрам рассеяния на ванадии со старым и новым нейтроноводами показало, что в целом форма спектра изменилась незначительно, но произошло его сильное смещение в сторону коротких длин волн, на  $\approx 0.6 \text{ \AA}$  (рис. 41). Фактор увеличения нейтронного потока определялся из отношения интенсивностей дифракционных пиков от стандартного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 41). Видно, что в области длин волн от 2 до 7  $\text{ \AA}$  его величина составляет от 2.2 до 2.7. При меньших длина волн новый нейтроновод дает еще большее увеличение потока.

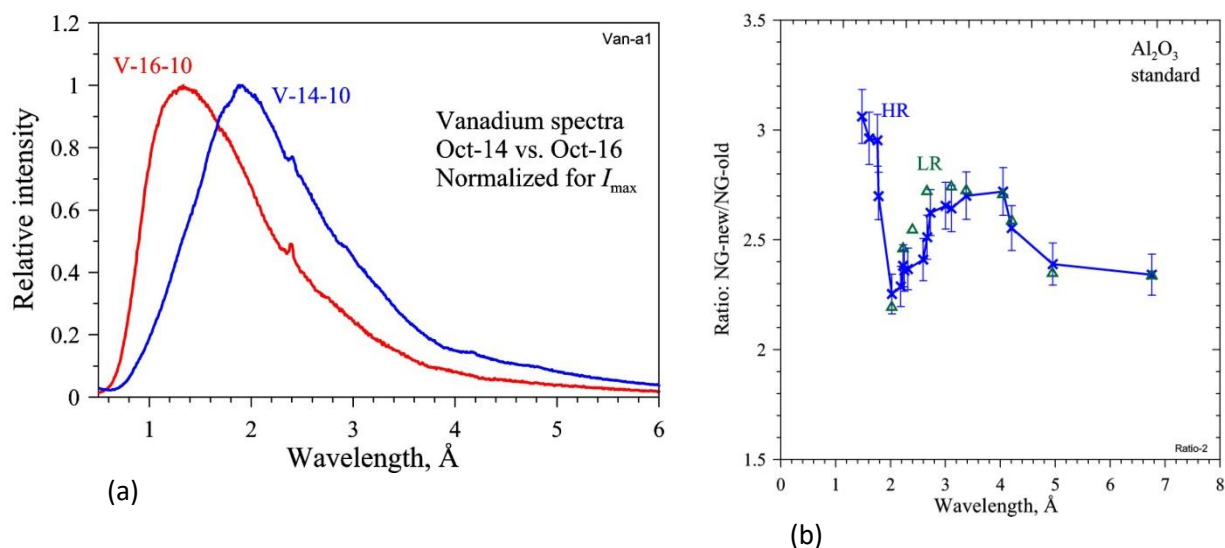


Рис. 41. Качественное сравнение эффективных спектров со старым (V-14-10) и новым (V-16-10) нейтронноводами по рассеянию на ванадии (а). Фактор увеличения потока с новым нейтронноводом, определенный по сравнению интенсивностей дифракционных пиков от стандартного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как функция длины волны (б). Показаны точки, измеренные по спектрам высокого (HR) и низкого (LR) разрешения, т.е. с использованием корреляционного анализа и без него.

Выполнена серия *in-situ* и *operando* нейтронных дифракционных экспериментов с использованием изготовленных электрохимических ячеек для выяснения оптимальных с точки зрения нейтронного рассеяния вспомогательных материалов для модельных источников тока. Основные требования предъявляемые к материалам: минимальное некогерентное рассеяние, минимальное поглощение нейтронов, удобство использования при сборке ячеек, доступность. Проведена подборка оптимального сепаратора, электролита и анодного материала (рис. 42) По результатам работы готовится публикация. Востребованность настоящей работы характеризуется поступлением заявок на эксперименты на установках РТД и ФДВР с использованием разработанных электрохимических ячеек.

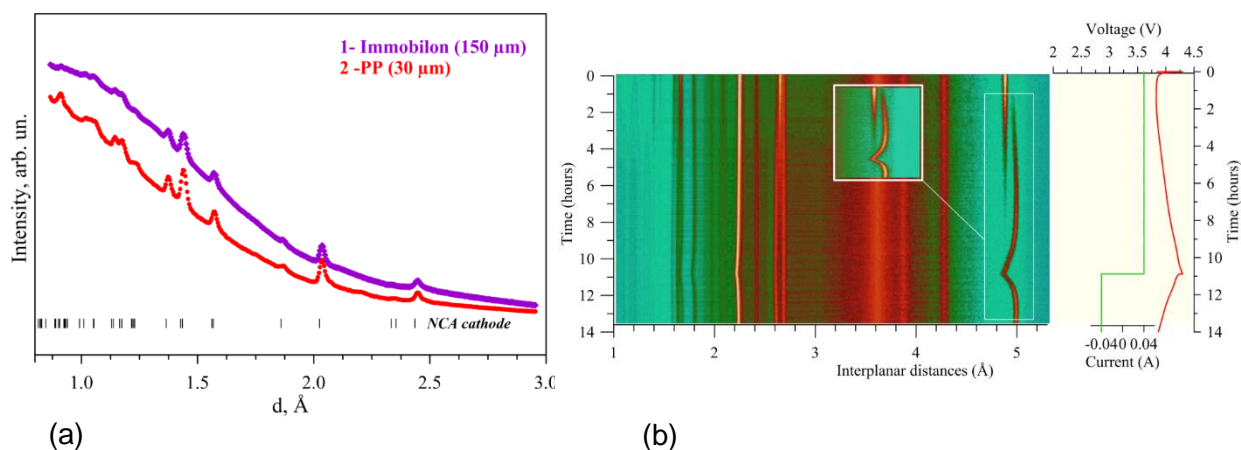
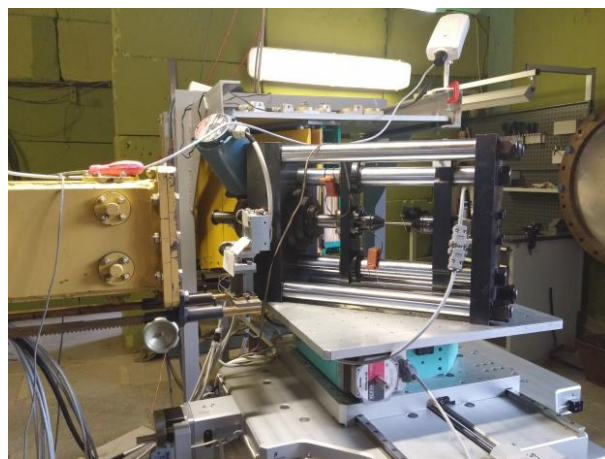


Рис. 42. Сравнение нейтронного рассеяния от электрохимических ячеек собранных с PVDF сеператором Immobilon и с обычным полипропиленновым сепаратором (a). Immobilon, несмотря на частичную замену водорода на фтор, проигрывает обычному сепаратору из-за большего количества впитываемого электролита и соответственно большего некогерентного рассеяния. Эволюция дифракционных спектров накопленных от электрохимической ячейки с обычным электролитом и сепаратором во время первого «формовочного» цикла (b). В качестве катода использовался  $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$ , в качестве анода изотоп лития-7. Выделена область дифракционного пика 003 от катода, которая четко иллюстрирует процесс активации катода по всему объему электрода: интенсивность постепенно исчезающего рефлекса (сверху-вниз) прямо пропорциональна количеству неактивного катодного материала. В дальнейшем, после зарядки ячейки (аккумулятора), весь объем катодного материала электрохимически активен.

На дифрактометре ФСД установлена одноосная нагрузочная машина механического типа LM-20, которая существенно расширяет спектр возможных экспериментов на дифрактометре. Данное устройство предназначено для исследования образцов при внешней одноосной нагрузке непосредственно в нейтронном пучке. В 2015 г. на ФСД было успешно выполнено несколько нейтронографических тестовых экспериментов с растяжением-сжатием образцов из аустенитной и ферритной сталей (рис. 43). Осенью 2015 г. началось выполнение первых экспериментов с нагрузочной машиной LM-20 по заявкам внешних пользователей. В дальнейшем предполагается использование данного устройства на ФСД на регулярной основе.



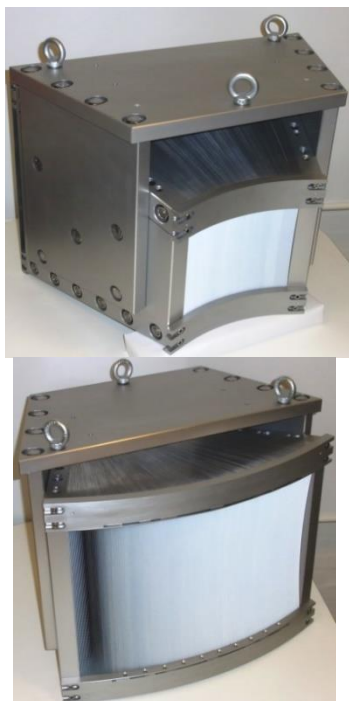
(a)



(б)

Рис. 43. Фурье-дифрактометр ФСД на 11-канале ИБР-2: а) место образца на гониометре HUBER; б) нагрузочная машина LM-20 со стальным образцом.

Также на ФСД установлены два новых широкоапертурных радиальных коллиматора, изготовленные в фирме JJ X-Ray (Дания), рис. 44. Для установки коллиматоров изготовлены специальные юстировочные столы, которые позволяют фиксировать коллиматоры в нужном положении, а также при необходимости вводить и выводить их из рассеянного пучка.



(a)



(b)

Рис. 44. Новые широкоапертурные радиальные коллиматоры для фурье-дифрактометра ФСД, канал № 11А реактора ИБР-2 (а). Исследуемый объемный образец на гониометре

HUBER на ФСД. Малый рассеивающий объем (gauge volume) внутри образца выделяется радиальными коллиматорами, установленными на специальных юстировочных рамах (b).

Новые радиальные коллиматоры покрывают весь угловой диапазон  $\pm 20^\circ$  в плоскости рассеяния и, таким образом, позволяют задействовать все существующие элементы детекторов ASTRA, что позволяет существенно увеличить светосилу эксперимента и эффективно проводить измерения с толстыми образцами.

На ФСД продолжена работа над совершенствованием алгоритмов восстановления дифракционных спектров из зарегистрированных «сырых» данных. В режиме list-mode реализован программный способ фильтрации событий детектора, который обеспечивает тот же метод дискриминации импульсов по длительности, как он реализован в электронике детекторов ASTRA на ФСД. Кроме того, внедрены два новых экспериментальных режима работы фурье-прерывателя на ФСД - частотные окна Дирихле и Блэкмана, которые позволят исследовать различные аспекты динамики работы фурье-прерывателя и усовершенствовать его систему управления.

На 13 канале реактора ИБР-2 совместно с отделом НЭОКС проводились работы по созданию фурье-дифрактометра FSS (рис. 45). В 2015 г. смонтированы пульта оперативного управления шибером (ПОУШ) и заслонкой (ПОУЗ), световая сигнализация, система питания и управления фурье-прерывателем, смонтирован домик экспериментатора, при участии специалистов из ПИЯФ полностью установлен зеркальный нейтронный канал в стальном кожухе. В ноябре 2015 г. на FSS состоялось первое пробное открытие пучка, в ходе которого были оценены радиационные условия на канале, получены профили нейтронного пучка и измерены первые дифракционные спектры.

В 2016 г. на канал доставлены комплектующие части детекторов Ost и West, установлены и адаптированы к столу FSS модули гониометра Huber, установлен на платформе и в холостом режиме протестирован фурье-прерыватель, установлены крейты с детекторной электроникой и электроникой накопления (рис. 45). На спектрометре ГРЭЙНС было выполнено исследование состояния зеркального покрытия секции нейтронного канала FSS, которое свидетельствует о значительном повреждении зеркального покрытия и необходимости замены секций нейтронного канала в ближайшей перспективе. Проведены расчеты новой геометрии детектора Ost, выполнена сборка и подключение детектора. Проведены первые тестовые измерения с детектором Ost в TOF-режиме, которые продемонстрировали работоспособность всех элементов детектора и необходимость его дальнейшей настройки (подбор рабочих напряжений, порогов регистрации и т.д.).



Рис. 45. Фурье-дифрактометр FSS на 13-канале ИБР-2 (сверху-вниз и слева-направо): пульта оперативного управления шибером (ПОУШ) и заслонкой (ПОУЗ); входная дверь в бункер (место вывода пучка); стеклянные секции зеркального нейтропровода перед установкой в кожух; установленный нейтропровод в стальном кожухе и электроника управления фурье-прерывателем; домик экспериментатора на биологической защите каналов № 13-14; детектор Ost (без защиты) после установки и юстировки 12-ти ФЭУ с приклеенными  ${}^6\text{Li}$ -стеклами; на месте образца установлены модули гониометра HUBER, адаптированные под стол FSS; TOF спектры от стандартного образца  $\alpha\text{-Fe}$ , измеренные отдельно каждым из 12-ти ФЭУ  $90^\circ$ -детектора Ost на FSS.

Проведены исследования спинового нейтронного интерферометра нового типа, работающего на расщеплении нейтронной волны при отражении от магнитного зеркала, представляющего собой систему двух зеркал, помещённых в перпендикулярно направленное магнитное поле и использующего первоначально неполяризованный пучок нейтронов. Наблюдена прецессия магнитного момента нейтрона, выражающаяся в периодической от длины волны зависимости интенсивности нейтронов прошедших систему двух магнитных зеркал (рис. 46). С увеличением магнитного поля до 200 Э прецессия поляризации нейтронного пучка затухает, что связано с существующей неоднородностью магнитного поля. Интерферометр может быть использован в спин-эхо спектрометре, в котором влияние неоднородности магнитного поля и расходимости пучка нейтронов исключаются и который может быть использован для исследований статического неоднородного состояния с корреляционной длиной микронного размера и динамики среды с временем корреляции микросекундного диапазона, а также для измерения ширины пакета волн представляющего нейтрон.

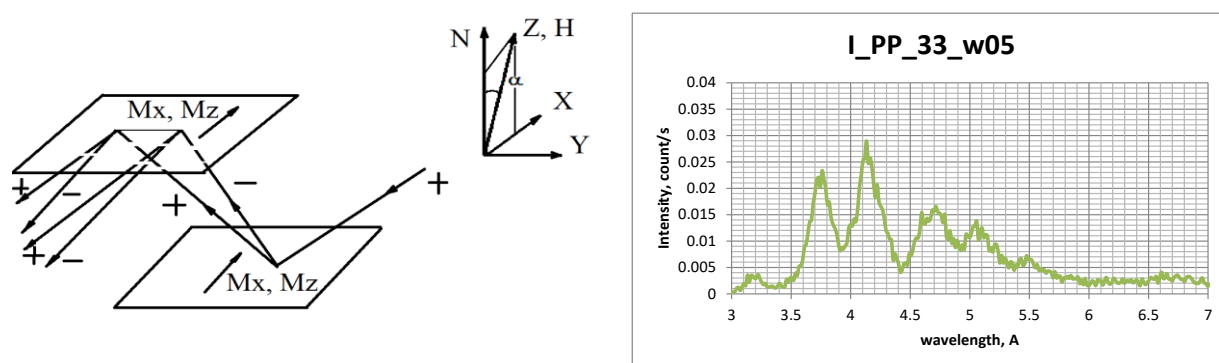


Рис. 46. Принцип работы нейтронного спинового интерферометра нового типа (слева) и спектр пропущенных через интерферометр нейтронов в магнитном поле 33 Э (справа).

Разработан метод исследования слабомагнитных плёнок с помощью каналирования поляризованных нейтронов (рис. 47). Проведены измерения магнитной индукции слабомагнитного слоя. Была исследована структура  $Ta(3\text{ nm})/Ni_{0.67}Cu_{0.33}(15\text{ nm})/TbCo_5(150\text{ nm})/Ni_{0.67}Cu_{0.33}(50\text{ nm})//Si(\text{substrate})$ , в которой волноводный слой выполнен из материала  $TbCo_5$  с небольшой намагниченностью насыщения порядка 200 Гс. Такие материалы, содержащие редкоземельные элементы, активно используются для разработки новых методов магнитной записи. Но из-за слабой намагниченности насыщения данные материалы недоступны для стандартной рефлектометрии поляризованных нейтронов, которая применяется при намагниченности

больше 1000 Гс. В эксперимента на трёхслойную волноводную структуру под скользящим углом падает поляризованный пучок нейтронов и в среднем слабомагнитном слое происходит резонансное усиление нейтронной волны. Фаза нейтронной волны в резонансе зависит от направления спина нейтронов, ширины канала, величины магнитной индукции в канале. При этом значения угла скольжения начального пучка для спина (+) и (-) отличаются друг от друга, а разность квадратов синусов этих углов напрямую даёт значение магнитной индукции слоя при величинах менее 100 мТ. При увеличении  $B$  начинают влиять другие факторы, приводящие к нелинейной зависимости. Сделан вывод о перспективности такого метода нейтронных измерений для исследований слабомагнитных материалов.

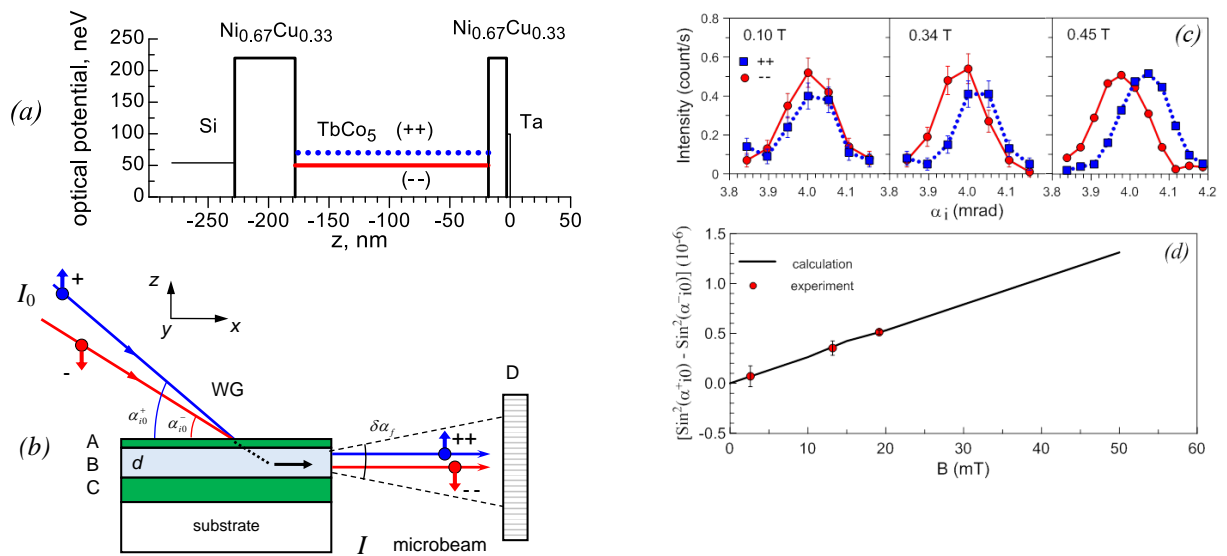


Рис. 47. Профиль оптического потенциала исследуемой наноструктуры  $\text{Ta}(3 \text{ nm})/\text{Ni}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}(15\text{nm})/\text{TbCo}_5(150\text{nm})/\text{Ni}_{0.67}\text{Cu}_{0.33}(50\text{nm})/\text{Si}(\text{substrate})$  (a), схема проведения эксперимента (b), фрагменты спектров рассеянных нейтронов в различных магнитных полях (c) и зависимость разности квадратов синусов углов скольжения от величины магнитной индукции поля (d).

На рефлектометре РЕМУР исследована спектральная ширина микропучка, выходящего из торца плоского волновода, в зависимости от угловой расходимости падающего пучка, рис. 48 [42]. Показано, что спектральная ширина микропучка уменьшается с уменьшением угловой расходимости падающего пучка. Экстраполяцией линейной зависимости в точку нулевой расходимости начального пучка и вычитанием длительности вспышки импульсного реактора получена экспериментальная оценка собственной спектральной ширины резонанса. Согласие этой величины с теоретической оценкой свидетельствует о правильном описании резонансных свойств волноводной системы. Знание собственной спектральной ширины микропучка позволяет оценить



предельное разрешение по длине волны нейтрона метода зондовой микроскопии. В этом методе используется ларморовская прецессия спина нейтронов при пропускании микропучка через исследуемый образец при сканировании с высоким пространственным разрешением.

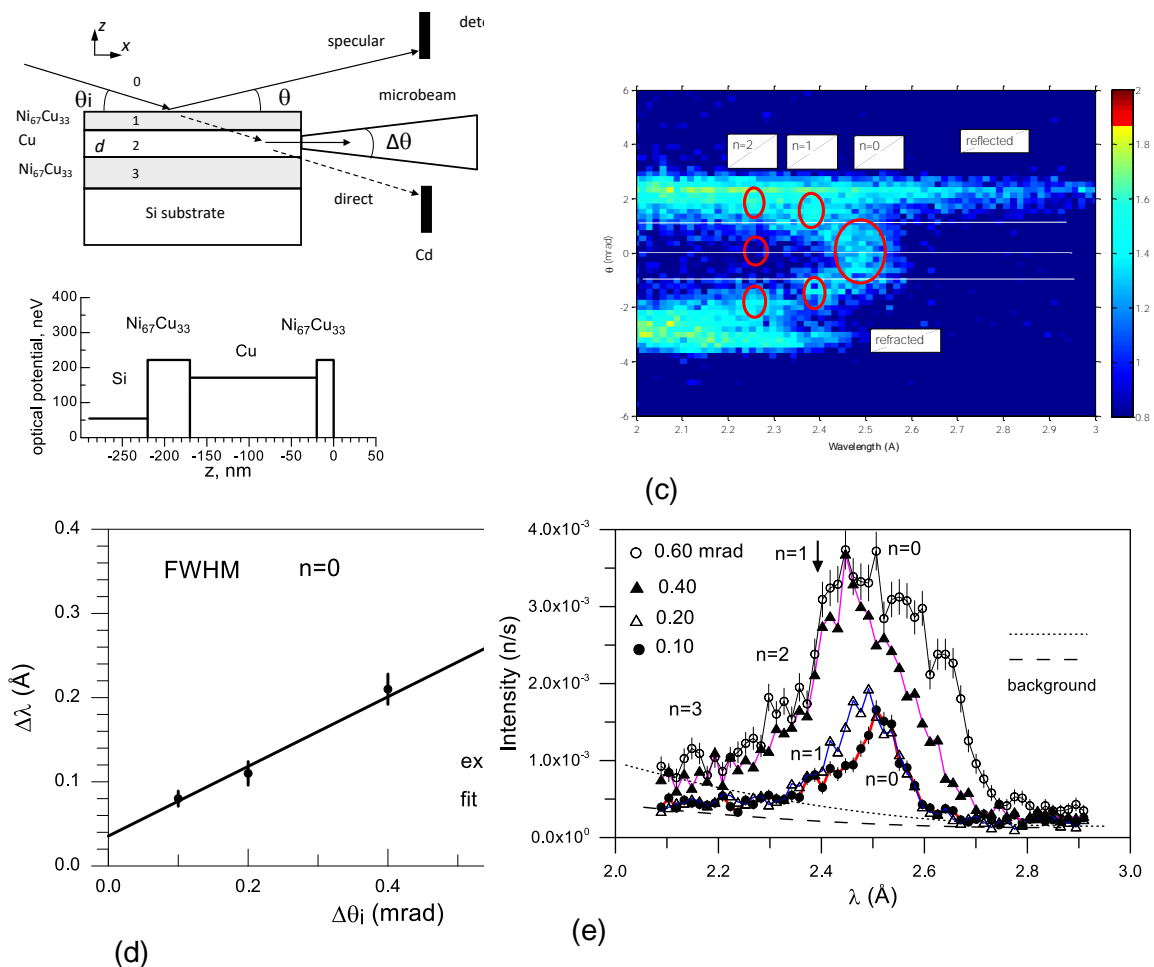


Рис. 48. Схема эксперимента (а). Нейтронный оптический потенциал образца в зависимости от координаты  $z$ , перпендикулярной слоям образца (б). Двумерная карта счёта нейтронов в зависимости от длины волны и угла рассеяния при фиксированном угле скольжения падающего пучка 3,69 мрад. Эллипсами показаны максимумы прошедших микропучков резонансов порядков  $n=0, 1, 2$  (соответственно один, два и три максимума по углу рассеяния) (с). Разрешение по длине волны микропучка резонанса  $n=0$  и его зависимость от угловой расходимости падающего пучка (точки - эксперимент, вертикальные чёрточки - экспериментальная ошибка). Сплошная прямая - линейная подгонка (д). Интегральная интенсивность микропучка вокруг горизонта образца в зависимости от длины волны нейтронов при различной угловой расходимости падающего пучка: 0,60, 0,40, 0,20 и 0,10 мрад. Отмеченные пики соответствуют резонансам  $n=0, 1, 2, 3$  (е).

Проведены работы по реконструкции рефлектометра РЕФЛЕКС в спектрометр спин-эхо малоуглового рассеяния (SESANS) с линейно растущими магнитными полями. На 9 канале установлен новый зеркальный нейтроновод и перемещен в новую позицию, расположенную существенно ближе к замедлителю, прерыватель пучка. В результате поток падающих нейтронов в положении образца увеличился до  $10^6$  н/см<sup>2</sup>/с, что в 100 раз лучше старого значения (рис. 49). Работы выполнялись при финансовой поддержке в рамках соглашения БМБФ – ОИЯИ.

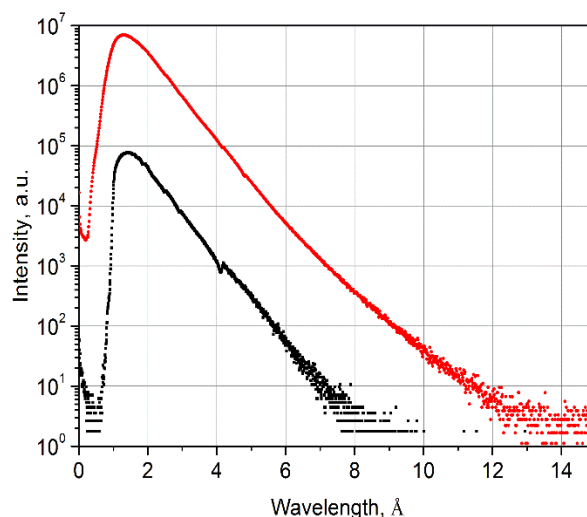


Рис. 49. Новый зеркальный нейтроновод спектрометра спин-эхо малоуглового рассеяния на 9 канале ИБР-2 (слева). Спектральное распределение плотности потока падающих нейтронов в месте расположения образца с новым нейтроноводом (красные символы) и в старой конфигурации (черные символы), справа.

Также продолжены исследования режимов работы создаваемого спин-эхо малоуглового спектрометра с помощью Монте-Карло моделирования в программном пакете VITESS. Расстояние между спиновыми ротаторами в каждом плече составляло 60 см, толщина спиновых ротаторов  $a = 2$  см, период пилообразных импульсов  $T = 1$  мс, амплитуда импульсов  $B = 500$  Ое, поворот спиновых ротаторов относительно оси прибора  $\alpha = 60^\circ$ . Времяпролетный спектр был выбран в интервале длин волн 1-15 Å, а поляризация в пучке перед входом в первое плечо установки направлена вдоль оси  $Z$  и составляет 100% во всем диапазоне длин волн. В качестве рассеивающего объекта был выбран набор монодисперсных однородных шариков. Для определения рабочих областей спектра  $\Delta\lambda$ , удовлетворяющих необходимым критериям, была проведена симуляция зависимости

поляризации  $P_z(\lambda)$  от длины волны нейтрона при отсутствии образца. Размеры рабочих плато  $\Delta\lambda$ , составляющих порядка 10 времяпролетных каналов шириной 64 мкс, получаются узкими, но они достаточны для проведения измерений. Для симуляции кривых рассеяния, использовались нейтроны с длинами волн из отдельных плато. Нейтроны из разных рабочих участков  $\Delta\lambda$  формируют разные кривые рассеяния, соответствующие разным режимам работы установки  $n$  (рис. 50). Результаты симуляции SESANS эксперимента в пакете VITESS полностью совпадают с аналитическим расчетом, что подтверждает корректность работы виртуального инструмента.

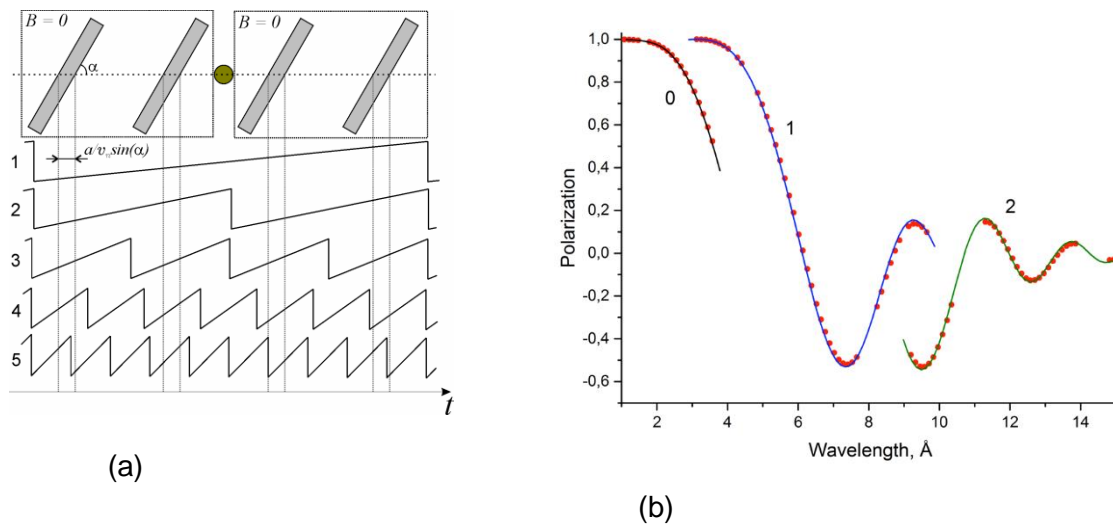


Рис. 50. Временная диаграмма для нейтронов разных скоростей: один пилообразный импульс поля покрывает время пролета нейтроном всех четырех спиновых ротатора (1); только двух спиновых ротаторов (2); только одного спинового ротатора (3); только одного спинового ротатора и нескольких импульсов за время пролета между ротаторами (4); нейтрон попадает на скачок магнитного поля при пролете хотя бы одного спинового ротатора (а). SESANS сигнал, полученный при рассеянии на шариках радиусом 100 Å. На кривых рассеяния явно видно формирование трех разных зависимостей, соответствующих разным режимам работы установки  $n$ . Сплошные линии – аналитический расчет (б).

Полученный результат означает, что получение данных об исследуемом объекте в рассматриваемом методе связано с необходимостью отдельного рассмотрения разных частей кривых рассеяния, получаемых в одном измерении. Техническое совершенствование методики, связанное с возможностью уширения импульсов поля при неизменном временном градиенте, позволит обходиться не более чем двумя режимами. Очевидно, что подобное развитие потребует более мощных источников питания и совершенных систем охлаждения катушек спиновых ротаторов.

На спектрометре нейтронной радиографии и томографии проведены модельные эксперименты по энергоселективной радиографии [43]. В экспериментах использовался детектор на основе CCD-камеры, частота работы которой была синхронизирована с частотой реакторных импульсов. С помощью задержки срабатывания камеры относительно старта реакторных импульсов и вариации времени экспозиции были получены нейтронные изображения различных металлических материалов – алюминия, стали, свинца, меди в диапазонах длин волн нейтронов 0.2 – 2, 2 – 3.7, 3.8 – 8 Å. Наблюдалось изменение контраста изображений данных материалов в исследуемых диапазонах (рис. 51), что указывает на хорошие перспективы дальнейшего развития энергоселективной радиографии и томографии на реакторе ИБР-2.

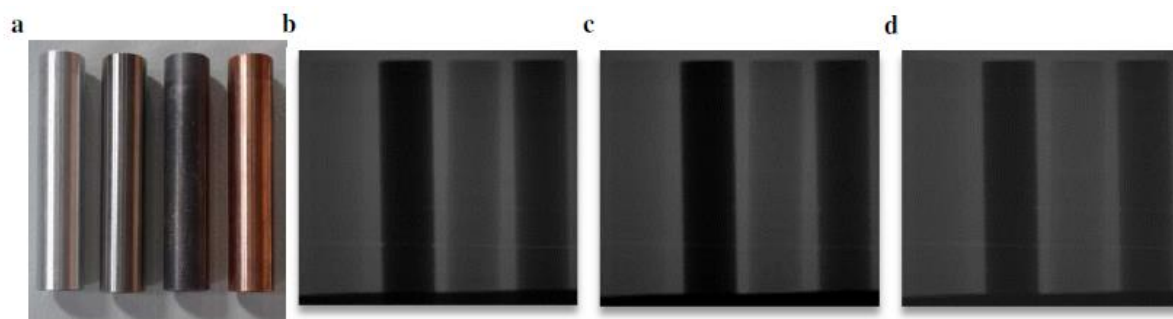


Рис. 51. Фотография цилиндрических образцов (алюминий, сталь, свинец, медь) – (а) и их нейтронные изображения, полученные в диапазоне длин волн 0.2 – 2 Å (b), 2 – 3.7 Å (c), 3.8 – 8 Å (d).

## 5. Финансирование по теме

Плановый бюджет темы

	2015, kUSD	2016, kUSD	2017, kUSD
Материалы	421.6	450	531.2
Оборудование	632.4	675	796.8
НИР по договорам	20.0	20.0	20.0
МНТС	158.7	158.7	158.7
<b>Итого</b>	<b>1232.7</b>	<b>1303.7</b>	<b>1506.7</b>

Дополнительные источники финансирования – 900 kUSD в год, включая:

Соглашение ВМВФ – ОИЯИ,

Соглашение ЮАР – ОИЯИ,

Соглашение АРЕ – ОИЯИ,

Гранты РФФ,

Гранты РФФИ,

Гранты МАГАТЭ.

### Литература

1. S.V.Ovsiannikov, M.Bykov, E.Bykova, D.P.Kozlenko, A.A.Tsirlin, A.E.Karkin, V.V.Shchennikov, S.E.Kichanov, H.Gou, A.M. Abakumov, R.Egoavil, J.Verbeeck, C.McCammon, V.Dyadkin, D.Chernyshov, S. van Smaalen, and L.S. Dubrovinsky “Charge ordering transition in iron oxide  $\text{Fe}_4\text{O}_5$ , involving competing dimer and trimer formation”, *Nature Chemistry*, v. 8, p. 501 (2016).
2. D.P.Kozlenko, N.T.Dang, S.E.Kichanov, E.V.Lukin, A.M.Pashayev, S.G.Jabarov, L.S.Dubrovinsky, H.-P.Liermann, W.Morgenroth, A.I.Mammadov, R.Z.Mekhtieva, V.G.Smotrakov, and B.N.Savenko “Competing magnetic states in multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  at high pressure”, *Physical Review B*, v. 92, p. 134409 (1-7) (2015).
3. D.P. Kozlenko, N.T. Dang, T.L. Phan, S.E. Kichanov, N.V. Dang, T.D. Thanh, L.H. Khiem, S.H. Jabarov, T.A. Tran, T.V.Manh, A.T.Le, B.N. Savenko “The Structural, Magnetic and Vibrational Properties of Ti-doped  $\text{BaMnO}_3$ ” *Journal of Alloys and Compounds*, accepted (2016).
4. N. V. Kosova, I.A. Bobrikov, O.A. Podgornova, A.M. Balagurov, A.K. Gutakovskii Peculiarities of structure, morphology, and electrochemistry of the doped 5-V spinel cathode materials  $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5-y}\text{M}_{x+y}\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cr}, \text{Ti}; x+y = 0.05$ ) prepared by mechanochemical way. *Journal of Solid State Electrochemistry* 20, 235 (2016).
5. А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, С.В.Сумников, В.Ю.Юшанхай, Н. Миронова-Улмане “Магнитно-структурные фазовые переходы в NiO и MnO: нейтронные дифракционные данные” *Письма в ЖЭТФ*, т.104 (2), с.84-90 (2016).
6. S.Ya. Istomin, V.V. Chernova, E.V. Antipov, M.V. Lobanov, I.A. Bobrikov, V.Yu. Yushankhai, A.M. Balagurov, K.Y. Hsu, J.-Y. Lin, J.M. Chen, J.F. Lee, O.S. Volkova, A.N. Vasiliev “Wide range tuning of Mo oxidation state in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{2/3}\text{Mo}_{1/3}\text{O}_3$  perovskites” *European Journal of Inorganic Chemistry*, v. 2016 (18), pp. 2942-2951 (2016).
7. А.И.Гусев, А.С. Курлов, И.А. Бобриков, А.М. Балагуров “Сверхструктура  $\text{V}_8\text{C}_{7-\delta}$  в порошках нестехиометрического карбида ванадия” *Письма в ЖЭТФ*, т. 102(3), с. 179-185 (2015).
8. А.М. Балагуров, И.А. Бобриков, Б. Мухаметулы, С.В. Сумников, И.С. Головин “Когерентное кластерное упорядочение атомов в интерметаллиде Fe-27Al” *Письма в ЖЭТФ*, 104(8), 560-567 (2016).
9. N.M.Belozerova, S.E.Kichanov, Z.Jirak, D.P.Kozlenko, M.Kačenka, O. Kaman, E.V.Lukin, B.N.Savenko “High pressure effects on the crystal and magnetic structure of nanostructured manganites  $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.72}\text{Sr}_{0.28}\text{MnO}_3$ ”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 646, pp. 998-1003 (2015).
10. M.V.Avdeev, Petrenko V.I., Gapon I.V., Bulavin L.A., Vorobiev A.A., Soltwedel O., Balasoiu M., Vekas L., Zavisova V., Kopcansky P. “Comparative structure analysis of magnetic fluids at interface with silicon by neutron reflectometry”, *Appl. Surf. Sci.*, v. 352, pp. 49–53 (2015).
11. M.Kubovcikova, I.V.Gapon, V.Zavisova, M.Koneracka, V.I.Petrenko, O.Soltwedel,

- L.Almasy, M.V.Avdeev, P.Kopcansky. On the adsorption properties of magnetic fluids: impact of bulk structure. *JMMM* 427 (2017) 67–70.
12. M.Rajnak, Petrenko V.I., Avdeev M.V., Ivankov O.I., Feoktystov A., Dolnik B., Kurimsky J., Kopcansky P., Timko M. “Direct observation of electric field induced pattern formation and particle aggregation in ferrofluids”, *Applied Physics Letters*, v. 107, p. 073108 (2015).
  13. A.V.Nagorny, Petrenko V.I., Avdeev M.V., Yelenich O.V., Solopan S.O., Belous A.G., Gruzinov A.Yu., Ivankov O.I., Bulavin L.A. Structural aspects of magnetic fluid stabilization in aqueous agarose solutions. *JMMM* (2017) in press.
  14. J.Majorosova, V.I.Petrenko, Siposova K., Timko M., Tomasovicova N., Garamus V.M., Koralewski M., Avdeev M.V., Leszczynski B., Jurga S., Gazova Z., Hayryan Sh., Hu Chin-Kun, Kopcansky P. On the adsorption of magnetite nanoparticles on lysozyme amyloid fibrils. *Coll. Surf. B*, 2016, V. 146, pp. 794–800.
  15. V.Gdovinova, Tomasovicova N., Batko I., Batkova M., Balejcikova L., Garamus V.M., Petrenko V.I., Avdeev M.V., Kopcansky P. Interaction of magnetic nanoparticles with lysozyme amyloid fibrils. *JMMM* (2017) in press.
  16. В.И.Петренко, Авдеев М.В., Булавин Л.А., Алмаши Л., Григорьева Н.А., Аксенов В.Л. Влияние избытка поверхностно-активных веществ на устойчивость магнитных жидкостей на основе слабополярного растворителя по данным малоуглового рассеяния нейтронов. *Кристаллография*, 2016, Т. 61, № 1, стр. 132-137.
  17. R.A.Eremin, Kholmurodov Kh.T., Petrenko V.I., Rosta L., Grigoryeva N.A., Avdeev M.V. On the microstructure of organic solutions of mono-carboxylic acids: Combined study by infrared spectroscopy, small-angle neutron scattering and molecular dynamics simulations. *Chemical Physics* v. 461, pp. 1-10 (2015).
  18. O.V.Tomchuk, Volkov D.S., Bulavin L.A., Rogachev A.V., Proskurnin M.A., Korobov M.V., Avdeev M.V. “Structural characteristics of aqueous dispersions of detonation nanodiamond and their aggregate fractions by small-angle neutron scattering”, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, pp. 794-802 (2015).
  19. M.V.Avdeev, Tomchuk O.V., Ivankov O.I., Alexenskii A.E., Dideikin A.T., Vul' A.Ya. On the structure of concentrated detonation nanodiamond hydrosols with a positive  $\zeta$  potential: analysis of small-angle neutron scattering. *Chemical Physics Letters*, 2016, V. 658, P. 58-62.
  20. Yu.I.Prylutsky, Cherepanov V.V., Kostjukov V.V., Evstigneev M.P., Kyzyma O.A., Bulavin L.A., Ivankov O., Davidenko N.A. and Ritter U. Study of the complexation between Landomycin A and C60 fullerene in aqueous solution. *RSC Adv.*, 2016, V. 6, pp. 81231-81236.
  21. S.Prylutska, Panchuk R., Gołński G., Skivka L., Prylutsky Yu., Hurmach V., Skorokhyd N., Borowik A., Woziwodzka A., Piosik J., Kyzyma O., Haramus V., Bulavin L., Evstigneev M., Buchelnikov A., Stoika R., Berger W., Ritter U., Scharff P. C60 fullerene enhances cisplatin anticancer activity and overcomes tumor cells drug resistance. *Nano Res.*, 10(2) (2017) 652-671.
  22. N.Jargalan, Tropin T.V., Avdeev M.V., Aksenov V.L., Investigation and modeling of evolution of UV-Vis spectra of C60/NMP solution. *Nanosystems: physics, chemistry, mathematics*, 7(1) (2016) 99-103.
  23. M.V.Avdeev, Rulev A.A., Bodnarchuk V.I., Ushakova E.E., Petrenko V.I., Gapon I.V., Tomchuk O.V., Matveev V.A., Pleshanov N.A., Kataev E.Yu., Yashina L.V., Itkis D.M. Monitoring of Lithium Plating by Neutron Reflectometry. *Applied Surface Science*, (2017) in press.
  24. Т.Б.Фельдман, Иванов А.И., Муругова Т.Н., Куклин А.И., Шелякин П.В., Яковлева

- М.А., Горделий В.И., Белушкин А.В., Островский М.А. “Исследование супрамолекулярной организации зрительного пигмента родопсина в фоторецепторной мембране методом малоуглового рассеяния нейтронов с вариацией контраста”, Доклады Академии Наук, т. 465, № 5, с. 1-5, (2015).
25. I.M.Byvshev, Vangeli, I. M., Murugova, T. N., Ivankov, O. O., Kuklin, A. I., Popov, V. I., Yaguzhinsky, L. S. On the existence of two states of OXPHOS system supercomplex in heart mitochondria. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1857, e35-e36 (2016).
  26. M. Zhernenkov, D. Bolmatov, D. Soloviov, K. Zhernenkov, B. P. Toperverg, A. Cunsolo, A. Bosak & Y. Q. Cai. Revealing the mechanism of passive transport in lipid bilayers via phonon-mediated nanometre-scale density fluctuations. *Nature Communications*, 7, 1-9 (2016).
  27. D.Lombardo, P.Calandra, D.Barreca, S.Magazu, M.A. Kiselev. Soft Interaction in Liposome Nanocarriers for Therapeutic Drug Delivery. *Nanomaterials* 6, 125 (2016).
  28. N.Kučerka, Dushanov E., Kholmurodov Kh., Katsaras J., Uhríková D. Cation-containing lipid membranes – experiment and MD simulations. *European Pharmaceutical Journal*, 2016, accepted.
  29. Ordon M., Yu.Gorshkova, M.Ossowska-Chruściel, Lithocholic acid derivative in the dimethyl sulfoxide presence: Morphology and phase transitions, *Thermochimica Acta* 643 (2016) 1–12.
  30. Y.V.Kulvelis, et al., Structure and properties optimization of perfluorinated short side chain membranes for hydrogen fuel cells using orientation stretching. *RSC Advances*, 6, 108864–108875 (2016).
  31. L.Bulavin, Kutsevol, N., Chumachenko, V., Soloviov, D., Kuklin, A., & Marynin, A. (2016). SAXS Combined with UV-vis Spectroscopy and QELS: Accurate Characterization of Silver Sols Synthesized in Polymer Matrices. *Nanoscale research letters*, 11(1), 1-8 (2016).
  32. Т.В.Тропин, Шмельцер Ю.В.П., Аксенов В.Л. Современные аспекты кинетической теории стеклования. *Успехи физических наук*, 2016, Т. 186, №1, стр. 47-73.
  33. K. Łuczyńska, K. Druźbicki, K. Łyczko, J. Cz. Dobrowolski, 'Experimental (X-ray, <sup>13</sup>C CP/MAS NMR, IR, RS, INS, THz) and Solid-State DFT Study on (1:1) Co-Crystal of Bromanilic Acid and 2,6- Dimethylpyrazine', *Journal of Physical Chemistry B*, v. 119, p. 6852-6872 (2015).
  34. Ł. Hetmańczyk, D. Chudoba, A. Filarowski et al. To the question of conformational equilibrium and polymorph's states in the solid state and under the matrix condition. *J. Chem. Phys.*, submitted (2016).
  35. R.Keppler, Stipp, M., Behrmann, J.H., Ullemeyer, K. & Heidelbach, F. Deformation inside a paleosubduction channel – Insights from microstructures and crystallographic preferred orientations of eclogites and metasediments from the Tauern Window, Austria. *J. Struct. Geol.* 82, 60-79 (2016).
  36. T. Lychagina, & Nikolayev, D. Quantitative comparison of the measured crystallographic textures. *J. Appl. Cryst.* 49 (4), 1290-1299 (2016).
  37. D. Nikolayev, & Lychagina, T., Zisman, A.A. & Yashina, E. Directly verifiable neutron diffraction technique to determine retained austenite in steel. *Materials Science and Engineering A.*, submitted (2016).
  38. Ch.Scheffzük, Müller, B.I.R., Breuer, S., Altangerel B. & Schilling, F.R. Applied Strain Investigation on Sandstone Samples Using Neutron Time-of-Flight Diffraction at the Strain Diffractometer EPSILON, IBR-2M Dubna. *Mongolian J. Physics*, submitted (2016).
  39. S.Breuer, Schilling, F.R., Scheffzük, Ch. & Müller, B.I.R. Forward Modeling Neutron Time-

of-Flight Diffraction Data for Uniaxial Load Conditions by Using the Example of Sandstone. *J. Appl. Cryst.*, submitted (2016).

40. D.M.Itkis, Velasco-Velez J.J., Knop-Gericke A., Vyalikh A., Avdeev M.V., Yashina L.V., “Probing of electrochemical interfaces by photons and neutrons in operando”, *ChemElectroChem*, v. 2, p. 1427–1445 (2015).
41. А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, В.В.Журавлев, Г.М.Миронова, И.А.Бобриков, Д.Неов, С.Г.Шеверёв, Дифрактометр для исследований переходных процессов в реальном времени на импульсном источнике нейтронов ИБР-2, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 5 (2016) с. 3–16.
42. С.В.Кожевников, В.К.Игнатович, Ф.Раду “Нейтронные резонансы в плоских волноводах”, *ЖЭТФ*, т. 150, № 5(11), с. 1-8 (2016).
43. E.V.Lukin, D.P. Kozlenko, S.E. Kichanov, A.V. Rutkauskas, G.D. Bokuchava, B.N. Savenko “First attempts on energy-selective neutron imaging at IBR-2”, *Physics Procedia*, v. 69 (2015), p. 271 – 274.



## Приложение 1. Список организаций, сотрудничающих с отделом НЭО НИКС

### Сотрудничество по теме:

<b>Страна или международная организация</b>	<b>Город</b>	<b>Институт или лаборатория</b>
ОИЯИ	Дубна	ЛТФ, ЛФВЭ, ЛРБ, ЛЯР, ЛЯП, ЛИТ
Азербайджан	Баку	ИФ НАНА, АзТУ
Беларусь	Минск	БГУ, ИПФ НАНБ, НИИ ФХП БГУ, НИИ ЯП БГУ, НПЦ НАНБ по материаловедению, НИЦ ФЧВЭ БГУ
	Гродно	ГрГУ
Болгария	София	IMS BAS, ISSP BAS, IE BAS, IEES BAS, INRNE BAS
Вьетнам	Ханой	ЮР VAST
	Дананг	DTU
Казахстан	Алматы	ИЯФ
	Рудный	РИИ
Молдова	Кишинев	ИМБ АНМ
Монголия	Улан-Батор	ИРТ MAS, MUST
Польша	Варшава	INCT
	Белосток	UB
	Вроцлав	UW, WUT
	Краков	JU, NINP PAS, AGH
	Люблин	UMCS
	Ольштын	UWM
	Познань	AMU
	Сверк	NCBJ
	Седльце	UPH
	Щецин	WPUT
Россия	Москва	ВНИИНМ, ГЦ РАН, ИА РАН, ИБМХ РАН, ИГЕМ РАН, ИК РАН, ИМЕТ РАН, ИНМИ РАН, ИОНХ РАН, ИСПМ РАН, ИТПЗ РАН, ИТЭФ, ИФЗ РАН, ИФХЭ РАН, МГУ, МИТХТ, НИЯУ МИФИ, МИЭТ, НИИЯФ МГУ, ОКСАТ НИКИЭТ, НИЦ КИ, РХТУ
	Москва, Троицк	ИФВД РАН, ИСАН, ИЯИ РАН
	Белгород	БелГУ
	Гатчина	ПИЯФ НИЦ КИ
	Долгопрудный	МФТИ
	Екатеринбург	ИФМ УрО РАН, УрФУ
	Казань	КНИТУ
	Калининград	БФУ им. И.Канта

	Красноярск	ИФ СО РАН, СФУ
	Н. Новгород	ННГУ, ИФМ РАН
	Пермь	ИМСС УрО РАН, ИТХ УрО РАН
	Петрозаводск	ИГ КарНЦ РАН
	Подольск	Гидропресс
	Ростов-на-Дону	НИИФ ЮФУ
	С.-Петербург	ФТИ РАН, СПбГУ
	Стерлитамак	СГПА
	Томск	НИИ ЯФ ТПУ
	Тула	ТулГУ
	Черноголовка	ИФТТ РАН
Румыния	Бухарест	IFIN-HH, INC DIE ICPE-CA, NIMP, ISS, UB, UPB, UMF, UTM
	Бая-Маре	TUCN-NUCBM
	Констанца	UOC
	Крайова	UC
	Клуж-Напока	I.N.C.D.T.I.M., RA BC-N, UBV
	Питешти	SCN
	Тимишоара	LMF CCTFA, UPT, UVT
	Яссы	NIRDTR, UAI, UAIC
Словакия	Братислава	SU
	Кошице	IEP SAS
Узбекистан	Ташкент	ИЯФ АН РУз
Украина	Киев	ИПМ НАНУ, КНУ, ИХП НАНУ
	Харьков	ИЭРТ НАНУ, НИЦ ХФТИ НАНУ
	Донецк	ДонФТИ НАНУ, ДонНУ
Чехия	Прага	IG ASCR, IMC ASCR, IP ASCR, STU
	Ржеж	NPI ASCR
Венгрия	Будапешт	Wigner RCP
	Сегед	US
Германия	Берлин	HZB, BAM
	Байройт	Ун-т
	Бохум	RUB
	Галле	MLU
	Гамбург	DESY
	Гёттинген	Ун-т
	Гестахт	HZG
	Дармштадт	TU Darmstadt
	Дортмунд	TU Dortmund
	Дрезден	TU Dresden
	Киль	CAU, IFM-GEOMAR

	Карлсруэ	KIT
	Лейпциг	UoC
	Росток	Ун-т
	Фрайберг	TUBAF, IMF TUBAF
	Штутгарт	MPI-FKF
	Юлих	FZJ
Египет	Каир	EAEA, CU
Сербия	Белград	INS "VINCA"
	Нови-Сад	UNS
ЮАР	Претория	Necsa
Аргентина	Барилоче	CNEA
Великобритания	Дидкот	RAL
Индия	Панчейон	Amity U.
Италия	Тренто	UniTn
Испания	Мадрид	CENIM-CSIC
Латвия	Рига	ISSP UL, IPE
Норвегия	Тронхейм	NGU
Тайвань	Синьчжу	NSRRC
Таджикистан	Душанбе	ИХ АН РТ
Франция	Гренобль	IBS
	Сакле	LLB
Швейцария	Виллиген	PSI
	Цюрих	ETH
Япония	Нагано	Shinshu Univ.
	Минато	Keio Univ.

**Приложение 2. Список премий, полученных сотрудниками отдела НЭО НИКС в 2015 – 2017 гг.**

**Международные премии**

Премия Румынской академии наук по физике “Stefan Procopiu”, 2015, Козленко Д.П.

**Премии ОИЯИ**

**2015 г.**

Первая премия в области научно-технических прикладных исследований за цикл работ "Структурная диагностика и исследования порошков и жидких суспензий детонационных наноалмазов методом малоуглового рассеяния тепловых нейтронов".  
Авторы: М.В.Авдеев, В.Л.Аксенов, А.И.Иваньков, А.В.Рогачев, А.В.Томчук, Л.А.Булавин, Л.Рошта, В.М.Гарамус, Н.Н.Рожкова, Е.Осава.

**2016 г.**

Первая премия в области экспериментальной физики за цикл работ “Магнитные явления в интерметаллидах  $\text{RCo}_2$ : исследование границ применимости концепции зонного электронного метамагнетизма”.  
Авторы: Д. П. Козленко, Е. В. Лукин, С. Е. Кичанов, А. В. Руткаускас, Б. Н. Савенко, Е. Бурзо, П. Влаик, Н.Т.Данг.

**Приложение 3. Список грантов, полученных на работы, проводимые в отделе НЭО НИКС, в 2015 – 2017 гг.**

№	Организация	Срок	Название	Руководитель
1.	РФФИ	2014-2016	Грант РФФИ 14-02-00353 “Структурные механизмы полиморфных фазовых переходов в сложных молекулярных кристаллах”	А.В.Белушкин
2.	РФФИ	2015-2017	Грант РФФИ 15-02-03248 “Микроскопические механизмы реализации магнитоэлектрического эффекта в оксидных мультиферроиках: структурные исследования при высоких давлениях”	Д.П.Козленко
3.	IAEA	2012 – 2015	Research Contract “Development of Neutron Imaging Facility for Cultural Heritage Objects Analysis at the IBR-2 reactor”	Д.П.Козленко
4.	РНФ	2014-2016	Грант РНФ 14-12-00896, “Real time - in situ нейтронный структурный анализ материалов и процессов в малогабаритных источниках электрического тока”,	А.М.Балагуров
5.	РФФИ	2014 – 2016	Грант РФФИ офи_м 14-29-04091 “Нейтронные и рентгеновские (синхротронные) комплементарные исследования реальной структуры электродных материалов”,	А.М.Балагуров
6.	РФФИ	2015 г	Грант РФФИ 15-33-51160_мол_нр “Приложение метода нейтронной дифракции для исследования процессов ионного транспорта и структурных трансформаций в интеркалируемых литием комплексных оксидах и фосфатах переходных металлов (Fe, Ti, V, Co, Mn)”	А.М.Балагуров
7.	РФФИ	2014-2016	Грант РФФИ 14-42-03585_р_центр_а “Нейтронная диагностика микроструктуры, дефектов и механических свойств функциональных и конструкционных наноструктурированных материалов”	Г.Д.Бокучава
8.	РФФИ	2015-2017	Грант РФФИ 15-08-06418_а “Применение нейтронной стресс-дифрактометрии для исследования остаточных	Г.Д.Бокучава

			напряжений в конструкционных материалах и сварных соединениях”	
9.	РФФИ	2014 – 2016	Грант РФФИ «Исследование структурной устойчивости биорелевантных наносистем, в том числе магнитных систем, в объеме и на межфазных границах методами рассеяния синхротронного излучения и нейтронов»	М.В.Авдеев
10.	РНФ	2014-2016	Грант РНФ 14-12-00516 «Развитие методов малоуглового рассеяния и исследование везикул и нанолечарств на нейтронных и синхротронных источниках»	М.А. Киселев
11.	РФФИ	2014-2016	Грант РФФИ 14-04-91333 ННИО_а «Исследования влияния и функций различных подклассов керамидов на наноструктуру и динамику модельных липидных мембран stratum corneum»	М.А. Киселев
12.	РФФИ	2014-2016	Грант РФФИ 14-02-00688 «Структура и проницаемость липидных мембран кожи – нейтронные и синхротронные исследования»	М.А. Киселев