

# 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

## ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

Основные цели исследований по теме состояли в изучении структуры, динамики и микроскопических свойств наносистем и новых материалов, интересных с точки зрения фундаментальных исследований, или имеющих большое значение для развития нанотехнологий в сфере электроники, фармакологии, медицины, химии, современной физики конденсированных сред и смежных областей методами рассеяния нейтронов и комплементарными методами. В первой половине 2012 г. до момента получения лицензии на регулярную эксплуатацию реактора ИБР-2М научная экспериментальная работа сотрудников НЭО НИКС проводилась в нейтронных и синхротронных центрах в России и за рубежом. Она осуществлялась согласно существующим соглашениям о сотрудничестве, а также в соответствии с принятыми заявками на эксперимент. С мая 2012 г. возобновлено проведение исследовательских работ на базе реактора ИБР-2М в соответствии с пользовательской программой ЛНФ ОИЯИ. Также проводились работы по модернизации существующих и созданию новых спектрометров в соответствии с планами развития комплекса спектрометров реактора ИБР-2М. Основное внимание было уделено реализации первоприоритетных проектов (создание нового дифрактометра для исследования микрообразцов ДН-6, многофункционального рефлектометра ГРЭЙНС, модернизация комплекса спектрометров для геофизических исследований СКАТ/Эпсилон).

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.

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

- Исследование структуры и свойств новых кристаллических материалов и наносистем методом дифракции нейтронов;
- Исследование магнитных коллоидных систем в объеме и на границах раздела;
- Исследование структуры углеродных наноматериалов;
- Магнетизм слоистых наноструктур;
- Исследование надмолекулярной структуры и функциональных характеристик биологических, коллоидных и полимерных нанодисперсных материалов;
- Исследования наноструктуры и свойств липидных мембран и липидных комплексов;
- Исследование атомной динамики наносистем и материалов методом неупругого рассеяния нейтронов;
- Исследование текстуры и свойств минералов и горных пород;
- Анализ внутренних напряжений в объемных материалах и изделиях.

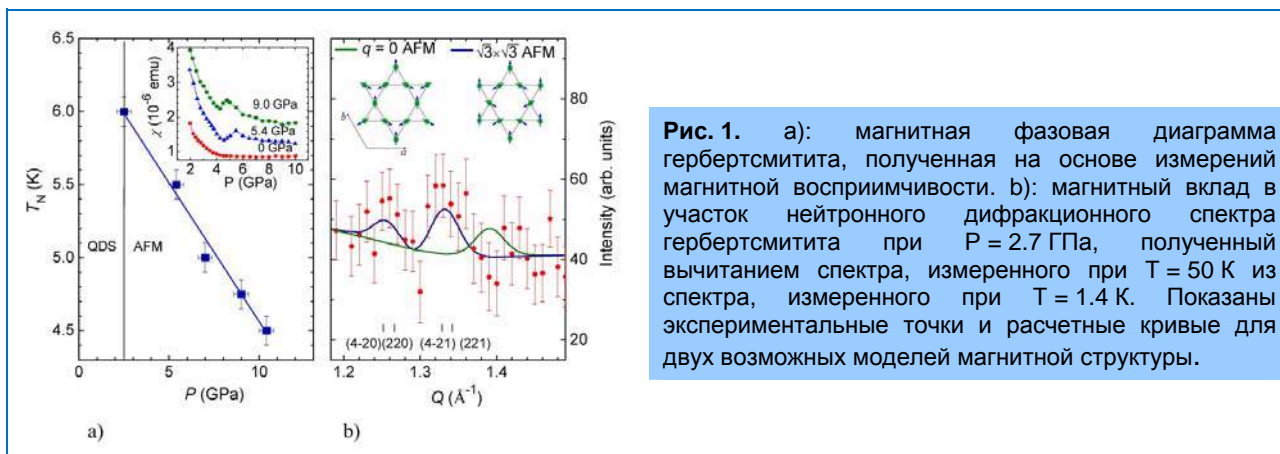
### I. Научные результаты.

#### **Структурные исследования новых оксидных и наноструктурированных материалов.**

Проведено исследование кристаллической и магнитной структуры дейтерированного гербертсмитита  $ZnCu_3(OD)_6Cl_2$  методом нейтронной дифракции, а также магнитной восприимчивости, в диапазоне высоких давлений 0 - 10 ГПа и температур 1.5 - 300 К [1]. Данное соединение проявляет наиболее идеальную реализацию в кристаллических структурах магнитной двумерной Кагоме решетки ионов Cu со спином  $s = 1/2$ , имеющей основное состояние квантовой спиновой жидкости. Обнаружено, что приложение давления  $P = 2.5$  ГПа приводит к

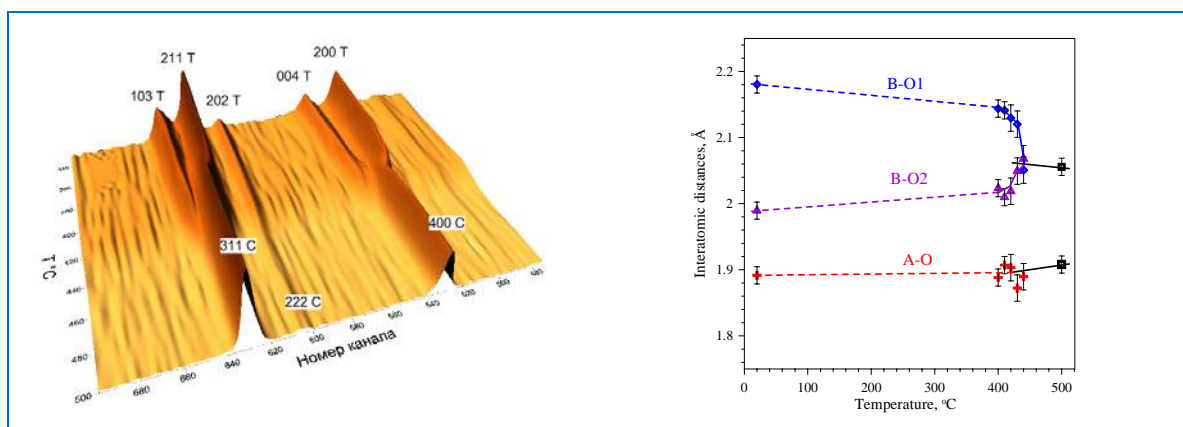
## 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

разрушению состояния квантовой спиновой жидкости в  $\text{ZnCu}_3(\text{OD})_6\text{Cl}_2$  и появлению антиферромагнитного упорядочения с температурой Нееля  $T_N = 6$  K и магнитной элементарной ячейкой  $\sqrt{3} a \times \sqrt{3} a$  (рис. 1). В области фазового перехода наблюдались аномалии барического поведения межатомных расстояний Cu-O и углов Cu-O-Cu, Cu-Cl-Cu. Проанализированы возможные механизмы данного явления.



**Рис. 1.** а): магнитная фазовая диаграмма гербертсмитита, полученная на основе измерений магнитной восприимчивости. б): магнитный вклад в участок нейтронного дифракционного спектра гербертсмитита при  $P = 2.7$  ГПа, полученный вычитанием спектра, измеренного при  $T = 50$  K из спектра, измеренного при  $T = 1.4$  K. Показаны экспериментальные точки и расчетные кривые для двух возможных моделей магнитной структуры.

На дифрактометре ФДВР проведено исследование структурного фазового перехода в феррите меди  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , который происходит с понижением симметрии высокотемпературной кубической фазы (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) до тетрагональной (пр. гр.  $I4_1/amd$ ). Было установлено, что структурный фазовый переход из тетрагональной фазы в кубическую (рис. 2) протекает в довольно широком интервале температур  $400 - 440$  °C, при этом наблюдается сосуществование обеих структурных фаз, которое имеет равновесный характер. Исследованный состав является полностью инвертированной шпинелью в кубической фазе, а в тетрагональной фазе параметр инверсии не превышает нескольких процентов ( $x = 0.06 \pm 0.04$ ). В то же время, возникающая при охлаждении фаза имеет классическую величину

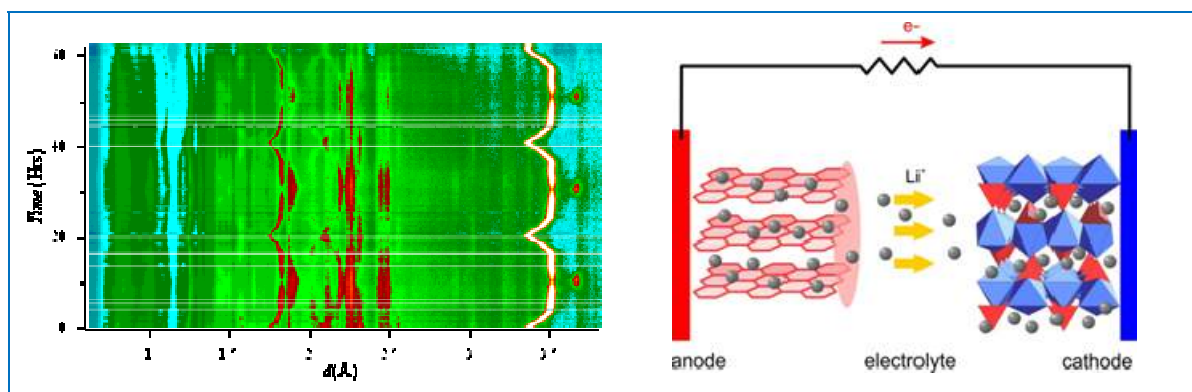


**Рис. 2.** Эволюция дифракционных спектров от  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  при нагреве от  $340$  до  $500$  °C, свидетельствующая о структурном фазовом переходе из тетрагональной фазы в кубическую (вверх). Ось «Номер канала» соответствует межплоскостному расстоянию. Индексы Миллера дифракционных пиков указаны со знаком T в тетрагональной фазе и C в кубической фазе. Зависимости межатомных расстояний катион-кислород в тетраэдрах и октаэдрах от температуры, определенные по методу Ритвельда (внизу). В  $P_C$  фазе тетраэдры  $\text{AO}_4$  и октаэдры  $\text{BO}_6$  регулярны, тогда как в  $P_T$  фазе октаэдры вытягиваются вдоль тетрагональной оси (B-O1) и сжимаются в перпендикулярной плоскости (B-O2).

## 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

тетрагонального искажения ( $\gamma \approx 1.06$ ). Характер температурных изменений параметров структуры при переходе из кубической в тетрагональную фазу позволяет говорить о том, что в его основе лежит ян-теллеровское искажение  $(\text{Cu,Fe})\text{O}_6$  октаэдров (рис. 2), но не взаимная миграция атомов меди и железа.

На дифрактометре ФДВР впервые проведены дифракционные *ex-situ* и *in-situ* эксперименты в реальном времени по изучению структурных изменений, происходящих в химических источниках электрического тока (литиевые аккумуляторы) с рабочим веществом – оливином, допированным ванадием ( $\text{LiFePO}_4 + x\text{V}$ ,  $x = 0, 0.75\%, 2\%$  и  $5\%$ ) в ходе их заряда/разряда (redox-процессов) в режиме высокого разрешения ( $\Delta d/d \sim 0.001$ ). Сверхмалое допирование ванадием позволяет значительно улучшить свойства оливина ( $\text{LiFePO}_4$ ) как катодного материала – электропроводность возрастает в  $10^8$  раз, а емкость увеличивается на 33%. В режиме *in-situ* в процессе заряда/разряда исследовались две батареи, в одной из которых  $\text{LiFePO}_4$  был на 0.75% допирован ванадием (рис. 3). Во время заряда батареи элементарная ячейка графита (выполняет роль анода) увеличивается из-за внедрения в структуру графита ионов лития и наоборот, уменьшается до стандартных размеров в процессе разряда и, соответственно, миграции ионов лития обратно в электрод  $\text{LiFePO}_4$ . Расширение и восстановление кристаллической решетки графита, а также количество внедренных ионов лития в  $\text{Li}_x\text{C}$  сказываются на положении и интенсивности некоторых дифракционных рефлексов от графита. Четко зафиксирован фазовый переход  $\text{LiFePO}_4 \leftrightarrow \text{FePO}_4$ : при  $d \sim 2.4 \text{ \AA}$  в заряженном аккумуляторе появляются два сильных дифракционных рефлекса, характерные для фазы  $\text{FePO}_4$ . После нескольких циклов заряда/разряда батареи не замечено деградации кристаллической структуры рабочих электродов.

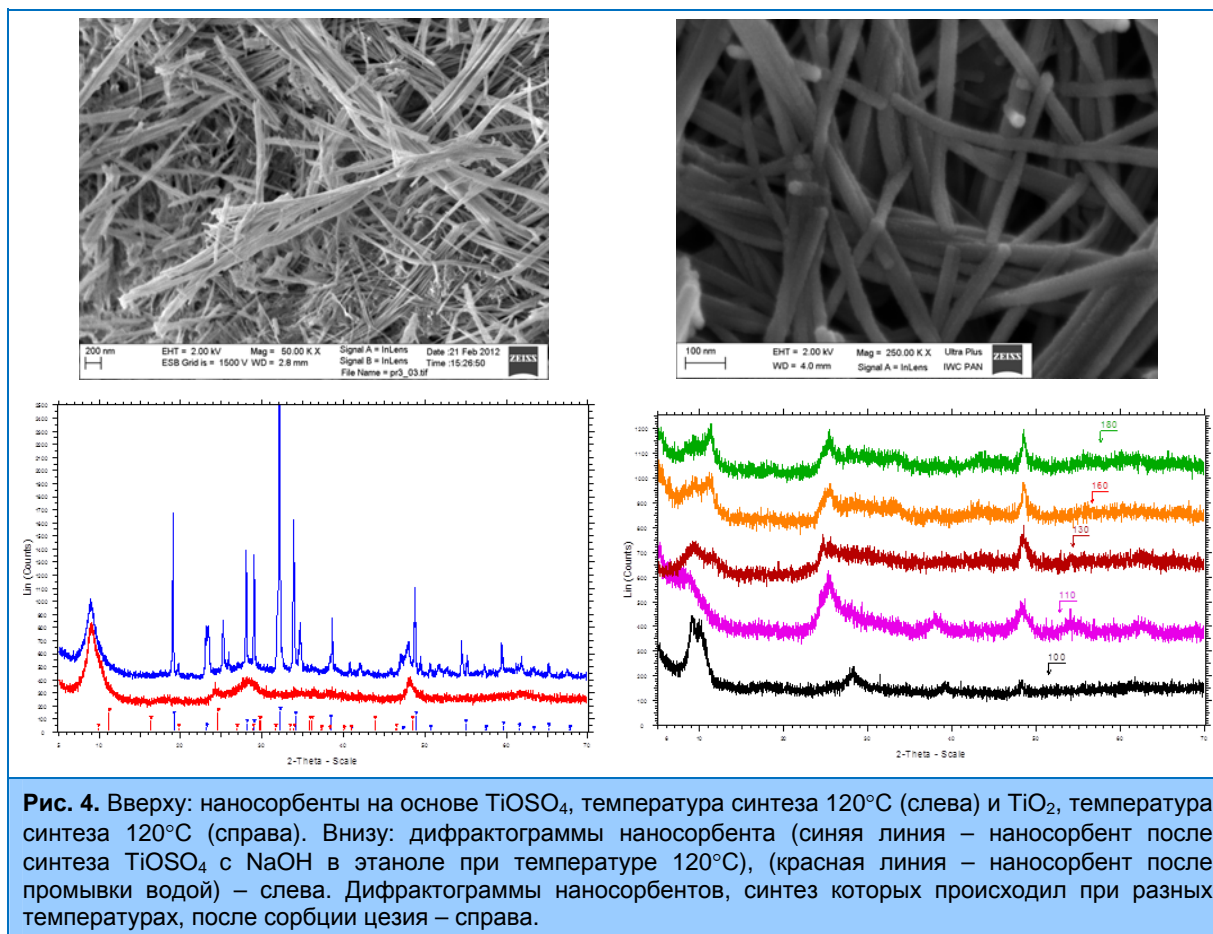


**Рис. 3.** Вверху: эволюция нейтронных дифракционных спектров, полученных от литиевого источника тока в процессе трех циклов заряда/разряда. Каждый полный цикл заряда/разряда занимал около 20 часов. Интенсивный пик при  $d \approx 3.5 \text{ \AA}$  принадлежит графитовому аноду, пики в области  $2-2.5 \text{ \AA}$  принадлежат оливину. Внизу: Иллюстрация миграции ионов лития во время разряда/заряда Li-ion батареи на основе  $\text{LiFePO}_4$  (катод, справа). В процессе заряда ионы лития внедряются в решетку графита, заставляя ее расширяться. И, наоборот, во время разрядки батареи, ионы лития выходят из решетки графита и его стандартные структурные параметры восстанавливаются. Из работы *Janina Molenda and Marcin Molenda (2011)*.

Методом нейтронной дифракции при комнатной температуре исследованы особенности кристаллической структуры кристаллофосфоров  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ , полученных коллоидно-химическим методом и изучено влияние особенностей высокотемпературного отжига на кристаллическую структуру и спектрально люминесцентные свойства этих образцов. Результаты исследования указывают, что при определенной температуре отжига наблюдается замедление роста межатомных связей кислородного октаэдра и роста интенсивности люминесценции. Предполагается, что подобное явление связано с особенностями формирования дефектной структуры в  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  и возможным осаждением церия в другие

кристаллографические позиции, отличные от позиций лютеция Lu. Этот факт подтверждается появлением дополнительных пиков на спектрах люминесценции, связанных с возникновением новых каналов оптической релаксации.

Проведено исследование влияния условий синтеза на структуру и сорбционные свойства наносорбентов на основе титана (рис. 4). Определена морфология синтезированных наносорбентов при помощи растрового электронного микроскопа. Изучена кристаллическая структура и сорбционные свойства при помощи порошковой рентгеновской дифракции.

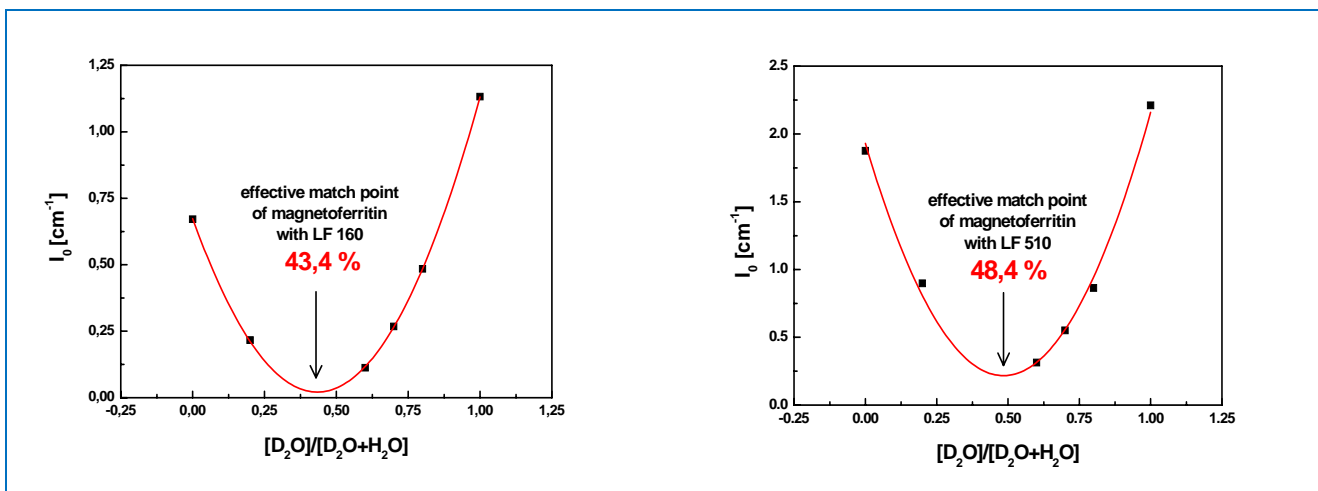


### Исследования магнитных жидкостей и наночастиц.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов изучены растворы магнетоферритина — искусственного биологического комплекса на основе апоферритина, в полости которого инициируется синтез оксидов железа с помощью химических методов. С помощью метода вариации контраста определена средняя плотность длины рассеяния магнетоферритина и относительный состав комплекса, в зависимости от загрузочного фактора LF (Loading Factor) — среднего числа атомов на один комплекс апоферритина. Измерения показали существенное смещение точки компенсации комплекса с ростом LF, что, возможно, связано с частичным разрушением оболочки апоферритина (рис. 5) [2].

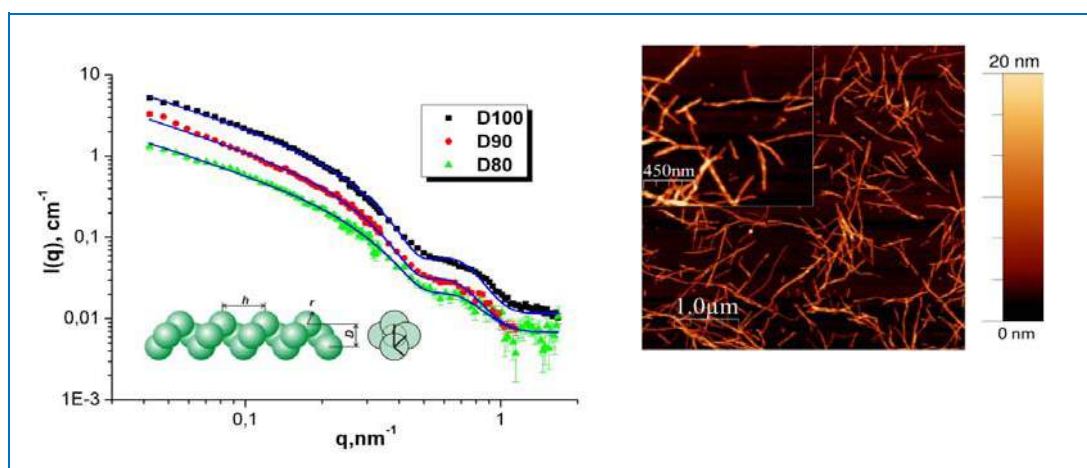
В рамках комплексного исследования влияния магнитных наночастиц на структуру амилоидных агрегатов проведен анализ структуры стабилизированных фибриллярных амилоидов лизоцима яичного белка в кислой среде методами малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) и рентгеновских лучей (МУРР) в водных растворах, а также атомно-силовой микроскопии при адсорбции на поверхность слюды [3].

# 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



**Рис. 5.** Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов в нулевой угол (ЮМО, ИБР-2М) от относительного содержания тяжелой компоненты в смеси  $D_2O/H_2O$  для раствора магнетоферритина при двух значениях загрузочного фактора LF. Стрелками отмечены точки компенсации.

Показано, что полученные кривые малоуглового рассеяния нейтронов (**рис. 6**) согласуются со спиральной структурой протофиламентов, образующих амилоидные фибриллы. Для анализа предложено простое приближение, которое позволяет определять период повторяемости (шаг) и среднюю толщину соответствующей спирали, а также эффективный радиус основных структурных единиц, составляющих спираль. Обнаружен «изотоп-эффект» в структуре спирали при использовании тяжелой компоненты в растворителе (смеси  $H_2O/D_2O$ ), проявляющийся в существенном увеличении диаметра спирали при переходе к раствору со значительным содержанием  $D_2O$ .



**Рис. 6.** Кривые малоуглового рассеяния нейтронов (SANS-II, PSI) на фибриллярных амилоидных агрегатах лизоцима яичного белка при различном содержании  $D_2O$  в растворе. Кривые приближены моделью «спираль из однородных сфер», параметры которой проиллюстрированы на вкладке. Справа представлено изображение АСМ (IPSA) для аналогичных агрегатов, адсорбированных на поверхность слюды из  $D_2O$ .

По данным малоуглового рассеяния нейтронов (установка Yellow Submarine, Будапештский нейтронный центр, и SANS-II, Институт Поля Шеррера) получены значения структурных параметров различных компонент магнитных жидкостей на основе декалина с избытком поверхностно-активного вещества (олеиновая кислота). Показано, что при этом структурные изменения касаются преимущественно характера взаимодействия свободных

молекул ПАВ в объеме магнитных жидкостей. Однако увеличение притяжения между молекулами ПАВ в присутствии частиц магнитных жидкостей существенно меньше в декалине, чем в случае аналогичных систем на основе бензола. Это коррелирует с тем фактом, что в отличие от бензола, магнитная жидкость на декалине остается агрегационно-стабильной в диапазоне концентраций избытка олеиновой кислоты вплоть до 25% (об.). Таким образом, с точки зрения микроструктуры магнитных жидкостей показано, что взаимодействие растворитель - ПАВ играет существенную роль в стабилизации данных систем при избыточном содержании ПАВ.

Проведены эксперименты по рефлектометрии нейтронов (установка NREX, реактор FRM-II, Мюнхен, с горизонтальной плоскостью образца) для изучения структурной организации наночастиц двух магнитных жидкостей на границе раздела с кристаллическим кремнием. Исследовалось влияние введения биосовместимого полимера (полиэтиленгликоль) в состав частиц исходной электростатически-стабилизированной магнитной жидкости (магнетит, покрытый олеатом натрия, в воде).

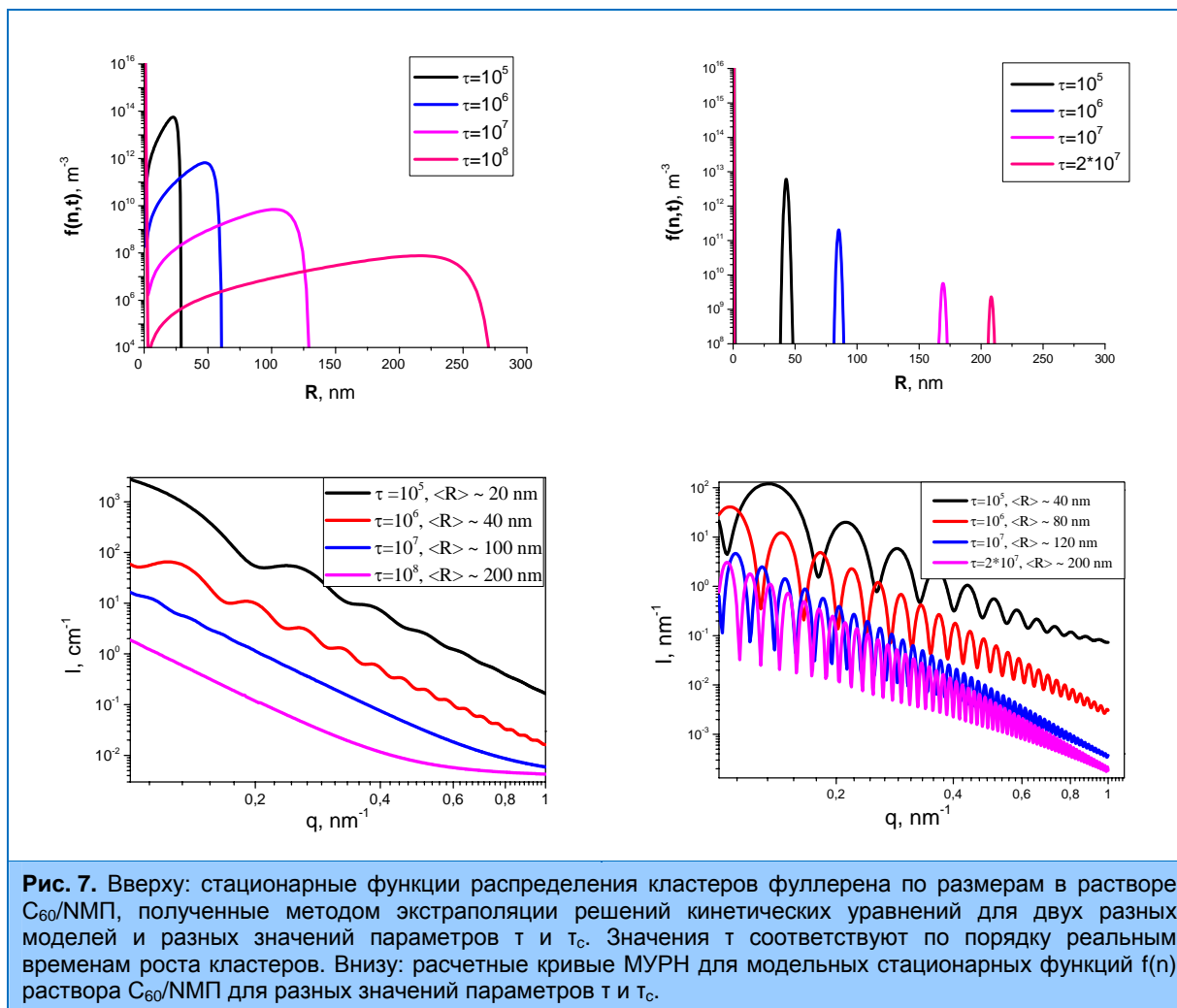
### Исследование углеродных наноматериалов.

Продолжено теоретическое описание кинетики роста кластеров в  $C_{60}$ /NMP и других полярных растворах [4]. Для разработанных ранее двух моделей агрегации фуллерена выполнены экстраполяции по времени численных решений кинетических уравнений. Это позволило впервые получить стационарные функции распределения кластеров по размерам,  $f(n)$ , для конечных стадий роста кластеров (рис. 7). Для одной из моделей стационарные функции  $f(n)$  хорошо описываются так называемыми функциями Слёзова для классической коалесценции. Для второй модели было показано, что среди простых функций распределения наилучшей подгонкой является логнормальное распределение. Расчеты  $f(n)$  были выполнены для разных значений параметров моделей  $\tau$  и  $\tau_0$ , соответствующих временам релаксации характерных процессов в растворе.

Выполнен расчет эволюции кривых МУРН для различных моделей кластерного роста в растворе  $C_{60}$ /NMP (рис. 7). В случае модели, для которой комплексообразование  $C_{60}$ -NMP рассматривается как переход молекул фуллерена в состояние пересыщенного раствора, видно, что профили МУРН не соответствуют экспериментальным данным. Данный результат обусловлен малой полидисперсностью  $f(n)$ , что может объясняться ошибкой экстраполяции (в случае второй модели эта ошибка значительна, поскольку даже логнормальное распределение плохо описывает функции распределения). Работа выполнялась в сотрудничестве с Университетом Улан-Батора (Улан-Батор, Монголия).

Также продолжены экспериментальные исследования свойств растворов  $C_{60}$  в смешанных растворителях. Так, для смешанного раствора  $C_{60}$  / NMP / толуол обнаружен необратимый сольватохромный эффект, который заключается в существенном различии в поведении спектров поглощения видимого и ультрафиолетового диапазонов в зависимости от относительного состава растворителя для разных последовательностей приготовления раствора. Если при добавлении NMP в начальный раствор  $C_{60}$  / толуол можно говорить о классическом сольватохромизме (пропорциональный сдвиг характеристических пиков поглощения), то в обратном случае при добавлении толуола в начальный раствор  $C_{60}$  / NMP наблюдается селективный сольватохромизм: толуол начинает проникать в сольватную оболочку только при очень высоком (> 95%) содержании в объеме растворителя. Такое поведение связано с сильным различием в диэлектрических свойствах двух типов молекул растворителя. Важной компонентой исследования явилось обнаружение зависимости последнего эффекта от возраста раствора и выявление влияния на него кластерного состояния в  $C_{60}$  / NMP.

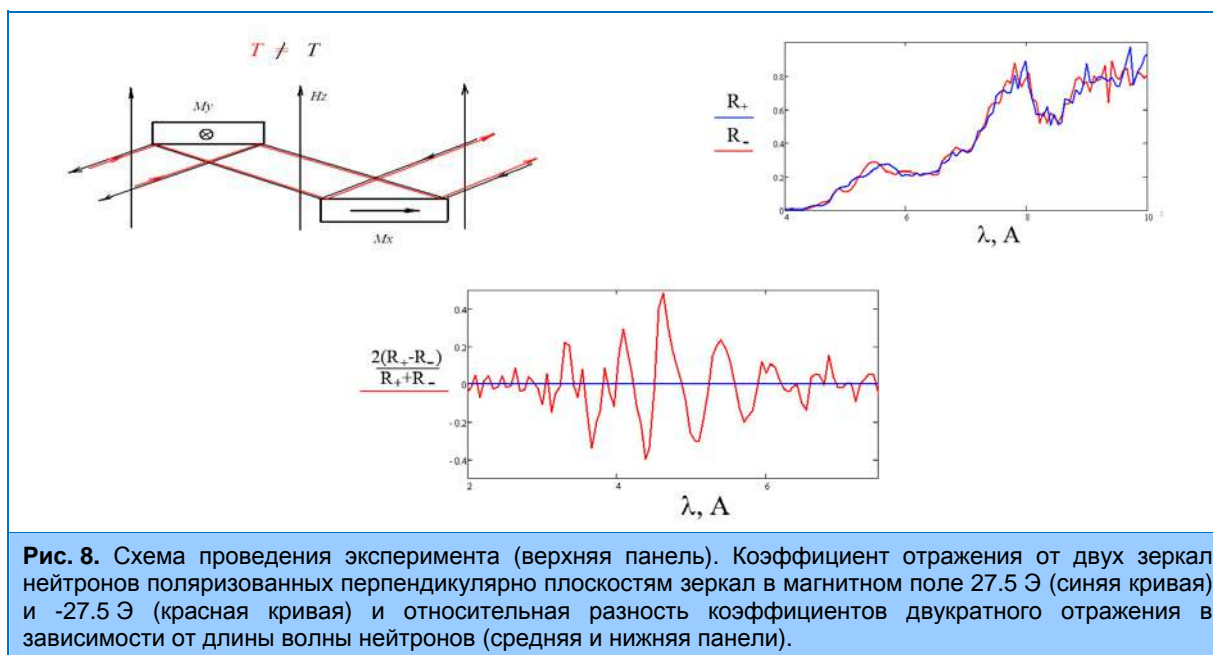
# 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



**Рис. 7.** Вверху: стационарные функции распределения кластеров фуллерена по размерам в растворе  $C_{60}/NMP$ , полученные методом экстраполяции решений кинетических уравнений для двух разных моделей и разных значений параметров  $\tau$  и  $\tau_c$ . Значения  $\tau$  соответствуют по порядку реальным временам роста кластеров. Внизу: расчетные кривые МУРН для модельных стационарных функций  $f(n)$  раствора  $C_{60}/NMP$  для разных значений параметров  $\tau$  и  $\tau_c$ .

## Исследование магнитных наноструктур.

Проведено исследование пропускания неполяризованных нейтронов некомпланарной структурой в зависимости от порядка следования компонент намагниченности на пути распространения нейтронной волны. В эксперименте нейтроны отражались от двух зеркал, намагниченности которых перпендикулярны друг другу и лежат в плоскости отражающих зеркал. Магнитное поле направлено перпендикулярно векторам намагниченностей. На рис. 8 показаны коэффициенты последовательного отражения нейтронов от двух зеркал для случаев двух противоположных направлений магнитного поля. Видны глубокие провалы, связанные с интерференцией волн на толщине плёнки, а также осцилляции, связанные с прецессией нейтронов вокруг вектора напряжённости магнитного поля. На рис. 8 также показана относительная разность коэффициентов отражения. Размах колебаний разности соответствует поляризации пучка при отражении нейтронов, равной 0.2-0.25. Период колебаний составляет  $0.7 \text{ \AA}$ , что соответствует периоду ларморовской прецессии в магнитном поле  $27 \text{ Э}$ . Таким образом, экспериментально показано, что пропускание пучка поляризованных нейтронов для некомпланарной структуры зависит от взаимной ориентации трёх магнитных моментов.



### Исследование биологических наносистем, липидных мембран и липидных комплексов.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов исследован процесс формирования мицелл светочувствительным поверхностно-активным веществом азобензол триметиламмоний бромидом (АзоТАБ). В транс-конформации молекула АзоТАБ формирует заряженные эллипсоидальные мицеллы. При увеличении концентрации АзоТАБ размер и агрегационное число мицелл растут. Повышение температуры вызывает уменьшение этих параметров. Степень диссоциации брома  $\xi$ , напротив, падает с увеличением концентрации АзоТАБ и растет с повышением температуры. При облучении ультрафиолетовым светом форма кривых рассеяния резко изменяется в измеренном диапазоне векторов рассеяния  $q$ , что указывает на реорганизацию агрегатов АзоТАБ. Возможно, что в данном случае АзоТАБ формирует сильно анизотропные объекты. Показано, что добавление светочувствительного сурфактанта к нуклеиновым кислотам вызывает их компактизацию. При этом эффект компактизации также является светочувствительным. Светочувствительность объясняется изменением конформации сурфактанта в зависимости от длины волны облучения. Так, облучение системы ультрафиолетовым светом меняет конформацию молекулы АзоТАБ из транс- в цис-, что способствует отрыву АзоТАБ от РНК/ДНК и декомпактизацию полинуклеотидных цепей.

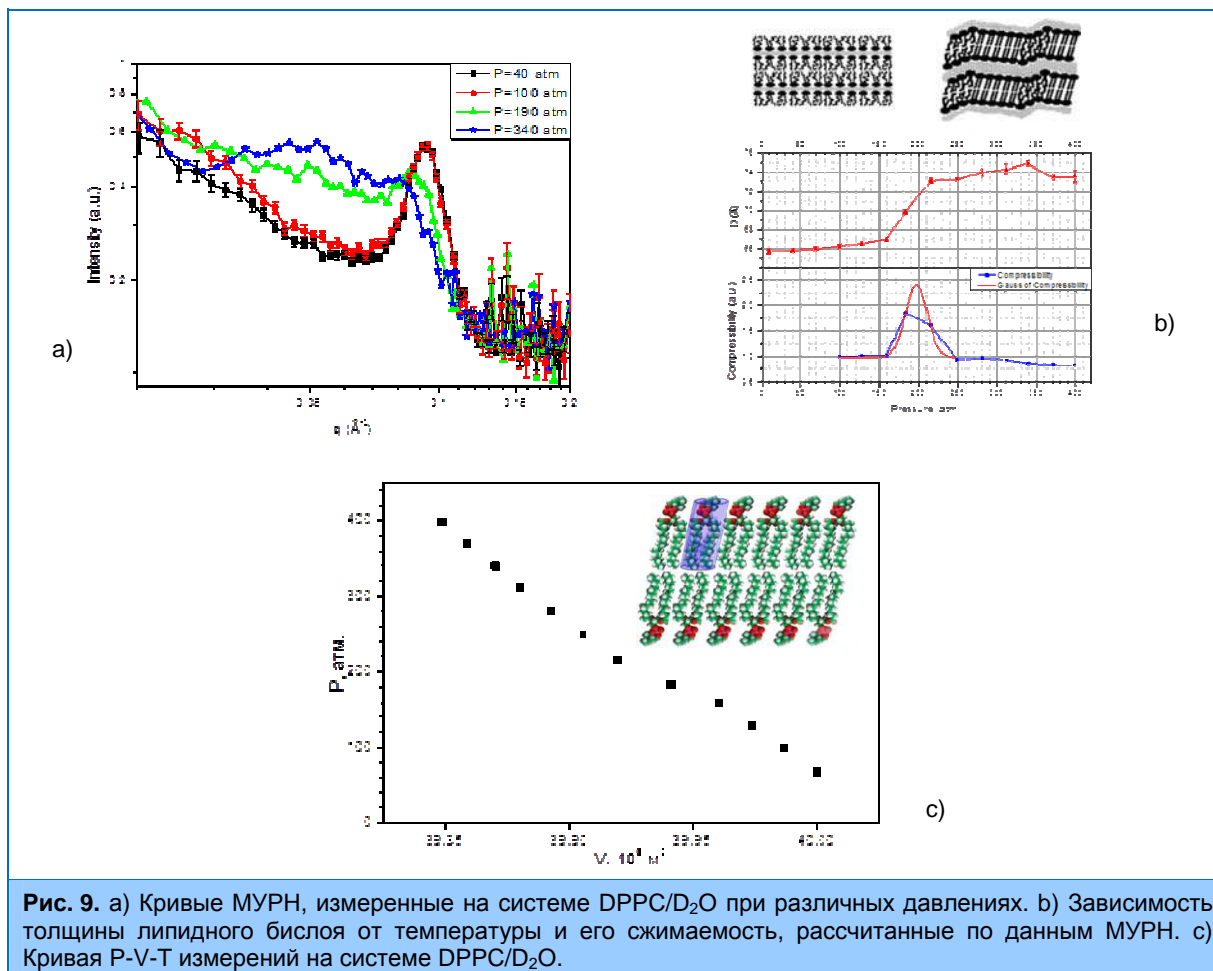
Проведены исследования фазового перехода из жидкокристаллической фазы в рипп-фазу в водных растворах липидных мембран DPPC/D<sub>2</sub>O с помощью малоуглового рассеяния нейтронов и волюметрических P-V-T – измерений одновременно (**рис. 9**). Определены толщина липидного бислоя (по данным МУРН) и изменение его объема (по данным волюметрии). Благодаря достигнутой высокой точности определения изменения объема удалось оценить изменение площади молекулы липида в результате фазового перехода, которое составило  $6 \text{ \AA}^2$ , в соответствии с результатами других работ.

Проведено исследование влияния соли на структуру липидных мембран на примере системы DMPC/H<sub>2</sub>O/CaCl. Показано, что с увеличением концентрации ионов кальция происходит переход мультислойных мембран в несвязанное состояние, как в гель, так и в жидкокристаллической фазах. Полученные результаты свидетельствуют о продолжительном (не резком) характере перехода. Подъем малоугловой части кривых с ростом концентрации также свидетельствует в пользу этой гипотезы. Анализ кривых малоуглового рассеяния для



## 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

мультислойных ДМФХ мембран показал, что разрушение ламеллярной структуры и образование однослойных везикул имеет место при  $C_{Ca^{2+}} \sim 0.3$  mM в  $L_{\beta'}$  фазе и при  $C_{Ca^{2+}} \sim 0.4$  mM в  $L_{\alpha}$  фазе.



**Рис. 9.** а) Кривые МУРН, измеренные на системе DPPC/D<sub>2</sub>O при различных давлениях. б) Зависимость толщины липидного бислоя от температуры и его сжимаемость, рассчитанные по данным МУРН. в) Кривая P-V-T измерений на системе DPPC/D<sub>2</sub>O.

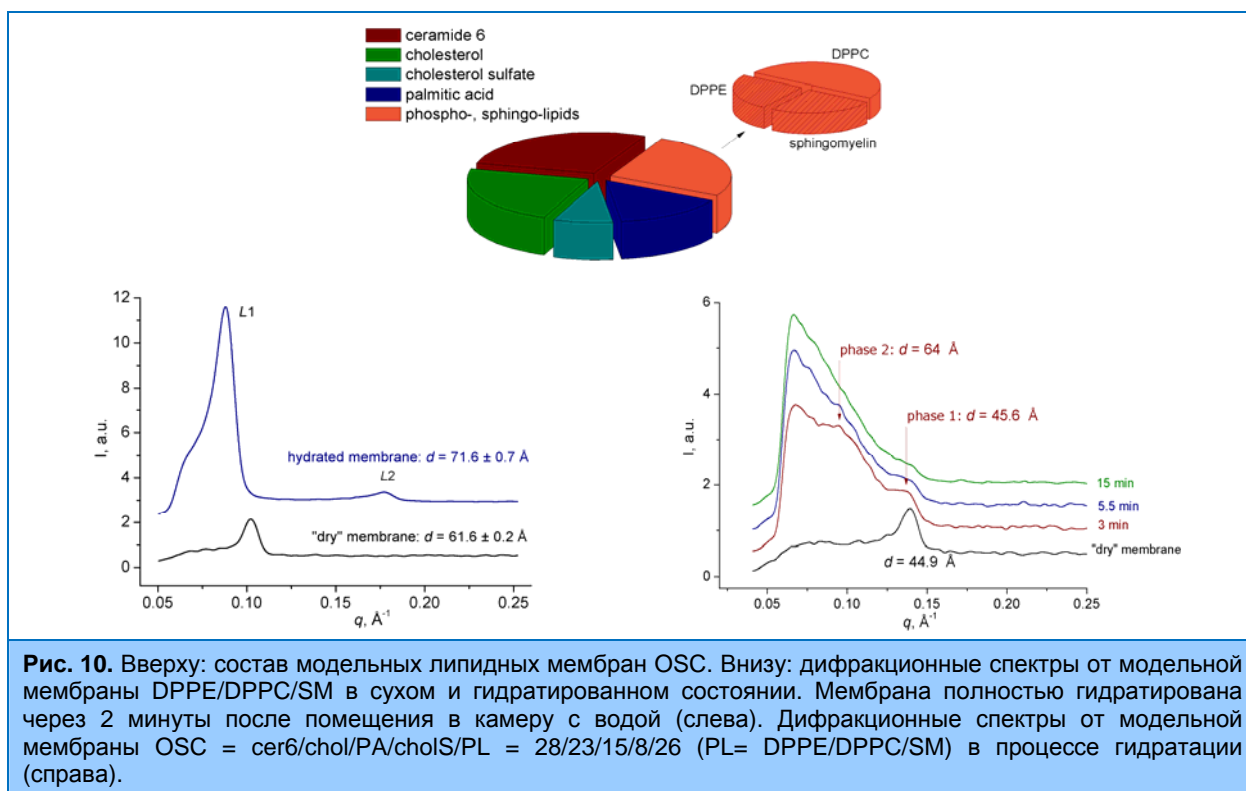
Значения  $C_{Ca^{2+}}$  зависят как от фазового состояния системы, так и от концентрации самого липида. Детальный анализ дифракционных пиков позволил уточнить численные значения концентрации ионов  $Ca^{2+}$ , необходимые для перехода исследуемой системы из связанного состояния в несвязанное. Показано, что в области предперехода уменьшение концентрации липида не влияет на период повторяемости липидных мембран. Толщины липидных бислоев спонтанно образованных из мультислойных мембран в области перехода системы в несвязанное состояние соответствуют толщинам однослойных везикул, приготовленных методом экструдирования. Это является прямым доказательством образования однослойных везикул при разрушении ламеллярной фазы мультислойных ДМФХ мембран как в гель, так и в жидкокристаллической фазах. Дальнейшее добавление ионов кальция приводит к частичному слипанию одиночных везикул.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей исследованы мультислойные липидные мембраны DPPC (1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphatidylcholine) и смеси ДПФХ/ПОФХ (1-palmitoyl-2-oleylphosphatidylcholine) в избытке воды. Получены температурные зависимости периодов повторяемости липидных бислоев в диапазоне от 3 до 60 °C. Было показано, что добавление ПОФХ в систему ДПФХ/H<sub>2</sub>O в пределах экспериментальной ошибки не изменяет температуру главного фазового перехода для ДПФХ.

## 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Наблюдаемое фазовое разделение происходит и в системе ДПФХ/ПОФХ/Н<sub>2</sub>О до температуры предперехода (гель-риппл фаза) мультислойных мембран ДПФХ. Обнаружено, что гель-фаза для смеси ДПФХ/ПОФХ имеет меньший период повторяемости, чем для чистого ДПФХ. Данный эффект существенно выше для образцов, измеренных с помощью МУРР.

Проведено исследование модельных липидных мембран, моделирующих липидную составляющую слизистой оболочки ротовой полости млекопитающих на основе церамида-6 методом нейтронной дифракции (**рис. 10**). Ранее было показано, что модельная мембрана oral stratum corneum (OSC) составом церамид 6/холестерин/сульфат холестерина/пальмитиновая кислота/ДПФХ/ДПФЭ/сфингомиелин при 37 °С и 99 % относительной влажности характеризуется сосуществованием нескольких структурных фаз с периодами повторяемости: 55, 46 и 58 Å. В результате проведенных экспериментов на ориентированных образцах в избытке воды, обнаружено, что одна из структурных фаз демонстрирует поведение, схожее с модельной мембраной stratum corneum, показывая незначительное увеличение периода повторяемости в течение первых нескольких минут гидратации с 44,9 до 45,6 Å. Поскольку общепризнано, что низкую гидратацию в SC обуславливают в основном церамиды, данные позволяют предположить, что в липидной составляющей природной слизистой оболочки присутствуют церамид-обогащенные домены и именно они являются ответственными за контроль проницаемости.



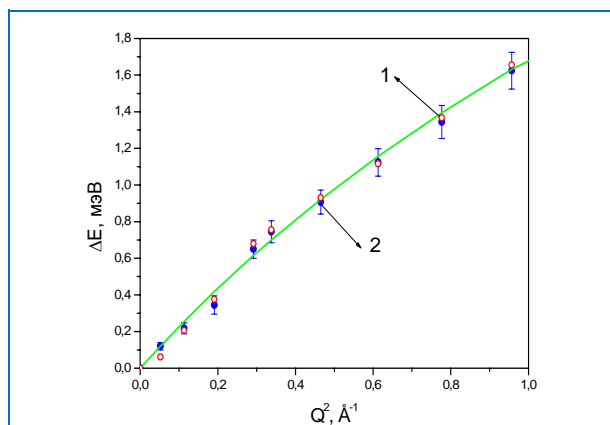
Исследована методом МУРН морфология смешанных двойных систем ДМФХ/ холат натрия (основа трансдермальных везикулярных переносчиков лекарств). Показано, что в диапазоне температур 10-60°С происходит переход из ламеллярной фазы в мицеллярную при 15°С, в диапазоне температур 15-25°С система существует в мицеллярной фазе и при температуре 25°С происходит переход в ламеллярную фазу. Выказано предположение, что основой такой необычной температурной зависимости двойной системы ДМФХ/ холат натрия является наличие минимум ККМ холата натрия в области температур 15-25°С.

## 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Атомная и молекулярная динамика.

Проведены квантово-химические расчеты динамики решетки оксида ванадия в полиморфных фазах оксида ванадия  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и  $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [5]. Оксиды ванадия широко используются в тонко-пленочных электрохимических приборах и в качестве катода литиевых батарей в силу высокой плотности запасенной энергии и устойчивости к циклам перезаряда. Рассчитанные колебательные спектры сравнивались с экспериментальными рамановскими спектрами, установлено удовлетворительное согласие между ними. Анализ рассчитанных спектров позволил провести соотнесение экспериментальных линий и, впервые, получить жесткую привязку «структура-спектр» для двух полиморфов пентоксида ванадия. Рассчитана энергия активации фазового перехода  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> →  $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и проведены дополнительных расчеты, направленные на выявление возможного механизма фазового перехода  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> →  $\beta$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Проведен нейтронно-динамический эксперимент на жидком натрии (T = 105-420°C) и расплаве натрий – водород (T = 420°C, концентрация водорода C ~ 0.04 % ат). Установлено, что водород присутствует и диффундирует в расплаве в форме гидрида натрия NaN. На основе анализа ширины пиков квазиупругого рассеяния получена информация о диффузионных свойствах вещества (рис. 11).



**Рис. 11.** Полуширина пиков квазиупругого рассеяния нейтронов в чистом натрии (1) и расплаве натрий - водород (2) для температуры 420°C. Кривая – расчет по модели смешанной диффузии.

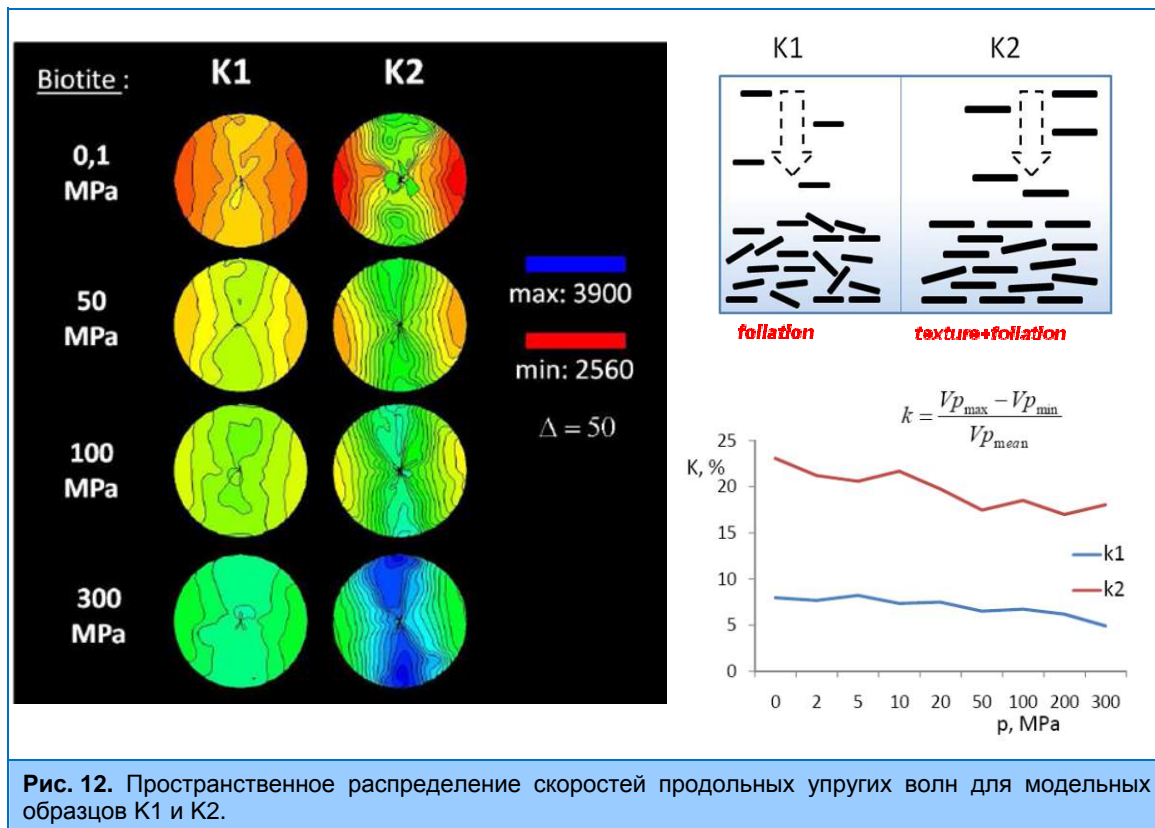
Исследована температурная зависимость плотности фонных состояний самого тугоплавкого металла – вольфрама, представляющего интерес для реакторных приложений. Из экспериментальных данных, впервые в прямом эксперименте определен спектр частот кристаллической решетки при температурах 293 и 2400 К. Спектр частот при температуре 2400 К смещается в сторону более низких частот в силу эффекта ангармонизма колебаний, сохраняя при этом основные особенности детальной структуры, характерные для ОЦК решетки.

### Прикладные работы.

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.

Реализован новый комплексный подход к исследованию физических свойств слоистых текстурированных горных пород, основанный на создании модельных образцов с заданными характеристиками, приближенных по своей внутренней структуре и кристаллографической текстуре к реальным объектам, сформировавшимся в естественных условиях литосферы Земли. С этой целью проведены измерения скоростей квазипродольных упругих волн на двухфазных, слоистых модельных образцах в форме шара, изготовленных из минеральных порошковых наполнителей (мусковит, кварц) и связующего послойного эпоксиды (рис. 12). Установлен различный тип связи слоистой структуры в образцах с мусковитовым и кварцевым

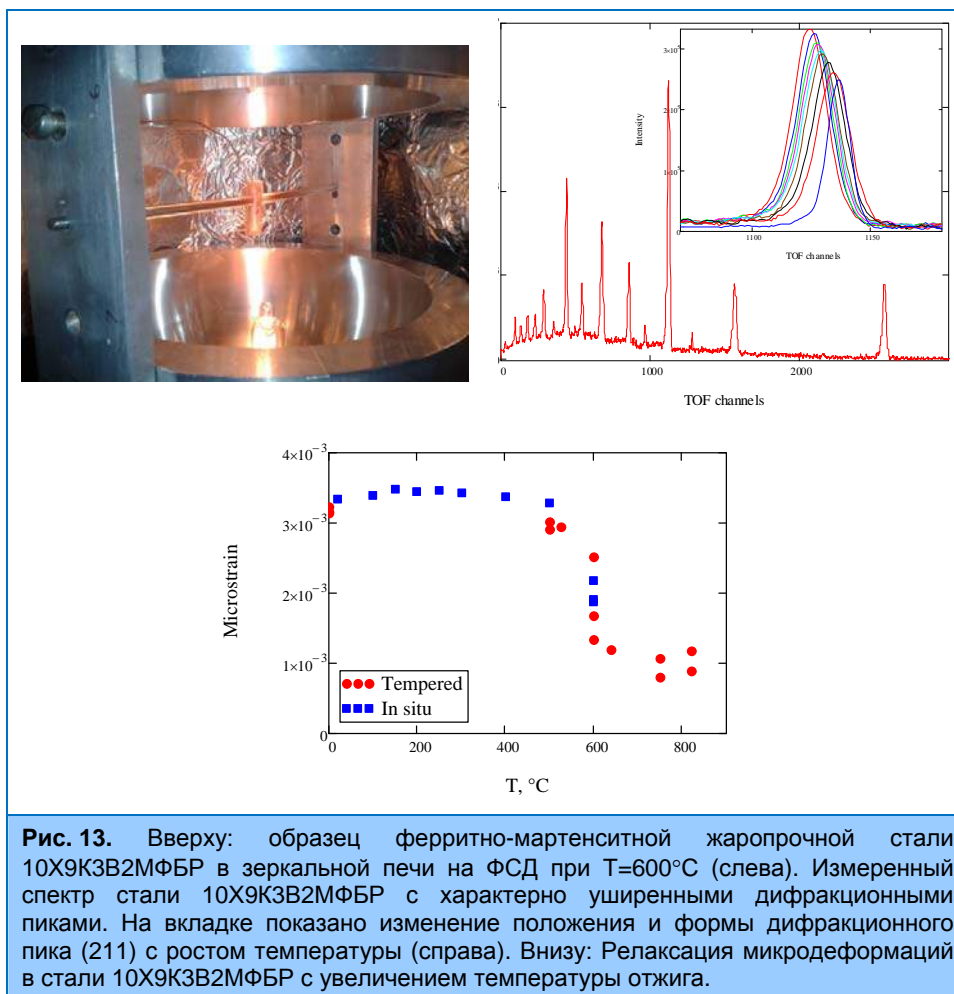
наполнителями и характером пространственного распределения скоростей квазипродольных ультразвуковых волн, что обусловлено самим процессом изготовления моделей (осаждением) [6].



Совместно с ЦНИИТМАШ в ферритно-мартенситных жаропрочных сталях 10Х9К3В2МФБР и Р91 были изучены процессы образования и распада мартенсита после нормализации с температуры 1050°C и последующих отжига в интервале температур 500-840°C. Такие стали являются перспективными материалами для тепловой и атомной энергетики, поскольку они могут применяться в энергетических установках при температурах до 650°C и давлении пара до 35 Па, а их радиационная стойкость достигает 200 сна. Обнаружена сильная анизотропия ширин дифракционных пиков (рис. 13), обусловленная большой плотностью дислокаций, возникающих при мартенситном превращении, определены величины микродеформаций и плотность дислокаций и их уменьшение по мере увеличения температуры и времени отжига. Измеренные спектры МУРН выявили большое поверхностное фрактальное рассеяние в этих мартенситах. При температуре отжига 600°C, 1 час наблюдается интенсивное выделение объемных фрактальных частиц карбидов и нитридов. При дальнейшем отжиге карбиды укрупняются и уходят из поля зрения МУРН. При этом восстанавливается рассеяние на поверхностных фракталах вплоть до высоких температур отжига.

С помощью дифракции синхротронного излучения проведены измерения локальной текстуры в сечениях ряда образцов из магниевого сплава МА21, полученного методом интенсивной пластической деформации по технологии равноканального углового прессования (РКУП). Этот метод деформирования известен как способ получения структур с субмикроструктурным и нанометрическим размером зерен. Установлено, что текстура исходного образца, подвергнутого деформированию методом РКУП, характеризуется двумя сильными компонентами (базовой и призматической), сформировавшимися в результате экструзии с противодавлением. При деформировании по технологии РКУП базовая компонента

# 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ



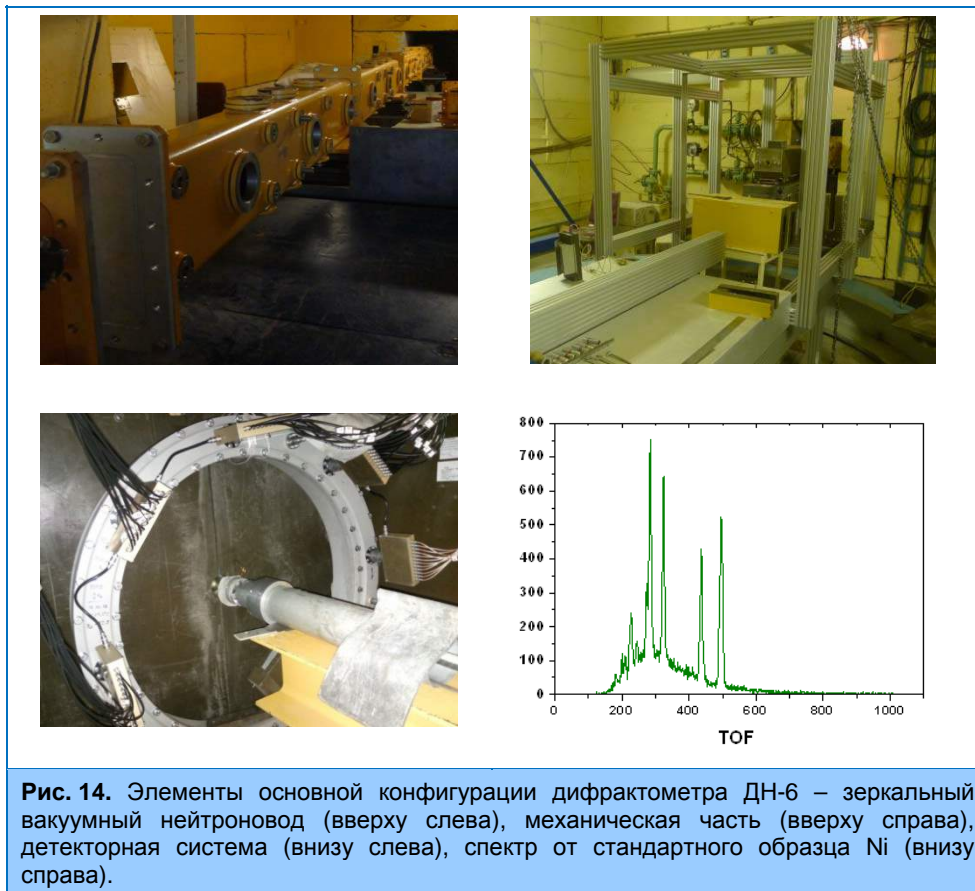
**Рис. 13.** Вверху: образец ферритно-мартенситной жаропрочной стали 10Х9К3В2МФБР в зеркальной печи на ФСД при  $T=600^{\circ}\text{C}$  (слева). Измеренный спектр стали 10Х9К3В2МФБР с характерно уширенными дифракционными пиками. На вкладке показано изменение положения и формы дифракционного пика (211) с ростом температуры (справа). Внизу: Релаксация микродеформаций в стали 10Х9К3В2МФБР с увеличением температуры отжига.

сдвигается на  $45^{\circ}$  относительно направления экструзии, что может быть объяснено реализацией деформационного механизма простой сдвиг.

## II. Методические результаты.

Завершено создание основной конфигурации нового дифрактометра для исследования микрообразцов ДН-6 на канале 6б реактора ИБР-2 (рис. 14). Основные элементы дифрактометра – зеркальный вакуумный нейтроновод, механическая часть, детекторная система, смонтированы на канале 6б. Проведены первые научно-методические эксперименты, которые показали увеличение светосилы на порядок по сравнению с аналогичным дифрактометром ДН-12.

Завершена масштабная модернизация дифрактометров СКАТ/Эпсилон и НЕРА-ПР на каналах 7а-1, 7а-2, 7-б (рис. 15), основной задачей которой была замена зеркальных нейтроноводов, установка прерывателей пучка и  $\lambda$ -прерывателей, модернизация детекторной системы, электроники накопления и окружения образца. На спектрометре НЕРА-ПР интегральный нейтронный поток на образце увеличился примерно в 2 раза, поток в области холодных нейтронов – в 4 раза (в режиме работы с криогенным замедлителем). Аналогичные данные по СКАТ/Эпсилон уточняются. Установки сданы в эксплуатацию.



**Рис. 14.** Элементы основной конфигурации дифрактометра ДН-6 – зеркальный вакуумный нейтронпровод (вверху слева), механическая часть (вверху справа), детекторная система (внизу слева), спектр от стандартного образца Ni (внизу справа).

Для расширения экспериментальных возможностей дифрактометра Эпсилон приобретена камера высокого давления типа “Париж-Эдинбург”.



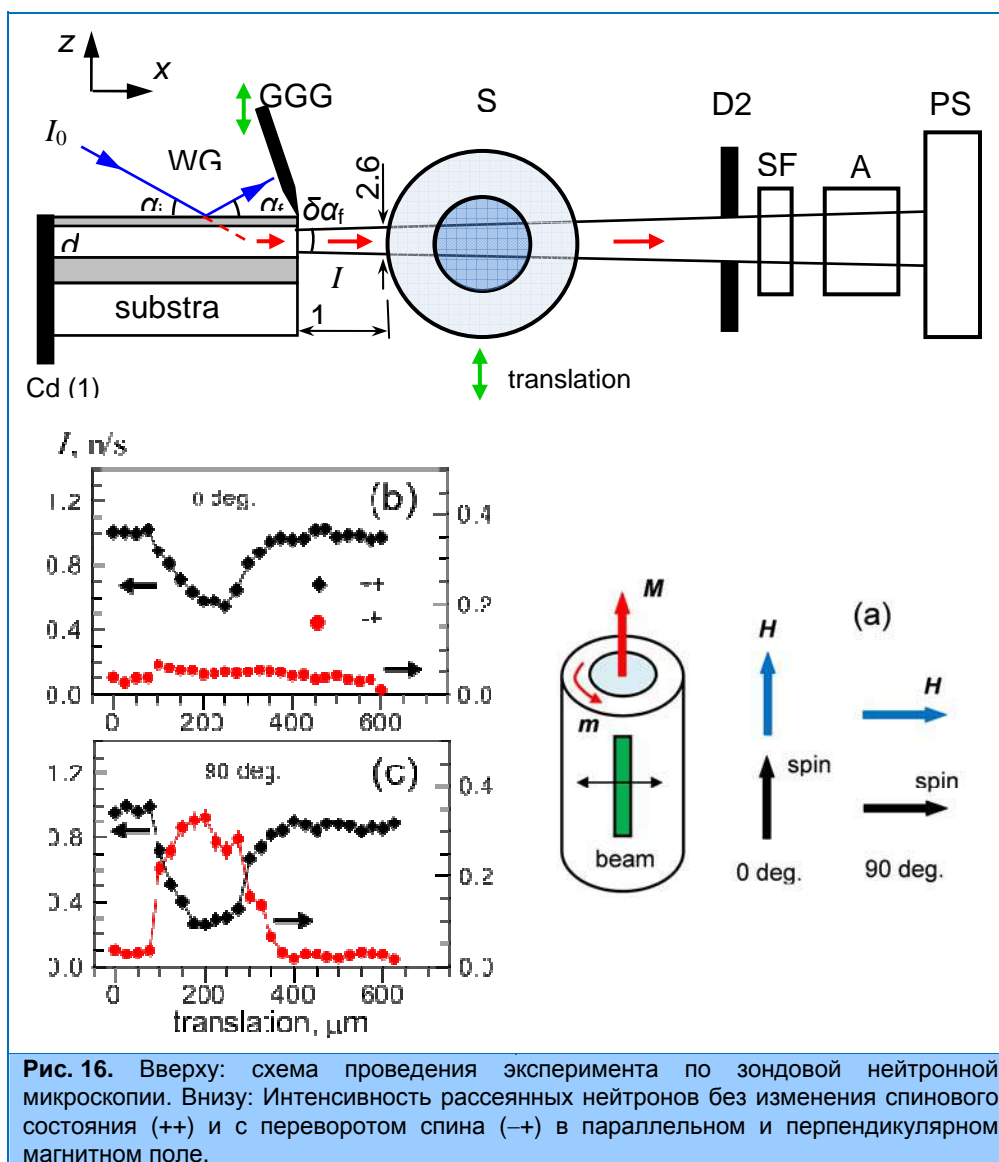
**Рис. 15.** Спектрометры СКАТ, ЭПСИЛОН и НЕРА на пучках 7а-1, 7а-2 и 7в реактора ИБР-2М (слева). Спектр падающих нейтронов, измеренный на образце ванадия на спектрометре НЕРА-ПР до модернизации (черная линия) и после модернизации (красная линия) – справа.

Продолжены работы по созданию нового многофункционального рефлектометра GRAINS на реакторе IBR-2M, канал 10. Выполнена доработка узлов системы формирования пучка в связи с обнаруженными конструкционными недостатками. Проведены завершающие работы по созданию биологической защиты, ведутся электротехнические работы, необходимые для начала пуско-наладочных работ на установке. Продолжены работы по реконструкции дифрактометра ДН-2 в дифрактометр для исследований в режиме реального времени.

## 1. НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Установлены прерыватель пучка, зеркальный нейтроновод, двухкоординатный ПЧД с чувствительной площадью регистрации 200×200 мм. Начаты первые тестовые измерения.

Завершен последний этап реконструкции головной части нейтроноводной системы ФДВР. Получен высокий вакуум в новом коллиматоре-концентраторе, выводящем пучок нейтронов к фурье-прерывателю. Продолжены работы по разработке алгоритмов и созданию RTOF-анализатора нового типа для режима регистрации всех событий ("list mode"). Пилотный образец анализатора установлен на ФСД и выполнены первые эксперименты, в которых проведено одновременное сравнительное измерение дифракционных спектров с помощью существующего анализатора на базе DSP и нового анализатора "list mode".



Проведена перенастройка элементов рефлектометра РЕФЛЕКС с учетом абсолютных измерений потоков на 9-м канале в 2011 г. Данные измерения показали, что поток тепловых нейтронов на 9-м канале значительно упал по сравнению с показателями 2006 г. Уменьшение потока произошло вследствие изменения габаритов активной зоны и смещения местоположения замедлителей относительно оси 9-го канала. Для исправления ситуации были перенастроены все коллиматоры 9-го канала. Проведенные измерения спектра прямого пучка в

мае-июне 2012 г. показали, что потоки тепловых нейтронов приняли те же значения, какие были до остановки реактора в 2006 г. В течение года продолжалась настройка, выявление и исправления недостатков электроники и программного обеспечения, установленных на рефлектометр в конце 2011 г.

Проведены работы по созданию инфраструктуры вывода нейтронных пучков 13 и 14 каналов ИБР-2М, на которых планируется разместить дифрактометр FSS (перемещаемый из GKSS) и макетный вариант установки для нейтронной радиографии. Установлена биологическая защита, завершаются электротехнические работы.

Завершены измерения рабочих параметров спектрометра ДИН-2ПИ после установки суперзеркального нейтронного концентратора. Оцененный на основе приведенных цифр фактор выигрыша оказался равным  $G$  (3 мэВ)  $\approx 8$ .

Достигнут существенный прогресс в развитии зондовой нейтронной микроскопии. Эксперимент проводился с пучком поляризованных нейтронов с длиной волны 4 Å и шириной 2 мкм, сформированным слоистым волноводом, который направлялся на аморфную магнитную проволочку ( $\text{Co}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}$ ) $_{72.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$  диаметром 190 мкм, содержащую два типа магнитных доменов (рис. 16). В результате сканирования в направлении перпендикулярно пучку нейтронов был измерен поперечный профиль угла прецессии спина нейтрона в проволочке, что позволяет анализировать её магнитную микроструктуру (распределение магнитной индукции). Экспериментально показано, что за разумное время измерений (порядка 10 часов) можно получить статистически обеспеченные данные о магнитной микроструктуре.

Рассмотрена теоретическая задача по оценке сечения рассеяния тепловых нейтронов на магнитных возбуждениях в ферромагнитных слоях толщиной в несколько десятков нанометров. Предложен способ увеличения сечения за счет резонансного усиления волновой функции нейтрона в слоистой системе, обладающей оптическим потенциалом особой формы.

Рассчитано сечение рассеяния нейтронов с поглощением магнона, просуммированное по всем возможным переданным энергиям, в зависимости от угла рассеяния  $\theta_s$ . Показано, что при достаточной светосиле рефлектометра возможно наблюдение подобных процессов при наборе статистики в течение нескольких суток.

### Литература

1. D.P.Kozlenko, A.F.Kusmartseva, E.V.Lukin, D.A.Keen, W.G.Marshall, M.A. de Vries and K.V.Kamenev, "From Quantum Disorder to Magnetic Order in an  $s=1/2$  Kagome Lattice: A Structural and Magnetic Study of Herbertsmithite at High Pressure", *Phys. Rev. Lett.* v. 108, pp. 187207 (1-5) (2012).
2. L.Melnikova, Z.Mitroova, M.Timko, J.Kovac, M.Koralewski, M.Pochylski, M.V.Avdeev, V.I.Petrenko, V.M.Garamus, L.Almasy, P.Kopčansky, Physical characterization of iron oxide nanoparticles in magnetoferritin, *Magnetohydrodynamics* (2012), accepted.
3. M.V.Avdeev, V.L.Aksenov, Z.Gažová, L.Almásy, V.I.Petrenko, H.Gojzewski, A.V.Feoktystov, K.Šipošová, A.Antošová, M.Timko, P.Kopčanský, On the determination of the helical structure parameters of amyloid protofilaments by small-angle neutron scattering and atomic-force microscopy, *J. Appl. Cryst.* (2012), accepted.
4. T.V. Tropin, N. Jargalan, M.V. Avdeev, O.A. Kyzyma, R.A. Eremin, D. Sangaa, V.L. Aksenov, Kinetics of cluster growth in polar solutions of fullerene: experimental and theoretical study of  $\text{C}_{60}$ /NMP solution, *J. Mol. Liq.* 175 (2012) 4-11.
5. Baddour-Hadjean R., Smirnov M.B., Smirnov K.S., Kazimirov V., Gallardo-Amores J.M., Amador U., Arroyo-de Dompablo M.E., Pereira-Ramos J.P. Lattice dynamics of  $\beta\text{-V}_2\text{O}_5$ : raman spectroscopic insight into atomistic structure of a high pressure vanadium pentoxide polymorph. *Chemistry of Materials*, 51, 3194 (2012).
6. Никитин А.Н., Локаичек Т., Круглов А.А., Васин Р.Н., Зель И.Ю. Особенности распространения ультразвука через слоистые структурно-неоднородные твердые тела. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, №12. с. 11-18 (2012).