

P13-2010-116

А. М. Балагуров, А. И. Бескровный, В. В. Журавлев,
Г. М. Миронова

ДИФРАКТОМЕТР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПЕРЕХОДНЫХ ПРОЦЕССОВ
В РЕАЛЬНОМ ВРЕМЕНИ
НА РЕАКТОРЕ **ИБР-2М**

Балагуров А. М. и др.

P13-2010-116

Дифрактометр для исследований переходных процессов
в реальном времени на реакторе ИБР-2М

В ЛНФ ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2 дифракция и малоугловое рассеяние нейтронов использовались для изучения необратимых процессов в конденсированных средах *in situ* в реальном времени. Зачастую только такая постановка эксперимента с непрерывной регистрацией информации о процессе позволяет получить необходимые для интерпретации событий данные. Одним из критических параметров такого рода экспериментов является минимальный временной интервал, за который удастся набрать необходимую статистику. Минутный, а для некоторых типов переходных процессов секундный диапазон измерения дифракционных и малоугловых спектров уже был достигнут на ИБР-2. Оценки показывают, что на модернизированном реакторе ИБР-2М имеются условия для значительного улучшения временного разрешения при одновременном уменьшении массы образца. В настоящем сообщении обосновывается предложение о создании на ИБР-2М специализированного спектрометра, который предоставит существенно лучшие условия для экспериментов в реальном времени. В благоприятных случаях временное разрешение спектрометра составит доли миллисекунды, что в настоящее время возможно только на сверхъярких источниках синхротронного излучения.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2010

Balagurov A. M. et al.

P13-2010-116

A New Diffractometer at the IBR-2M Reactor
for Real-Time Studies of Irreversible Processes

At the FLNP at the IBR-2 pulsed reactor, diffraction and small-angle neutron scattering are used to study irreversible processes in condensed matter *in situ* in real time. Often only this mode with a continuous recording of experimental information allows obtaining the necessary data for the interpretation of an irreversible process. One of the crucial parameters of such experiments is the minimum time interval over which the necessary statistics can be collected. The minute and sometimes second range of collecting diffraction and SANS patterns have already been realized at the IBR-2. Estimations show that at the upgraded IBR-2M reactor the conditions exist for a significant improvement in time resolution while reducing the mass of the sample. In this report the construction of the specialized spectrometer at the IBR-2M is proposed, which offers a substantially new possibility for real-time experiments. Thus, in favorable cases, the time resolution of the spectrometer will be fractions of milliseconds, which is currently possible only at high-brightness synchrotron radiation sources.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2010

1. ОБЩЕЕ ОБОСНОВАНИЕ

Специфические особенности нейтронографии делают ее исключительно мощным методом изучения переходных процессов в конденсированных средах. Целенаправленные систематические эксперименты такого типа (в литературе они получили название RT (Real Time)-эксперименты) начались в середине 1980-х гг. после создания светосильных нейтронных дифрактометров. Сейчас уже можно сказать, что вполне сформировалось новое направление в изучении конденсированных сред — нейтронография в реальном времени, под которой понимается наблюдение с помощью рассеяния нейтронов перестройки структуры вещества на атомном уровне непосредственно в ходе этого процесса. В общем случае имеется в виду как дифракция нейтронов, так и их малоугловое или диффузное рассеяние, хотя в большинстве экспериментов регистрируются только дифракционные спектры, являющиеся наиболее интенсивной компонентой процесса рассеяния.

По сравнению с дифракцией рентгеновского или синхротронного излучений, также широко применяемых для наблюдения переходных процессов, важны следующие особенности взаимодействия медленных нейтронов с веществом:

- высокая чувствительность к легким элементам (водород, литий, кислород и т. д.);
- способность различать элементы с близкими атомными номерами;
- способность различать изотопы;
- большое сечение магнитного взаимодействия;
- высокая проникающая способность.

Именно они позволяют в нейтронных дифракционных экспериментах получать информацию, которая, как правило, не может быть получена другими методами.

Масштаб характерных времен, доступных для изучения необратимых процессов, таких как твердофазные химические реакции, определяется условием $t_s \ll \tau$, где τ — характерное время процесса, t_s — время измерения одного спектра с достаточным для целей эксперимента уровнем статистики. Естественно, что дифрактометрия в реальном времени может рассматриваться как отдельный метод, если τ не слишком велико. Величина t_s зависит от потока нейтронов от источника и от параметров

дифрактометра и для наиболее светосильных нейтронных дифрактометров на стационарных реакторах составляет, как правило, несколько минут. На специализированном дифрактометре D20 (ILL, Гренобль) для t_s достигнут секунднй диапазон. На существующих импульсных spallation-источниках нейтронов (ISIS, LANSCE) возможны эксперименты с примерно такими же t_s . На реакторе ИБР-2, обладающем рекордным импульсным потоком, еще в 1980-х гг. была выполнена серия RT-экспериментов с временным разрешением в диапазоне 2 с – 5 мин [1].

Анализ ситуации с RT-экспериментами показывает, что существует ясно выраженная тенденция к расширению научной тематики, где этот метод эффективно используется, и постоянное стремление к улучшению временного разрешения эксперимента. На импульсных нейтронных spallation-источниках следующего (третьего) поколения (SNS, J-PARC, ESS) со средней мощностью на уровне 1–5 МВт есть проекты создания светосильных дифрактометров, которые, по-видимому, позволят набирать необходимую статистику от одного импульса источника, что до сих пор было возможно только на ИБР-2. Однако уникальным достоинством ИБР-2 (и модернизированного реактора ИБР-2М) является малая по сравнению со spallation-источниками частота повторения импульсов, предоставляющая серьезное преимущество с точки зрения RT-экспериментов. Отсюда очевидно, что создание на ИБР-2М специализированного RT-дифрактометра (RTD) является острой необходимостью.

2. ПРИМЕРЫ НАУЧНЫХ ЗАДАЧ, РЕШАЕМЫХ НА НЕЙТРОННЫХ RT-ДИФРАКТОМЕТРАХ

Нейтроннография в реальном времени сохраняет все достоинства, присущие рассеянию нейтронов как методу изучения структуры материалов. В литературе легко найти большое количество примеров успешного применения RT-нейтроннографии для решения разнообразных задач, в которых возникает необходимость анализа необратимых переходных процессов. В частности, к ним относятся изучение кинетики фазовых переходов, твердофазных химических реакций, плавления, солидификации, диффузии легких элементов в керамических средах, кристаллизации стекол, окисления металлов, гидратации-дегидратации полимеров и липидов и т. д.

Рассмотрим два примера применения RT-нейтроннографии для решения задач, связанных с биологией и энергетикой — областями, в которых достижения фундаментальной науки, как правило, находят практическую реализацию.

2.1. Процесс гидратации-дегидратации липидной многослойной мембраны. Весьма успешное применение рассеяния нейтронов для изучения биологических образований во многом обусловлено эффективностью метода изотопического замещения (изотопического контрастирования) от-

дельных атомов или структурных фрагментов объекта. На реакторе ИБР-2 еще в 1980-е гг. дифракция нейтронов была применена к анализу липидных мультислоев (мембран) [1, 2], основной структурный элемент которых — липидный бислой — является главной компонентой биологических мембран клеток. Дальнейшее развитие этого метода позволило провести анализ изменений структуры липидной мембраны в реальном времени в ходе кинетического процесса ее гидратации [3].

Эксперимент по гидратации ориентированной многослойной мембраны ДПФХ (дипальмитоилфосфатидилхолин) был проведен на дифрактометре ДН-2 для случаев гидратации при переходе из состояния с низкой в состояние с высокой относительной влажностью (RH) паров воды и затем дегидратации при переходе к низкой относительной влажности: [46 % RH, 0 % D₂O] → [98 % RH, 8 % D₂O] → [58 % RH, 8 % D₂O]. Для этого сухой образец из комнатных условий (относительная влажность 46 %, 20 °С) помещался в алюминиевый контейнер объемом 2600 см³, внутри которого задавалась относительная влажность 98 % насыщенным раствором соли K₂SO₄ в воде с содержанием 8 % D₂O и поддерживалась температура 20 °С. Нейтронограммы регистрировались в течение ~8 ч с постепенно увеличивающимся (от 3 до 60 мин) временем набора одного спектра. Регистрация первого спектра начиналась через 2 мин после помещения насыщенного раствора соли в измерительную камеру. После достижения образцом равновесного состояния раствор соли K₂SO₄ заменялся на насыщенный раствор NaBr, который задает 58 % относительную влажность паров воды. Процесс дегидратации мембраны регистрировался в течение ~7 ч с временами набора одного спектра, увеличивающимися от 2 до 60 мин.

Последовательность нейтронных дифракционных спектров, измеренная в процессе гидратации-дегидратации ДПФХ, представлена на рис. 1, из которого видно, что интенсивности дифракционных пиков сильно зависят от степени гидратации мембраны. Стандартным методом анализа внутренней структуры бислоя многослойной липидной мембраны является построение распределения плотности длины рассеяния нейтронов (рассеивающей плотности) $\rho_{\text{exp}}(z)$ вдоль направления, перпендикулярного плоскости мембраны (обычно называемой фурье-профилем):

$$\rho_{\text{exp}}(z) = \langle \rho(z) \rangle = \iint \rho(x, y, z) dx dy = a + b \sum_{h=1}^{h_{\text{max}}} F_h \cos\left(\frac{2\pi h z}{d_0}\right),$$

где h — порядковый номер дифракционного пика (индекс Миллера); d_0 — период повторяемости мембраны. Значение модуля структурного фактора вычисляется из интегральной интенсивности I_h соответствующего дифракционного пика с учетом фактора Лоренца, который при использовании метода времени пролета $\sim \lambda^4$, а именно $|F_h| = h^2 \sqrt{I_h}$. Константы a и b в уравнении определяются из условия нормировки $\rho_{\text{exp}}(z)$. Необходимые

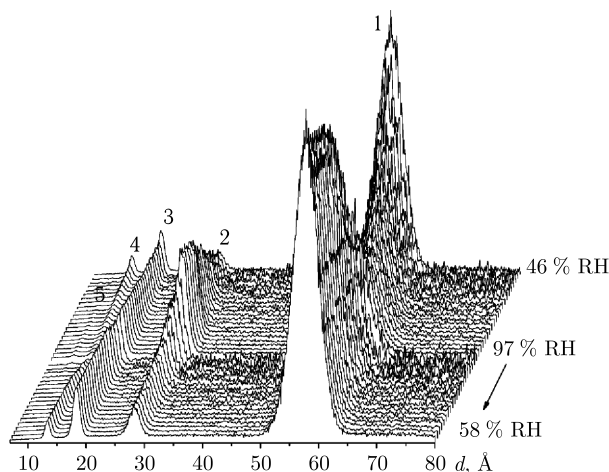


Рис. 1. Последовательность нейтронных дифракционных спектров от мембраны ДПФХ, измеренных в реальном времени в процессе гидратации и последующей дегидратации мембраны. Указаны номера порядков отражения. Пятый дифракционный пик становится виден через полтора часа после начала процесса гидратации. Спектр, соответствующий мембране в состоянии равновесия при 58 % RH, содержит четыре видимых дифракционных пика. Рисунок из работы [3]

для вычислений знаки структурных факторов определяются в отдельном эксперименте с применением метода изотопического замещения, а именно замещения легкой воды (H_2O) на тяжелую (D_2O). Рассчитанные таким образом фурье-профили мембраны ДПФХ для процессов гидратации и последующей дегидратации показаны на рис. 2. Видимые изменения профилей в ходе кинетических процессов отражают изменения во внутренней структуре мембраны. Количественная оценка этих изменений может быть выполнена с помощью анализа профилей на основе модельных функций (см. рис. 3). Видно, что при гидратации период повторяемости мембраны ДПФХ увеличивается на $2,2 \text{ \AA}$, что связано с увеличением толщины слоя воды на $3,6 \text{ \AA}$, тогда как толщина липидного бислоя уменьшается на $1,4 \text{ \AA}$. Последняя цифра определяется, с одной стороны, увеличением области полярных голов (за счет проникновения воды) и, с другой стороны, уменьшением d_C из-за увеличения наклона углеводородных хвостов. Анализируя последовательность рассчитанных профилей, можно определить эволюцию во времени основных параметров мембраны в кинетическом процессе, дополнительно к описанию ее внутренней структуры. В частности, было показано, что гидратация хорошо описывается одной экспоненциальной зависимостью с характерным временем τ порядка 60 мин. Наоборот, в процессе дегидратации наблюдается сначала быстрая стадия с $\tau_1 \approx 15$ мин, а затем медленная стадия с τ_2 , составляющим ~ 100 мин и больше.

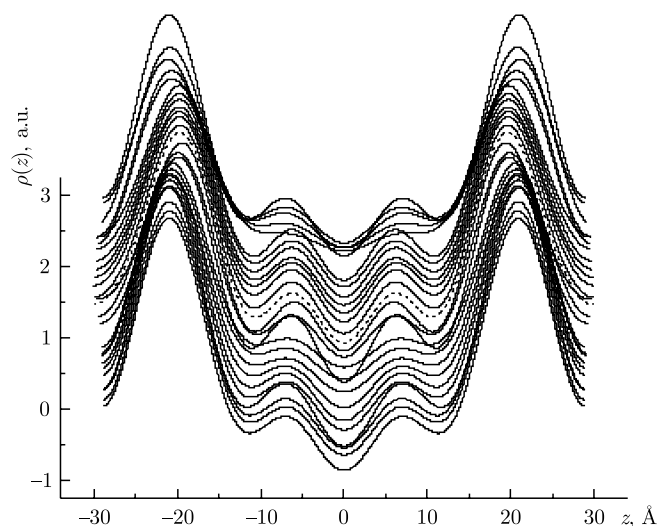


Рис. 2. Изменение рассеивающей плотности $\rho_{\text{exp}}(z)$ мембраны ДПФХ в процессе ее гидратации и последующей дегидратации. Верхний профиль соответствует структуре при начальных условиях (RH = 46 %); средний — мембране в равновесном состоянии при 98 % RH (штриховая линия); нижний — равновесному состоянию мембраны при 58 % RH. Начало координат оси абсцисс расположено в центре липидного бислоя (область углеводородных хвостов). Максимумы распределения в районе 20 Å соответствуют полярным головам молекул ДПФХ. Рисунок из работы [3]

Таким образом, благодаря высокой скорости измерения дифракционных спектров удалось проследить эволюцию ламеллярной структуры липидного бислоя в реальном времени в ходе процессов его гидратации и дегидратации. Минимальное время накопления необходимой статистики составляло 3 мин, что позволило с хорошей точностью определить характерные времена переходных процессов в мембране.

2.2. Процесс заряда-разряда литиевой батареи. Необходимость использования рассеяния нейтронов для анализа процессов, протекающих в компактных источниках электрического тока (батареях, аккумуляторах, топливных элементах), активность в изучении которых в последнее время нарастает весьма быстро, обусловлена тем, что в применяемых в них функциональных материалах обязательным является присутствие легких элементов (водорода, лития, углерода, кислорода). Знание положения этих элементов в структуре, определение факторов заполнения ими кристаллографических позиций и изменений этих параметров в ходе редокс-процессов (процессов окисления-восстановления) совершенно необходимо для осознанного поиска путей улучшения характеристик существующих источников тока. Рентгеновские лучи и синхротронное излучение или совсем

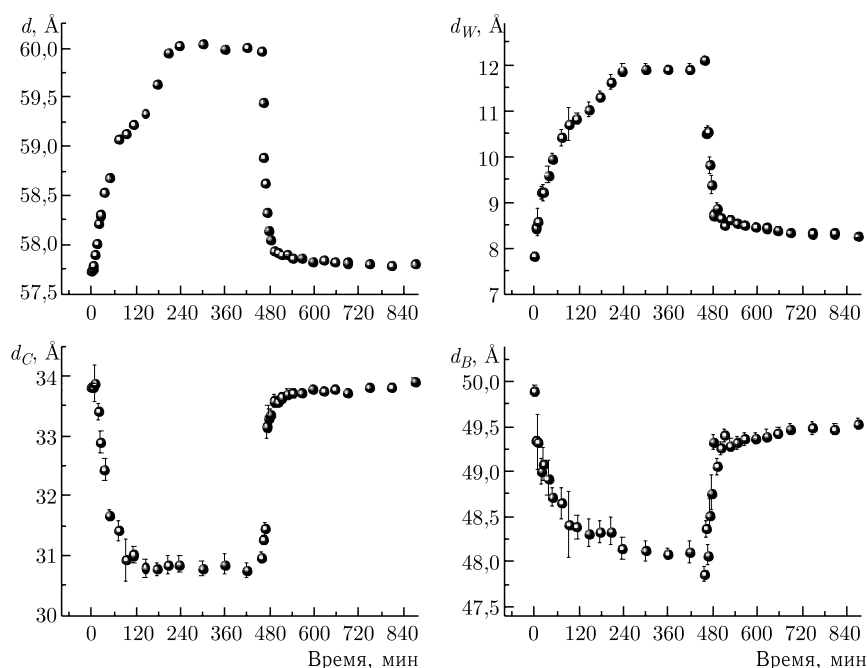


Рис. 3. Изменения периода повторяемости d мембраны ДПФХ (вверху слева), слоя воды d_W (вверху справа), толщины области углеводородных хвостов липидов d_C (внизу слева) и толщины липидного бислоя d_B (внизу справа) во времени в процессе гидратации и последующей дегидратации мембраны. Рисунок из работы [3]

«не видят» легкие элементы, или не дают необходимой точности при определении их положения в структуре. Кроме того, многие материалы, из которых изготавливаются катоды в источниках тока, содержат несколько различных катионов, как в соединении $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$. Определение размещения катионов переходных металлов по кристаллографическим позициям наиболее точно можно выполнить только с помощью дифракции нейтронов. Наконец, высокая проникающая способность нейтронов дает возможность сравнительно простой организации *in situ* RT-экспериментов с модельными электрохимическими ячейками и реальными источниками тока.

Одним из пока еще немногочисленных примеров нейтронных дифракционных экспериментов, выполненных с коммерчески доступными элементами питания, является работа [4]. Изучались процессы заряда-разряда литиевой батареи (Li-ion battery) производства Saehan Enertech, Inc., с номинальной емкостью 2,4 А·ч. Светосила дифрактометра позволяла получать спектры с приемлемой статистикой за 15 мин (рис. 4). После полного заряда батареи до 4,15 В последовательность измерений спектров

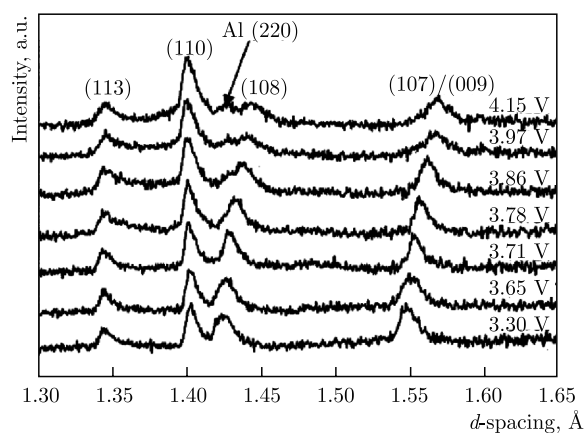


Рис. 4. Нейтронные дифракционные спектры, измеренные на TOF-дифрактометре HIPPO (LANSCE, США) в ходе разряда батареи, как функция остаточного напряжения. Показан небольшой участок спектра, на котором видны четкие изменения положения некоторых пиков. Рисунок из работы [4]

включала 18% разряды и выдержку между ними для установления равновесия, что заняло около 5 ч. Дифракционные спектры обрабатывались по методу Ритвельда с использованием программы GSAS в многофазном режиме. В спектрах присутствовали пики от анода, катода, коллекторов тока и фон от электролита. Основной фазой являлось соединение LiCoO_2 (катод, пр. гр. $R\bar{3}m$, $a = b \neq c$), и обработка спектров велась в диапазоне межплоскостных расстояний 1,30–1,65 Å, который включал несколько пиков этой фазы и пик от Al (коллектор).

В спектрах, показанных на рис.4, особенно ясные изменения при разряде происходят с дублетом (107)/(009), положение которого в спектре зависит от параметра c элементарной ячейки. Очевидно, что при разряде происходит сильное сжатие структуры вдоль c -оси. Наоборот, положение пика (110) практически не меняется, но обработка данных показала (см. рис.5), что в ходе разряда происходит небольшое расширение структуры в плоскости (ab).

Авторы работы не проводили уточнения содержания Li в материале катода, так как неопределенности, связанные с поправками на текстуру и с ограниченным интервалом межплоскостных расстояний, оказались слишком велики. Но им удалось установить, что в целом тенденция изменения факторов заполнения правильная, а именно содержание Li увеличивается при разряде батареи.

Помимо дифракционных пиков от материала катода в спектре присутствовали пики, связанные с анодом, который в заряженном состоянии батареи представлял собой интеркалированный литием графит (фаза LiC_6). Анализ изменений величины межплоскостного расстояния d для

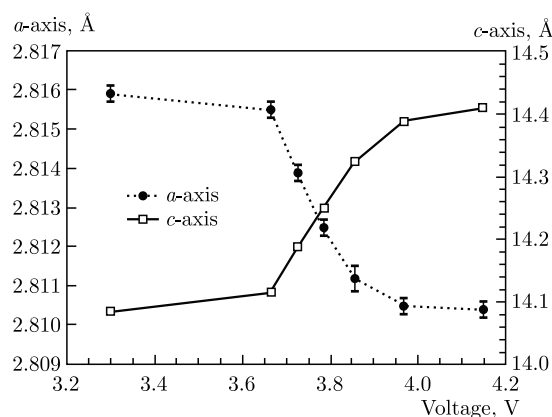


Рис. 5. Параметры элементарной ячейки LiCoO_2 (катод батареи) как функция напряжения разомкнутой цепи. При разряде батареи (уменьшение напряжения по оси абсцисс) происходит значительное сжатие структуры вдоль c -оси ($\Delta c/c \approx 2\%$) и небольшое расширение в плоскости (ab) ($\Delta a/a \approx 0,2\%$). Рисунок из работы [4]

одного из дифракционных пиков от анода в ходе его деинтеркаляции при разряде батареи показал наличие эффекта «стадий», выражающегося в наличии нерегулярностей на зависимости d от остаточного напряжения, соответствующих переходам между фазами LiC_6 , LiC_{12} и т. д.

Таким образом, в этих экспериментах удалось одновременно получать информацию о структурном состоянии материалов анода и катода. В совокупности с параллельно измеряемыми электрохимическими данными это позволяет составить весьма детальную картину происходящих процессов. Очевидно, что развитая методика может быть использована для изучения других электрохимических устройств, включая батареи с другой химией, емкостные устройства, топливные элементы и т. д.

Единой терминологии для классификации разнообразных типов RT-экспериментов пока не сложилось. Обычно выделяют эксперименты параметрические, шоковые и стробоскопические. Под параметрическими понимаются эксперименты, в которых какой-либо внешний параметр (температура, влажность, электрическое поле и т. д.) изменяется в некотором заданном интервале (монотонно или циклически). Например, при изучении твердофазной химической реакции исходная смесь реагентов постепенно нагревается со скоростью несколько градусов в минуту до температуры, достаточно высокой для того, чтобы произошла реакция. В качестве параметра может выступать и время, если необходимо наблюдать релаксацию после достижения заданной температуры.

В шоковом эксперименте изменение внешнего параметра происходит скачкообразно, сразу на значительную величину, и наблюдается релаксация изучаемой системы к новому равновесному состоянию. Примером

такого эксперимента может служить изучение перехода сегнетоэлектрика из полидоменного в однодоменное состояние после прикладывания к нему высокого электрического потенциала.

Стробоскопический режим возможен, если образец может возвращаться в исходное состояние при смене полярности прикладываемого воздействия. Например, в таком режиме можно изучать формирование намагниченности образца при подаче на него импульсов магнитного поля определенной полярности, многократно возвращая его в исходное состояние подачей на него импульса магнитного поля противоположной полярности.

Такая классификация RT-экспериментов нам представляется вполне адекватной, хотя известны и другие подходы (см., например, работу [5]).

3. НАУЧНЫЙ И МЕТОДИЧЕСКИЙ ЗАДЕЛ, ИМЕЮЩИЙСЯ В ЛНФ ОИЯИ

Проведение RT-экспериментов в ЛНФ ОИЯИ имеет уже длительную и богатую историю. В середине 1980 гг. сразу после начала работы реактора ИБР-2 на номинальных параметрах (средняя мощность $W_{\text{ср}} = 2$ МВт, частота повторения импульсов $\nu = 5$ Гц) были проведены эксперименты и получен ряд интересных результатов по гидратации компонент цементов [6] и по кинетике сорбции и десорбции воды липидными мембранами [7]. В конце 1980-х – начале 1990-х гг. выполнена серия экспериментов по твердофазному синтезу ВТСП соединений [8] (рис. 6), влиянию водорода на структуру ВТСП Y-123 [9], кинетике фазовых переходов в дейтериде титана [10] и фазовых превращений метастабильного льда высокого давления [11] (рис. 7). Итоги этого периода применения RT-нейтрографии на ИБР-2 были подведены в работах обзорного плана [1, 12, 13]. Перечисленные исследования были выполнены на дифрактометре ДН-2, детекторная система которого состояла из 1D-ПЧД длиной 30 см и нескольких точечных ^3He -детекторов, расположенных на различных углах рассеяния, включая диапазон $1-5^\circ$. Для задания условий на образце использовались печи, криостаты и камеры с заданной влажностью. Залогом успеха проведенных исследований послужило в первую очередь адекватное использование особенностей реактора ИБР-2, включающих исключительно большой диапазон длин волн, высокую светосилу с умеренной, но достаточной разрешающей способностью.

Рассмотрим еще один пример того, какую информацию удалось получить в RT-эксперименте, проведенном на дифрактометре ДН-2, по изучению структурного фазового перехода в замещенном феррите меди ($\text{CuLi}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$) [14]. Это соединение обладает интересными магнитными и диэлектрическими свойствами и рассматривается как перспективный материал для электродов в малогабаритных источниках электрического тока. При нагревании, при 740 К, в нем происходит обратимый (с гистерезисом около 50 К) структурный переход из тетрагональной $I4_1/am$

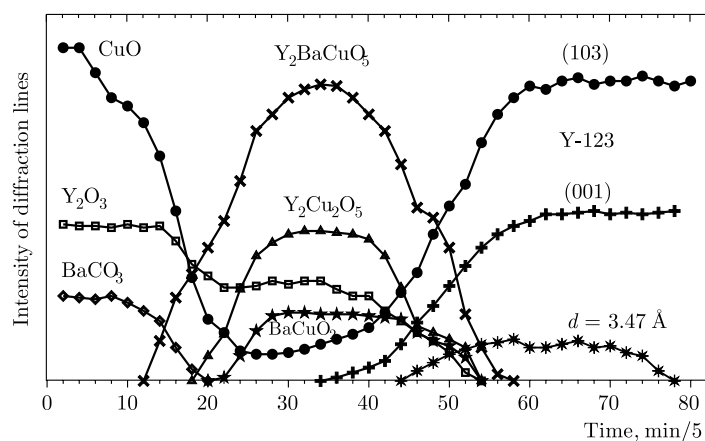


Рис. 6. Эволюция интенсивностей некоторых характерных дифракционных пиков в ходе синтеза соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ из исходных компонентов CuO , Y_2O_3 и BaCO_3 при нагревании от 290 до 1213 К с регистрацией дифракционных спектров каждые 5 мин. Четко выражены три стадии процесса синтеза: уменьшение количества исходных компонентов, возникновение промежуточных фаз, формирование конечного продукта реакции. Рисунок из работы [8]

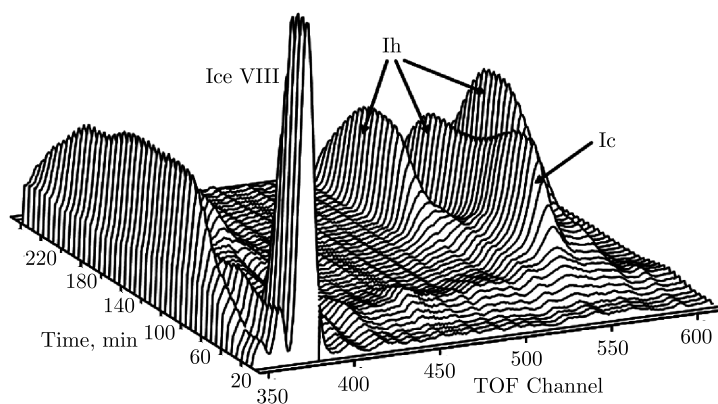


Рис. 7. Эволюция дифракционных спектров фазы VIII тяжелого льда (D_2O) в ходе нагревания от 94 до 290 К со скоростью около 5 К/мин. Исчезновение кристаллической фазы VIII сопровождается появлением аморфных фаз низкой и высокой плотности, затем кристаллической фазы кубического льда (Ic), переходящей в фазу обычного гексагонального льда (Ih). Рисунок из работы [11]

фазы в более симметричную кубическую $Fd\bar{3}m$ фазу. На рис. 8 показаны изменения дифракционных спектров при непрерывном нагревании от 400 до 800 К и последующем охлаждении до 400 К со скоростью изменения температуры около 5 К/мин. При этом время измерения одного дифрак-

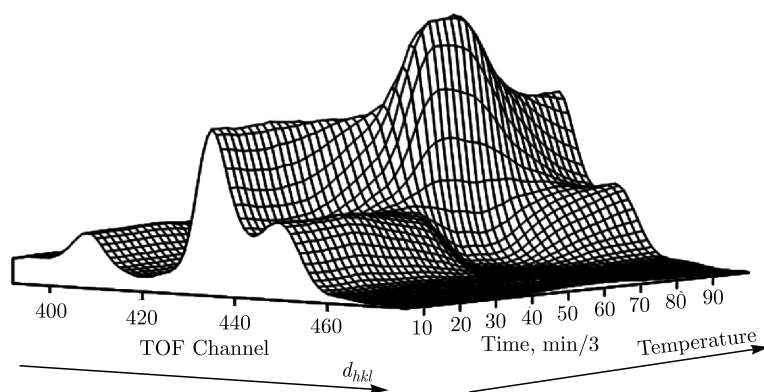


Рис. 8. Дифракционные спектры (регистрация каждые 80 с) от замещенного феррита меди ($\text{CuLi}_{0,1}\text{V}_{0,1}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$) при непрерывном нагревании от 400 до 800 К с последующим охлаждением до 400 К со скоростью изменения температуры около 5 К/мин. Выше 740 К соединение находится в высокосимметричной кубической фазе, ниже этой температуры симметрия структуры становится тетрагональной.
Рисунок из работы [14]

ционного спектра составляло 80 с. На рис. 9 показаны соответствующие изменения некоторых характерных параметров структуры. Помимо более-менее очевидных изменений параметров элементарной ячейки и координат атома кислорода, удалось выяснить, что при переходе в кубическую фазу происходит резкое сужение дифракционных пиков с последующим восстановлением их ширины при обратном переходе. Анализ показал, что этот эффект связан с разбиением кристаллической структуры на сегнетоэластические домены, происходящим при понижении симметрии, и возникновением сильных анизотропных микронапряжений на их границах. Еще одним интересным эффектом явилось изменение рассеивающей способности в узлах решетки, занятых катионами, что явно указывает на происходящее обратимое перераспределение катионов между окта- и тетраэдрами структуры, что, по-видимому, и является причиной изменения симметрии. Итак, в этом эксперименте, занявшем около 2,5 ч, удалось получить полную информацию об изменениях структуры материала при фазовом переходе, подтвердить его обратимый характер, определить кинетические особенности, выявить несколько нестандартных эффектов, на основе которых определен его диффузионный характер (переход типа упорядочения).

Рассмотренные выше RT-эксперименты проводились на дифрактометре ДН-2, который является многофункциональной установкой, предназначенной, кроме того, для исследований с монокристаллами (атомные и магнитные модулированные структуры, тепловое диффузное рассеяние, доменные структуры в сегнетоэлектриках и ферроэластиках и др.). Моде

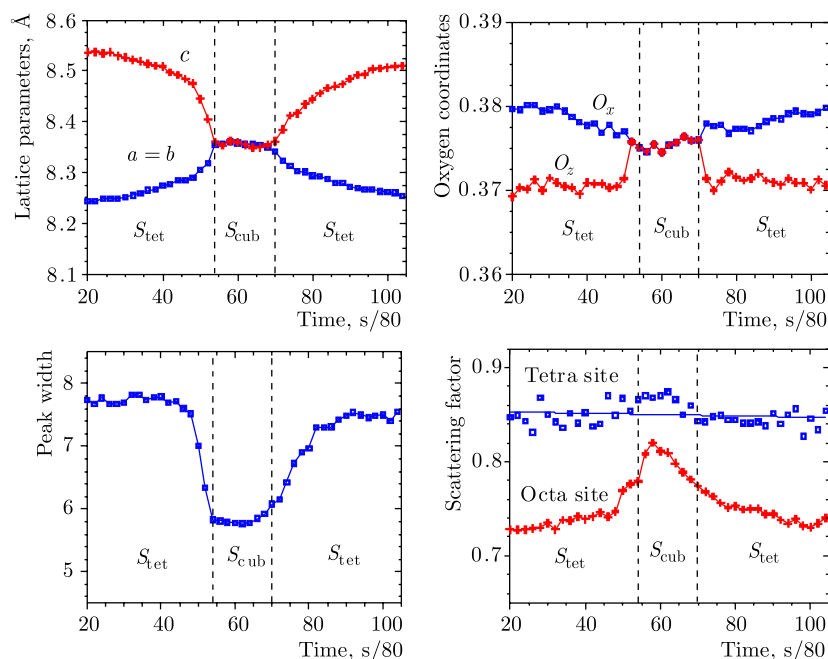


Рис. 9. Изменения параметров соединения $\text{CuLi}_{0.1}\text{V}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$ при структурном фазовом переходе из тетрагональной (S_{tet}) фазы в кубическую (S_{cub}) и обратно. Область существования кубической фазы обозначена вертикальными линиями. Показаны изменения параметров элементарной ячейки (вверху слева), (x, z) -координат атома кислорода (вверху справа, относительные величины), ширины дифракционных пиков (внизу слева, произвольные единицы) и рассеивающего фактора двух катионных позиций в тетраэдрических и октаэдрических порах (внизу справа, произвольные единицы). Рисунки из работы [14]

RT-нейтронографии не являлась основной и, как следствие, использовалась от случая к случаю. Тем не менее накопленный опыт позволяет достаточно четко сформулировать условия, которые необходимо реализовать, чтобы на ИБР-2 успешно изучать переходные необратимые процессы с характерными временами от секунд до десятков минут.

4. ПАРАМЕТРЫ ДН-2 КАК RT-ДИФРАКТОМЕТРА

Очевидно, что основным параметром, определяющим возможности RT-дифрактометра, является его светосила. Однако не менее важным для RT-экспериментов является вопрос о том, насколько зарегистрированные нейтроны являются полезными, т. е. какова информативность измеряемых нейтронных спектров. Этот фактор связан прежде всего с тем, насколько

велик (или достаточен) диапазон одновременно регистрируемых d_{hkl} и каково разрешение дифрактометра.

4.1. Светосила. При изотропном рассеянии (это выполняется, например, в случае дифракции на хорошем поликристалле) интенсивность, регистрируемая детектором в единицу времени (с^{-1}), ориентировочно составляет:

$$I = \Phi_0 S (\Omega_d / 4\pi) \delta, \quad (1)$$

где Φ_0 — полный поток нейтронов на образце в рабочем диапазоне длин волн; Ω_d — телесный угол детекторной системы; S — площадь образца; δ — его рассеивающая способность. Эта формула позволяет оценить возможную скорость счета при известных параметрах дифрактометра. Для действующего на реакторе ИБР-2 дифрактометра ДН-2 полный поток составляет $\sim 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, телесный угол существующего 2D-детектора близок к 0,2 ср. При площади образца 5 см^2 и его рассеивающей способности (в 4π ср) $\delta \approx 0,1$ получаем, что полная скорость счета достигает $I = 10^5 \text{ с}^{-1}$. Это большая величина, которой достаточно для анализа дифракционных спектров от сравнительно простых структур при t_s порядка 1 мин с приемлемой статистической точностью. Основной резерв для увеличения скорости счета кроется в величине телесного угла. На spallation-источниках уже действуют детекторы с $\Omega_d \approx 3$ ср (GEM, ISIS), на ESS планируется детектор с $\Omega_d \geq 5$ ср. Считая реальным появление на ДН-2 детектора с $\Omega_d \approx 2$ ср, получаем, что скорость счета составит $\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ и даст возможность значительно уменьшить t_s .

4.2. Разрешение. Практика показала, что для большого класса переходных процессов, таких как химические реакции в твердой фазе, процессы обмена в липидных мультислоях, изотопный обмен в веществе и многие другие, вполне достаточно умеренного разрешения дифрактометра на уровне $\Delta d/d = 0,01$. На реакторе ИБР-2М ширина импульса тепловых нейтронов почти не зависит от длины волны и составляет $\Delta t_0 \approx 350$ мкс. Соответственно, временная компонента функции разрешения есть

$$(\Delta d/d)_{\text{TOF}} = \Delta t_0 / t = \Delta t_0 / (252,8L\lambda), \quad (2)$$

где L — полное пролетное расстояние от источника до детектора (в метрах); λ — длина волны нейтрона (в ангстремах). При использовании рабочего диапазона длин волн $1-10 \text{ \AA}$ и $L = 25 \text{ м}$ $(\Delta d/d)_{\text{TOF}}$ будет меняться в интервале от 0,03 до 0,005. Подбирая условия коллимации первичного и рассеянного пучков, легко добиться того, чтобы геометрический вклад в функцию разрешения составлял примерно такие же величины. Следовательно, на ИБР-2 пролетное расстояние $L = 25 \text{ м}$, реализованное на ДН-2, является оптимальным для работы с необходимым для RT-экспериментов разрешением.

4.3. Диапазон межплоскостных расстояний. Достаточно широкий диапазон d_{hkl} на дифрактометре по времени пролета легко обеспечивается несколькими детекторами, расположенными на разных углах рассеяния. Действительно, в соответствии с формулой Вульфа–Брэгга $2d \sin \theta = \lambda$ получаем, что всего три детектора, расположенные при углах рассеяния 10, 30 и 160°, обеспечат регистрацию дифракционных спектров в диапазоне $(d_{\min} - d_{\max}) = (0,5 - 60) \text{ \AA}$ при использовании интервала длин волн 1–10 Å. Постановка дополнительных детекторов на малых ($\sim 1^\circ$) углах даст возможность параллельно с дифракционными регистрировать спектры малоуглового рассеяния нейтронов, т. е. получать информацию об эволюции крупномасштабных неоднородностей объекта исследования.

5. ПРЕДЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ РТ-ЭКСПЕРИМЕНТОВ НА ИБР-2М

Оценка предельных, в смысле разрешающей способности по времени, возможностей РТ-дифрактометра (RTD), действующего на импульсном источнике нейтронов, основана на соображениях, высказанных в работе [15].

Расчеты показывают, что в принципе на ИБР-2 в некоторых случаях необходимую статистику можно набрать от одного импульса мощности, и это подтверждает результат модельного эксперимента, показанный на рис. 10. Из сравнения представленных нейтронограмм видно, что хотя статистическая точность в спектре, измеренном от одного импульса мощности реактора, невелика, все характерные особенности дифракционной картины фиксируются достаточно надежно.

Этот результат говорит о том, что при изучении необратимых процессов временное разрешение 20–200 мс (периоды повторения импульсов мощности) может быть достижимо, что еще недавно казалось совершенно нереальным для нейтронографии. Однако ситуация, когда одной вспышки оказывается достаточно для набора статистики, в принципе позволяет продвинуться еще дальше по уменьшению t_s . Действительно, если дифракционные спектры регистрируются многодетекторной системой с интервалом по углу рассеяния $\Delta\theta$ (рис. 11), то в соответствии с уравнением Вульфа–Брэгга в соседних детекторах дифракционный пик смещается по длине волны на $\Delta\lambda = 2d \cos \theta \Delta\theta$. При пролетном расстоянии 25 м это эквивалентно сдвигу по времени на $\Delta t \approx 18 \Delta\theta$ мс при $d = 2 \text{ \AA}$ и $2\theta = 90^\circ$. Таким образом, несколько детекторов, поставленных в области углов рассеяния 90° со сдвигом $\sim 3^\circ$, будут регистрировать один и тот же дифракционный пик со сдвигом по времени в ~ 1 мс.

Эта величина, по-видимому, близка к предельному временному разрешению в нейтронографии необратимых процессов на импульсных источниках нейтронов. Она сравнима с величинами, достигнутыми на источниках

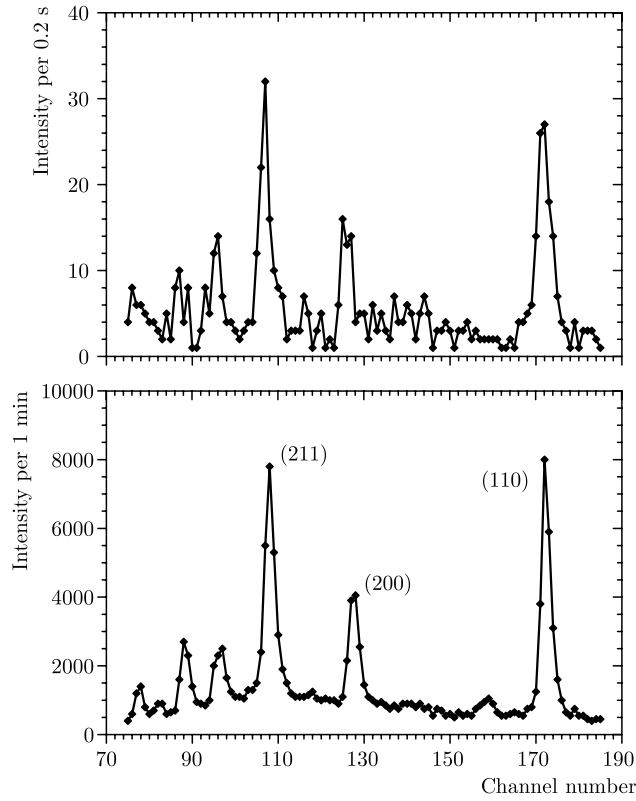


Рис. 10. Демонстрационный эксперимент, показывающий принципиальную возможность набора дифракционной информации от одного импульса реактора ИБР-2. Приведены дифракционные спектры от порошка Mo , измеренные за 1 мин (300 импульсов реактора) (внизу) и от одного импульса (вверху). Рисунок из работы [15]

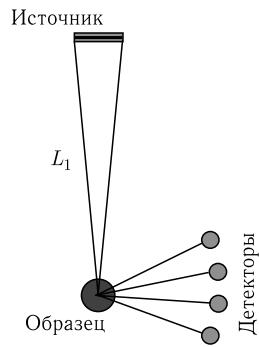


Рис. 11. Схема расположения детекторов для анализа переходного процесса в образце, происходящего в интервале времени между двумя импульсами источника нейтронов. При регистрации спектров детекторами, сдвинутыми по углу на $\sim 3^\circ$, дифракционный пик в них будет сдвигаться на ~ 1 мс, если $L_1 \approx 25$ м

синхротронного излучения, и существенно меньше, чем пределы, достижимые на стационарных реакторах.

6. КОНЦЕПЦИЯ ПРОЕКТА

RT-дифрактометр будет создан на канале 6А реактора ИБР-2М на базе дифрактометра ДН-2, который уже неоднократно использовался для проведения RT-экспериментов и который, как показано в разд. 4, может обеспечить рекордные параметры экспериментов этого типа. Очевидно, что использование практически всех основных узлов ДН-2 и его инфраструктуры резко удешевит создание RTD.

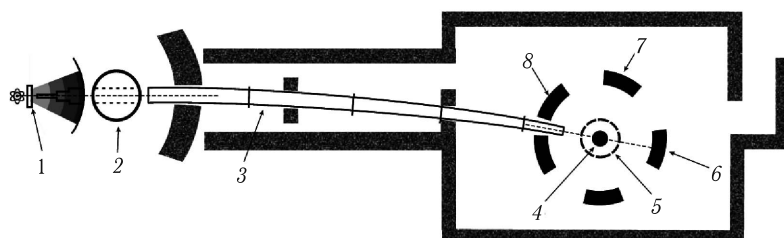


Рис. 12. Схема RT-дифрактометра: 1 — замедлитель; 2 — фоновый прерыватель; 3 — зеркальный нейтроновод; 4 — образец; 5 — окружение образца; 6–8 — детекторы на малых, средних и больших углах рассеяния

RT-дифрактометр выполняется по классической схеме спектрометра по времени пролета для регистрации упругого рассеяния нейтронов (рис. 12). Его основными узлами являются:

- зеркальный нейтроновод, формирующий первичный пучок нейтронов;
- регулируемая (x, y) -диафрагма перед образцом;
- центральная платформа дифрактометра;
- стол для внешних устройств с образцом;
- детекторная система для регистрации спектров дифракции и МУРН;
- системы задания условий на образце;
- монитор нейтронного пучка;
- электроника автоматизации измерений, включающая аппаратуру контроля, управления и накопления экспериментальных данных.

Регистрация экспериментальных данных может вестись в двух режимах:

— стандартное on-line гистограммное накопление спектров, измеряемых за фиксированное время t_s , выбираемое, например, из соображений достаточной статистики;

— последовательная регистрация всех событий (list-mode) в виде слов с кодированной информацией обо всех существенных переменных (времени, номере детектора, значении внешнего параметра и т. д.).

Первый вариант хорошо отработан и многократно использовался при реализации экспериментов на ДН-2, примеры которых приведены выше. Электроника, необходимая для реализации второго варианта, уже разработана и в настоящее время находится в стадии тестирования. RT-эксперименты, проведенные непосредственно перед остановкой ИБР-2 на реконструкцию, выполнялись в режиме непрерывной записи TOF-спектров, измеряемых несколькими детекторами от каждого импульса мощности реактора [16]. Всего за несколько суток измерений было зарегистрировано более 20 миллионов спектров (рис. 13). Такое сочетание продолжительных непрерывных измерений с регистрацией спектров от каждого импульса мощности дает уникальную возможность изучения образцов, в которых длительные малозаметные изменения параметров состояния (структуры и микроструктуры) чередуются с быстрыми спорадическими всплесками.

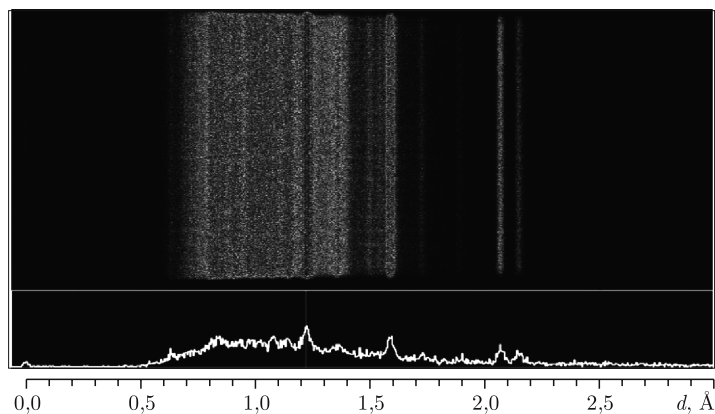


Рис. 13. Последовательность (вверху) из 700 нейтронограмм керамического образца Al_2O_3 при регистрации TOF-спектров от каждого импульса мощности реактора. Внизу показан один из спектров. Рисунок из работы [16]

На RTD будут возможны все три типа RT-экспериментов (параметрические, шоковые и стробоскопические), рассмотренные в разд. 2.

Далее приведено краткое описание некоторых узлов RTD, имеющих принципиальное значение.

6.1. Зеркальный нейтроновод. Служит для максимального увеличения потока нейтронов и для значительного уменьшения потока быстрых нейтронов и гамма-лучей на образце. Минимальный радиус кривизны нейтроновода выбирается таким образом, чтобы исключить попадание прямого пучка на образец. На канале 6А возможно установить нейтроновод

с полной длиной около 18 м, с включением двух участков: изогнутого начального (длиной 16 м) и конечного прямолинейного (около 2 м). В этом случае при ширине входного окна 15 мм минимальный радиус изгиба нейтронотода должен быть 800 м. Отражающее покрытие стенок — естественная смесь никеля с критическим углом отражения $\theta_c = 0,0017\lambda$ (длина волны в ангстремах). Для этих параметров и геометрии нейтронотода характеристическая длина волны $\lambda^* = 3,6 \text{ \AA}$. Наличие прямолинейного участка увеличивает однородность распределения нейтронов на образце по длине волны и их угловое распределение. Нейтронотода собирается из прямоугольных секций сечением $15 \times 180 \times 500$ мм и монтируется внутри вакуумного кожуха, что обеспечивает минимальные потери нейтронов. Между изогнутым и прямолинейным участками устанавливается поглощающая нейтроны заслонка из борированного полиэтилена. Заслонка перекрывает нейтронный пучок на время работы персонала спектрометра в экспериментальном павильоне с образцами и оборудованием окружения образца.

6.2. Детекторная система. Скорость накопления данных и, как следствие, доступность для изучения тех или иных переходных процессов в основном будет определяться детекторной системой дифрактометра, ее эффективностью и телесным углом, т. е. именно детекторная система является ключевым (и наиболее дорогим) узлом RTD. Минимально детекторная система должна состоять из трех блоков: малоугловой детектор, допускающий возможность регистрации нейтронов на нескольких (до 8) углах рассеяния в интервале $0-5^\circ$; детекторы на средних углах рассеяния (диапазон $30-90^\circ$); детекторы на больших углах рассеяния (диапазон $150-170^\circ$).

Конструкция детекторной системы должна быть выполнена с учетом современных тенденций создания детекторов с большими телесными углами. За основу могут быть взяты разработки детекторов на ZnS-элементах, выполненные в ЛНФ для дифрактометров FSD [17], ДН-6 и HRFD.

Наименее сложной представляется конструкция детекторного модуля для средних углов рассеяния. Для регистрации спектров в области углов рассеяния, близких к 90° , могут быть использованы разработанные для FSD блоки (рис. 14). На меньших углах рассеяния (диапазон $20-30^\circ$), где требуется лучшее чем на 90° позиционное разрешение, может быть использован имеющийся на ДН-2 двухкоординатный ПЧД с чувствительной площадью $225 \times 225 \text{ мм}^2$ и разрешением $2 \times 2 \text{ мм}^2$, разработанный и изготовленный в ЛНФ по гранту Минобрнауки [18].

Для регистрации спектров на малых углах рассеяния оптимальным решением может быть использование газового кольцевого детектора (КД) (рис. 15).

Такого типа детектор долгое время используется на спектрометре малоуглового рассеяния ЮМО [19]. Детектор состоит из восьми колец,

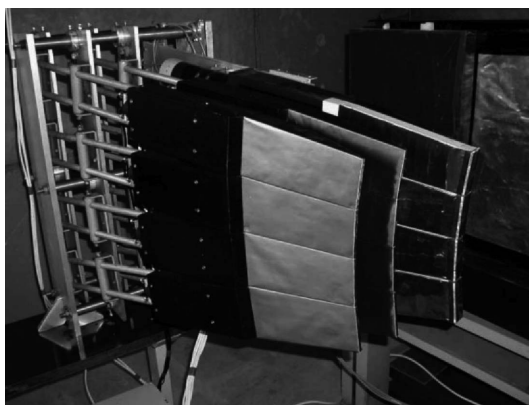


Рис. 14. Действующий на FSD детектор на основе ZnS-сцинтиллятора. Детектор состоит из нескольких секций, каждая из которых выполнена с соблюдением условий временной фокусировки, что позволяет иметь большой телесный угол при сохранении высокой разрешающей способности

каждое из которых имеет ширину 20 мм, внутреннее кольцо имеет средний радиус 75 мм, внешнее кольцо — 220 мм. При расстоянии образец–детектор, равном 2500 мм, доступный минимальный угол рассеяния составляет $1,7^\circ$, что в диапазоне длин волн 3–10 Å дает возможность регистрировать неоднородности размером до 300 Å. На первом этапе,

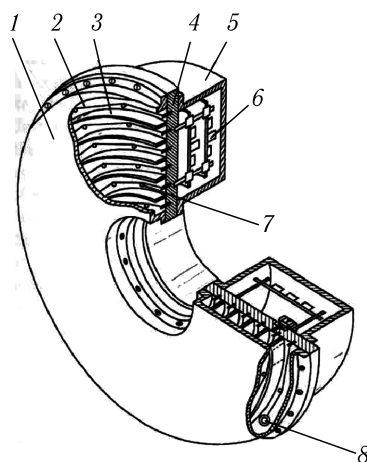


Рис. 15. Общий вид кольцевого детектора: 1 — дюралюминиевое входное окно; 2 — анодные нити; 3 — катоды; 4 — стальное основание; 5 — герметичный кожух; 6 — предусилители детекторных сигналов; 7 — тефлоновые поддержки анодных нитей; 8 — разъем для ввода высокого напряжения

до изготовления КД-детектора, простейшим вариантом для регистрации спектров на малых углах рассеяния является доработка многосчетчиковой системы, использованной ранее на ДН-2.

Наиболее ответственной частью системы является детектор на больших углах рассеяния, который должен сочетать максимальное разрешение и максимальную светосилу. Вариантами, которые следует рассмотреть с учетом возможного финансирования, являются газовый кольцевой детектор (такой же, как для малых углов) либо кольцевой же, но сцинтилляционный ZnS-детектор с возможным разбиением колец на секции (рис. 16), предложенный В. А. Кудряшевым (ПИЯФ, Гатчина). Для га-

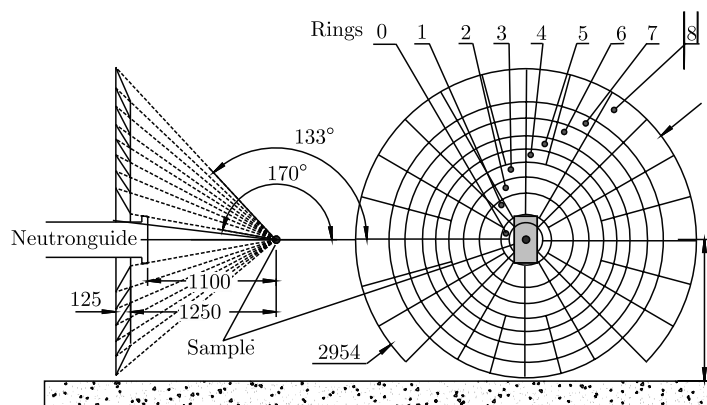


Рис. 16. Эскиз детектора для регистрации спектров при больших углах рассеяния. Отдельные элементы детектора выполнены с соблюдением условий временной фокусировки. Полная площадь детектора составляет 13,5 м², полный телесный угол близок к 1,5 ср (идея и дизайн В. А. Кудряшева, ПИЯФ)

зового кольцевого детектора при расстоянии образец–детектор, равном 400 мм, максимальный и минимальный углы рассеяния составят 170 и 133° соответственно, что обеспечит необходимое высокое разрешение. Для этих вариантов детектора на больших углах рассеяния его телесный угол будет превышать 1 ср.

6.3. Системы задания условий на образце. Как правило, эксперимент в реальном времени проводится с образцом, находящимся под воздействием каких-либо внешних факторов (температуры, влажности и т. д.). Соответственно, наличие тех или иных средств задания внешних условий определяет тематику проводимых исследований. Минимальный вариант оборудования должен включать вакуумную печь для диапазона 20–1200 °С; печь с герметичным объемом, заполняемым смесью газов, для диапазона 20–900 °С; герметичные камеры с уровнем влажности, задаваемым насыщенными растворами солей, на диапазон температур 20–100 °С; герметичные камеры с возможностью пропускания электрического тока

через образец (до 10 А) на диапазон температур 20–900 °С; рефрижератор с шахтным доступом к месту образца на температуры 8–290 К.

6.4. Электронные системы накопления данных. Предполагается, что на РТ-дифрактометре для сбора и накопления экспериментальных данных будут использованы разработанные в ЛНФ новые унифицированные электронные блоки DE-LI-DAQ2 и MPD.

Программируемый блок DE-LI-DAQ2 разработан для сбора и накопления данных с двухкоординатного ПЧД со съемом информации с линий задержки. Блок имеет встроенную гистограммную память емкостью 1 Гбайт и высокоскоростной интерфейс с оптической линией связи с персональным компьютером (ПК). В блоке предусмотрены два режима работы: режим гистограммирования во внутренней памяти блока и списочный режим (list-mode), при котором исходные данные накапливаются непосредственно на диске ПК. Реальная скорость регистрации (с учетом передачи и записи данных в ПК) составляет не менее 10^6 с^{-1} . При таком потоке данных скорость наполнения диска равна 43,2 Гбайт/ч, если каждое событие представляется 12 байтами и электроника работает в режиме фильтрации.

Блок MPD предназначен для регистрации и накопления данных от отдельных нейтронных детекторов (нейтронные счетчики или элементы сцинтилляционного детектора). Управление блоком и считывание данных в персональный компьютер осуществляются с помощью интерфейса USB2.0. Так же, как в DE-LI-DAQ2, в MPD реализованы режимы списочного накопления данных (максимальная частота дискретизации 62,5 МГц) и накопления TOF-гистограмм с программируемыми числом и шириной временных каналов. Система сбора и накопления данных выполнена по модульному принципу, что позволяет подстраивать архитектуру системы под нужное число детекторов (максимальное количество детекторов 240). Максимальная скорость регистрации определяется пропускной способностью интерфейса USB2.0 и составляет $5 \cdot 10^6 \text{ соб./с}$ на все детекторные элементы. Время эксперимента в списочном режиме определяется в основном потоком событий и емкостью жесткого диска компьютера. Например, при потоке 10^4 с^{-1} от одного детектора и емкости дисковой памяти 100 Гбайт время экспозиции при использовании 16-точечных детекторов и блока MPD16 равно 43,4 ч, т. е. скорость наполнения диска — 2,3 Гбайт/ч.

Для РТД при накоплении данных с малоуглового, 90°-градусного и многокольцевого детектора на больших углах рассеяния потребуется три 16-канальных блока MPD16.

6.5. Электроника контроля и управления. Электроника контроля и управления РТ-экспериментом минимально включает три системы: управление исполнительными механизмами; контроль состояния установки; регулирование внешних параметров (температура, влажность и т. д.).

В системе управления исполнительными механизмами будут использованы интегрированные приводы шаговых двигателей с интерфейсом CAN, которые через преобразователь USB-CAN непосредственно подключаются к ПК. Некоторые исполнительные механизмы предполагается оснастить абсолютными многооборотными датчиками с интерфейсом считывания SSI.

Система контроля состояния установки служит для контроля состояния некоторых функциональных узлов (прерывателя, шибера на реакторе, заслонки нейтроновода и т.д.). Она основана на блоке релейного ввода/вывода с интерфейсом RS485 и подключается через преобразователь USB-RS485 к порту USB ПК.

Системы регулирования внешних параметров, например температуры, предполагается оснащать регуляторами с одним каналом регулирования и двумя каналами контроля. Все каналы регулирования (Евротерм, LTC60 или DRC) подключаются через преобразователь USB-RS485 к порту USB ПК.

7. РАБОТА RTD НА ХОЛОДНОМ ИСТОЧНИКЕ НЕЙТРОНОВ

Непрерывным условием успешной реализации научной программы изучения переходных процессов на RTD является его расположение на канале с холодным источником нейтронов, каким и предполагается канал 6А. Тестовые эксперименты (рис. 17), проведенные в 1999 г. на метановом макете холодного замедлителя, показали, что наиболее выгодным является замедлитель с температурой от 30 до 70 К, или комбинированный теплохолодный замедлитель [20]. Это дает возможность увеличить полный поток нейтронов в ~ 2 раза за счет лучшего пропускания холодных нейтронов изогнутым нейтроноводом, а в диапазоне длин волн 4–10 Å выигрыш составляет от 5 до 20 раз по сравнению с гребенчатым замедлителем (рис. 18). Регистрация на RTD дифракционных пиков при больших d_{hkl} является принципиальным обстоятельством при изучении многих типов процессов. Поскольку первичный пучок на RTD формируется зеркальным нейтроноводом, то размеры холодного замедлителя могут быть небольшими, например 15×15 см².

Специфической особенностью работы в реальном времени является необходимость хорошей временной стабильности интенсивности нейтронного пучка. Отсюда следует, что эксплуатация RTD на холодном источнике нейтронов будет возможна, если время стабильной работы источника составит не менее суток.

8. ПЛАН РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЕКТА

Текущая ситуация на шестом канале ИБР-2М позволяет предположить, что проект может быть реализован в несколько этапов. На первом

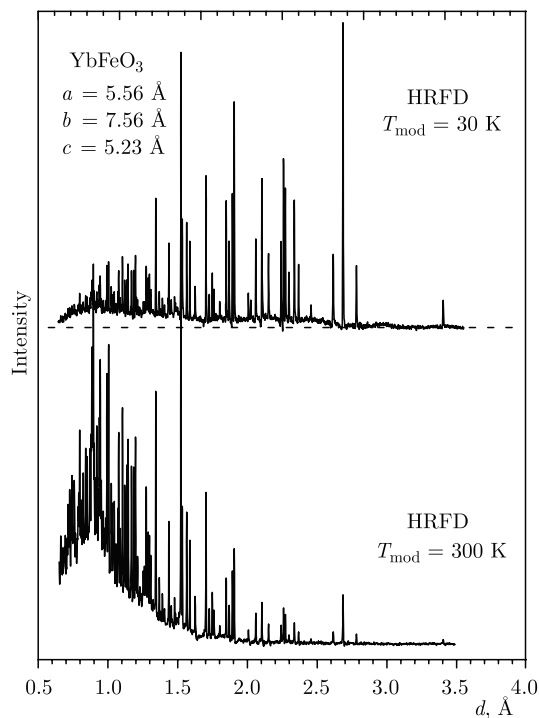


Рис. 17. Сравнение дифракционных спектров от перовскита YbFeO₃, измеренных на ИБР-2 при температуре замедлителя 300 К (внизу) и 30 К (вверху). Рисунок из работы [20]

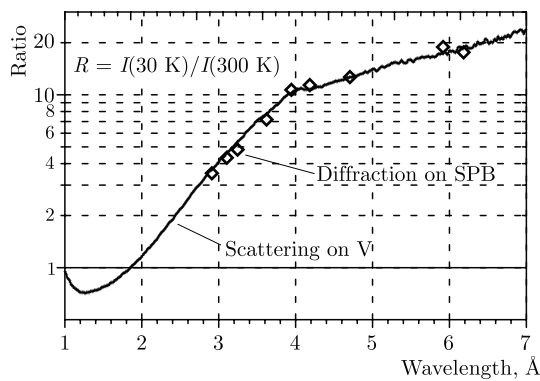


Рис. 18. Зависимость от длины волны нейтрона фактора выигрыша при переходе от теплого к холодному замедлителю. Сплошная кривая получена при измерении рассеяния на ванадии (V); точки — данные, полученные при дифракции на поликристалле. Рисунок из работы [20]

этапе необходимо завершить реконструкцию головной части шестого канала (совместную с дифрактометром для микрообразцов на канале 6Б) и создание нового зеркального нейтроновода на канале 6А. Этот этап желательно завершить до начала измерительного сезона следующего года, т. е. до октября 2011 г.

В этот же период времени следует реализовать первый этап развития детекторной системы RTD, а именно создание газового кольцевого детектора для больших углов рассеяния. Для регистрации спектров на малых углах рассеяния на первом этапе достаточной является многосчетчиковая система, использованная ранее на ДН-2. В сочетании с имеющимся на ДН-2 двухкоординатным ПЧД этот вариант детекторной системы уже позволит в октябре 2011 г. начать выполнение реальных экспериментов. Параллельно с созданием первой партии детекторов необходимо начать изготовление электроники накопления и управления и систем задания условий на образце.

Следующим этапом создания RT-дифрактометра должно стать создание второго экземпляра кольцевого детектора для использования его на малых углах рассеяния. В этот же период времени следует начать разработку и тестовые испытания кольцевого секционного ZnS-детектора большой площади, который в случае успешной реализации позволит заметно увеличить светосилу набора данных на больших углах, а главное позволит фиксировать анизотропию рассеяния нейтронов на большие углы.

Заключительный этап создания RTD должен включать разработку и изготовление многосчетчиковой системы регистрации спектров в области углов, близких к 90° , для реализации набора спектров со сдвигом по времени в ~ 1 мс.

9. РАБОТА RTD В РАМКАХ ПРОГРАММЫ ПОЛЬЗОВАТЕЛЕЙ

RT-дифрактометр будет включен в программу пользователей по стандартной схеме, а именно 55 % времени будет отведено для работы по принятым предложениям на эксперимент, 35 % будет выделяться сотрудникам ЛНФ и 10 % оставаться в резерве для проведения методических работ и выполнения срочных экспериментов.

Поскольку производительность RTD предполагается очень большой, а конкретный RT-эксперимент, как правило, требует измерительного времени на уровне нескольких часов, то очевидно, что в течение стандартного измерительного цикла ИБР-2М (2 недели) можно будет выполнить большое число экспериментов. Соответственно, для эффективного использования измерительного времени потребуются формирование научной программы на RTD, особенно в начальный период его работы. Для этого будут привлечены заинтересованные научные организации, такие как химфак МГУ (Москва), ИК РАН (Москва), ИФТТ РАН (Черноголовка), Институт химфизики РАН (Москва) и др. Возможно, что потребуются

создание консультативного органа (рабочей группы) для определения наиболее интересных научных направлений и привлечения большего числа пользователей.

10. ДРУГИЕ ВОЗМОЖНОСТИ RTD

Безусловно, что, помимо RT-экспериментов, RTD можно будет использовать для многих других типов дифракционных экспериментов. Прежде всего его можно рассматривать как светосильный дифрактометр умеренного разрешения с уникально широким диапазоном по d_{hkl} . Соответственно, на нем можно будет уточнять структуру поликристаллических веществ со структурой средней сложности. Наличие 2D ПЧД позволит при необходимости проводить эксперименты с монокристаллами. В частности, сочетание 2D детектора и TOF-методики регистрации дифракционных спектров дает возможность изучать эффекты диффузного рассеяния в монокристаллах, т. е. анализировать локальные отклонения структуры от идеального дальнего порядка. Разнообразные и удобные для работы системы задания внешних условий на образце позволят использовать RTD для изучения фазовых переходов различного типа в широком диапазоне параметров.

Таким образом, создание на пучке 6А RT-дифрактометра не будет противоречить реализации (при необходимости) весьма разнообразной программы исследований, которая являлась традиционной для ДН-2.

Авторы благодарны сотрудникам НЭО НИКС и НЭО КС ЛНФ И. А. Бобрикову, Н. Ю. Рябовой, В. Г. Симкину, А. А. Богдзелю, С. А. Кутузову, Ф. В. Левчановскому, В. И. Приходько и А. П. Сиротину за участие в экспериментах, наладке аппаратуры и обсуждениях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балагуров А. М., Миронова Г. М. Нейтронографические исследования в реальном масштабе времени // Кристаллография. 1991. Т. 36. С. 314–325.
2. Балагуров А. М., Горделий В. И., Ягужинский Л. С. Исследования структуры модельных и биологических мембран методом дифракции нейтронов // Биофизика. 1986. Т. 31. С. 31–34.
3. Рябова Н. Ю., Киселев М. А., Бескровный А. И., Балагуров А. М. Исследование структуры многослойных липидных мембран методом дифракции нейтронов в реальном времени // ФТТ. 2010. Т. 52. С. 984–991.
4. Rodriguez M. A., Ingersoll D., Vogel S. C., Williams D. J. Simultaneous *in situ* neutron diffraction studies of the anode and cathode in a lithium-ion cell // Electrochemical and Solid-State Letters. 2004. V. 7. P. A8–A10.
5. Hansen T. C. Future trends in high intensity neutron powder diffraction // Materials Sci. Forum. 2004. V. 443–444. P. 181–186.

6. Балагуров А. М., Миронова Г. М. Изучение кинетики реакции гидратации трехкальциевого алюмината методом дифракции нейтронов // Краткие сообщения ОИЯИ. 1986. № 19(86). С. 50–56.
7. Балагуров А. М., Горделий В. И., Ягузинский Л. С. Исследование кинетики сорбции и десорбции воды липидными мембранами методом дифракции нейтронов // Биофизика. 1986. Т. 31. С. 1004–1010.
8. Балагуров А. М., Миронова Г. М. Нейтронографическое исследование процесса синтеза керамики $YBa_2Cu_3O_x$ // СФХТ. 1990. Т. 3. С. 545–552.
9. Balagurov A. M., Mironova G. M., Rudnickij L. A., Galkin V. Ju. Time-resolved neutron diffraction investigation of the effect of hydrogen on the high- T_c superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ // Physica C. 1990. V. 172. P. 331–334.
10. Балагуров А. М., Башкин И. О., Колесников А. И., Мальшев В. Ю., Миронова Г. М., Понятовский Е. Г., Федотов В. К. Нейтронографическое наблюдение кинетики $\epsilon \rightarrow \delta$ фазового перехода в $TiD_{0.74}$ // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 1256–1261.
11. Балагуров А. М., Баркалов О. И., Колесников А. И., Миронова Г. М., Понятовский Е. Г., Сеницын В. В., Федотов В. К. Нейтронографическое исследование фазовых превращений метастабильного льда высокого давления VIII // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. С. 30–33.
12. Balagurov A. M., Mironova G. M., Novozhilov V. E., Ostrovnoy A. I., Simkin V. G., Zlokazov V. B. The application of the neutron TOF technique for real-time diffraction studies // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 1009–1014.
13. Balagurov A. M., Mironova G. M. Phase transformations in materials studied by TOF neutron thermo-diffractometry // Materials Sci. Forum. 1993. V. 133–136. P. 397–402.
14. Balagurov A. M., Kozlova E. P., Mironova G. M., Jacyna-Onyszkiewicz I. Neutron diffraction study of the structural phase transition in lithium and vanadium substituted copper ferrite // Phys. Stat. Sol. (a). 1993. V. 136. P. 57–65.
15. Миронова Г. М. Возможности нейтронографии в реальном масштабе времени на импульсном реакторе ИБР-2. Сообщение ОИЯИ P13-88-326. Дубна, 1988.
16. Кутузов С. А., Богдзель А. А., Балагуров Д. А., Миронова Г. М. Система непрерывной записи потока данных на пучке импульсного реактора ИБР-2 при регистрации спектров от каждого импульса мощности. Сообщение ОИЯИ P13-2009-140. Дубна, 2009.
17. Kuzmin E. S., Balagurov A. M., Bokuchava G. D., Zhuk V. V., Kudryashov V. A., Bulkin A. P., Trounov V. A. Detector for the FSD Fourier-diffractometer based on $ZnS(Ag)/^6LiF$ scintillation screen and wavelength shifting fiber readout // J. of Neutron Research. 2002. V. 10. P. 31–41.
18. Belushkin A. V., Bogdzel A. A., Enik T. L., Kutuzov S. N., Levchanovski F. V., Litvinenko E. I., Prikhodko V. I., Shvetsov V. N., Zhuravlev V. V. 2D Position-sensitive detector for thermal neutrons // Proc. of XXI International Symposium on Nuclear Electronics & Computing, NEC'2007, Varna, Bulgaria, 2007. Dubna, 2008. P. 116–120.

19. *Avdeev M.V., Beskrovny A.I., Bogdzel A.A., Levchanovsky F.V., Prikhodko V.I.* Multi-ring position-sensitive detector for registering small-angle neutron scattering // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 1997. V. 392. P. 18–22.
20. *Балагуров А.М., Бескровный А.И., Миронова Г.М., Поле А.В., Симкин В.Г.* Дифракционные исследования на реакторе ИБР-2 с использованием холодного источника нейтронов. Сообщение ОИЯИ РЗ-2000-220. Дубна, 2000.

Получено 14 октября 2010 г.

Редактор *А. И. Петровская*

Подписано в печать 07.02.2011.

Формат 60 × 90/16. Усл. печ. л. 1,87. Уч.-изд. л. 2,24. Тираж 305. Заказ 57240.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/