

ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА  
НА МОДЕРНИЗИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2:  
ОТ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ДО НАНОБИОТЕХНОЛОГИЙ

*В. Л. Аксенов, А. М. Балагуров, Д. П. Козленко \**

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

ВВЕДЕНИЕ	1154
ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	1158
ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ	1161
МУЛЬТИФЕРРОИКИ	1166
МАГНЕТИЗМ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУРАХ	1168
ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	1172
НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЖИВАЯ ПРИРОДА	1175
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ	1177
МАГНИТНЫЕ НАНОЖИДКОСТИ	1182
НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИНЖЕНЕРНЫХ НАУКАХ	1186
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	1188
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	1188

---

\*E-mail: [denk@nf.jinr.ru](mailto:denk@nf.jinr.ru)

## ИССЛЕДОВАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА НА МОДЕРНИЗИРОВАННОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2: ОТ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДО НАНОБИОТЕХНОЛОГИЙ

*В. Л. Аксенов, А. М. Балагуров, Д. П. Козленко\**

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

Представлен обзор основных научных направлений исследований конденсированного состояния вещества, развиваемых с использованием высокопоточного исследовательского реактора ИБР-2. Показано, что комплекс спектрометров модернизированного реактора имеет большой потенциал для исследований структурных, магнитных и динамических свойств новых функциональных материалов и нанобиосистем, что обеспечивает лидирующие позиции ОИЯИ в нейтронных исследованиях конденсированных сред на долгосрочную перспективу.

A review of the main research directions of the condensed matter realized at the IBR-2 high flux pulsed reactor is presented. It is demonstrated that the spectrometer complex of the modernized reactor has a large potential for studies of the structural, magnetic and dynamical properties of novel functional materials and nanobiosystems, ensuring the leading JINR positions in neutron scattering studies of condensed matter in the long-term prospect.

PACS: 61.05.F-; 61.46.-w; 74.78.-w

### ВВЕДЕНИЕ

Уникальные особенности методов рассеяния нейтронов обуславливают постоянно возрастающий интерес к их использованию в междисциплинарных научных исследованиях [1]. Нейтронные методы исследования конденсированного состояния вещества имеют ряд существенных преимуществ по отношению к другим методам, в том числе связанным с использованием рентгеновского и синхротронного излучения [2]. Благодаря тому, что нейтроны

---

\*E-mail: denk@nf.jinr.ru

в процессе рассеяния взаимодействуют с ядрами, а не с электронными оболочками, длина рассеяния нейтрона может сильно отличаться для изотопов одного элемента. Это свойство легло в основу метода изотопного контраста, который дает широкие возможности детального анализа особенностей структурного строения систем, содержащих водород, включая кристаллические материалы, полимеры, биологические системы, органические и водные растворы, со значительно большей точностью по сравнению с методами рассеяния рентгеновского и синхротронного излучения. В силу слабого взаимодействия с веществом нейтронные исследования можно проводить даже с деликатными биологическими системами без их разрушения в процессе эксперимента.

Наличие у нейтрона собственного магнитного момента обуславливает магнитное рассеяние, интенсивность которого сопоставима с ядерным рассеянием. Поэтому методы рассеяния нейтронов в настоящее время остаются наиболее прямым и информативным способом определения магнитной структуры материалов как в обычном объемном, так и наноструктурированном состоянии, включая тонкие пленки и гетероструктуры.

Как электрически нейтральная частица, нейтрон обладает высокой проникающей способностью. Поэтому методы рассеяния нейтронов позволяют получать объемные характеристики исследуемых материалов даже в условиях использования сложных устройств окружения образца, таких как криостаты, печи, камеры высокого давления, электромагниты.

Как видно из вышеизложенного, методы рассеяния нейтронов обладают бесспорными преимуществами при изучении свойств наносистем и материалов, содержащих водород и другие легкие атомы (Li, O...), изотопических наноматериалов, магнитных наносистем, биологических и полимерных объектов на наноуровне. Заметим, что исследования функциональных материалов и наносистем, содержащих легкие и магнитные атомы, в настоящее время приобретают особенно актуальный характер, поскольку многие из них широко используются и внедряются для последующего использования в технологиях в области электроники, записи и хранения информации, создания источников энергии, медицины, фармакологии и др. Это обуславливает возрастающие потребности и интерес научного сообщества к исследованиям с применением методов рассеяния нейтронов.

Нейтронные исследования конденсированных сред в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ начались около 50 лет назад, когда в 1963–1964 гг. на импульсном реакторе ИБР-1 были проведены первые в мировой практике полноценные эксперименты с использованием метода времени пролета. Вскоре после экспериментов в Дубне этот метод был применен в нескольких нейтронных центрах мира на электронных ускорителях с мишенями, и стало ясно, что спектрометры на импульсных источниках нейтронов вполне конкурентоспособны с обычными установками на стационарных реакторах,

несмотря на то, что первые импульсные источники были сравнительно маломощными. Их средняя по времени мощность была на уровне нескольких киловатт, тогда как уже действовали реакторы с мощностью в несколько десятков мегаватт.

Научная программа тех лет во многом определялась Ф.Л. Шапиро (1915–1973) — основателем научной школы нейтронной физики на импульсных источниках в Дубне, 100-летие со дня рождения которого отмечалось в ОИЯИ в 2015 г. С 1957 г. и до своей кончины в 1973 г. он был заместителем И.М. Франка в ЛНФ ОИЯИ и существенно влиял на формирование научной тематики. Из зарубежных сотрудников ЛНФ наибольшую активность в нейтронных исследованиях конденсированных сред проявляли польские физики, представлявшие группы профессоров Б.Бураса из Варшавы и Е.Яника из Кракова. С их участием проходило становление исследований по атомной динамике с использованием неупругого рассеяния нейтронов и по структуре кристаллов с использованием дифракции нейтронов. Именно в те годы в ЛНФ были заложены основы новых экспериментальных методов, нашедших впоследствии широкое применение на всех импульсных нейтронных источниках. Прежде всего следует отметить «обратную» геометрию в неупругом рассеянии нейтронов, ТОФ-дифракцию, «временную» фокусировку в дифракции и импульсное воздействие на образец, синхронизованное с импульсами источника. В 1970-е и 1980-е гг. работы по нейтронным исследованиям конденсированных сред в ЛНФ продолжались под руководством Ю.М. Останевича (1936–1992), одного из учеников Ф.Л. Шапиро. При его непосредственном участии в ЛНФ возникли и развились до базовых такие экспериментальные методы, как малоугловое рассеяние нейтронов и нейтронная рефлектометрия, он же руководил созданием комплекса спектрометров на строящемся в те годы новом импульсном реакторе ИБР-2.

В настоящее время в Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка ОИЯИ исследования конденсированного состояния вещества с помощью методов рассеяния нейтронов проводятся на базе импульсного высокопоточного реактора ИБР-2, введенного в эксплуатацию в 1984 г. После масштабной модернизации в период 2007–2010 гг., завершившейся успешными физическим (декабрь 2010 г.) и энергетическим (июль–октябрь 2011 г.) пуском, работа реактора на физический эксперимент была возобновлена в 2012 г. на номинальной мощности 2 МВт. К тому времени на реакторе был установлен новый криогенный шариковый мезитиленовый замедлитель оригинальной конструкции, обеспечивающий увеличение потока холодных нейтронов на каналах 7–11 ИБР-2 до 12 раз. Оценочный ресурс срока эксплуатации модернизированного ИБР-2 составляет 20–25 лет, что обеспечивает долгосрочные перспективы его использования для нейтронных исследований.

На базе реактора ИБР-2 создан современный комплекс нейтронных спектрометров, позволяющий проводить широкий круг междисциплинарных ис-

следований в области физики конденсированного состояния, материаловедения, химии, биологии, геофизики, фармакологии, медицины, ядерной физики, экологии и др. [3]. Период модернизации реактора был одновременно использован и для модернизации существующих и создания новых установок, что позволило увеличить количество действующих спектрометров с 11 до 14 и существенно расширить экспериментальные возможности и области проводимых исследований. Расположение установок в экспериментальном зале ИБР-2 проиллюстрировано на рис. 1.

Комплекс спектрометров для исследований конденсированного состояния вещества включает 7 дифрактометров, спектрометр малоуглового рассеяния, 3 рефлектометра, 2 спектрометра неупругого рассеяния нейтронов, 1 спектрометр для нейтронной радиографии и томографии. Преобладание дифрактометров обусловлено как историческими причинами, так и объективными факторами. Они связаны с развитием новой уникальной методики фурье-дифрактометрии [4], позволяющей проводить структурные исследования кристаллических материалов с очень высоким разрешением (вплоть до  $\Delta d/d \sim 0,1-0,2\%$ ) и большим потенциалом междисциплинарного использования дифракционных методов в научных исследованиях — от физики конденсированного состояния, материаловедения и инженерных наук до биологии, медицины и геофизики.

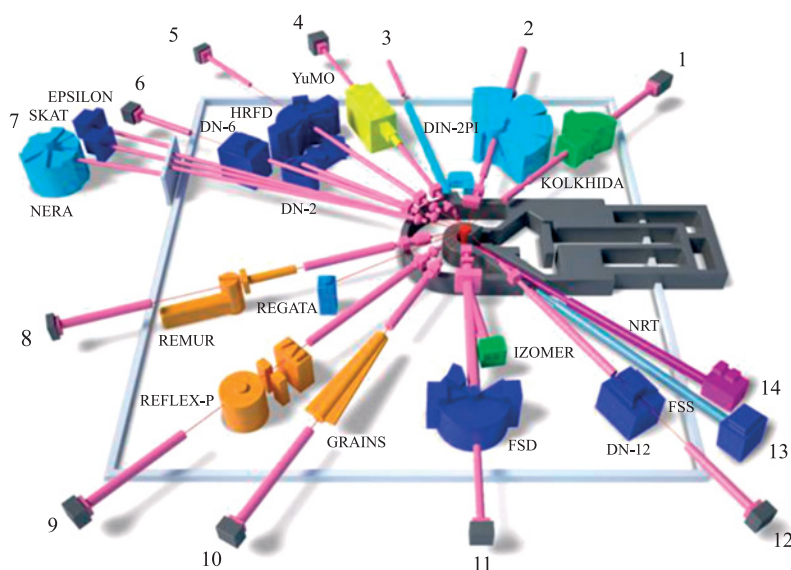


Рис. 1. Расположение установок в экспериментальном зале реактора ИБР-2. Указаны номера каналов вывода нейтронных пучков, некоторые из них разделены на два (6-й и 11-й) или на три (7-й) пучка с помощью зеркальных нейтронных волноводов

На комплексе спектрометров реактора ИБР-2 реализуется не только собственная научная программа исследований, но и пользовательская программа, предоставляющая возможность использования имеющегося экспериментального оборудования исследователями из внешних научных организаций. Ежегодно на реакторе проводится более 200 экспериментов учеными из более чем 15 стран. В настоящем обзоре представлены актуальные результаты исследований, проведенных на реакторе ИБР-2 за последние годы.

### ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Актуальной задачей современной физики конденсированного состояния и материаловедения является поиск новых материалов, обладающих оптической активностью и способных излучать энергию при световом возбуждении в заданной области спектра с минимальными потерями [5]. Широкое применение в качестве материалов для лазерной и фотолюминесцентной техники и электроники получили кристаллофосфоры на основе иттрий-алюминиевого и лютеций-алюминиевого гранатов —  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) и  $Lu_3Al_5O_{12}$  (LuAG), активированные ионами  $Ce^{3+}$  [6, 7]. Кроме того, такие материалы имеют большие перспективы для использования в технологиях производства светоизлучающих диодов белого свечения [7]. При разработке двухкомпонентного источника белого света необходим компонент с максимумом люминесценции в желто-красной области видимого спектра. В то же время у материалов на основе иттрий-алюминиевого граната этот максимум попадает в более коротковолновую область вплоть до  $\lambda_{max} \sim 550$  нм. Для оптимизации люминесцентных свойств кристаллофосфоров можно использовать различные методы, и одним из наиболее перспективных является варьирование условий коллоидно-химического синтеза [8]. Недавно было обнаружено, что при коллоидно-химическом синтезе YAG:Ce<sup>3+</sup> с добавлением в качестве дополнительного компонента наноструктурированного оксида лютеция Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, активированного ионами Ce<sup>3+</sup>, можно получить модифицированные кристаллофосфоры, у которых максимум полосы люминесценции смещается в красную область спектра вплоть до  $\lambda_{max} \sim 590$  нм [9]. Кроме того, при оптимальном выборе условий синтеза и увеличении концентрации добавляемого оксида можно значительно усилить интенсивность люминесценции (рис. 2). В то же время для синтезируемых в аналогичных условиях систем Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдалось заметное подавление интенсивности люминесценции при увеличении концентрации оксида Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [10].

Для выяснения природы влияния структурных особенностей исследуемых соединений на их спектрально-люминесцентные свойства было проведено исследование образцов YAG:Ce<sup>3+</sup>/Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом нейтронной дифракции. По сравнению с рентгеновской дифракцией данный метод имеет более высокую

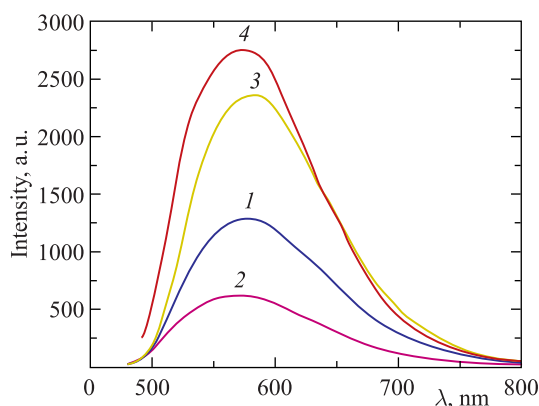


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов исходного  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$  (1) и  $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ , полученных смешиванием золь из нитратов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ , 30 %  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (2), золь из нитратов  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и золя  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 10 %  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (3) и 30 %  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  (4), термообработанных на воздухе при  $950^\circ\text{C}$  и затем в токе  $\text{Ar}+\text{H}_2$  при  $1000^\circ\text{C}$ , длина волны возбуждения  $\lambda_{\text{ex}} = 440 \text{ nm}$

чувствительность к положениям кислорода в кристаллической структуре. Эксперименты по нейтронной дифракции проводились на спектрометре ДН-12.

В эксперименте были измерены нейтронные дифракционные спектры люминофоров  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$  для различных концентраций вводимого оксида  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Обнаружено, что в спектрах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$  наблюдается появление дополнительных рефлексов, которые можно сопоставить формируемой в процессе синтеза фазе  $(\text{Y}_{3-x}\text{Lu}_x)\text{Al}_5\text{O}_{12}$  в результате взаимодействия компонентов системы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  [9]. При этом в системах  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$  образования дополнительных фаз не наблюдалось.

Известно, что особенностью кубической структуры гранатов является наличие трех типов неэквивалентного кислородного окружения: сложного додекаэдрического вокруг атомов Y или Lu, октаэдрического и тетраэдрического вокруг атомов Al. На рис. 3 показаны зависимости относительных изменений длин связи Al–O в кислородных тетраэдрах и октаэдрах для соединений  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$  и  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}/\text{Lu}_2\text{O}_3$ . В октаэдрическом кислородном окружении наблюдается заметный рост длины связи Al–O при увеличении концентрации  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  как в случае YAG, так и LuAG. В то же время длины связи Al–O в тетраэдрическом кислородном окружении мало зависят от концентрации вводимого  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Такое поведение можно объяснить формированием устойчивой дефектной структуры в оксидной подрешетке исследуемых люминофоров, полученных коллоидно-химическим методом [9, 10].

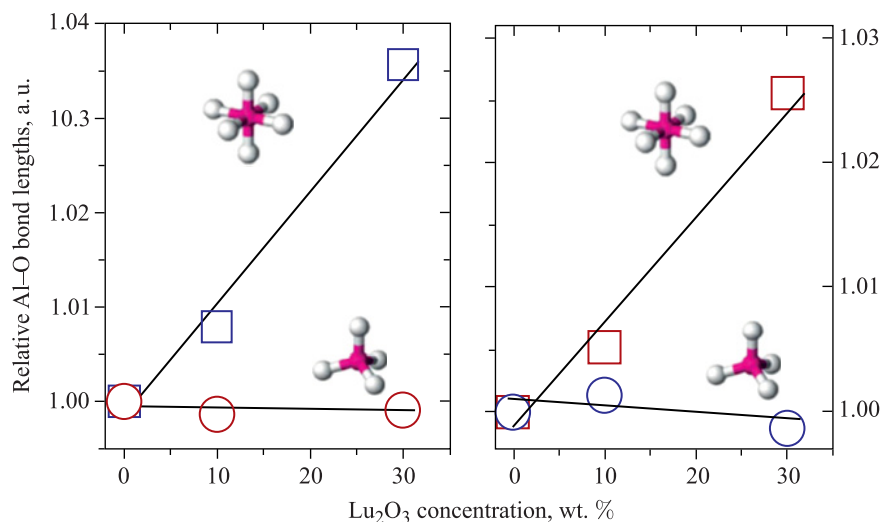


Рис. 3. Относительное изменение длины связи Al–O в октаэдрическом и тетраэдрическом кислородном окружении в структуре  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$  (слева) и  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$  (справа) в зависимости от концентрации  $Lu_2O_3$

Заметная разница в изменении длин связей Al–O обуславливает анизотропный характер модификации кислородных додекаэдров вокруг атомов Y или Lu, что вызывает искажения кристаллографического окружения оптически-активного иона  $Ce^{3+}$  и перераспределение интенсивности люминесценции между двумя каналами релаксации  $^5D_1 \rightarrow ^2F_{5/2}$  и  $^5D_1 \rightarrow ^2F_{7/2}$  [11]. Данный структурный механизм приводит к наблюдаемому смещению спектра люминесценции композитных люминофоров  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$  и  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$  при введении оксида  $Lu_2O_3$ .

Существенные отличия в отклике спектрально-люминесцентных свойств люминофоров  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  и  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  при допировании оксидом лютетия также связаны с особенностями протекания процессов диффузии ионов церия. В системе  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$  в результате диффузии ионов  $Ce^{3+}$  из основной матрицы в фазу  $Lu_2O_3$  происходит уменьшение их концентрации в  $LuAG:Ce^{3+}$ , что приводит к падению интенсивности люминесценции. При введении  $Lu_2O_3$  в  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$  образуются дополнительные фазы  $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$  и/или  $Lu_3Al_5O_{12}$ , в которых ион  $Ce^{3+}$  проявляет хорошие люминесцентные свойства. Поэтому перераспределение ионов  $Ce^{3+}$  происходит в основном между этими новыми фазами. Таким образом, этот фактор и является одной из причин различного влияния  $Lu_2O_3$  на спектрально-люминесцентные свойства  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$  и  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$ .



## ИСТОЧНИКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ

Другая актуальная научная задача — создание новых функциональных материалов для улучшения характеристик и эксплуатационных свойств различных источников электрической энергии. На сегодня одним из наиболее перспективных источников электрической энергии для надежной работы самых разнообразных устройств, от мобильного телефона до авиалайнера, служат перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы. Важной задачей является получение информации об изменениях микро- и кристаллической структуры материалов, используемых в аккумуляторах, особенно в процессе их работы.

Проведение экспериментов в ЛНФ на реакторе ИБР-2 в режиме реального времени (RT-экспериментов) имеет уже длительную историю. Еще в середине 1980-х гг. был получен целый ряд интересных результатов по гидратации компонентов цементов, кинетике сорбции и десорбции воды липидными мембранами, кинетике фазовых переходов в дейтеридах титана и фазовых превращений метастабильного льда высокого давления. Итоги этого периода применения RT-нейтронографии на ИБР-2 были подведены в работах обзорного плана [12, 13]. Работа по этой теме активизировалась после создания широкоформатных детекторов с большим телесным углом. Такие детекторы задействованы на установке ФДВР (HRFD) и на недавно введенном в строй специализированном дифрактометре РТД (RTD), предназначенном для проведения RT-экспериментов.

На дифрактометре ФДВР совместно с исследователями из Национального университета Тсин Хуа (Синьчжу, Тайвань) были проведены дифракционные *ex-situ* и *in-situ* эксперименты в реальном времени (рис. 4, 5) по изучению структурных изменений, происходящих в химических источниках электрического тока — литиевых аккумуляторах с рабочим веществом оливином, допированным ванадием ( $\text{LiFePO}_4 + x\text{V}$ ,  $x = 0, 0,75, 2$  и  $5\%$ ), в ходе их зарядки-разрядки (redox-процессов) в режиме высокого разрешения ( $\Delta d/d \sim 0,001$ ) [14, 15]. Сверхмалое допирование ванадием позволяет значительно улучшить свойства оливина ( $\text{LiFePO}_4$ ) как катодного материала — электропроводность возрастает в несколько раз, а емкость увеличивается на  $15\%$ . В режиме *in-situ* в процессе зарядки-разрядки исследовались две батареи, в одной из которых  $\text{LiFePO}_4$  был на  $0,75\%$  допирован ванадием (рис. 4). Во время зарядки батареи элементарная ячейка графита (выполняет роль анода) увеличивается из-за внедрения в структуру графита ионов лития и, наоборот, уменьшается до стандартных размеров в процессе разрядки 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 (рис. 5). Четко

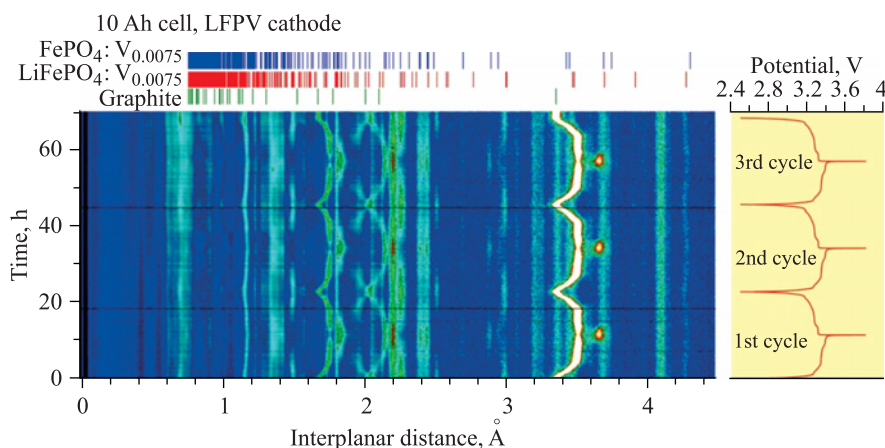


Рис. 4. Эволюция нейтронных дифракционных спектров, полученных в эксперименте по исследованию работы электродов в аккумуляторе на основе  $\text{LiFePO}_4$  с добавкой V. Справа приведен график изменения потенциала в процессе зарядки-разрядки аккумулятора

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, характерных для фазы  $\text{FePO}_4$ . Анализ временной эволюции нейтронных дифракционных спектров в процессе циклов зарядки-разрядки аккумулятора позволил определить последовательность формирования промежуточных фаз  $\text{Li}_x\text{C}$ , образующихся в процессе интеркаляции ионов лития в графитовые слои анода.

Сравнение процессов зарядки-разрядки в батареях с катодом из чистого  $\text{LiFePO}_4$  и с катодом, содержащим  $\sim 1\%$  ванадия, показало, что во втором случае существенно большая доля материала анода переходит в конечное  $\text{LiC}_6$  состояние из-за меньшей массы графита по отношению к массе фтор-железофосфата. Анализ изменений микроструктуры материала катода при внедрении в него ванадия показал значительное увеличение степени дефектности структуры, что коррелирует с лучшими электрохимическими свойствами системы  $\text{LiFePO}_4 + \text{V}$  по сравнению с чистым  $\text{LiFePO}_4$ . После нескольких циклов зарядки-разрядки батареи не замечено деградации кристаллической структуры рабочих электродов.

Успеху этих работ во многом способствовала имеющаяся на ФДВР уникальная возможность выбора уровня разрешающей способности по межплоскостному расстоянию в широких пределах, а именно от  $\Delta d/d \approx 0,0005$  до 0,1. Это обеспечивается использованием на ФДВР быстрого фурье-прерывателя и корреляционного метода набора дифракционных спектров. Фурье-прерыва-

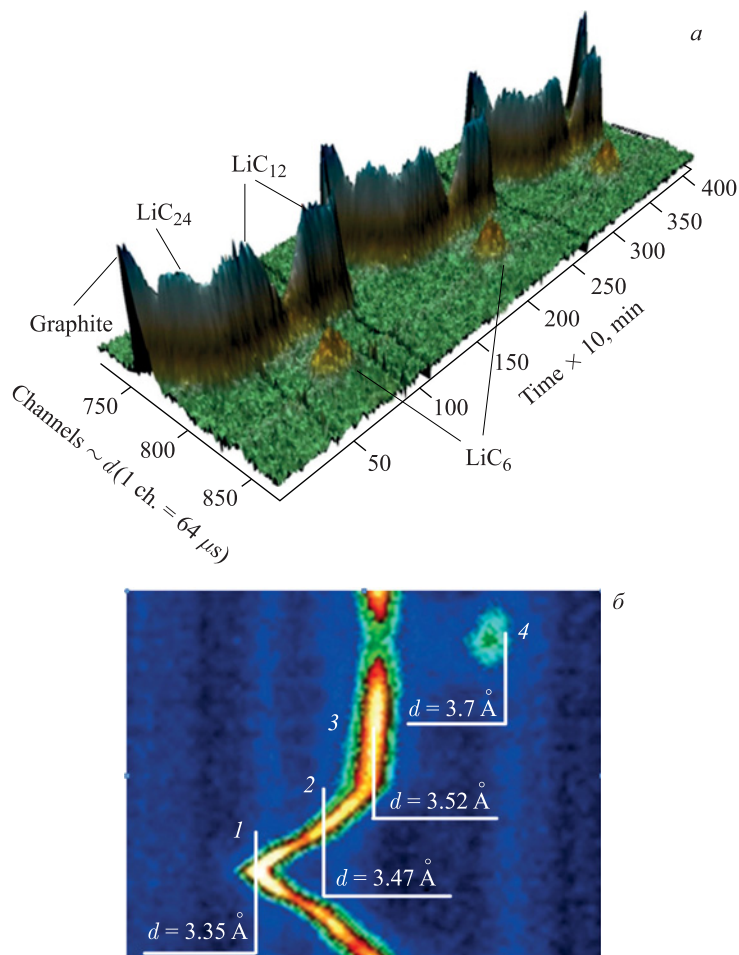


Рис. 5. Временная эволюция области нейтронного дифракционного спектра, содержащей информацию о структурной перестройке графитового анода в процессе циклов зарядки-разрядки аккумулятора (а), и его части, демонстрирующей расширение кристаллической решетки при интеркаляции ионов лития (б). Указаны основные структурные фазы, возникающие при зарядке аккумулятора, и соответствующие им характерные межплоскостные расстояния: графит без лития ( $d = 3,35 \text{ \AA}$ ), LiC<sub>24</sub> ( $d = 3,47 \text{ \AA}$ ), LiC<sub>12</sub> ( $d = 3,52 \text{ \AA}$ ) и LiC<sub>6</sub> ( $d = 3,70 \text{ \AA}$ )

тель получил такое название потому, что он имеет периодическую функцию пропускания, близкую по форме к синусоиде. Поэтому, в первом приближении, при фиксированной частоте вращения прерывателя интенсивность рассеянных нейтронов  $I(\omega)$  представляет собой фурье-гармонику сечения

рассеяния нейтронов образцом. Соответственно, измеряя  $I(\omega)$  в широком диапазоне частот, можно восстановить фурье-образ, т.е. получить сечение рассеяния  $\sigma(t)$ , где  $t$  — время пролета, связанное с переданным при рассеянии импульсом или с межплоскостным расстоянием в кристалле. Основное достоинство фурье-метода — высокое разрешение при сравнительно коротком пролетном расстоянии. Например, для ФДВР значение  $\Delta d/d = 0,001$  легко достигается при полном пролетном расстоянии от прерывателя до места образца всего 20 м. При стандартном подходе такое же значение разрешения на импульсных источниках с коротким импульсом достигается только при  $L \approx 100$  м. Являясь первым в мире фурье-дифрактометром на импульсном источнике нейтронов, ФДВР продемонстрировал, как может быть преодолена проблема разрешения на источнике с длинным импульсом. Более подробно детали развития фурье-дифрактометрии в ЛНФ изложены в недавних обзо-

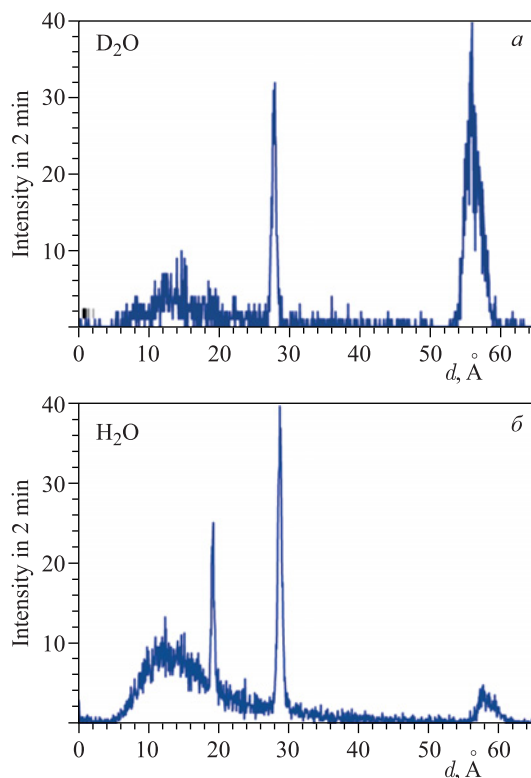


Рис. 6. Дифракционные спектры от мультислойной липидной мембраны с периодом повторения около  $58 \text{ \AA}$ , приготовленной из диолеофосфатидилхолина, при насыщении ее тяжелой (*a*) и легкой (*b*) водой. Помимо сильного изменения интенсивности дифракционных пиков заметно увеличение некогерентного фона в случае  $\text{H}_2\text{O}$

рах [16, 17], где также приведены многочисленные примеры проведенных с ее помощью исследований.

На дифрактометре РТД запланирована обширная программа исследований структуры и биофизических свойств модельных липидных мембран. В частности, на РТД уже был выполнен дифракционный анализ процесса изотопного обмена в мультислойной липидной мембране, приготовленной из диолеофосфатидилхолина (DOPC) на ориентированной монокристаллической кремниевой подложке. Приготовленная при комнатных условиях мембрана помещалась в герметичную камеру с установленной в ней кюветой с раствором соли  $K_2SO_4$  в  $D_2O$ , что позволяло поддерживать в камере 98 %-ю влаж-

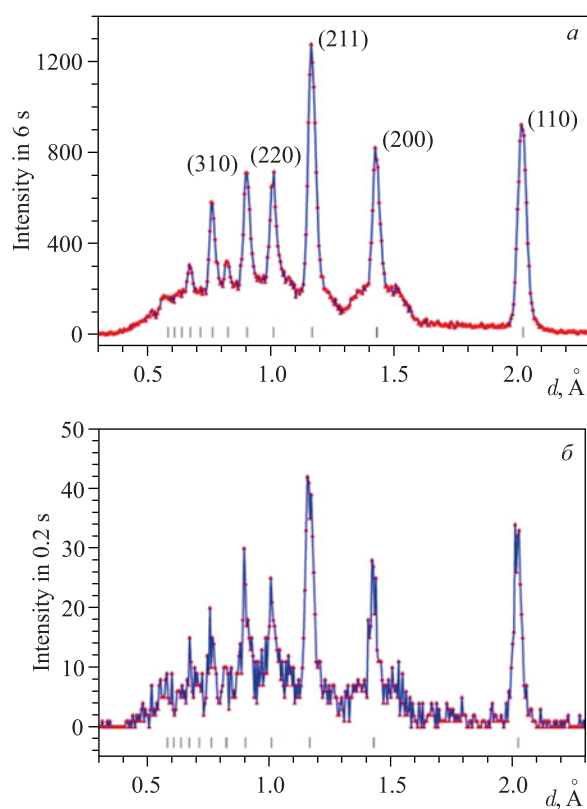


Рис. 7. Результаты демонстрационного эксперимента, показывающие принципиальную возможность набора дифракционной информации от одного импульса реактора ИБР-2. Показаны дифракционные спектры от поликристаллического  $\alpha$ -Fe, измеренные за 6 с, т.е. от 30 импульсов (а), и от одного импульса (б). Указаны положения дифракционных пиков, рассчитанные для объемно-центрированной решетки с  $a = 2,86 \text{ \AA}$ , и индексы Миллера первых пиков

ность. Дифракционные спектры регистрировались 2D ПЧД, установленным при угле рассеяния  $2\theta = 5^\circ$ , каждые 30 секунд. Сравнение спектров, измеренных после насыщения мембраны парами тяжелой и легкой воды, приведено на рис. 6. Видно, что в атмосфере  $D_2O$  наиболее интенсивными являются два первых порядка отражения с  $d \approx 56$  и  $28 \text{ \AA}$ . Замещение  $D_2O$  на  $H_2O$  приводит к сильному изменению структурных факторов: 1-й порядок отражения почти исчезает, наиболее интенсивными являются 2-й и 3-й порядки. Кроме того, заметно увеличение некогерентного фона при насыщении мембраны легкой водой.

На РТД проверена возможность набора необходимой статистики от одного импульса мощности ИБР-2, для чего использовался кольцевой детектор с телесным углом около  $0,6 \text{ ср}$  и образец  $\alpha\text{-Fe}$  объемом  $\sim 3 \text{ см}^3$ . Результаты демонстрационного эксперимента показаны на рис. 7, где сравниваются дифракционные спектры, измеренные от 30 и от одного импульсов реактора и просуммированные по всем кольцам детектора. Видно, что интенсивность, набираемая за 1 импульс источника, вполне достаточна, чтобы для простых структур фиксировать их основные особенности. В этом случае, как показано в работе [18], несколько детекторов, поставленных в области углов рассеяния  $90^\circ$  со сдвигом  $\sim 3^\circ$ , будут регистрировать один и тот же дифракционный пик со сдвигом по времени в  $\sim 1 \text{ мс}$ . Таким образом, при достижении светосилы дифрактометра, позволяющей набирать необходимую статистику от одного импульса источника, появляется возможность скачком улучшить разрешение по времени до  $1 \text{ мс}$ , т.е. сразу в  $\sim 500$  раз. Это значение, по видимому, близко к предельному временному разрешению в нейтронографии переходных процессов на импульсных источниках нейтронов. Оно сравнимо со значениями, достигнутыми на источниках синхротронного излучения, и существенно лучше, чем пределы, достижимые на стационарных реакторах.

## МУЛЬТИФЕРРОИКИ

В последние годы проявляется большой интерес к мультиферроикам — материалам, обладающим как спонтанной сегнетоэлектрической поляризацией, так и дальним магнитным порядком [19]. Магнитоэлектрический эффект, наблюдаемый в этих соединениях, открывает перспективы управления магнитными свойствами материала за счет приложения электрического поля и, наоборот, сегнетоэлектрической поляризацией за счет приложения магнитного поля [20]. В настоящее время ведется целенаправленный поиск новых мультиферроиков, и одно из направлений исследований — получение новых фаз при вариации термодинамических параметров, температуры и давления.

Из-за сравнительно слабой интенсивности нейтронных источников по сравнению с синхротронными, нейтронные исследования требуют довольно большого количества образца (стандартный объем для дифракционного экс-

перимента — около  $1 \text{ см}^3$ ). В силу этого долгое время достижимый диапазон давлений в нейтронных экспериментах, как правило, не превышал 1–2 ГПа (1 ГПа = 10 000 бар). И лишь сравнительно недавно, в конце прошлого века,

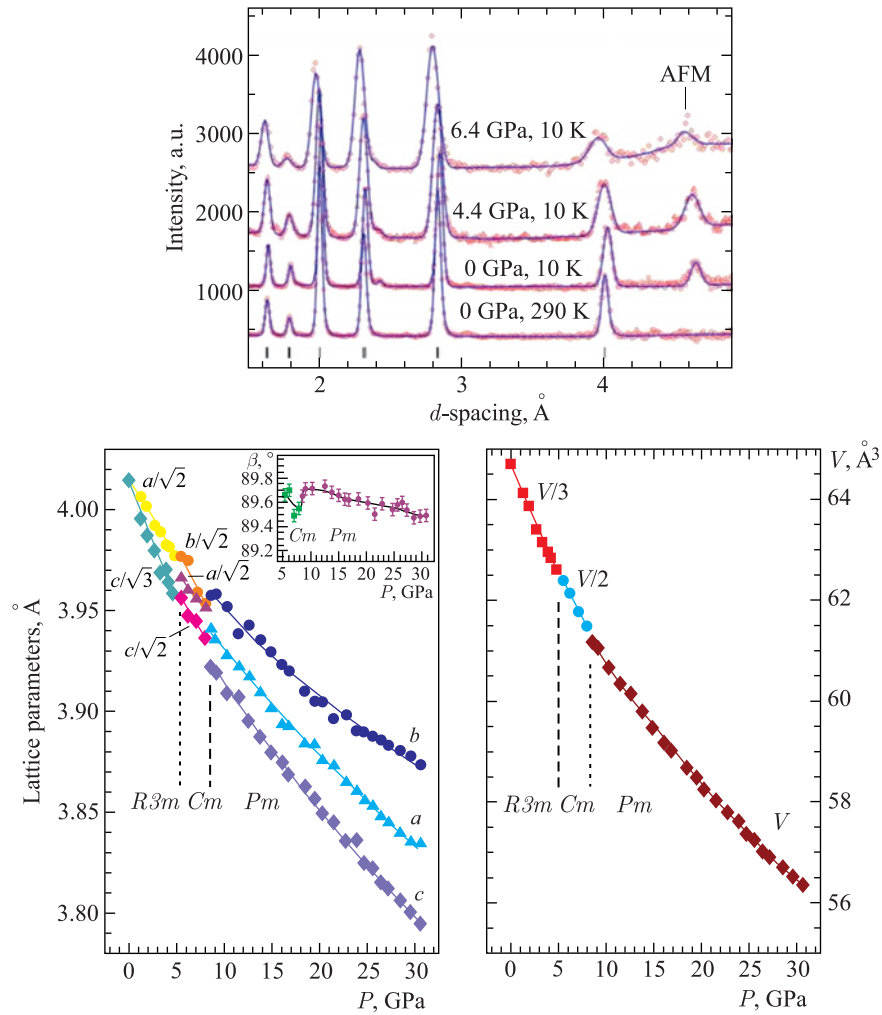


Рис. 8. Вверху: участки нейтронных дифракционных спектров  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  (дифрактометр ДН-12, ИБР-2), измеренных при значениях давления до 6,4 ГПа и при температуре 10 и 290 К. Буквами AFM обозначен наиболее интенсивный магнитный пик. Внизу: зависимости параметров и объема элементарной ячейки различных фаз  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ , полученные из экспериментов по рентгеновской дифракции в расширенном диапазоне давлений до 30 ГПа

развитие техники нейтронного эксперимента позволило расширить диапазон достижимых давлений до 10 ГПа и более, при этом необходимый объем образца для измерений уменьшился на порядки,  $V < 1 \text{ мм}^3$ . В силу высокой сложности проведение подобных экспериментов возможно лишь в нескольких мировых научных центрах, базирующихся на наиболее интенсивных и современных источниках нейтронов, в число которых входит и ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ. На базе импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 совместно с сотрудниками из НИЦ «Курчатовский институт» были созданы специализированные дифрактометры для исследования микрообразцов — ДН-12 и ДН-6 с использованием камер высокого давления с сапфировыми и алмазными наковальнями [21]. Следует отметить, что использование импульсного режима работы нейтронного источника и метода времени пролета дает ряд неоспоримых преимуществ при необходимости применения комплексного окружения образца — камер высокого давления в сочетании с криостатами и печами.

Необычным примером мультиферроика с размытым фазовым переходом в сегнетоэлектрическое состояние, сочетающего релаксорные свойства и сильную магнитоэлектрическую связь, является феррониобат свинца  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  [22]. Исследование кристаллической и магнитной структуры  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$  (рис. 8) в диапазоне давлений до 6,4 ГПа и температур 10–300 К методом нейтронной дифракции проводилось на дифрактометре ДН-12 [23]. Дополнительно были проведены эксперименты по рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии в расширенном диапазоне давлений до 30 ГПа и при комнатной температуре.

С повышением давления в данном соединении наблюдалось два последовательных структурных фазовых перехода из исходной полярной ромбоэдрической фазы  $R3m$  в полярные моноклинные фазы  $Cm$  и  $Pm$  при  $P = 5,5$  и  $8,5$  ГПа соответственно. Антиферромагнитное упорядочение G-типа остается стабильным в исследуемом диапазоне давлений, и температура Нееля возрастает с барическим коэффициентом  $(1/T_N)dT_N/dP = 0,012 \text{ ГПа}^{-1}$ . Существование полярных фаз высокого давления в сочетании с магнитным упорядочением, характеризующимся ростом  $T_N$  в  $\text{PbFe}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_3$ , предполагает стабильность магнитоэлектрического эффекта и представляется уникальным явлением, резко контрастирующим с общей тенденцией к подавлению полярных фаз и/или магнитоэлектрической связи в большинстве обычных оксидных мультиферроиков при воздействии давления [24–30].

## МАГНЕТИЗМ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ В СЛОИСТЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

Слоистые наноструктуры, относящиеся к классу систем с пониженной размерностью, проявляют только им присущие необычные свойства: различные обменные взаимодействия между магнитными слоями, сильноразвитые



флуктуации, эффекты близости и др. В конце 1987 г. немецкий физик Петер Грюнберг и его коллега из Франции Альбер Фер открыли в слоистых наноструктурах, состоящих из слоев железа и хрома, эффект гигантского магнетосопротивления (оба в 2007 г. были удостоены Нобелевской премии). Эти системы в настоящее время эффективно используют в качестве элементов магнитной памяти.

Исследования в нашей лаборатории [31] рефлектометрии поляризованных нейтронов дали ответ на вопрос о связи обнаруженного эффекта с магнитными доменами. Оказалось, они не влияют на электрические свойства. При этом удалось выявить новое расположение магнитных доменов, появляющихся при четном числе слоев железа и хрома.

В последнее время большой интерес вызывают слоистые гетеросистемы ферромагнетик–сверхпроводник, перспективные для спинтроники. Создание структур этого типа открыло путь к решению проблемы, поставленной еще в 1950-е гг. лауреатами Нобелевской премии по физике В.Л. Гинзбургом и Ф. Андерсоном, о влиянии сверхпроводимости на магнитное состояние ферромагнетика в результате эффектов близости.

Экспериментальные исследования в этой области начали развиваться с конца 1980-х гг., когда появилась возможность создания слоистых систем толщиной в несколько десятков нанометров и тоньше. Особенно активно исследования проводились в последнее десятилетие, однако до сих пор для некоторых предсказаний теории имеется неполное экспериментальное подтверждение или же оно вообще отсутствует. Одно из таких предсказаний — обратный эффект близости — недавно получило свое экспериментальное подтверждение в нашей лаборатории [32].

Многочисленные исследования классическими магнитометрическими методами подтверждают наличие обратного эффекта близости, но не позволяют определить глубину проникновения магнетизма в сверхпроводник, что не дает возможности установить механизм явления.

Прямым методом изучения пространственного распределения намагниченности является рефлектометрия поляризованных нейтронов [33]. Попытки использования этого метода предпринимались неоднократно, однако они не дали желаемого результата ввиду слабости магнитного рассеяния нейтронов в сверхпроводнике. В ЛНФ разработан новый метод в рефлектометрии нейтронов, основанный на резонансном усилении нейтронных стоячих волн [34], который позволяет увеличить магнитное рассеяние в реальных структурах в 10–100 раз.

Обратный эффект близости состоит в появлении магнитных корреляций в сверхпроводнике в области границы раздела с ферромагнетиком. Обратный эффект близости обусловлен корреляциями электронов проводимости сверхпроводника со свободными электронами ферромагнетика, которые, в свою очередь, связаны обменными взаимодействиями. Эти корреляции приводят

к развитию конечного магнитного момента в сверхпроводнике. Зависимость индуцированного магнитного момента от глубины может быть описана экспоненциальной зависимостью  $M(z) \approx \pm M_0 \exp(-z/\xi_s)$ , где  $M_0$  — величина момента на границе сверхпроводник/ферромагнетик,  $\xi_s$  — сверхпроводящая корреляционная длина. Знак «+» или «-» определяет параллельное или антипараллельное к вектору намагниченности ферромагнитного слоя направление и зависит от многих факторов: качества (шероховатостей) границы раздела, толщины ферромагнитного слоя, величины магнитного обменного взаимодействия и др.

Анализ экспериментальных работ по изучению обратного эффекта близости имеется в статье [35]. Стандартные методы магнитометрии (СКВИД-магнитометрия, ядерный магнитный резонанс, магнитооптический эффект Керра) не обладают необходимой пространственной чувствительностью. Поэтому они не позволяют определить толщину индуцированного магнитного слоя и, следовательно, провести ее сравнение с теоретическими предсказаниями. Использование рефлектометрии поляризованных нейтронов, которая предоставляет такую возможность, не дало желаемого результата при исследовании сложных по структуре многослойных сверхпроводник/ферромагнетик структур. В работах [32, 35] исследовался единичный бислой сверхпроводник/ферромагнетик. Кроме того, был использован разработанный в [33] метод усиленных стоячих нейтронных волн, который в случае магнитно-неколлинеарных структур может значительно повышать чувствительность измерений намагниченности. Исследуемый образец Cu (32 нм)/V (40 нм)/Fe (1 нм)/MgO (001) был приготовлен в Исследовательском центре им. Ю. Вигнера (Будапешт) методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Слой ванадия толщиной 40 нм представляет собой обычный сверхпроводник БКШ типа, слой железа — металлический ферромагнетик. Структура границ раздела слоев контролировалась с помощью рентгеновской рефлектометрии на Курчатовском источнике синхротронного излучения (Москва). Среднеквадратичная высота шероховатости границы V/Fe не превышала 0,6 нм. Граница Cu/V является неоднородной. Перемешивание Cu и V приводит к образованию переходного слоя толщиной 5 нм.

Сверхпроводящие свойства V изучались с помощью стандартных четырехточечных измерений электрического сопротивления в магнитном поле, параллельном поверхности образца. Наблюдалось типичное для двумерного сверхпроводника поведение с параметрами:  $T_c = (3,4 \pm 0,1)$  К,  $\xi_s = (9,3 \pm 0,1)$  нм,  $\lambda \approx 100$  нм. Поскольку глубина проникновения магнитного поля примерно в 2,5 раза больше толщины сверхпроводящего слоя, эффект Мейснера не превышает 1% от значения магнитного поля.

Магнитные свойства слоя ферромагнетика были определены с помощью СКВИД-магнитометра, который использовался и для измерения магнитного момента всей системы при переходе в сверхпроводящее состояние. При

$T = 10$  К рассчитанное значение намагниченности ферромагнитного слоя составляет  $M = 17,5$  кГс, а коэрциативное поле было равно  $H_k = 30$  Э. При охлаждении в поле  $H = 10$  Э до температуры ниже  $T_C$  (температуры Кюри) магнитный момент структуры возрстал на 40 %.

Для выяснения причин увеличения магнитного момента при  $T < T_C$  были проведены рефлектометрические эксперименты с поляризованными нейтронами.

На рис. 9 показаны зависимости спиновой асимметрии  $S(Q) = (R^+(Q) - R^-(Q))/(R^+(Q) + R^-(Q))$  от переданного волнового вектора при  $T = 5$  К  $> T_C$ , где  $R^\pm(Q)$  — коэффициент зеркального отражения нейтронов, поляри-

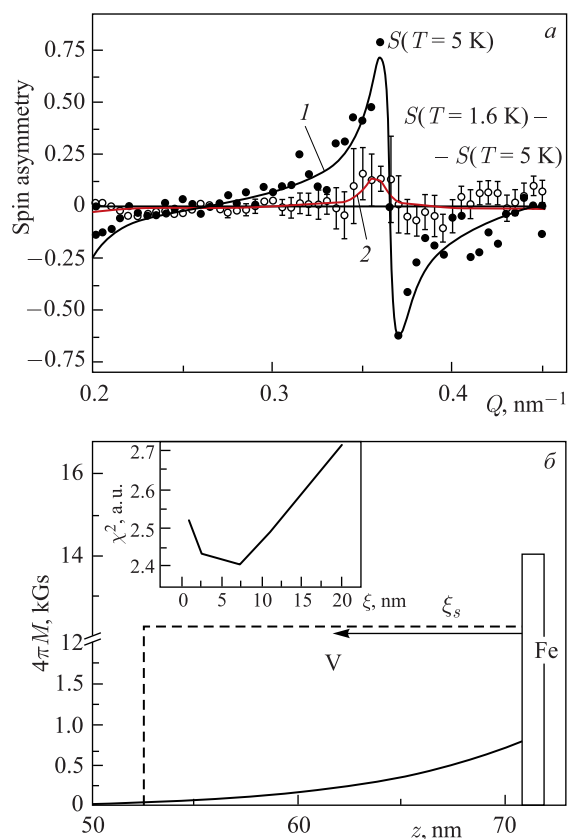


Рис. 9. а) Экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости спиновой асимметрии (1) и разности спиновой асимметрии (2) для значений температуры 1,5 и 5,0 К. б) Магнитный профиль бислоя сверхпроводник/ферромагнетик при температуре ниже  $T_C$

зованных по полю (+) и против поля (–), и разности спиновой асимметрии для значений поля 1,6 и 5 К. Предполагалось, что намагничен только ферромагнитный слой. Получено значение намагниченности  $M = 14$  кГс, что хорошо согласуется с измерениями СКВИД-магнитометром.

После охлаждения образца ниже  $T_C$  наблюдается сдвиг спиновой асимметрии вблизи  $Q = 0,36 \text{ нм}^{-1}$  в сторону больших значений  $Q$ . Для описания этого сдвига мы тестировали несколько теоретических моделей. Лучшее согласие с экспериментом дала модель (параметр подгонки показан на вставке к рис. 9, б), в которой в сверхпроводящем слое  $V$  ниже  $T_C$  имеется магнитный подслой с намагниченностью, описываемой зависимостью

$$M(z) = M_0 \exp\left(\frac{z - z_0}{h}\right),$$

где  $M_0$  — значение намагниченности на границе сверхпроводник/ферромагнетик с координатой  $z_0$ ;  $h$  — характерная толщина магнитного подслоя. В процессе подгонки изменялись параметры  $M_0$ ,  $h$  и  $z_0$ . Наилучшая подгонка была получена при значениях

$$M_0 = (0,8 \pm 0,3) \text{ кГс}, \quad h = (7,0 \pm 1,0) \text{ нм}, \quad z_0 = 71 \text{ нм}.$$

При данных зависимости  $M(z)$  и значениях трех параметров воспроизводится 40 %-е увеличение магнитного момента при  $T < T_C$ , полученное в магнитометрических измерениях. Отметим, что толщина магнитного подслоя в сверхпроводнике по порядку величины соответствует длине корреляции сверхпроводника.

Таким образом, впервые в прямых измерениях зарегистрирован обратный эффект близости, заключающийся в намагничивании сверхпроводящего слоя.

### ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Синтез и исследование структуры и физических свойств магнитных эластомеров — одно из направлений активно развивающихся технологий создания новых «умных» наноматериалов с молекулярной анизотропией и ферромагнитными наночастицами. Проведено исследование магнитных эластомеров, синтезированных в Западном университете (Тимишоара, Румыния) в поперечном ( $P_i$ ) и продольном ( $V_i$ ) магнитном поле методом малоуглового рассеяния нейтронов. Измерения проводились на исходном эластомере P1(B1) без ферромагнитных включений (матрица) и на эластомерах P12-P32, P13-P33, P14-P34 и B2-B4 с феррочастицами в разных концентрациях и полимеризованных, без и в магнитном поле разной величины.

Как показывают результаты нейтронных исследований, исходная полимерная матрица уже является анизотропной (полимерные кластеры типа разветвленных цепей более протяженны в направлении, поперечном плоскости

пленки). Магнитное поле, приложенное в том же поперечном направлении, действует как фактор, вызывающий взаимное притяжение и сближение феррочастиц вдоль линий поля. Тем самым происходит выдавливание полимера из зазоров между частицами, и анизотропия полимерных кластеров меняется (размер кластера в плоскости пленки увеличивается, в поперечном направлении — сокращается). Этот результат получен экспериментально впервые и полностью согласуется с результатами численного моделирования поведения систем магнитных частиц в упругом двумерном массиве при намагничивании, указывающими на положительную структурную магнитострикцию в системах с кластерами.

Продолжена работа по сравнению и анализу результатов описания стеклования полимеров в рамках современных теоретических методов [36, 37]. Сравнение с экспериментом проводилось на основании данных дифференциальной сканирующей калориметрии для полистирола в интервале скоростей охлаждения от  $5 \cdot 10^{-6}$  до 2 К/с. Ширина диапазона предоставленных экспериментальных данных на три порядка превышает существующие и описанные в литературе результаты. Показано, что использование распространенных теоретических методов (TNM, Адама–Гиббса и др.) приводит к сильному расхождению с экспериментом. Предложено новое выражение для времени релаксации для описания экспериментальных данных в рамках подхода с одним параметром порядка. Выполнено сравнение используемых подходов, и описаны перспективы их развития. В качестве дополнительных параметров для сравнения использовались предельная фиктивная температура системы, параметры пиков  $C_p$  (высота и положение), произведенная энтальпия (см. рис. 10). Проверена предсказательная способность моделей на основании линейной экстраполяции их параметров по скорости охлаждения. Показано, что модели Адама–Гиббса дают лучшие результаты. Работа выполнялась в сотрудничестве с Университетом Ростока (Германия).

Большой интерес в последнее время вызывают слоистые полимерные наноструктуры. Эти материалы, представляющие собой тонкую полимерную пленку со слоистой структурой, становятся все более востребованными в биотехнологии, электронике, других отраслях промышленности. «Изюминку» им придают наночастицы с различными свойствами, встраиваемые самоорганизующимся образом в процессе приготовления в полимерную матрицу. Регулируя условия приготовления, можно получать новые функциональные материалы с формируемыми на наномасштабе свойствами.

Были изучены магнитные полимерные нанокомпозиты [38]. Их получают послойным перемешиванием компонентов вращением. Базовую матрицу ламеллярной структуры создают в результате отжига. Магнитные наночастицы, введенные в двойной блок-сополимер, образуют наноллисты, чьи размеры зависят от концентрации добавленной примеси. Задача состоит в том, чтобы изучить устойчивость указанной композитной полимерной пленки. Когда же

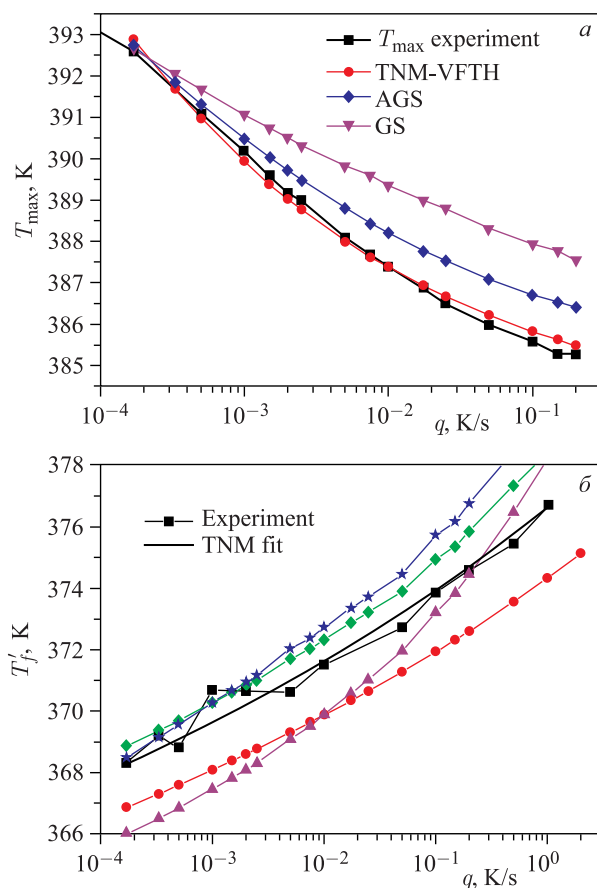


Рис. 10. *a*) Зависимость положений пиков  $C_p$  от скорости охлаждения; *б*) зависимость экспериментальной и модельной  $T'_f$  от скорости охлаждения. Сравнение различных моделей

найлены условия стабилизации нового материала, можно приступить к изучению его магнитных свойств.

Проведенные в нашей лаборатории опыты показали: наночастицы магнетита собираются в слоях одного из полимеров и тем самым уходят от взаимодействия с другим. Это новое явление. Еще в 1907 г. английский химик Спенсер Пиккеринг установил: смеси стабилизируются наночастицами, располагающимися по границам раздела компонентов (стабилизация Пиккеринга). Здесь же они упорядочиваются в нанолитах внутри слоев сополимерной многослойной пленки (рис. 11).

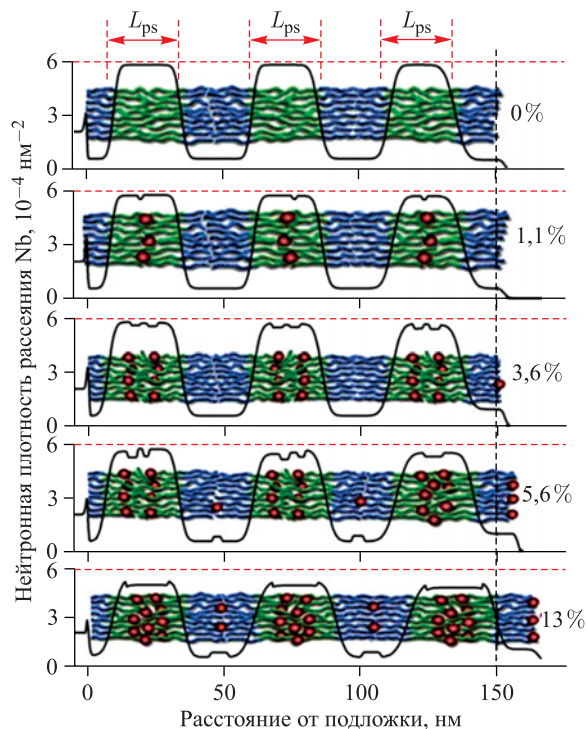


Рис. 11 (цветной в электронной версии). Распределение магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (красные кружки) при меняющейся концентрации в слоистых пленках на основе сополимеров полистирин-блок-полиметакрилат (дейтерированный) после отжига при  $160^\circ\text{C}$  в течение трех часов: наночастицы упорядочиваются в слоях одного из сополимеров — полистирина (обозначен зеленым цветом)

Введение примесей провоцирует ряд структурных изменений: увеличивается толщина композита за счет роста каждого бислоя, наблюдается заметное повышение параметра шероховатостей, что означает ослабление устойчивости материала. О том же свидетельствует и поведение корреляционной длины (размер домена в плоскости). Ее сокращение говорит об изменении параметров границ между слоями и уменьшении упругости между двумя полимерами. Эти данные, полученные методами нейтронной нанодиагностики, служат важной информацией для технологов.

### НАНОТЕХНОЛОГИИ И ЖИВАЯ ПРИРОДА

Науки о жизни заслуживают особого внимания физиков не только потому, что XXI в. считают временем их расцвета. Строго говоря, нанотехнологии — не что иное, как использование технологий живой природы в научно-технической сфере. Для того, чтобы овладеть этими технологиями, ученые

все больше используют физические методы в биологии, медицине, фармакологии. Здесь мы обсудим одну из тем молекулярной биологии, посвященных изучению клеточного строения живых организмов.

Клетка — основная структурная и функциональная единица жизни, обладающая собственным обменом веществ, способная к самостоятельному существованию, воспроизведению и развитию, хранящая, перерабатывающая и реализующая генетическую информацию. Ее средний размер находится в диапазоне от 100 нм до 5 мм, однако типичный для прокариотических клеток размер составляет 1–10 мкм, а для эукариотических — 10–15 мкм. Впрочем, эти живые формы содержат множество структурных единиц и меньшего размера, называемых органеллами. Они выполняют специфические функции, например, вырабатывают энергию или приводят клетку в движение. Начиная с 1970-х гг., сотрудники нашей лаборатории совместно с коллегами из Института белка РАН (Пушино Московской обл.) по инициативе академика А. С. Спирина и профессора И. Н. Сердюка изучали одну из таких внутриклеточных структур — рибосому, основная функция которой — сборка белковых молекул из аминокислот, доставляемых к ним транспортными ДНК. В результате была установлена модель функционирования этой биологической «молекулярной машины» размером ~ 20 нм. В области рибосомологии работает много научных групп в мире и выделяются очень большие средства. Нобелевская премия по химии 2009 г. была присуждена за исследования структуры и функций рибосом. Изучение структурных единиц рибосомы привело к одной из самых актуальных проблем молекулярной биологии — проблеме расшифровки структуры некристаллизуемых белков [39]. В решении этой проблемы важное значение имеет метод малоуглового рассеяния нейтронов.

Исследования еще одной органеллы — митохондрии, участвующей в процессах дыхания и преобразующей высвобождаемую при этом энергию в форму, доступную для использования другими структурами клетки, были проведены по инициативе Института физико-химической биологии им. А. Н. Белозерского Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова. Полученные с помощью нейтронов данные помогли разобраться в механизме работы и этой «энергетической станции».

Органеллы со всех сторон окружены жидкой цитоплазмой, а сама клетка ограничена липидно-белковой оболочкой — клеточной или плазматической мембраной. Но структура мембран в силу многообразия, сложности и многокомпонентности до сих пор до конца не определена.

Эта проблема заинтересовала специалистов нашей лаборатории. Как известно, клетки эпидермиса кожи (корнеоциты) образуют матрицу с входящими в ее состав церамидами, жирными кислотами, холестерином и его производными. Именно она определяет проницаемость кожи для воды и является главным барьером для транспорта лекарств. Вот почему исследование влияния



церамида и холестерина на наноструктуры липидных мембран имеет важное научное и практическое значение. В настоящее время эти работы развернуты практически во всех крупных научных центрах, в ведущих фармацевтических и парфюмерных фирмах. Лидеры в этой области — L'Oreal, Christain Dior, Lancome и др. — используют фосфолипиды и керамиды как основные компоненты своей продукции. Важная ее часть — однослойные и многослойные везикулы (липосомы).

По структуре липидная мембрана — жидкокристаллический нанообъект, в принципе, доступный для рентгеновского зондирования. Однако до недавнего времени диагностировать наноструктуру однослойных везикул стандартным способом не представлялось возможным. Лишь недавно разработанный в нашей лаборатории метод разделенных формфакторов позволил сделать это [40]. Оказалось, что их агрегация в кластеры — фактор отрицательный, влияющий на эффективность применения везикулярных переносчиков лекарств. Физико-химические основы процесса изучались методом малоуглового рассеяния нейтронов, с использованием изотопического контраста при дейтерировании. Полученные результаты востребованы нанобиотехнологами.

Методом малоуглового нейтронного и синхротронного рассеяния исследовано влияние сахарозы на структуру липидного бислоя однослойных везикул [41]. Установлено, что при повышении концентрации сахарозы до 40 % происходит существенное уменьшение толщины липидного бислоя.

Проведены исследования модельных мембран липидной матрицы верхнего ороговеющего слоя кожи (*stratum corneum*) методом дифракции нейтронов и рентгеновских лучей. Главным результатом является сохранение сверхсильного межмембранного взаимодействия при полной гидратации мембраны.

### УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

Углеродные наноструктуры — фуллерены, нанотрубки, графен — являются классическими примерами наносистем, которые всесторонне исследовались в последнее время. В целях изучения перспектив синтеза биоактивных производных фуллеренов проведены комплексные исследования (атомно-силовая микроскопия (АСМ), малоугловое рассеяние нейтронов и инфракрасная спектроскопия) водных коллоидных растворов фуллерена  $C_{60}$ , полученных с помощью различных методик. Сочетание в коллоидных наносистемах физических свойств, характерных как для жидкого, так и твердого состояния вещества, разнообразие форм структурной организации и широкие перспективы для использования в различных нанотехнологиях, особенно медицинских, обуславливают широкий интерес к их исследованию [42, 43]. Установлено, что наряду с мономерами  $C_{60}$  (размер порядка 0,7 нм) в растворах присутствуют сферические агрегаты с размерами в широком диапазоне 2–50 нм. Из анализа данных МУРН (рис. 12) получены размерные характери-

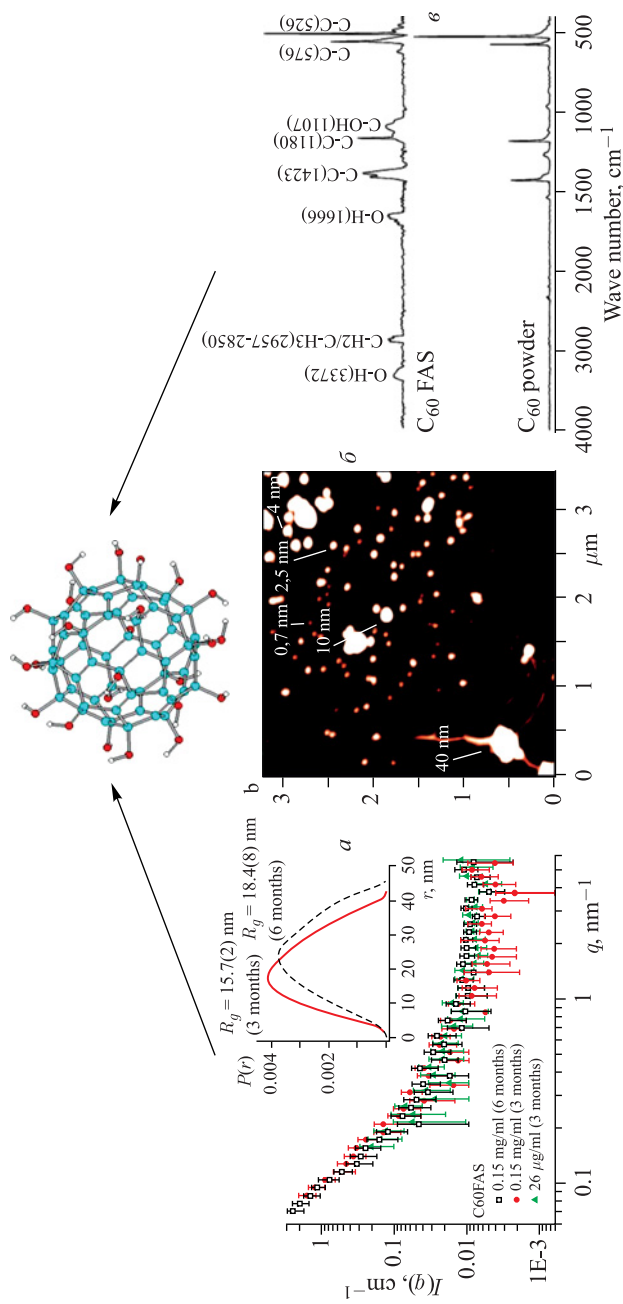


Рис. 12. Предложенная модель стабилизации молекул фуллерена в воде согласно результатам экспериментов по МУРН (а, на вставке — распределение наночастиц по размерам), АСМ (б) и инфракрасной микроскопии (в)

стики (радиус инерции и максимальный размер) агрегатов в объемных растворах спустя три и шесть месяцев после приготовления, которые находятся в хорошем согласии с данными АСМ для высушиваемых образцов. Для выявления возможных дополнительных связей в водных растворах фуллерена проведены эксперименты по инфракрасной спектроскопии. На спектрах выявлены дополнительные пики, которые соответствуют O–H, C–OH и C–O связям. Данный факт указывает на то, что на поверхности фуллерена и их кластеров присутствует гидроксильная оболочка, обеспечивающая стабилизацию растворов [44].

Другим объектом приоритетных научных исследований являются системы на основе нанодIAMAZOV. С помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов с вариацией контраста проанализирована структурная организация жидких дисперсий детонационных нанодIAMAZOV [45]. На основе проведенного анализа предложен специальный непрерывный пространственный переход углеродных состояний от кристаллического алмаза ( $sp^3$ -гибридизация) внутри частиц к графитоподобному состоянию ( $sp^2$ -гибридизация) на поверхности (рис. 13). Такой переход позволяет совместить экспериментально наблюдаемый сдвиг в средней плотности длины рассеяния частиц от плотности кристаллического алмаза (свидетельство наличия неалмазного компонента в составе частиц) и диффузный характер поверхности, проявляющийся в специфическом отклонении от закона Порода в рассеянии. Предложенный профиль имеет простое степенное поведение и, благодаря ряду особенностей, объясняет равномерное спадание общей интенсивности при вариации контраста, свойственное однородным частицам.

Использованная ранее при описании структуры частиц организация типа «сферическое ядро – графеновая оболочка», дающая для толщины неалмазного компонента на поверхности частиц значение 0,5 нм, может быть рассмотрена как приближение к данному профилю, который естественным образом отвечает переходу алмаз–графен в терминах усредненной плотности длины рассеяния. При этом неалмазные переходные связи (предположительно  $sp^{2+x}$ -связи) располагаются преимущественно ближе к поверхности частиц. Рассмотренный профиль также позволяет напрямую определить параметры функции распределения нанодIAMAZOV по размерам.

Из всех состояний нанодIAMAZOVA в последние годы, пожалуй, наибольший интерес вызвал графен, перспективный не только для фундаментальных исследований как первая реальная двумерная структура, но и для практических применений как уникальная электронная система.

Большой интерес вызвало проведенное недавно экспериментальное и теоретическое исследование колебательной динамики удержанной воды в оксиде графена [46]. К настоящему времени принято считать, что оксид графена (ОГ) в основном содержит гидроксильную (-ОН) и эпоксидную (-О-) группы, распределенные по его базисным плоскостям. Наличие атомов водо-

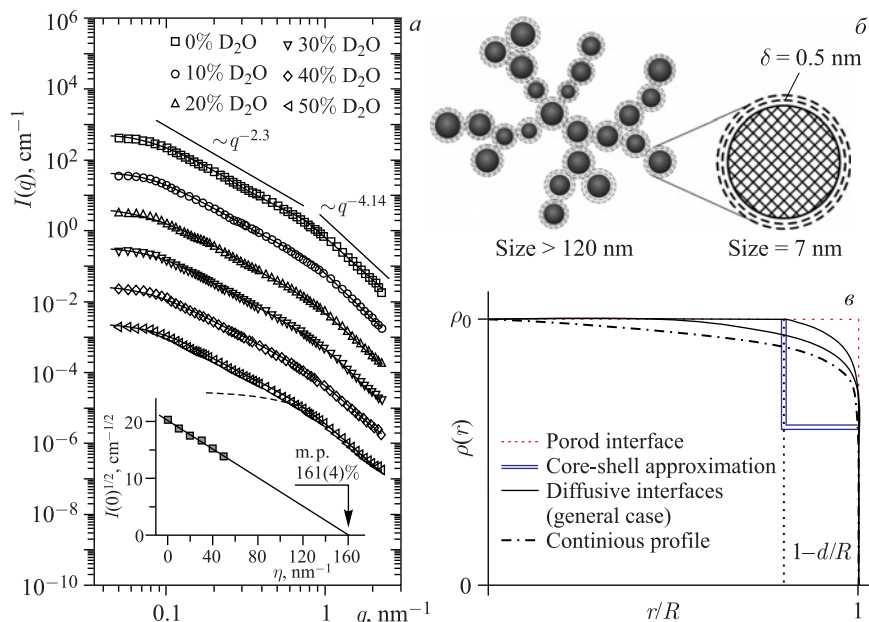


Рис. 13. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов на жидких дисперсиях детонационных наноалмазов (ДНА), измеренные с вариацией контраста (а). Схематический вид кластера ДНА в жидких дисперсиях с выделением его основной структурной единицы — частицы, составленной из кристаллического алмаза и графеновой оболочки (б). Рассмотрены различные приближения такой оболочки. Наилучшим образом экспериментальные данные малоуглового рассеяния нейтронов описывает диффузный непрерывный профиль — штрихпунктирная кривая (в)

рода в недавно синтезированном ОГ свидетельствует о его метастабильности. В результате он переходит в стабильную форму путем рекомбинации атомов водорода с соседними эпоксидными и гидроксильными группами, образуя воду, которая всегда присутствует в оксидных материалах графена. Измерения рассеяния нейтронов на образце ОГ, синтезированного модифицированным методом Хаммера в Институте общей и неорганической химии РАН (Москва), проводились при 20 К на времяпролетном спектрометре обратной геометрии НЕРА. В силу отсутствия информации о спектрах неупругого рассеяния ОГ было проведено атомистическое моделирование низкотемпературного спектра на основе модели Лерфа–Клиновского с переменным числом молекул воды в межслоевом пространстве (при расстоянии, равном  $7 \text{ \AA}$ , как было выявлено при одновременных измерениях методом нейтронной дифракции). В попытке имитировать ближний порядок была предложена систематическая периодическая модель. Также проведены расчеты с использованием

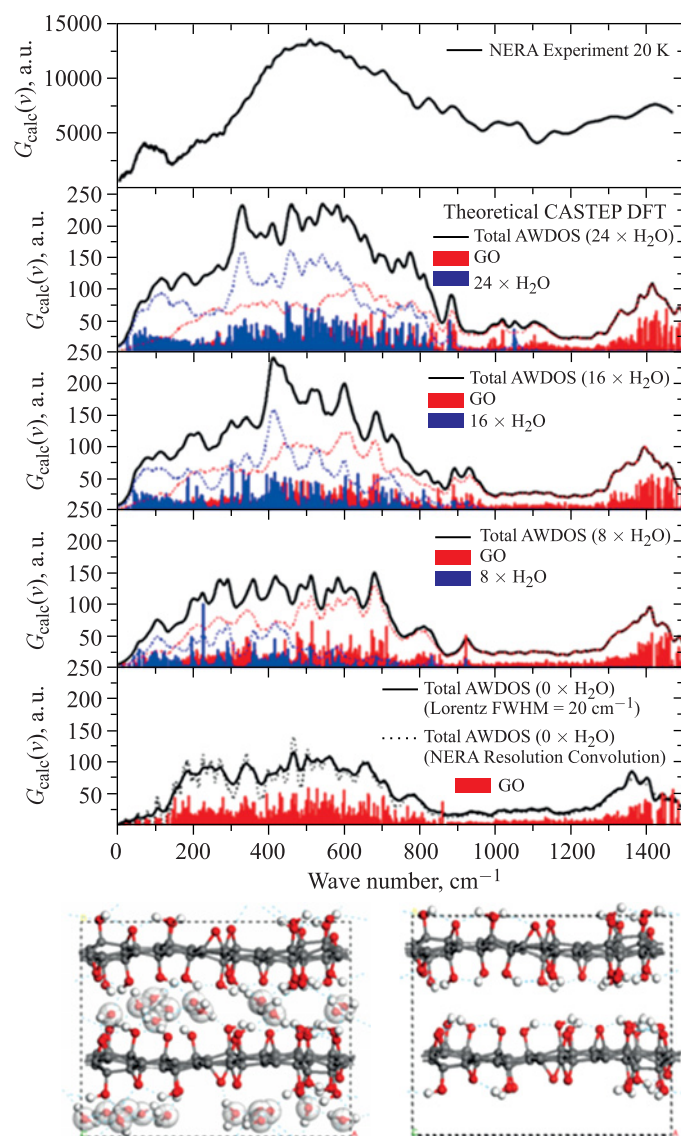


Рис. 14. Спектры взвешенно-амплитудной плотности колебательных состояний (AWDOS) оксида графена, вычисленные с помощью периодических DFT расчетов, основанных на изменении количества межслойных молекул воды, наряду с представительными молекулярными моделями (несольватированными и включающими 24 молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ )

теории функционала плотности (DFT). Экспериментальный однофоновый спектр неупругого рассеяния нейтронов от ОГ, зарегистрированный на спектрометре НЕРА, приведен в сравнении с теоретическими результатами и представительными периодическими моделями на рис. 14. Обычно можно увидеть 6 полос, разрешенных в экспериментальном спектре, которые были найдены приблизительно в 1500, 1000, 500, 250, 100 и 25 см<sup>-1</sup> соответственно. Теоретические расчеты позволили проанализировать особенности спектра.

Полоса в диапазоне  $\sim 1500\text{--}1200$  см<sup>-1</sup> может быть точно отнесена к набору  $\delta\text{C-O-H}$  мод. Доминирующая, четко выраженная особенность, охватывающая диапазон  $\sim 700\text{--}300$  см<sup>-1</sup>, может быть отнесена к набору либрационных мод воды. Общая форма и положение этой полосы были восстановлены надлежащим образом. Либрационные моды широко распределены ниже 700 см<sup>-1</sup> в следующем порядке:  $\omega\text{H}^-\text{O-H} > \tau\text{H}^-\text{O-H} > \rho\text{H}^-\text{O-H}$ . Изгибные моды, как правило, проявляют себя в диапазоне  $> 600$  см<sup>-1</sup>, в то время как крутильные —  $< 600$  см<sup>-1</sup>. Колебательные моды широко распространены ниже 500 см<sup>-1</sup>. Экспериментальные полосы, возникающие в областях  $\sim 250$  и  $\sim 50\text{--}150$  см<sup>-1</sup>, могут быть связаны с поступательными модами координированной воды. Согласно расчетам, верхняя полоса может быть приписана главным образом к  $\nu\text{O}\cdots\text{O}$  валентным колебаниям молекул воды, водородно-связанным с гидроксильными группами. Группа в  $\sim 50\text{--}150$  см<sup>-1</sup> может быть связана с видимыми движениями центров масс воды, которые, в свою очередь, сильно связаны с деформациями структуры ОГ. Моды, образующиеся ниже 100 см<sup>-1</sup>, можно отнести к поступательным модам воды, сильно связанным с бабочкообразными деформациями ОГ слоев. Наконец, энергетически слабейшие моды были обнаружены теоретически при  $\sim 30$  и 45 см<sup>-1</sup>. Верхние могут быть связаны с так называемыми дыхательными движениями структуры ОГ и описываются как колебание межслойного расстояния. Самые низкие вибрации, так называемые сдвиговые моды, соответствуют параллельным переносам слоев. Эти движения проявляются как полоса, наблюдаемая экспериментально при 30 см<sup>-1</sup>. Проведенный анализ позволил удовлетворительно качественно описать соответствующий спектр неупругого рассеяния, который определяется, главным образом, за счет межслойных молекул воды, что подтверждает достоверность модели Лерфа–Клиновского.

## МАГНИТНЫЕ НАНОЖИДКОСТИ

В физике магнетизма вещества разделяют на слабомагнитные и сильномагнитные в зависимости от величины магнитной восприимчивости. В жидком состоянии сильномагнитные вещества в природе не встречаются. Однако уже более 50 лет изучаются и используются их искусственные аналоги.

Данные системы (их еще называют феррожидкостями), представляющие собой искусственно синтезированную устойчивую коллоидную взвесь из магнитных наночастиц размером около 10 нм, поверхностно-активного вещества (рис. 15), препятствующего их слипанию, и жидкого носителя, можно встретить в различных технических устройствах. Впервые их применили в 1960-х гг. в США для замены подшипников в шлемах космонавтов. Эти материалы оказались перспективными в биомедицине (локальная доставка лекарственных средств в организм, диагностика, терапия опухолей). Знание структуры, магнитных свойств и их изменений в разных условиях важно для понимания и управления механизмами стабилизации феррожидкостей, что, в свою очередь, определяет возможность их эксплуатации в конкретных приложениях и технологиях.

Диагностика таких структур осложнена тем, что входящие в их состав наночастицы высокополидисперсны, многокомпонентны и сильно взаимодействуют в магнитном поле, что усложняет применение классических подходов и требует их дальнейшего развития. Иное дело — нейтронное излучение, в частности, малоугловое рассеяние. Оно позволяет одновременно анализировать атомную и магнитную структуру феррожидкостей в широком диапазоне размеров (1–100 нм) посредством изотопного замещения водорода на дейтерий и рассеяния поляризованных нейтронов. Кстати, рентгеновское излучение не обладает таким преимуществом из-за слабого взаимодействия с водородом и малого контраста компонентов в органических молекулах поверхностно-активных веществ, использующихся для стабилизации данных систем. По той же причине нельзя использовать в полную силу и электронную микроскопию, и магнитометрию — макроскопический метод, чувствительный лишь к магнитному компоненту феррожидкостей.

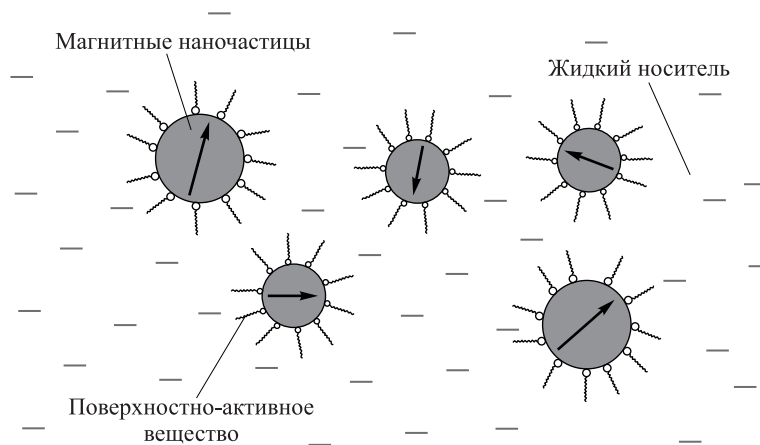


Рис. 15. Принципиальная схема строения магнитных жидкостей

Применение малоуглового рассеяния в диагностике важно еще и потому, что позволяет исследовать объемные образцы без какой-либо существенной их модификации. При использовании технологий электронной микроскопии и рентгеновского рассеяния всегда встает вопрос учета влияния на микроструктуру образца взаимодействия с измерительной ячейкой. А при изучении феррожидкостей нейтронными методами такая проблема практически полностью отсутствует.

Благодаря особым магнитным свойствам и возможности управления ими приложенным магнитным полем магнитные коллоидные наносистемы [43] имеют широкие перспективы для развития новых медицинских технологий.

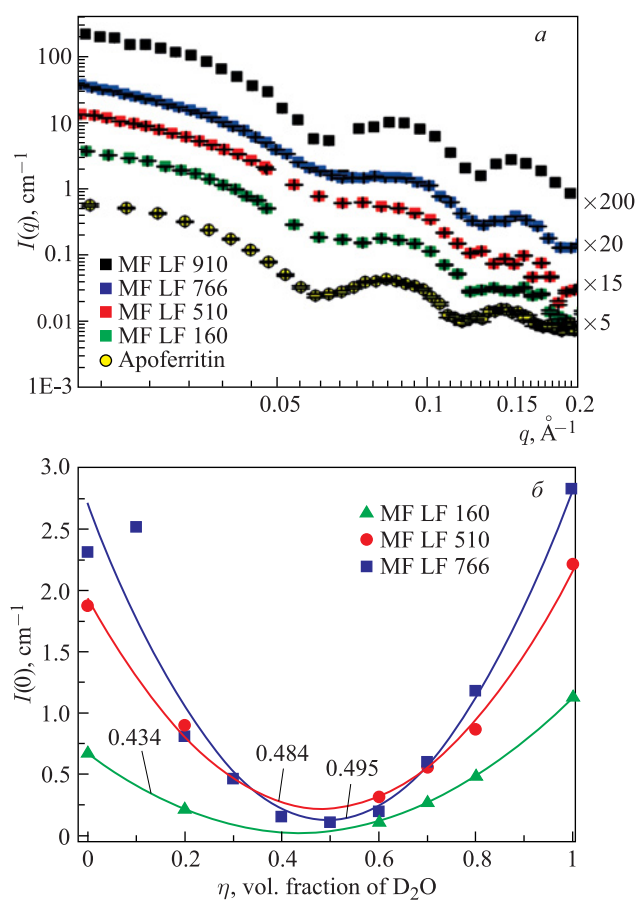


Рис. 16. а) Данные МУРН для раствора апоферритина и магнетоферритина с различной загрузкой; б) результаты экспериментов по вариации контраста для магнетоферритина с различным фактором загрузки



С целью изучения вопросов взаимодействия магнитных наночастиц с биологическими комплексами проведено детальное изучение водных растворов магнетоферритина (искусственного биологического комплекса апоферритина) с различным содержанием магнитного материала в белковой полости в широком диапазоне фактора загрузки LF (числа атомов железа на комплекс магнитного материала) [47]. На основе анализа данных малоуглового рассеяния нейтронов с вариацией контраста установлено, что увеличение магнитной загрузки до  $LF = 910$  приводит к нарушению стабильности растворов и частичному выпадению раствора в осадок. При этом сигнал малоуглового рассеяния нейтронов от надосадочного раствора имеет вид, характерный для чистого

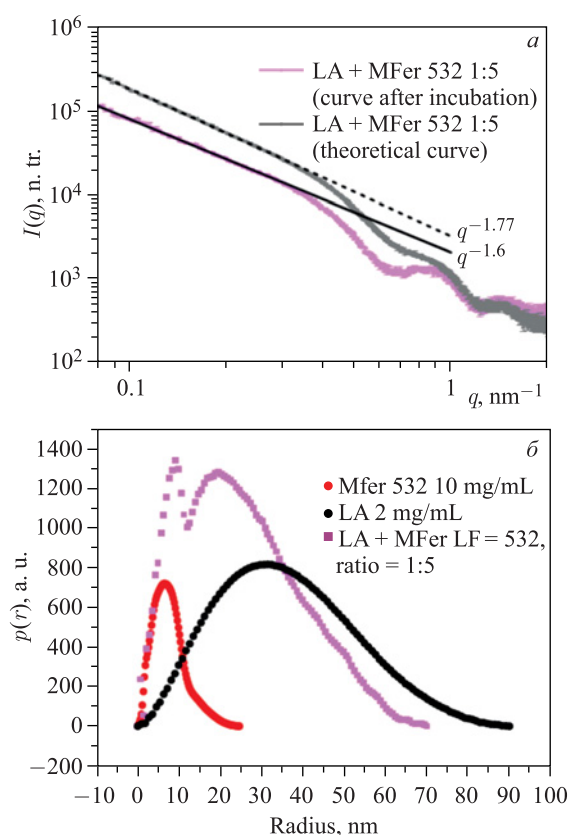


Рис. 17. а) Экспериментальная кривая рассеяния для смеси амилоидов лизоцима и магнетоферритина с  $LF = 532$  сравнивается с теоретической кривой исходя из рассеяния для несмешанных растворов; б) соответствующая функция распределения по парным расстояниям для смеси сравнивается с аналогичными функциями для чистых растворов амилоидов и магнетоферритина

апоферритина (рис. 16, *а*). Результаты экспериментов по вариации контраста (рис. 16, *б*) показали смещение с ростом LF эффективной точки компенсации комплекса и увеличение в ней остаточного рассеяния, что связано с увеличением структурной полидисперсности системы. Как результат, наблюдается существенно большая (в сравнение с расчетным) относительная доля магнитного материала в комплексе, которая растет с ростом загрузочного фактора, что указывает на частичное разрушение оболочки апоферритина.

Кроме того, был проведен анализ данных малоуглового рассеяния синхротронного излучения (МУРР) для смесей фибриллярных амилоидных агрегатов белка лизоцима (яичного белка) с магнетоферритином. Из экспериментов по МУРР (рис. 17) и флюоресценции было выявлено, что добавление магнетоферритина в амилоидные растворы лизоцима приводит к уменьшению амилоидной агрегации белков [48]. Найденные из данных МУРР функции распределения по парным расстояниям (рис. 17) строго указывают на уменьшение размера амилоидных агрегатов в смеси с магнетоферритиновым комплексом. Получено, что эффект более выражен для больших загрузок магнитного материала.

## НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ИНЖЕНЕРНЫХ НАУКАХ

Благодаря высокой проникающей способности методы рассеяния нейтронов являются мощным инструментом неразрушающего контроля внутренних напряжений и текстурного анализа в объемных объектах различной природы — от конструкционных материалов и промышленных изделий до горных пород.

Одной из важных проблем современной ядерной энергетики является контроль состояния материала реакторного корпуса в течение всего срока его службы в целях обеспечения гарантии его целостности как в стандартных эксплуатационных условиях, так и при любых проектных авариях. В процессе эксплуатации ядерных установок важным источником информации об изменении механических свойств корпусных сталей, которые ухудшаются под воздействием нейтронного облучения, являются образцы-свидетели, которые располагаются у внутренней стенки шахты реактора. Для увеличения количества облучаемых образцов корпусной стали реактора при подтверждении его проектного срока эксплуатации или при его продлении используется технология реконструкции образцов-свидетелей после их механических испытаний с помощью различных видов сварки (электродуговой, электронно-лучевой, лазерной и т.д.). При этом необходимо контролировать уровень остаточных напряжений после сварки в реконструированных образцах-свидетелях.

На дифрактометре ФСД проведены эксперименты по изучению распределения остаточных напряжений в образцах-свидетелях, возникающих после электронно-лучевой (electron beam welding — EBW) и лазерной (laser beam

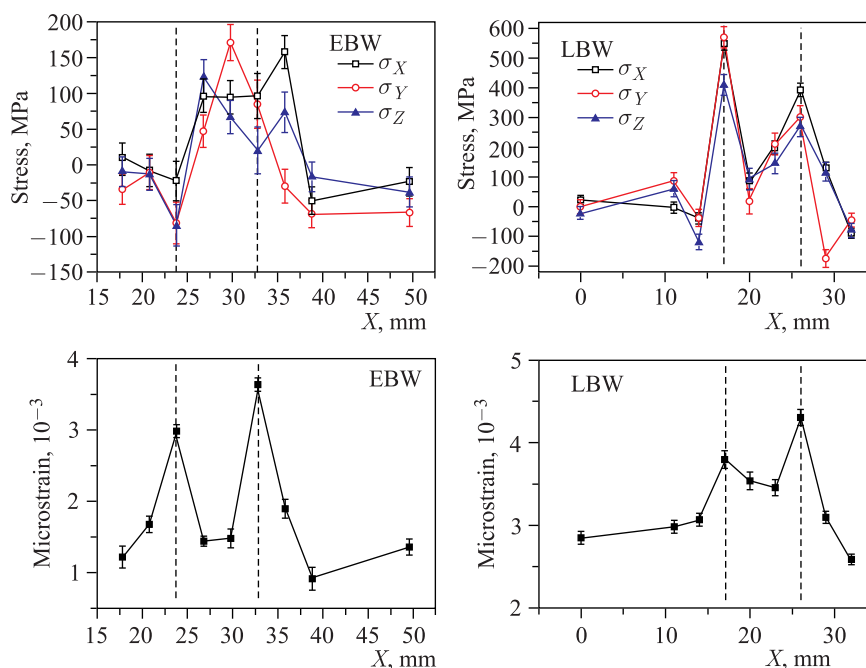


Рис. 18. Распределение остаточных напряжений (вверху) и микродеформаций (внизу) в образцах, восстановленных методом электронно-лучевой (EBW) и лазерной (LBW) сварки

welding — LBW) сварки [49]. Результаты экспериментов (рис. 18) показали, что уровень остаточных напряжений для образца LBW значительно выше, чем для образца EBW, и достигает величины 550 МПа в районе сварного шва. Это подтверждает предыдущие предположения о том, что среди всех методов сварка электронным лучом дает наименьший уровень остаточных напряжений в сварных швах. По всей видимости, это обусловлено малым количеством вводимой теплоты при данном сварочном процессе (в 4–5 раз меньше, чем, например, при дуговой), в результате чего резко снижается деформация конечного изделия. Кроме того, по уширению дифракционных пиков был оценен уровень остаточных микродеформаций, который непосредственно характеризует плотность дислокаций в исследуемом материале. В образце EBW микродеформация достигает  $3,5 \cdot 10^{-3}$ , а для образца LBW несколько выше —  $4,5 \cdot 10^{-3}$ . Данный эффект сопровождается значительным ( $\sim 2,5$  раза) увеличением микротвердости в зоне сварных швов. По всей видимости, наблюдаемое увеличение микротвердости является результатом формирования мартенситной (или мартенситно-бейнитной) структуры в области сварного шва и зоны тепловыделения.

Сопоставление с результатами механических испытаний позволит систематически изучить зависимость распределения остаточных напряжений от применяемой технологии сварочного процесса и ее параметров для наиболее распространенных конструкционных материалов. Таким образом, данная информация может послужить основой для выработки конкретных технологических рекомендаций для получения желаемого уровня и профиля остаточных напряжений.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Благодаря своим уникальным особенностям методы рассеяния нейтронов оказались особенно востребованными в последние годы, поскольку новые перспективные материалы для развития технологий в различных областях, как правило, содержат легкие (водород, кислород, литий) или магнитные атомы, что делает предпочтительным их применение. Это обуславливает постоянно увеличивающуюся потребность мирового научного сообщества в использовании нейтронного рассеяния и стимулирует создание новых нейтронных источников и развитие техники и методов нейтронного эксперимента. На текущий момент импульсный высокопоточный реактор ИБР-2 входит в число наиболее мощных импульсных источников в мире, что обеспечит конкурентоспособность получаемых на нем научных результатов в области физики конденсированного состояния, материаловедения, химии, биофизики, геофизики, медицины и фармакологии на период ближайших 15–20 лет.

**Благодарности.** Авторы выражают благодарность за полезные обсуждения и предоставление материалов для подготовки иллюстраций М. В. Авдееву, И. А. Бобрикову, Г. Д. Бокучаве, К. Дружбицкому, О. А. Кизиме, С. Е. Кичанову, В. И. Петренко и П. Петрову (ИЭ БАН, Болгария).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аксенов В.Л. Нейтронная физика на пороге XXI века // ЭЧАЯ. 2000. Т. 31, № 6. С. 1303–1342.
2. Белушкин А.В., Козленко Д.П., Рогачев А.В. Синхротронные и нейтронные методы исследования свойств конденсированных сред. Соперничество или сотрудничество? // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2011. № 9. С. 18–46.
3. Предложения в программу развития комплекса спектрометров на реакторе ИБР-2 на 2015–2020 гг. / Под. ред. Д. П. Козленко; сост. Ю. Е. Горшкова. Дубна: ОИЯИ, 2014. 102 с.
4. Аксенов В.Л., Балагуров А.М. Времяпролетная нейтронная дифрактометрия // УФН. 1996. Т. 166, № 9. С. 955–985.
5. Chander H. Development of Nanophosphors — A Review // Mater. Sci. Eng. R. 2005. V. 49. P. 113–155.

6. Allison S. W. *et al.* Temperature-Dependent Fluorescence Decay Lifetimes of the Phosphor  $Y_3(Al_{0.5}Ga_{0.5})_5O_{12}:Ce$  1% // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 036105.
7. Globus M., Grinyov B., Jong Kyung Kim. *Inorganic Scintillators for Modern and Traditional Applications.* Kharkiv, 2005. 584 p.
8. Rouxel J., Tournoux M., Brec R. *Soft Chemistry Routes to New Materials // Proc. Intern. Symp. on Soft Chemistry Routes to New Materials. Trans. Tech. Publ., 1994.*
9. Kichanov S. E. *et al.* Investigation of Structural Features of the  $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}/Lu_2O_3$  Crystal Phosphors Formed by the Colloidal Chemical Method // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55, No. 4. P. 813–820.
10. Kichanov S. E. *et al.* The Structural and Luminescent Properties of  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+} + Lu_2O_3$  Crystal Phosphors Prepared by Colloid Chemical Synthesis // *J. of Alloys and Compounds.* 2014. V. 613. P. 238–243.
11. Самойленко С. А. и др. Кристаллическая структура и оптические свойства  $Lu_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ , полученного коллоидно-химическим методом синтеза // *Журн. прикладной спектроскопии.* 2014. Т. 81, № 6. С. 958–965.
12. Балагуров А. М., Миронова Г. М. Нейтронографические исследования в реальном масштабе времени // *Кристаллография.* 1991. Т. 36. С. 314–325.
13. Balagurov A. M. *et al.* The Application of the Neutron TOF Technique for Real-Time Diffraction Studies // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. P. 1009–1014.
14. Bobrikov I. A. *et al.* Structural Evolution in  $LiFePO_4$ -Based Battery Materials: *In-situ* and *ex-situ* Time-of-Flight Neutron Diffraction Study // *J. of Power Sources.* 2014. V. 258. P. 356–364.
15. Балагуров А. М. и др. Применение рассеяния нейтронов для анализа процессов в литий-ионных аккумуляторах // *Успехи химии.* 2014. Т. 83, № 12. С. 1120–1134.
16. Балагуров А. М. и др. Корреляционная фурье-дифрактометрия: 20-летний опыт эксплуатации на реакторе ИБР-2 // *ЭЧАЯ.* 2015. Т. 46, вып. 3. С. 453–501.
17. Аксенов В. Л., Балагуров А. М. Дифракция нейтронов на импульсных источниках // *УФН.* 2016. Т. 180(3). С. 293–320.
18. Миронова Г. М. Возможности нейтронографии в реальном масштабе времени на импульсном реакторе ИБР-2. Сообщение ОИЯИ Р13-88-326. Дубна, 1988.
19. Смоленский Г. А., Чупис И. Е. Сегнетомагнетики // *УФН.* 1982. Т. 137. С. 415–448.
20. Fiebig M. Revival of Magnetoelectric Effect // *J. Phys. D.* 2005. V. 38. P. R123–152.
21. Aksekov V. L. *et al.* DN-12 Time of Flight High Pressure Neutron Spectrometer for Investigation of Microsamples // *Physica B.* 1999. V. 265. P. 258–262.
22. Гриднев С. А., Камынин А. А. Особенности поведения поляризации в сегнетоэлектрике  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  // *ФТТ.* 2012. Т. 54, № 5. С. 956–958.
23. Kozlenko D. P. *et al.* Pressure-Induced Polar Phases in Relaxor Multiferroic  $PbFe_{0.5}Nb_{0.5}O_3$  // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 89. P. 174107.
24. Козленко Д. П. и др. Влияние высокого давления на кристаллическую и магнитную структуры фрустрированного антиферромагнетика  $YMnO_3$  // *Письма в ЖЭТФ.* 2005. Т. 82, № 4. С. 212–216.
25. Kozlenko D. P. *et al.* High Pressure Induced Spin Liquid Phase of Multiferroic  $YMnO_3$  // *Phys. Rev. B.* 2008. V. 78. P. 054401.

26. *Kozlenko D.P. et al.* Competition between Ferromagnetic and Antiferromagnetic Ground States in  $\text{BiMnO}_3$  at High Pressures // *Phys. Rev. B.* 2010. V. 82. P. 014401.
27. *Kozlenko D.P. et al.* Antipolar Phase in Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$  at High Pressure // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 094108.
28. *Kozlenko D.P. et al.* Effect of High Pressure on the Crystal Structure, Magnetic, and Vibrational Properties of Multiferroic  $\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$  // *Phys. Rev. B.* 2013. V. 87. P. 014112.
29. *Kozlenko D.P. et al.* Structural Polymorphism in Multiferroic  $\text{BiMnO}_3$  at High Pressures and Temperatures // *J. Alloys and Compounds.* 2014. V. 585. P. 741–747.
30. *Kozlenko D.P. et al.* Competing Magnetic and Structural States in Multiferroic  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  at High Pressure // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 134409.
31. *Lauter-Pasyuk V. et al.* Ordering in Magnetic Multilayers by Off-Specular Neutron Scattering // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* 2003. V. 258–259. P. 382.
32. *Khaydukov Yu.N. et al.* On the Feasibility to Study Inverse Proximity Effect in a Single S/F Bilayer by Polarized Neutron Reflectometry // *Письма в ЖЭТФ.* 2013. Т. 98. С. 116.
33. *Аксенов В.Л., Нукитенко Ю.В.* Нейтронная поляризационная рефлектометрия на импульсном реакторе ИБР-2 // *Кристаллография.* 2007. Т. 52. С. 593.
34. *Aksenov V.L., Nikitenko Yu. V.* Neutron Interference at Grazing Incidence Reflection. Neutron Standing Waves in Multilayered Structures: Applications, Status, Perspectives // *Physica B.* 2001. V. 297. P. 101.
35. *Khaydukov Yu.N. et al.* Magnetic Proximity Effects in V/Fe Superconductor/Ferromagnet Single Bilayer Revealed by Waveguide-Enhanced Polarized Neutron Reflectometry // *J. Supercond. Novel Magn.* 2011. V. 24. P. 961.
36. *Schmelzer J.W.P., Tropin T.V.* Kinetic Criteria of Glass-Formation, Pressure Dependence of the Glass-Transition Temperature, and the Prigogine–Defay Ratio // *J. Non-Crystalline Solids.* 2015. V. 407. P. 170.
37. *Tropin T.V. et al.* Heat Capacity Measurements and Modeling of Polystyrene Glass Transition in a Wide Range of Cooling Rates // *J. Non-Crystalline Solids.* 2015. V. 409. P. 63.
38. *Lauter-Pasyuk V. et al.* Parallel and Perpendicular Lamellar Phases in Copolymer-Nanoparticle Multilayer Structures // *Physica B.* 2004. V. 350. P. E939.
39. *Budkevich T.V. et al.* Extended Conformation of Mammalian Translation Elongation Factor 1A in Solution // *Biochemistry.* 2002. V. 41. P. 15342.
40. *Киселев М.А.* Методы исследования липидных наноструктур на нейтронных и синхротронных источниках // *ЭЧАЯ.* 2011. Т. 42, вып. 2. С. 578.
41. *Киселев М.А. и др.* Исследование однослойных везикул ДМФХ в водных растворах сахарозы методами малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей // *Кристаллография.* 2015. Т. 60, № 1. С. 140–150.
42. *Авдеев М.В., Аксенов В.Л., Булавин Л.А.* Нейтронография наносистем // *Нанонаука и нанотехнологии: Энцикл. ЮНЕСКО. Расш. изд. М.: Магистр-Пресс,* 2010. С. 804–837.
43. *Авдеев М.В., Аксенов В.Л.* Малоугловое рассеяние нейтронов в структурных исследованиях магнитных жидкостей // *УФН.* 2010. Т. 180, № 10. С. 1009–1034.

44. *Prylutskyy Yu.I. et al.* On the Origin of C<sub>60</sub> Fullerene Solubility in Aqueous Solution // *Langmuir*. 2014. V. 30. P. 3967–3970.
45. *Avdeev M. V. et al.* The Spatial Diamond–Graphite Transition in Detonation Nanodiamond As Revealed by Small-Angle Neutron Scattering // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2013. V. 25. P. 445001.
46. *Družbicki K., Natkaniec I.* Vibrational Properties of Water Retained in Graphene Oxide // *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 600. P. 106–111.
47. *Melníková L. et al.* Effect of Iron Oxide Loading on Magnetoferritin Structure in Solution As Revealed by SAXS and SANS // *Colloids and Surfaces B*. 2014. V. 123. P. 82–88.
48. *Kopčanský P. et al.* Destroying Activity of Magnetoferritin on Lysozyme Amyloid Fibrils // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 377. P. 267–271.
49. *Bokuchava G.D., Papushkin I.V., Petrov P.I.* Residual Stress Study by Neutron Diffraction in the Charpy Specimens Reconstructed by Various Welding Methods // *Comptes rendus de l'Acad. bulgare des Sci.* 2014. V. 67, No. 6. P. 763–768.