

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 2, 2021

Колонка главного редактора 171

ОБЗОРЫ

Нейтронная спектроскопия: начальный этап становления в нашей стране и некоторые результаты <i>П. А. Алексеев, А. С. Иванов</i>	173
Исследовательский реактор ПИК <i>М. В. Ковальчук, С. Л. Смольский, К. А. Коноплев</i>	184
Приборная база реактора ПИК <i>М. В. Ковальчук, В. В. Воронин, С. В. Григорьев, А. П. Серебров</i>	191
Дифракция поляризованных нейтронов в исследованиях на монокристаллах <i>И. А. Зобкало</i>	214
Малоугловое рассеяние на импульсном источнике нейтронов ИБР-2: настоящее и будущее <i>А. И. Куклин, О. И. Иванов, А. В. Рогачев, Д. В. Соловьев, А. Х. Исламов, В. В. Ской, Ю. С. Ковалев, А. В. Власов, Ю. Л. Рижиков, А. Г. Соловьев, Н. Кучерка, В. И. Горделий</i>	230
Нейтронные и комплементарные методы в структурно-функциональных исследованиях биологических макромолекул и больших макромолекулярных комплексов <i>Д. В. Лебедев, В. В. Егоров, А. В. Швецов, Я. А. Забродская, В. В. Исаев-Иванов, А. Л. Коневега</i>	242
Современные методы нейтронной радиографии и томографии в исследованиях внутреннего строения объектов <i>К. М. Подурец, С. Е. Кичанов, В. П. Глазков, Е. С. Коваленко, М. М. Мурашев, Д. П. Козленко, Е. В. Лукин, Е. Б. Яцишина</i>	256
Магнитная нейтронография квазидвумерных магнетиков <i>А. И. Курбаков, А. Н. Коршунов, А. Н. Пирогов, Е. Г. Герасимов, Н. В. Мушников</i>	271
Нейтронные исследования внутренних напряжений в материалах и изделиях <i>В. Т. Эм</i>	287
Нейтронные исследования кристаллической и магнитной структуры материалов при воздействии высокого давления на импульсном реакторе ИБР-2: современные возможности и перспективы <i>Д. П. Козленко, С. Е. Кичанов, Е. В. Лукин, Б. Н. Савенко</i>	311
Нейтроннография облученных реакторных аустенитных сталей <i>В. И. Воронин</i>	323
Правила для авторов	334

КОЛОНКА ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА

DOI: 10.31857/S0023476121020041

Уважаемые читатели!

Редколлегия журнала “Кристаллография” продолжает публикацию тематических номеров, посвященных изучению структуры, состава и свойств как неорганических, так и органических материалов. Предлагаемый вашему вниманию выпуск содержит обзоры ведущих специалистов Российской Федерации в области нейтронных исследований конденсированных сред.

Начало таким исследованиям было положено в начале 60-х годов прошлого века по инициативе академика И.В. Курчатова в Институте атомной энергии (ИАЭ), ныне Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”. Был выполнен целый ряд пионерских работ по исследованию локальных и квазилокальных колебаний в металлических сплавах, изучению структурных и динамических свойств органических материалов и металлических стекол, аномалии Кона за счет взаимодействия электронов проводимости с фононами в металлах и многие другие.

В 1960–1980 гг. под руководством директора ИАЭ академика А.П. Александрова систематически проводились совещания по координации работ на исследовательских реакторах. Совещания проводились в различных научных центрах Республик СССР, в которых были созданы нейтронные реакторы и исследовательская инфраструктура на них. Постепенно каждый из центров находил свою преимущественную тематику исследований. Так, нынешний Петербургский институт ядерной физики НИИЦ “Курчатовский институт” стал бесспорным лидером не только в нашей стране, но и на международной арене в области использования поляризованных нейтронов для исследований конденсированных сред. Отделение Института физики металлов в Заречном выполнило передовые исследования в области влияния радиационных повреждений на структуру и динамику твердых тел. В Лаборатории нейтронной физики Объединенного института ядерных исследований в Дубне было положено начало развитию различных методик нейтронного рассеяния с помощью метода времени пролета. Список можно продолжать и далее. Диапазон направлений был очень широк – от прикладных и даже производственных работ до фундаментальных исследований.

Распад СССР и последующие экономические проблемы не могли не оказать негативного влияния на развитие нейтронных исследований конденсированных сред. Ряд реакторов оказался на территориях новых независимых государств, некоторые установки на территории России переведены в режим останова, некоторые исследовательские группы распались или переориентировались на другие экспериментальные методики. Но сегодня ситуация кардинально изменилась. В Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” в Москве успешно функционирует среднепоточный исследовательский реактор ИР-8, на котором реализуется программа модернизации исследовательской базы экспериментальных станций. Успешно работает модернизированный импульсный реактор ИБР-2 в Дубне, экспериментальные станции которого непрерывно модернизируются и обновляются. В ближайшее время ожидается выход на проектные параметры высокопоточного реактора ПИК в Гатчине, который должен стать флагманом нейтронных исследований не только в России, но и в Европе.

Принятая в Российской Федерации “Федеральная научно-техническая программа развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019–2027 годы” определяет приоритеты и основные направления развития нейтронных исследований конденсированных сред в нашей стране. Программа формулирует необходимость междисциплинарного подхода к проведению исследований и создания сетевой научно-исследовательской инфраструктуры мирового уровня, в том числе уникальных научных установок класса “мегасайенс”. Полученные результаты предполагают применение не только в фундаментальных исследованиях, но и в промышленных технологиях, в частности в создании новых конструкционных и функциональных материалов, развитии химического производства, биотехнологии, конструирования новых лекарств, методов терапии и диагностики, создания новых природоподобных технологий. Исследования с использованием современных источников нейтронов являются неотъемлемой частью современных технологических процессов, в первую очередь таких, как метрологическая база для nanoиндустрии. Для этих целей проектиру-

ются и создаются новые нейтронные источники на основе протонных ускорителей, малогабаритные источники, разрабатываются уникальные экспериментальные станции, развиваются методы и подходы, позволяющие исследовать новые объекты и получать уникальную, ранее недоступную информацию.

В связи с этим в данный тематический выпуск включены несколько статей по новым источникам нейтронов, строго говоря, не относящихся непосредственно к основным научным направлениям журнала. Но их публикация именно в данном выпуске представляется не только оправданной, но и необходимой для понимания ближайших перспектив развития нейтронных исследований свойств конденсированных сред в нашей стране.

Представленные в выпуске обзоры отражают лишь небольшую часть проводимых в России исследований конденсированных сред с использованием рассеяния нейтронов. Тем не менее материал дает достаточное представление о широте тематики и имеющемся уровне квалификации исследователей. Новые возможности, которые откроются в ближайшем будущем с запуском новых нейтронных источников, несомненно, привлекут большое количество молодых исследователей в данную область науки.

*Главный редактор, член-корреспондент РАН
М.В. Ковальчук*

*Приглашенный редактор,
доктор физико-математических наук
А.В. Белушкин*

УДК 538.97

НЕЙТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: НАЧАЛЬНЫЙ ЭТАП СТАНОВЛЕНИЯ В НАШЕЙ СТРАНЕ И НЕКОТОРЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

© 2021 г. П. А. Алексеев^{1,*}, А. С. Иванов^{2,**}

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Институт Лауэ–Ланжевена, Гренобль, Франция

*E-mail: pavel_alekseev-r@mail.ru, Alekseev_PA@nrcki.ru

**E-mail: aivanov@ill.fr

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 01.06.2020 г.

Принята к публикации 18.08.2020 г.

Представлен краткий обзор вопросов, касающихся становления, развития и перспектив физических исследований методом неупругого рассеяния тепловых нейтронов. Направления этих исследований определяются уникальными возможностями нейтронной методики для изучения атомно-колебательных и магнитных возбуждений в конденсированных средах.

DOI: 10.31857/S0023476121020028

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Исторические вехи становления нейтронной спектроскопии в нашей стране
 2. Развитие нейтронной спектроскопии в ИАЭ им. И.В. Курчатова
 3. Основные результаты некоторых комплексных спектроскопических исследований
 - 3.1. Магнитные и фононные спектры систем с сильными электронными корреляциями
 - 3.2. Возбуждения кристаллической решетки и магнитная динамика некоторых ВТСП
- Заключение. Перспективы развития нейтронных исследований

ВВЕДЕНИЕ

Для начала определим различие между научными результатами, получаемыми в ходе дифракционных и спектроскопических экспериментов, независимо от вида используемого излучения. Из экспериментов по дифракции получают данные о структуре вещества, т.е. узнаем, как устроено вещество, а из спектроскопических — т.е. данных о динамике — получаем информацию о природе и характере сил и взаимодействий, определяющих основные свойства, в том числе строение вещества. Это относится в полной мере и к нейтронным методам исследования конденсированных сред: нейтронной дифракции и нейтронной спек-

троскопии, иными словами — упругому и неупругому рассеянию нейтронов.

Неупругое рассеяние тепловых нейтронов в настоящее время служит основным универсальным методом для исследования атомной и магнитной динамики самых разнообразных материалов. Метод был предложен в середине прошлого столетия и продолжает совершенствоваться по настоящее время. Его конкурентоспособность основывается на совокупности присущих тепловым нейтронам особенностей, важных с точки зрения приложения к задачам физики конденсированного состояния. В чем же заключаются столь приятные достоинства нейтронных методов?

Их несколько:

— нейтрон относительно легко проникает в глубь вещества в отличие от заряженных частиц и электромагнитного излучения (в том числе рентгеновского), т.е. это объемно-чувствительный метод;

— важной особенностью является соответствие энергии и импульса нейтронов характерным величинам энергии и импульса квазичастиц в твердом теле — фононов, магнонов, других возбуждений, необходимых для понимания законов формирования конденсированного состояния вещества;

— нейтрон взаимодействует не только с ядрами, но и с магнитными моментами в веществе, так как несет спин ($S = 1/2$), причем масштаб силы ядерного и магнитного взаимодействия (сече-

ний рассеяния) примерно одинаков, что делает нейтронное излучение эффективным и уникальным средством для изучения магнетиков;

– амплитуды ядерного рассеяния не имеют систематической зависимости от заряда или массы ядра. Это позволяет различать соседние элементы и даже изотопы одного элемента в многокомпонентных системах, а также исследовать системы с сильно различающимися атомными номерами;

– наконец, существенным обстоятельством оказалось то, что типичные параметры пучков тепловых нейтронов позволяют изучать возбуждения в твердом теле с характерными временами порядка 10^{-11} – 10^{-13} с. Это принципиально важно при исследовании систем с сильными электронными корреляциями (см. ниже), для которых характерны быстрые спиновые флуктуации.

Все приведенные особенности гарантируют методу рассеяния нейтронов востребованность еще на длительный период времени в будущем.

1. НЕКОТОРЫЕ ИСТОРИЧЕСКИЕ ВЕХИ СТАНОВЛЕНИЯ НЕЙТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В НАШЕЙ СТРАНЕ

Для российского читателя несомненный интерес представляет то, каким образом происходило развитие экспериментов по нейтронной спектроскопии в Советском Союзе и в Российской Федерации. Рассмотрим здесь кратко основные “вехи” становления этого направления исследований, не претендуя на полноту и объективность, так как этот вопрос заслуживает более профессионального научно-исторического рассмотрения.

Нейтронная спектроскопия в нашей стране начала развиваться в конце 50-х–начале 60-х годов прошлого столетия, практически одновременно в ряде Институтов, где, очевидно, для этого была подготовлена определенная “почва”. Это Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова (Москва), Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе (ФТИ) (Ленинград), Институт физики металлов АН СССР (ИФМ) (Свердловск) и Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ) (Дубна).

Можно считать, что предтеча нейтронной спектроскопии – это исследования спектров замедления нейтронов (осуществляемые, как правило, методом времени пролета) в интересах оптимизации ядерных реакторов, в которых в качестве замедлителя в основном использовались графит, вода (легкая и тяжелая), т.е. конденсированные среды, говоря современным языком. Очевидная мысль, что если нейтрон изменяет свою энергию, то это в той или иной степени отражает спектр возбуждений материала, на котором он рассеивается, привела к развитию в США и у нас

в стране идеи о возможности использования нейтронов для исследования атомной динамики твердых тел.

В Институте атомной энергии (ИАЭ) первыми, кто решил заняться экспериментальным развитием этой идеи, были М.И. Певзнер и В.И. Мостовой, соратники И.В. Курчатова. Они, опираясь на аспирантов М.Г. Землянова и Н.А. Черноплекова (первый), и молодых специалистов, высвободившихся с оборонной тематики, И.П. Садикова и А.А. Чернышова (второй), начали отработку прототипов времяпролетных спектрометров на запущенных к тому времени в ИАЭ реакторах МР и ИРТ-1000 соответственно. Последний был хотя и сравнительно маломощный (тепловая мощность реактора составляла 1 МВт), но зато специализированный под пучковые исследования. В начале 60-х годов этим группам, уже на пучках ИРТ-1000, удалось создать действующие прототипы однодетекторных, с использованием газовых пропорциональных счетчиков нейтронов на основе $^{10}\text{BF}_3$, спектрометров с механическими вращающимися прерывателями и вертикальной плоскостью рассеяния. В спектрометре группы Мостового использовался прерыватель с искривленными щелями, что позволяло осуществить одномоментно и временную модуляцию, и монохроматизацию пучка тепловых нейтронов, а спектрометр группы Певзнера использовал нейтроны с энергией меньше 5 мэВ за счет наличия бериллиевого фильтра. Именно на этом приборе в начале 60-х выполнены первые опубликованные измерения фононных спектров ванадия и никеля.

В конце 60-х годов оба методических направления получили логическое развитие. На реакторе ВВР-М в Киеве, одном из наиболее мощных (10 МВт) среди исследовательских реакторов того времени, по инициативе сотрудников ИАЭ (И.П. Садилов, А.А. Чернышов, И.П. Еремеев) был создан спектрометр тепловых нейтронов. Он был сконструирован по комбинированной схеме (прерыватель + кристалл-монохроматор) в многодетекторном варианте (диапазон углов рассеяния более 90°) на основе ^3He -счетчиков. В ИАЭ на модернизированном реакторе ИРТ-М (Н.А. Черноплеков, М.Г. Землянов, А.Е. Головин, С.П. Миронов, Ю.Л. Шитиков, Г.Ф. Сырых) был создан прибор с пропановым ($T \sim 80$ К) источником холодных нейтронов, охлаждаемым Ве-фильтром и прерывателем (частота вращения до 200 Гц) с искривленными щелями, что позволило получить достаточно высокое разрешение (~ 0.5 мэВ по упругой линии с $E = 5$ мэВ) в сочетании с большим размером пучка. Спектрометр был достаточно светосильным, имел диапазон углов регистрации от 15° до 90° в вертикальной

плоскости рассеяния и отличался низким уровнем фона. Оба эти прибора соответствовали мировому уровню своего времени, спектрометр в ИАЭ эффективно работал до 90-х годов, что позволило получить интересные и значимые физические результаты, часть из которых кратко представлена ниже. Отметим, что к этому периоду относятся и основополагающие работы Ю.М. Кагана по теории неупругого рассеяния нейтронов в твердых телах.

В конце 60-х—начале 70-х годов в ИАЭ получили развитие и другие типы спектрометров, такие как трехосный спектрометр на ИРТ-М (в дальнейшем — реактор ИР-8) и времяпролетный спектрометр обратной геометрии на импульсном источнике нейтронов на основе ускорителя электронов “Факел”.

Трехосный спектрометр АТОС (М.Г. Землянов, Н.А. Черноплеков, П.П. Паршин, А.Ю. Румянцев) проектировался в ИАЭ в конструкторском бюро под руководством И.В. Наумова по классической консольной схеме с плоскими кристаллами монохроматора и анализатора и удовлетворял передовым техническим требованиям (точность позиционирования по углу 0.01° , возможность сканирования угла рассеяния и монохроматора, и анализатора). Отметим, что это был проект в рамках двустороннего сотрудничества с венгерскими физиками: “железо” проектировалось и изготавливалось в СССР, а система управления — в Венгрии. Изготовлено было два идентичных прибора, один для реактора ИР-8, другой для ВВР-М в Будапеште. Оба прибора были успешно запущены в первой половине 70-х и активно эксплуатировались по широкому спектру задач, перейдя в дальнейшем на цифровую систему управления.

В те же годы на базе импульсного источника нейтронов ускорителя электронов “Факел” (мощность 25 кВт) был создан спектрометрический комплекс (основные исполнители И.П. Садиков, А.А. Чернышов, С.Н. Ишмаев) в обратной геометрии с анализаторами на основе комбинации кристалла пиролитического графита и Ве-фильтра. Комплекс предназначался для изучения квантовых и неупорядоченных систем и исходно располагал установкой высокого давления в комбинации с гелиевым криостатом. Это позволило получить уникальные для своего времени результаты по влиянию высокого давления (до 11 кбар) на плотность фононных состояний молекулярного водорода в твердой фазе.

Практически так же, как и в Москве, импульс развития нейтронной тематике в Ленинграде был придан И.В. Курчатовым. В конце 1958 г. (за год до пуска реактора ВВР-М на Гатчинской площадке) И.В. Курчатов предложил А.Ф. Иоффе, быв-

шему в этот момент директором вновь созданного Института полупроводников, начать работы по использованию нейтронных пучков ядерных реакторов для исследования динамики твердых тел. А.Ф. Иоффе поручил эту работу лаборатории М.М. Бредова, который организовал группу по созданию нейтронного спектрометра под руководством Н.М. Окуновой. Она была командирована для стажировки к М.И. Певзнеру в ИАЭ и получила опыт работы с нейтронами в сотрудничестве с М.Г. Земляновым и Н.А. Черноплековым.

Создание времяпролетного спектрометра “Нейтрон-1” на ВВР-М было завершено в конце 60-х, и он успешно эксплуатировался в течение более 10 лет. Работы на нем послужили успешному развитию исследований плотности фононных состояний в металлах и сплавах, в том числе выявлению роли ближнего порядка в формировании фононного спектра. В 1975 г. группой (позднее лаборатория) Н.М. Окуновой в конструкторском бюро ФТИ им. А.Ф. Иоффе был создан трехосный нейтронный спектрометр “Нейтрон-3” (исполнители С.Б. Вахрушев, Я.Г. Гросс, Н.М. Окунова, Э.Л. Плаченова, В.И. Погребной, Р.Ф. Сураманов). Основным направлением исследований на этом спектрометре явилось изучение мягких мод в сегнетоэлектриках, в первую очередь релаксорах.

В Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ (Дубна) в 60-е и 70-е годы получила развитие времяпролетная спектроскопия по схеме обратной геометрии, сначала на импульсном реакторе ИБР-30, а в дальнейшем и на новом, гораздо более мощном реакторе ИБР-2 (мощность в импульсе 1600 МВт, длина импульса 300 мкс, частота 5 Гц, средняя мощность — 2 МВт). Группой, которую многие годы возглавлял польский профессор И. Натканец, был разработан спектрометр-дифрактометр KD-SOG (Краковско-Дубненский спектрометр обратной геометрии), установленный на 100-метровой пролетной базе ИБР-2. Это обеспечило неплохое разрешение и широкий диапазон передач энергии, что важно для исследований по динамике высокомолекулярных соединений и других исследований по физике конденсированного состояния, проводящихся на этом приборе. На том же реакторе группой физиков из Физико-энергетического института им. А.И. Лейпунского (Обнинск, Калужская область) под руководством В.П. Парфенова был создан спектрометр прямой геометрии DIN-2PI с многодетекторной системой регистрации. Он использовался в основном для исследований динамики сплавов металлов и изучения сверхтекучего гелия.

Важную роль в развитии нейтронных исследований в стране сыграло решение Правительства о создании исследовательского Центра на базе построенного в 1966 г. реактора ИВВ-2 (мощность 10 МВт) в Свердловской области (г. Заречный). Научные исследования, в основном по магнетизму и радиационным дефектам, проводились на нейтронных пучках силами ИФМ АН СССР под руководством С.К. Сидорова в коллективах, возглавляемых Б.Н. Гощицким (эксперимент) и Ю.А. Изюмовым (теория). Идея развития исследований по нейтронной спектроскопии реализовалась в начале 70-х, когда на реакторе был запущен трехосный спектрометр (Б.Н. Гощицкий, Ю.Н. Поносов, Ю.С. Михайлов) с обеспечением охлаждения монокристаллического образца до гелиевых температур, что было уникальным оборудованием для спектрометров страны того времени. Это позволило, например, выполнить измерения фононов монокристалла свинца в сверхпроводящем состоянии.

Позднее, начиная с 1977 г., на реакторе ИВВ-2 вступил в работу второй экземпляр спектрометра "Нейтрон-3", разработанного в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Из конструктивных особенностей этих приборов отметим двухкристальную схему монохроматора, которая, несмотря на определенные технические преимущества, не получила в дальнейшем большого распространения в конструкциях трехосных инструментов.

Надо отметить еще одно немаловажное обстоятельство. В 70-х годах XX века в СССР сложилось "нейтронное сообщество", объединившее ученых ряда научных центров страны, где выполнялись эксперименты по рассеянию нейтронов. Особую роль в неформальном становлении нейтронного сообщества сыграли (Всесоюзные) Совещания по использованию рассеяния нейтронов в физике твердого тела. Больше половины их общего числа в течение почти 40 лет проводилась именно в г. Заречном, несмотря на сложности конца 80-х и периода 90-х годов прошлого века.

2. РАЗВИТИЕ НЕЙТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ИАЭ ИМ. И.В. КУРЧАТОВА

Становление и развитие нейтронной спектроскопии в мире и стране создали возможности исследований в области атомной и магнитной динамики. Это привело к появлению новых направлений экспериментальных исследований. Их полный обзор — отдельная задача, выходящая далеко за рамки журнальной статьи. Ниже приведем в качестве примеров, весьма кратко и не вникая во многие детали, ряд интересных и важных, на наш (субъективный) взгляд, результатов, полу-

ченных при активном участии сотрудников Курчатовского института.

Влияние легких и тяжелых примесей на фононный спектр металлов. Формирование фононного спектра металла с примесями (как легкими, так и тяжелыми) рассматривалось в качестве интересной физической задачи как с точки зрения теории твердого тела, так и с научно-практической точки зрения, поскольку фононный спектр определял термодинамические и кинетические свойства металлов. Деформация фононного спектра могла влиять и на сверхпроводящие свойства, а в 60-е годы, когда эта задача была сформулирована и решалась, каждый градус увеличения критической температуры в вопросах, связанных со сверхпроводимостью, был важен. Нейтронные исследования спектров колебаний выполнялись на время-пролетном спектрометре реактора ИРТ-М. Изучались системы на основе V с тяжелыми примесями Ta, W, U и на основе Cu с примесью Be. Эти исследования в полной мере показали справедливость представления о связи закона рассеяния с фононным спектром и позволили установить основные эффекты в динамике решетки, обусловленные примесными атомами [1–6]. Легкие и тяжелые примеси приводят соответственно к появлению локальных (выше граничной энергии спектра колебаний матрицы) и квазилокальных (в области акустических колебаний) колебательных мод, отражающих особенности связи примесного атома с матрицей, а также деформируют спектр матрицы вблизи энергии этих (квазилокальных) мод. Соответствующие эффекты наблюдаются в термодинамике и других свойствах. Все эти явления получили объяснение в рамках теоретических работ коллектива Ю.М. Кагана.

Атомная динамика водорода в гидридах металлов и в твердом состоянии под давлением. Метод неупругого некогерентного рассеяния нейтронов открывает уникальную возможность получить ответы на вопросы, связанные с локализацией и упорядочением водорода в металлах и другими аспектами физики гидридов. Рассеивающая способность атома при некогерентном неупругом рассеянии нейтронов пропорциональна отношению σ/M . Типичное значение σ для большинства химических элементов составляет несколько барн, в то время как для водорода (протия) эта величина ~ 80 барн. Учитывая минимальную массу водорода, его рассеивающая способность более чем на порядок превосходит рассеивающую способность любого металла. Это означает, что из экспериментальных данных сразу извлекается парциальный спектр тепловых колебаний атомов водорода. Эти соображения стимулировали проведение исследований гидридов переходных и

редкоземельных металлов в середине 70-х годов прошлого века на времяпролетном нейтронном спектрометре в ИАЭ.

На основе анализа полученных экспериментальных данных было установлено, что основными факторами, влияющими на формирование спектра колебаний атомов водорода в гидридах металлов и интерметаллических соединений и связанными со взаимодействием атомов металла и водорода, являются количество различных по размерам междоузлий, доступных для внедрения водорода, и симметрия этих междоузлий. Показано, что изотопическое приближение, согласно которому энергия колебаний атомов дейтерия в дейтеридах металлов $E_D = E_H/\sqrt{2}$, где E_H — энергия колебаний водорода в соответствующем гидриде, хорошо работает в исследованных материалах [7–13].

На спектрометре обратной геометрии импульсного источника нейтронов “Факел” измерены энергия пара-орто-перехода и плотность фононных состояний поликристаллического пара-водорода при давлениях до 11 кбар (при этом плотность кристалла водорода увеличивается в 2 раза). Обнаружено, что средний квадрат амплитуды нулевых колебаний, определенный по возбуждению для пара-орто-перехода, связан с параметром кристаллической решетки обычным коэффициентом Грюнайзена порядка 2 ± 0.1 . В то же время под давлением существенно возрастает энергия оптических фононов твердого водорода, что может быть указанием на значительные ангармонические эффекты [14] в этой квантовой системе.

Электрон-фононное взаимодействие и особенности поверхности Ферми в непереходных металлах и сплавах. После запуска трехосного спектрометра АТОС в фокусе исследований оказалось электрон-фононное взаимодействие в металлах, ярче всего проявляющееся в аномалиях на кривых дисперсии фононов, связанных с особенностями экранировки электронами проводимости ионных колебаний (в частности, эффект Кона). Волновые векторы, на которых наблюдаются такие аномалии, связаны с размерами и топологией двумерной границы между занятыми и свободными состояниями электронов проводимости в обратном пространстве — поверхности Ферми. Особое значение имело экспериментальное обнаружение новых, теоретически предсказанных Ю.М. Каганом и Е.Г. Бровманом “трехчастичных” аномалий в фононном спектре алюминия [15], что стало экспериментальным подтверждением разработанной теоретиками теории простых металлов. Изучение влияния электронов проводимости на формирование тонкой структуры фононных спектров было продолжено на группе непереход-

ных металлов Mg, Zn, Cd с гексагональными кристаллическими решетками [16–18]. Для исследований последнего в ИАЭ был выращен большой (даже по тем временам) монокристалл из непоглощающего нейтроны изотопа ^{110}Cd , на котором впервые были измерены кривые дисперсии фононов и детально изучены аномалии в групповой скорости фононов. Эти работы проводились в сотрудничестве с теоретиками отдела Ю.М. Кагана, создававшими адекватную теорию этих явлений, и показали возможность исследования топологии поверхности Ферми таким способом.

В дальнейшем это направление развивалось с учетом накопленных знаний в применении к неупорядоченным сплавам металлов. Время жизни свободных электронов в таких системах оказывается слишком коротким по сравнению с чистыми упорядоченными металлами. Поэтому обычные “электронные” методы изучения поверхности Ферми оказываются неприменимыми. В то же время аномалии спектров колебаний кристаллической решетки остаются достаточно выраженными. Эти работы получили развитие и стали основой нового подхода к исследованию поверхности Ферми в металлических сплавах через анализ аномалий Коновского типа на фононных дисперсионных кривых [19].

Эффекты кристаллического электрического поля в редкоземельных интерметаллических соединениях. В начале 70-х годов по инициативе И.П. Садикова были развернуты работы по исследованию магнитных возбуждений в редкоземельных интерметаллидах — расщепления состояний f -электронов в кристаллическом электрическом поле (КЭП). Это была новая тематика, ориентированная на спектроскопическое изучение природы низкотемпературных особенностей физических свойств сильно-коррелированных электронных систем [20–22], потребовавшая внедрения техники низких (гелиевых) температур в нейтронный эксперимент. Надо сказать, что это были пионерские работы не только в стране, но и в мире. В частности, было показано, что расщепление уровней f -электронов под действием КЭП в металле однозначно связано с локальной симметрией кристаллического окружения редкоземельного иона и количественно определяется как зарядами ионов ближайшего окружения, так и электронами проводимости. В дальнейшем эти работы активно развивались как в ИАЭ [23], так и в ОИЯИ [24] и ИФМ [25], и заложили основу для последующего развития нейтронных исследований тяжело-фермионных и промежуточно-валентных соединений.

Современное состояние и перспективы. Отметим, что в 60–70-е годы имело место сотрудничество между коллективами исследователей как в

нашей стране, так и в зарубежных центрах. Выше отмечалось, что физики ИАЭ сотрудничали с физиками ленинградского ФТИ и физиками из Венгрии по методическим вопросам. Начало физических исследований на нейтронных пучках также вылилось в сотрудничество, уже научное. Так, по инициативе ИФМ совместно изучалось влияние сверхпроводящей щели на время жизни фононов. Эффекты кристаллического поля стали темой совместных работ ИАЭ с ОИЯИ и ИФМ.

Во второй половине 70-х стало ясно, что международный Институт Лауэ–Ланжевена (ИЛЛ) в Гренобле (Франция) на базе высокопоточного ядерного реактора мощностью 57 МВт становится лучшим в мире нейтронным центром по методическим возможностям. Это инициировало сотрудничество ряда отечественных институтов с физиками ИЛЛ. Для ИАЭ это сотрудничество началось с исследований электрон-фононного взаимодействия в непериодических металлах и их сплавах. Затем сотрудничество расширилось на изучение магнитных и фононных спектров в сильно-коррелированных редкоземельных соединениях. В дальнейшем, уже во второй половине 80-х и в 90-е годы, сотрудничество получило быстрое развитие, стало многосторонним и многоплановым, в него были вовлечены сотрудники французского Центра исследований в Сакле. Были получены результаты мирового уровня по линии квазикристаллов и аморфных систем, а затем и по тематике новых высокотемпературных сверхпроводников и физике различных сильно-коррелированных систем, при участии всех перечисленных выше российских центров и совместно с учеными из ведущих Европейских нейтронных центров (Великобритания, Швейцария, Франция, Германия). Остановимся на некоторых результатах этого этапа.

3. ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Кратко представим основные научные результаты ряда нейтроно-спектроскопических исследований, для которых характерен комплексный подход (магнитная и решеточная динамика) и направленность на решение актуальных физических задач.

3.1. Магнитные и фононные спектры систем с сильными электронными корреляциями

Наиболее известные и яркие проявления сильных электронных корреляций — это тяжело-фермионные (ТФ) системы, системы с промежуточной валентностью (ПВ), кондо-изоляторы (КИ) (последние — это, пожалуй, самый яркий эффект

в этом ряду), к этой же категории относятся купратные высокотемпературные сверхпроводники (ВТСП). Методом нейтронной спектроскопии получено много важных и уникальных сведений об этих системах. Фактически результаты исследований спектров f -электронных возбуждений позволили установить границы между ТФ-, ПВ- и КИ-типами свойств. Это связано с близостью масштаба характерного времени взаимодействия нейтронов с атомами (10^{-11} – 10^{-13} с) к характерным временам спиновых флуктуаций в этом классе систем. Благодаря нейтронной спектроскопии были изучены основные взаимодействия, ответственные за формирование того или иного типа основного состояния. Изучены проявления спиновых и зарядовых флуктуаций в магнитных свойствах, в динамике решетки (в частности, проявления резонансной неадиабатичности в электрон-фононном взаимодействии в ПВ-системах [26–29]) в системах на основе Ce, Sm, Eu и Yb, в том числе в высших боридах. Результаты представлены в ряде обзоров [30–36].

Первые измерения спектров магнитного рассеяния нейтронов в ВТСП, как “2–1–4” (La_2CuO_4), так и “1–2–3” ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$) типов, позволили сделать вывод, что эффекты КЭП в них достаточно сильны, расщепление достигает величин порядка 100 мэВ. Эффекты обменного взаимодействия приводят к дисперсии соответствующих возбуждений, а температурная зависимость ширины одноузельных возбуждений КЭП отражает изменение плотности электронных состояний при формировании щели в их спектре (позднее эта особенность была исследована детально [37]).

Изучение свойств ВТСП систем привело к заключению о возможности существования в них локальных зарядовых неоднородностей из-за сильного электрон-электронного и электрон-фононного взаимодействия. Высокая чувствительность эффектов КЭП к локальному распределению заряда, установленная в первых нейтронных работах (например, [38]), позволяет рассматривать нейтронные спектры расщепления в КЭП как хороший “тестер” наличия таких неоднородностей в материалах. В соединениях типа $R\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ редкоземельный ион R занимает позицию между двумя плоскостями CuO_2 , что позволяет использовать спектроскопию КЭП как инструмент изучения процессов допирования и соответствующего зарядового перераспределения на микроскопическом (кластерном) уровне.

Техника нейтронной спектроскопии сделала возможными непосредственное наблюдение и количественное описание механизма переноса заряда из CuO -цепочек в CuO_2 -плоскости и получение уникальной информации о формировании класте-

ров, связанных с возникновением “фрустрированного фазового разделения”. Эта идея была использована интернациональным коллективом российских и швейцарских физиков для исследования проблемы локальных зарядовых неоднородностей при различном характере допирования ВТСП на примере систем типа “1–2–3” (при изменении концентрации кислорода [39, 40] или замещении по редкоземельной позиции [41, 42]).

3.2. Возбуждения кристаллической решетки и магнитная динамика некоторых ВТСП

Представление о том, что многие необычные свойства ВТСП купратов связаны с особенностями как их кристаллического строения, так и динамики их кристаллической решетки и магнитных моментов, возникшее практически сразу после обнаружения сверхпроводимости в легированном купрате лантана, стимулировало интенсивные исследования этих соединений с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Практически сразу после открытия ВТСП в исследованиях, развернутых в ИАЭ, были получены первые данные о смягчении частот определенных фононов при структурном фазовом переходе в $(\text{LaSr})_2\text{CuO}_4$ [43]. В рамках уже сложившихся традиций был проведен поиск аномалий Кона в этом новом соединении [44]. В дальнейшем основные работы выполнялись в сотрудничестве с Европейскими нейтронными центрами на высокопоточных источниках нейтронов [45–47].

В частности, было установлено, что кривые дисперсии фононов группы новых сверхпроводящих соединений со сложными кристаллическими решетками $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, Nd_2CuO_4 , Pr_2CuO_4 [48–50] в значительной мере соответствуют представлениям об ионном типе связи с экранировкой полярных колебаний при введении подвижных зарядов. Были обнаружены определенные аномалии в спектрах колебаний, связанные с электрон-фононным взаимодействием при введении свободных зарядов как в купратных, так и в других новых сверхпроводниках [51–53]. В то же время совокупность данных и сравнение с другими сверхпроводящими или аналогичными несверхпроводящими материалами в семействах “обычных” и “необычных” сверхпроводников свидетельствовали о недостаточности традиционного электрон-фононного механизма спаривания для объяснения высоких температур сверхпроводящего перехода.

При изучении атомной динамики ВТСП купратов на уровне функции плотности фононных состояний особое внимание уделялось колебаниям атомов меди и кислорода, составляющих плос-

кости CuO_2 , ответственные за явление ВТСП. Пионерскими в этом направлении стали работы [54, 55]. Для экспериментального восстановления парциальных спектров колебаний атомов меди и кислорода реализован метод изотопического контраста [56, 57]. Подробно исследованы эффекты электрон-фононного взаимодействия в системе $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ [57–59]. Для гомологического ряда ВТСП купратов на основе висмута $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ ($n = 1, 2, 3$) на уровне силового межатомного взаимодействия подтверждено распространенное представление о блочном строении этих соединений и получены свидетельства о слабости межблочного взаимодействия в купратах по сравнению с внутривблочным [60–62].

Низкочастотная динамика подсистемы магнитных моментов на ионах меди изучена на примере стехиометрических купратов Nd_2CuO_4 и Pr_2CuO_4 [63–68]. Показано, что наличие магнитных фазовых переходов в Nd_2CuO_4 и различие спектров низкоэнергетических магнитных возбуждений в этих двух соединениях определяются особенностями магнитного поведения редкоземельных ионов, которые учитываются в развитой С.В. Малеевым модели магнитной динамики этого класса соединений на основе обменных взаимодействий псевдодипольного типа [69, 70]. Установлено наличие предсказанного в этой модели фазового перехода при нулевой температуре в Pr_2CuO_4 в зависимости от магнитного поля (квантовая критическая точка) и определены критические индексы для спектрального веса и корреляционной длины квантовых критических флуктуаций [71–73]. Позднее работы по магнитной динамике купратных сверхпроводников были продолжены в рамках изучения специфического магнитного возбуждения (резонансной моды), обнаруженного в этих соединениях [74].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

НЕКОТОРЫЕ ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ НЕЙТРОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Предпринята попытка сформулировать характерные особенности и преимущества метода нейтронной спектроскопии, показать, как этот метод развивается и применяется в реальных исследованиях, проследить основные этапы становления данного научного направления в Курчатовском институте как значимом партнере в формировании Российского сегмента этой технически уникальной и содержательной платформы для изучения вещества. Не вызывает сомнений востребованность технологий нейтронного рассеяния в ближайшие десятилетия как минимального обо-

зримого срока. Каковы же видимые перспективы этого процесса?

С самого начала применения рассеяние нейтронов заняло особое, привилегированное положение как способ прямого доступа к силам межатомного сцепления в веществе. В первую очередь это позволяет понять фундаментальные основы устройства окружающей нас материи. На следующем этапе накопленные знания помогают созданию новых, не существующих в природе материалов с уникальными и нужными свойствами для развития промышленности в соответствии с требованиями общества. Неслучаен, например, тот факт, что создание основ атомных технологий в разных странах осуществлялось в научных центрах, объединявших профильные подразделения с аналогичными отделами для изучения физики твердого тела. Распространение в таких центрах исследовательских ядерных реакторов как источников интенсивных пучков нейтронов было естественным следствием этих процессов.

Массированное изучение на начальном этапе развития нейтронной спектроскопии спектров решеточных колебаний и чуть позже магнитной динамики сыграло важную роль, например, для изучения такого уникального явления, как сверхпроводимость, изначально полученная при сверхнизких температурах. Исключительно важным для его понимания стало представление о взаимодействии различных ветвей спектров возбуждений — электронов и фононов. Более высокие температуры сверхпроводящего перехода найдены в особом классе соединений, в которых электронные степени свободы связаны в необычные магнитные возбуждения. Нейтронная спектроскопия играет здесь важнейшую роль в наращивании массива знаний об этих возбуждениях, давая надежду на то, что накопленные знания вскоре приведут к качественному пониманию этого явления и откроют дорогу за счет изменения, например, магнитных свойств к созданию материалов для “комнатной” сверхпроводимости, при обычных температурах окружающей среды.

В настоящее время основные исследования различными методами рассеяния нейтронов проводятся с новыми веществами с целью изучения и понимания фундаментальных законов, которые связывают компоненты этих веществ в одно целое, и того, каким образом строение материалов связано с их свойствами и полезными функциями. Основную часть — более половины всех работ — составляют фундаментальные исследования по физике конденсированного состояния вещества, включая как упорядоченные и неупорядоченные кристаллические, так и другие материалы — аморфные, квазикристаллы, некоторые жидко-

сти и др. Оставшаяся часть примерно поровну поделена между изучением химических свойств материалов, а также биологических объектов и так называемой “мягкой материей” (*soft matter*). Последняя включает в себя легко деформируемые объекты, такие как полимеры, гели, коллоиды, эмульсии и т.п., которые играют все более значительную роль в промышленности и повседневной жизни.

Очевидно, что общая структура нейтронных исследований в основном сохранится. Что меняется и наверняка приведет к смещению центра тяжести с одних исследований на другие — это увеличивающийся запрос на общественно значимые исследования и результаты. Одним из факторов, влияющих на это смещение, являются значительные бюджетные затраты на создание новых источников нейтронов и приборного парка с очевидным желанием получить ясный и понятный ответ — зачем, и что в ответ? С другой стороны, общество сталкивается с вызовами, связанными с поисками возобновляемых источников энергии, загрязнением окружающей среды и т.п., определяющими само существование человечества. Рассеяние нейтронов, сочетающее в себе уникальность метода и универсальность приложения к самым разным объектам от атомарного до микроскопического уровня и в широком диапазоне временного реагирования на воздействие, призвано сыграть свою роль в этих глобальных задачах, важных для поддержания экономического роста. Отметим некоторые из них.

Современные технологии нуждаются в новых материалах с заданными электронными и магнитными свойствами — полупроводники и сверхпроводники, металлы и сплавы, магнитные материалы для накопления и хранения информации будут изучаться с помощью неупругого рассеяния нейтронов и проверяться на соответствие их свойств современным теоретическим представлениям об устройстве материи. В этом видим традиционное и наиболее продуктивное использование нейтронной спектроскопии, которое обогащается применением современных компьютерных возможностей. С одной стороны, это связано с развитием нейтронного эксперимента, который предоставляет все более подробные сведения о динамике вещества за счет увеличения детекторных систем и их “пикселизации”, особенно в современных TOF-спектрометрах. Поэтому, в частности, требуется стандартизация компьютерных способов накопления, хранения и обработки больших массивов экспериментальных данных. С другой стороны, способы расчета физических свойств вещества постоянно развиваются, их точность и надежность повышаются, так что буду-

щий нейтронный эксперимент трудно представить без детальных теоретических и модельных расчетов.

Увеличивается значение новых конструктивных и инженерных материалов с улучшенными функциональными параметрами, требующих характеристики их свойств (наряду с мультиферритами, релаксорами и углеродными материалами, в том числе таких, как зубной цемент). Для изучения геологических объектов и процессов в земной коре потребуется создание условий, близких к экстремальным природным (высокие температура и давление). Здесь роль нейтронного рассеяния имеет несомненный потенциал, хотя в настоящее время он использован не в полной мере.

Особое внимание будет отдано изучению материалов, способных накапливать большое количество водорода для создания эффективных незагрязняющих внешнюю среду двигателей. В этом же направлении проводятся исследования различных накопительных устройств как гидридного типа, так и накопителей энергии (батарей), которые можно будет “просматривать” во время их работы (“*in situ*” и “*in operando*”) за счет проникающей способности нейтронного излучения. К этому можно отнести ожидаемый и отчасти уже реализуемый вклад нейтронных неразрушающих методов получения информации об уникальных объектах культурного и исторического наследия (например, археологических артефактов и др.).

Изучение жизненно важных объектов и процессов (*life sciences*) несомненно займет более важное место в будущих нейтроноскопических исследованиях, учитывая особую чувствительность нейтронов к основному биологически активному элементу – водороду. Здесь нейтронная спектроскопия призвана решать, казалось бы, не свойственные ей задачи. Дело в том, что основой для понимания функционирования биоматерии является информация о положении биологически активных центров или молекул. В то же время исключительно сложная многоатомная структура этих веществ создает большие трудности для их выявления и локализации. Спектроскопические данные как раз предоставляют такую возможность при сопоставлении данных нейтронного эксперимента и расчетов атомной динамики. Детальные сведения о биологических процессах требуются на уровнях от атомного до клеточного, включая как небольшие молекулы липидов и пептидов, так и макромолекулярные комплексы. Необходимо детально понять роль воды в биологических ферментах и биологических макромолекул в проницаемости клеточных мембран. Иссле-

дования лекарственных средств, их активных центров, взаимодействие с оболочками в зависимости от способа доставки к больному органу – уже сейчас могут быть осуществлены методами рассеяния нейтронов, и значение этих данных не может не возрасти в ближайшем будущем.

Надеемся, что участие в подобных исследованиях на основе методов рассеяния нейтронов окажется привлекательным для молодого поколения ученых, и представленное описание всего того, что можно сделать с помощью нейтронов, сможет их заинтересовать и привлечь к развитию этих работ. Вопросы техники и методики эксперимента будут рассмотрены в следующей публикации [75].

Авторы выражают благодарность П.П. Паршину, А.В. Мирмельштейну, С.Б. Вахрушеву, подготовившим ценные материалы по этапу становления спектроскопической методики исследований в стране. Особая благодарность И.П. Садикову, непосредственному участнику, с самых первых шагов, развития нейтронной спектроскопии, за внимание к работе и уникальные исторические свидетельства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каган Ю., Иосилевский Я.А. // ЖЭТФ. 1963. Т. 44. С. 1375.
2. Землянов М.Г., Соменков В.А., Черноплеков Н.А. // ЖЭТФ. 1967. Т. 52. № 3. С. 665.
3. Сырых Г.Ф., Жернов А.П., Землянов М.Г. и др. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 353.
4. Сырых Г.Ф., Землянов М.Г., Черноплеков Н.А., Колтыгин В.М. // ЖЭТФ. 1977. Т. 73. С. 313.
5. Syrykh G.F., Zhernov A.P., Zemlyanov M.G. et al. // Phys. Status Solidi. B. 1977. V. 79. № 1. P. 105.
6. Шитиков Ю.Л., Виндряевский Б.А., Землянов М.Г., Черноплеков Н.А. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. № 2. С. 729.
7. Землянов М.Г., Бровман Е.Г., Черноплеков Н.А., Шитиков Ю.Л. // Inelastic scattering of neutrons. Vienna: IAEA, 1965. V. 2. P. 431.
8. Паршин П.П., Землянов М.Г., Кост М.Е. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 9. С. 1653.
9. Петрунин В.Ф., Долуханян С.К., Землянов М.Г. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 7. С. 1926.
10. Паршин П.П., Землянов М.Г., Иванов А.С. и др. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 9. С. 2634.
11. Паршин П.П., Землянов М.Г., Иродова А.В. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 672.
12. Паршин П.П., Землянов М.Г., Шитиков Ю.Л. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2766.
13. Parshin P.P., Zemlyanov M.G. // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1989. B. 64. S. 1095.

14. Виндряевский Б.А., Ишмаев С.Н., Кобелев Г.В. и др. // ФНТ. 1989. Т. 15. Вып. 5. С. 457.
15. Румянцев А.Ю., Пушкарев В.В., Землянов М.Г. и др. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 712.
16. Chernyshov A.A., Pushkarev V.V., Rumyantsev A. Yu. et al. // J. Phys. F. 1979. V. 9. № 10. P. 1983.
17. Chernyshov A.A., Dorner B., Pushkarev V.V., Rumyantsev A. Yu. // J. Phys. F. 1983. V. 13. № 1. P. 33.
18. Иванов А.С., Митрофанов Н.Л., Пушкарев В.В. и др. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 767.
19. Ivanov A.S., Rumiantsev A. Yu., Dorner B. et al. // J. Phys. F. 1987. V. 17. № 9. P. 1925.
20. Алексеев П.А., Садиков И.П., Маркова И.А. и др. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 676.
21. Алексеев П.А., Садиков И.П., Маркова И.А. и др. // ФТТ. 1976. Т. 18. С. 2509.
22. Alekseev P.A., Andreeff A., Sadikov I.P. et al. // Phys. Status Solidi. B. 1980. V. 97. P. 87.
23. Алексеев П.А., Лазуков В.Н., Садиков И.П., Румянцев А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 586.
24. Горемычкин Е.А., Мюле Э. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 10. С. 469.
25. Алексеев П.А., Садиков И.П., Колядин В.П., Мирмельштейн А.В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 477.
26. Mook H.A., Nicklow R.M., Penney T. et al. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 2925.
27. Clementyev E.S., Alekseev P.A., Braden M. et al. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57 № 14. P. R8099.
28. Lazukov V.N., Tiden N.N., Alekseev P.A. et al. // Phys. Status Solidi. C. 2004. V. 1. № 11. P. 3174.
29. Alekseev P.A., Ivanov A.S., Dorner B. et al. // Europhys. Lett. 1989. V. 10. P. 457.
30. Fulde P. // Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A., Eyring L. North-Holland. Pub. Comp. (Amsterdam—New York—Oxford), 1978. Ch. 17. P. 295.
31. Fulde P., Loewenhaupt M. // Adv. Phys. 1985. V. 34. № 5. P. 589.
32. Newman D.J., Ng B. // Rep. Prog. Phys. 1989. V. 52. P. 699.
33. Holland-Moritz E., Lander G.H. // Handbook of Physics and Chemistry of Rare Earths / Eds. Gschneidner K.A. et al. Elsevier, 1994. V. 19. Ch. 130. P. 1.
34. Furrer A., Podlesnyak A. // Handbook of Applied Solid State Spectroscopy / Ed. Vij D.R. Springer-Verlag, 2006. Ch. 6. P. 259.
35. Алексеев П.А. // Успехи физ. наук. 2015. Т. 185. № 4. С. 353.
36. Алексеев П.А. // Успехи физ. наук. 2017. Т. 187. № 1. С. 65.
37. Furrer A. // J. Supercond.: Novel Magnetism. 2008. V. 21. P. 1.
38. Furrer A., Allenspach P., Mesot J. et al. // Europ. J. Solid. State. Inorg. Chem. 1991. V. 28. P. 627.
39. Staub U., Mesot J., Guillaume M. et al. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 4068.
40. Mesot J., Furrer A. // J. Supercond. Novel Magnetism. 1997. V. 10. P. 623.
41. Mirmelstein A., Podlesnyak A., Bobrovskii V., Zhdashkin I. // J. Phys.: Condens. Mater. 1999. V. 11. P. 7155.
42. Mirmelstein A., Bobrovskii V., Golosova N. et al. // J. Supercond.: Novel Magnetism. 2002. V. 15. № 5. P. 2002.
43. Ivanov A.S., Mitrofanov N.L., Rumiantsev A. Yu. et al. // Physica B. 1989. V. 156—157. P. 910.
44. Иванов А.С., Митрофанов Н.Л., Румянцев А.Ю. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1991. Т. 4. № 10. С. 1884.
45. Pintschovius L., Pyka N., Reichardt W. et al. // Progress in High Temperature Superconductivity. World Scientific. 1990. V. 21. P. 36.
46. Иванов А.С., Митрофанов Н.Л., Румянцев А.Ю. и др. // Физика низких температур. 1991. Т. 17. № 10. С. 693.
47. Pyka N., Pintschovius L., Rumiantsev A. Yu. // Z. Phys. B: Condens. Matter. 1991. B. 82. S. 177.
48. Pintschovius L., Pyka N., Reichardt W. et al. // Physica B. 1991. V. 174. P. 323; Physica. C. 1991. V. 185. P. 156.
49. Pyka N., Mitrofanov N.L., Bourges P. et al. // Europhys. Lett. 1992. V. 18. № 8. P. 711.
50. Reichardt W., Pintschovius L., Pyka N. et al. // J. Supercond. 1994. V. 7. № 2. P. 399.
51. Braden M., Reichardt W., Ivanov A.S., Rumiantsev A. Yu. // Physica C. 1994. V. 235—240. Pt II. P. 1167.
52. Braden M., Reichardt W., Schmidbauer W. et al. // J. Supercond. 1995. V. 8. № 5. P. 595.
53. Braden M., Reichardt W., Ivanov A.S., Rumiantsev A. Yu. // Europhys. Lett. 1996. V. 34. № 7. P. 531.
54. Chernoplekov N.A., Khlopkin M.N., Panova G.Kh. et al. // Physica C. 1988. V. 153—155. P. 1655.
55. Паршин П.П., Землянов М.Г., Черноплеков Н.А. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. 1988. Т. 1. С. 30.
56. Parshin P.P., Zemlyanov M.G., Soldatov P.I. // Sov. Phys. JETP. 1992. V. 74 № 2. P. 400.
57. Parshin P.P., Zemlyanov M.G., Parfenov O.E., Chernyshov A.A. // Sov. Phys. JETP Lett. 1990. V. 51. № 7. P. 434.
58. Чумаченко А.В., Землянов М.Г., Музыка А.Ю. и др. // ЖЭТФ. 1996. Т. 109. № 1. С. 204.
59. Parshin P.P., Zemlyanov M.G., Parfenov O.E., Chernyshov A.A. // Proc. Third Int. Conf. on Phonon Physics "Phonons 89". World Scientific. Singapore, 1989. V. 1. P. 310.
60. Parshin P.P., Zemlyanov M.G. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. S1619.
61. Паршин П.П., Землянов М.Г., Иродова А.В. и др. // ФТТ. 1996. Т. 38. № 6. С. 1665.

62. Паршин П.П., Землянов М.Г., Иродова А.В. // Физика низких температур. 1996. Т. 22. № 5. С. 564.
63. Ivanov A.S., Bourges Ph., Petitgrand D., Rossat-Mignod J. // Physica B. 1995. V. 213–214. P. 60.
64. Casalta H., Bourges Ph., Petitgrand D., Ivanov A. // Solid. State. Commun. 1996. V. 100. № 10. P. 683.
65. Ivanov A., Petitgrand D., Bourges Ph., Alekseev P. // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 717.
66. Casalta H., Bourges Ph., Petitgrand D. et al. // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 803.
67. Petitgrand D., Casalta H., Bourges P., Ivanov A. // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 806.
68. Casalta H., Bourges Ph., d'Astuto M. et al. // Phys. Rev. B. 1998-I. V. 57. P. 471.
69. Petitgrand D., Maleyev S.V., Bourges Ph., Ivanov A.S. // Phys. Rev. B. 1999-II. V. 59. P. 1079.
70. Maleyev S.V., Petitgrand D., Bourges Ph., Ivanov A.S. // Physica B. 1999. V. 259–261. P. 870.
71. Ivanov A.S., Bourges Ph., Petitgrand D. // Physica B. 1999. V. 259–261. P. 879.
72. Petitgrand D., Ivanov A.S., Maleyev S.V. // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. P. S853.
73. Ivanov A., Petitgrand D. // J. Magn. Magn. Mater. 2004. V. 272–276. P. 220.
74. Иванов А.С. Дис. “Спектры магнитных и решеточных возбуждений высокотемпературных сверхпроводников”... д-ра физ.-мат. наук. Санкт Петербург. СПбПУ, 2017.
75. Иванов А.С., Алексеев П.А. // Кристаллография. 2021. Т. 66. Принята к публикации.

УДК 53.082.79

ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ РЕАКТОР ПИК

© 2021 г. М. В. Ковальчук¹, С. Л. Смольский^{2,*}, К. А. Коноплев²

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

*E-mail: Smolskiy_SL@npi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 05.06.2020 г.

Принята к публикации 12.06.2020 г.

Представлен обзор параметров и состояния дел по созданию самого мощного источника нейтронов, предназначенного для работы на выведенных пучках, исследовательского реактора ПИК (НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ, Гатчина). Данная установка на несколько десятилетий определит стратегию развития нейтронных исследований в РФ и станет основой Международного центра нейтронных исследований.

DOI: 10.31857/S0023476121020053

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение. История создания реактора ПИК

Характеристики реактора ПИК

Основные параметры реактора ПИК

Текущее состояние и планы

ВВЕДЕНИЕ. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ РЕАКТОРА ПИК

Реактор ПИК (пучковый исследовательский корпусной) (рис. 1) был задуман и спроектирован в начале 1970-х годов как источник нейтронных пучков самой высокой интенсивности. Сооружение комплекса было приостановлено в 1986 г. в связи с событиями на Чернобыльской АЭС. На-

чалось перепроектирование большинства систем с целью существенного повышения уровня безопасности. В отсутствие новых нормативных требований к исследовательским реакторам использовались документы для атомных станций. Основная схема реактора осталась без изменения, но значительно увеличилось число систем, важных для безопасности. Удачная схема компоновки реактора, предложенная для реактора ПИК в 1966 г. [1], в дальнейшем стала использоваться практически во всех пучковых реакторах с тяжеловодным отражателем.

В 1980 г. был пущен реактор ORPHEE во Франции, в 2007 г. – OPAL в Австралии, в 1995 г. – HANARO в Южной Корее и в 2005 г. – FRM-II в Германии. До этого для пучковых реакторов ис-



Рис. 1. Нейтронный исследовательский комплекс с реактором ПИК в Гатчине, Российская Федерация.



Рис. 2. Визит президента РФ В.В. Путина на реактор ПИК в апреле 2013 г.

пользовалась схема с тяжелой водой и для активной зоны, и для отражателя. Так были сделаны реакторы HFBR в США и HFR во Франции. Полноценно возобновить монтажные работы в 1991 г. не удалось как по причине экономического характера, так и в связи с выпуском новых требований к исследовательским реакторам. Удалось выполнить очень важную строительную часть для создания систем локализации аварии при разрыве корпуса реактора. Монтаж дополнительных узлов для увеличения безопасности различных систем реактора в полном объеме долго не начинался.

Работы возобновились только в 1999 г. после того, как руководители трех ведомств — Российской академии наук, Минатома и Миннауки России — приняли совместное решение о завершении сооружения высокопоточного пучкового исследовательского реактора ПИК, в котором стороны признали приоритетный и межведомственный характер объекта и согласились объединить свои финансовые усилия для скорейшего ввода его в строй. Тем не менее финансирование было недостаточным и осуществлялось с непредсказуемыми задержками. Строительно-монтажные работы были сосредоточены только на системах, необходимых для физического пуска реактора или обеспечивающих пусковые испытания на мощности до 100 кВт только с первым контуром охлаждения.

В 2009 г. был завершен первый пусковой комплекс в объеме, достаточном для проведения физического пуска реактора на малой мощности 100 Вт — режим критического стенда без охлажде-

ния. Физический пуск подтвердил нейтронно-физические параметры реактора, полученные в ходе расчетов, а также экспериментально на критическом стенде “Физмодель (ФМ) реактора ПИК”. Огромные усилия для продолжения строительства прилагал директор института академик В.А. Назаренко вплоть до своей кончины в 2006 г.

Ситуация начала меняться в 2010 г., когда по инициативе М.В. Ковальчука институт был включен в Программу совместной деятельности организаций, участвующих в составе НИЦ “Курчатовский институт” (НИЦ КИ). В результате в декабре 2013 г. завершилось строительство зданий реакторного комплекса ПИК — 38 зданий общей площадью 66000 м². В мае 2013 г. президент Российской Федерации В.В. Путин (рис. 2) поддержал предложение НИЦ КИ о создании приборной базы реакторного комплекса ПИК. С июля 2013 г. НИЦ “Курчатовский институт” — ПИЯФ начал разрабатывать концепцию комплекса экспериментальных установок (станций) и его инженерной инфраструктуры. Была принята стратегия ввода реактора ПИК в эксплуатацию последовательными этапами увеличения мощности реактора и числа его технологических систем, а также увеличения исследовательских установок. Такая схема позволяла решать задачи набора персонала и повышения его квалификации.

В 2018 г. проведено испытание систем реактора на мощности до 100 кВт — первого этапа Программы энергетического пуска. Для технической готовности всех трех основных контуров охлаждения, контуров аварийного охлаждения и тяжелых водных контуров необходимо закончить за-

мену части ранее смонтированных узлов, которые не соответствуют новым требованиям к оборудованию, и завершить повторное освидетельствование ранее смонтированных узлов.

Нормативные требования к оборудованию, устанавливаемому на исследовательских реакторах, требования к пожарной безопасности, требования к физической защите и другие нормативные требования изменялись весь период длительного строительства. Зачастую приходится заменять уже смонтированный прибор или узел на такой же, но имеющий действующий сертификат на объекте использования атомной энергии – исследовательском реакторе. Уроки аварии на АЭС Фукусима в Японии в 2011 г. потребовали учета при анализе безопасности всех маловероятных событий: природных явлений, внешних воздействий, технологических катаклизмов. Примерами являются оснащение смонтированных аварийных дизельно-электрических генераторов аккумуляторными батареями для надежного расхолаживания реактора и модернизация системы контроля радиационной безопасности. Новые нормативы, регулирующие обращение с отработавшим топливом и радиоактивными отходами, контроль радиоактивных выбросов требуют изменения и дополнения ряда систем.

В 2015 г. вопросы безопасности реактора ПИК начали рассматривать в НИЦ КИ, назначенном научным руководителем проекта. Для расчетов последствий различных аварийных событий в НИЦ КИ и в организации главного конструктора – АО “НИКИЭТ” – применили самые современные программы: MCU-5, MCU-PTR, PRiset, ПУЧОК-ПИК, RELAP5/MOD3.2, STEPAN/КОВРА (STEPAN-PIK и КОВРА-PIK), CHAIN, СТАРТ4, RC, STAR-CCM+ и другие, которые проходят верификацию и аттестацию в Ростехнадзоре для использования в проекте реактора ПИК.

Для верификации программ использованы экспериментальные данные, полученные на полномасштабном критическом стенде ФМ ПИК, теплофизических стендах ЦКТИ и НИЦ КИ, на высокопоточном реакторе СМ, в ходе физического пуска и начальной стадии энергетического пуска реактора ПИК. Подтверждается возможность безопасной эксплуатации реактора на запланированном этапе освоения мощности до 10 МВт и соответствующих испытаний реакторного оборудования в соответствии с программой энергетического пуска. Возникла целесообразность изменений некоторых систем реактора, часть которых необходимо осуществить до начала испытаний на мегаваттных мощностях. Часть изменений, не влияющих на безопасность, может быть отложена. К таким системам относится, например, ввод в строй установки по поддержанию концентрации трития в тяжелой воде на уровне

не более 7.4×10^{10} Бк/л (2 Ки/л), поскольку накопление трития идет достаточно медленно.

По мере завершения работ на контурах охлаждения с 2019 г. ведутся их опробование и наладка. Подрядные организации Росэнергоатома Госкорпорации “Росатом” обеспечивают весь комплекс необходимых строительно-монтажных и пусконаладочных работ. Устраняются вибрации, настраиваются контролирующие приборы. Ультразвуковым способом проверено отсутствие дефектов в корпусе реактора, которые могли возникнуть при монтаже. Проходят испытания дизельных электрогенераторов с аккумуляторами для бесперебойного электроснабжения при аварии. В 2020 г. продолжаются работы по замене приборов радиационного контроля, идет подготовка системы регулировки расхода первого контура с помощью частотных преобразователей электропитания циркуляционных насосов, тяжеловодных контуров с системами очистки к освидетельствованию, сушке и заполнению тяжелой водой. Ведутся работы по подготовке к вводу в эксплуатацию второго и третьего контуров охлаждения.

Продолжается подготовка к замене части экспериментальных каналов. Первоначальный набор установленных каналов соответствовал требованиям экспериментов 70-х годов XX века и подлежит замене. По проекту реактора каналы в тяжеловодном отражателе можно заменять, и часть каналов уже демонтирована. В рамках проекта “Создание приборной базы реакторного комплекса ПИК” идет разработка экспериментальных каналов для новых установок, что позволит их смонтировать до набора элементами конструкции большой активности.

Идет подготовка к переходу от пусковой активной зоны к эксплуатационному комплексу тепловыделяющих сборок, обеспечивающих удовлетворительную длительность цикла работы реактора 25 сут между перегрузками топлива. Концепция нового топлива для реактора ПИК основана на использовании серийных тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) реактора СМ с повышенной загрузкой ^{235}U , применении выгорающего поглотителя и модернизации конструкции самой топливной кассеты. Утверждено техническое задание на разработку эксплуатационного комплекта новых тепловыделяющих сборок активной зоны, начаты работы в организациях АО “ТВЭЛ”, ГК “Росатом” и НИЦ КИ по разработке технической и технологической документации, обоснованию безопасности работы с новым топливом.

ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКТОРА ПИК

Реактор ПИК представляет собой компактный нейтронный источник с объемом активной зоны ~50 л, окруженный тяжеловодным отражателем.

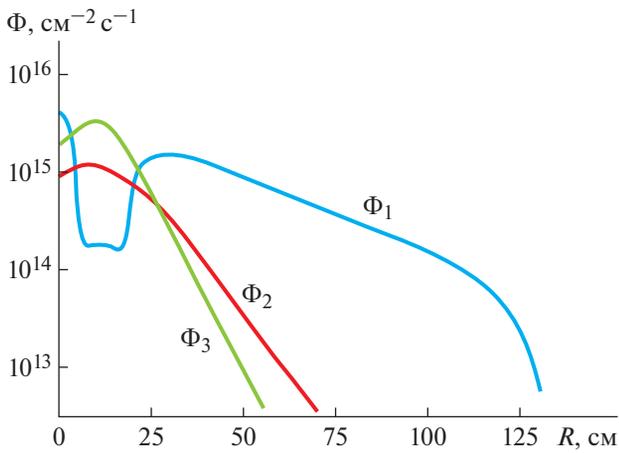


Рис. 3. Распределение нейтронных потоков: Φ_1 – поток тепловых нейтронов, $E < 0.6$ кэВ; Φ_2 – поток эпитепловых нейтронов, 0.6 кэВ $< E < 5$ кэВ; Φ_3 – поток быстрых нейтронов, $E > 5$ кэВ.

Максимальная невозмущенная плотность потока тепловых нейтронов достигает 5×10^{15} н/(см² с) в центральной водной полости и 1.2×10^{15} н/(см² с) в отражателе при тепловой мощности реактора 100 МВт (рис. 3). Активная зона (рис. 4) размещается в корпусе реактора и охлаждается легкой во-

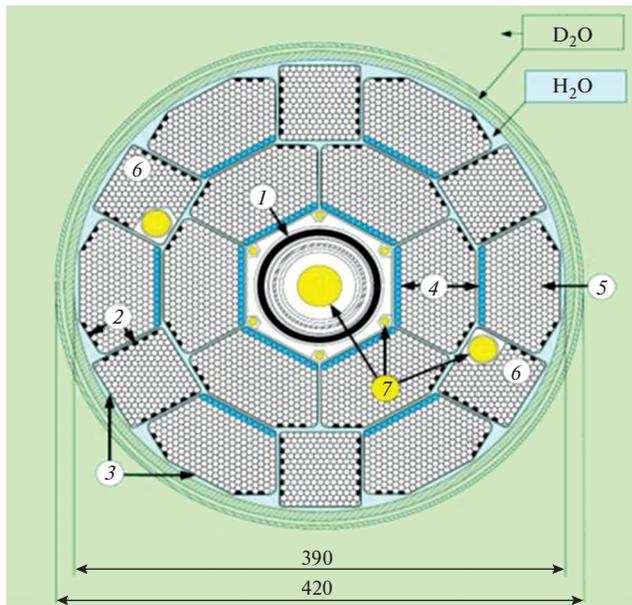


Рис. 4. Активная зона реактора ПИК (с эксплуатационным комплектом тепловыделяющих сборок (ТВС)): 1 – поглощающие шторки из гафния, 2 – стержни выгорающего поглотителя $Gd_2O_3 + ZrO_2$, 3 – циркониевые чехлы ТВС, 4 – ТВЭЛ с уменьшенным содержанием топлива (0.48 номинального), 5 – ТВЭЛ с номинальным содержанием топлива, 6 – ТВС с образцами-свидетелями материала корпуса, 7 – облучаемые образцы.

дой под давлением 5 МПа. Корпус реактора, в свою очередь, помещен в бак отражателя, заполненный тяжелой водой (рис. 5).

ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКТОРА ПИК

Тепловая мощность 100 МВт; усредненная по периметру ТВЭЛ плотность теплового потока достигает 10 МВт/м², что соответствует примерно 6 МВт на 1 л объема активной зоны в горячей точке; средняя по активной зоне нагрузка 2 МВт/л. В качестве топлива использованы хорошо отработанные ТВЭЛ типа СМ с увеличенной до

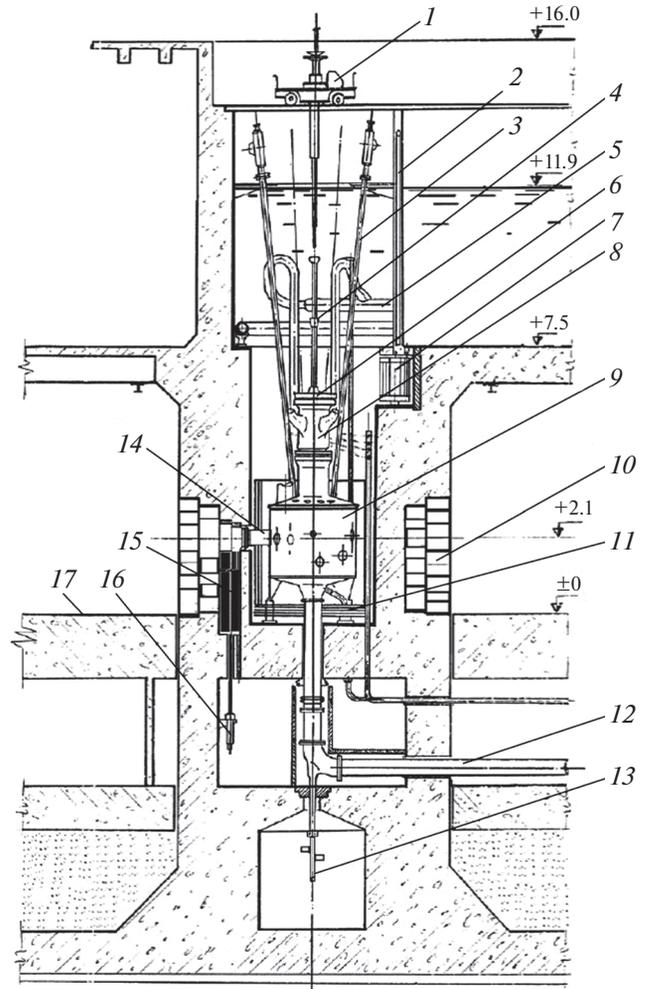


Рис. 5. Реактор ПИК в разрезе: 1 – перегрузочная машина, 2 – шандора, 3 – канал для бокового стержня управления, 4 – центральный экспериментальный канал, 5 – входной трубопровод, 6 – верхняя крышка реактора, 7 – перегрузочный барабан, 8 – верхний корпус, 9 – бак тяжеловодного отражателя, 10 – биологическая защита, 11 – железо-водяная защита, 12 – выходной трубопровод, 13 – привод центрального регулятора, 14 – горизонтальный экспериментальный канал, 15 – защитный шибера, 16 – гидропривод защитного шибера, 17 – виброзащищенный пол экспериментального зала.

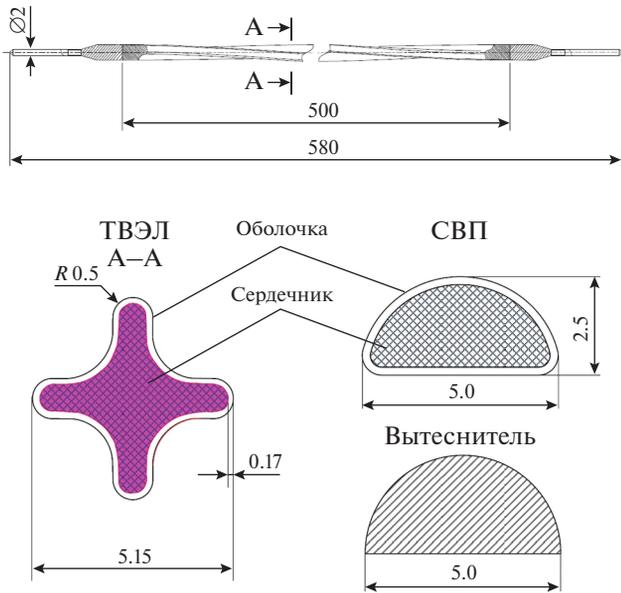


Рис. 6. Тепловыделяющий элемент (ТВЭЛ) и стержень выгорающего поглотителя (СВП) реактора ПИК.

500 мм высотой топлива (рис. 6). Материал отражателя — тяжелая вода под давлением 0.3 МПа, диаметр отражателя 2.5 м и высота 2 м. Невозмущенная плотность потока тепловых нейтронов в отражателе $(0.1-1.2) \times 10^{15}$ н/см²·с; теплоноситель контура охлаждения — H₂O под давлением 5 МПа.

Для вывода нейтронного излучения из отражателя реактора ПИК, а также облучения образцов

реактор ПИК снабжен значительным числом экспериментальных каналов (рис. 7). Центральный экспериментальный канал (ЦЭК) размещен в водной полости активной зоны. Невозмущенная плотность потока тепловых нейтронов в полости 5×10^{15} н/см²·с; горизонтальные экспериментальные каналы (ГЭК) — девять штук; потоки тепловых нейтронов на доньшках $(0.1-1.2) \times 10^{15}$ н/(см²·с). Потоки тепловых нейтронов на выходе $(0.2-3) \times 10^{11}$ н/(см²·с); диаметры 100–250 мм; наклонные экспериментальные каналы (НЭК) — шесть штук; потоки тепловых нейтронов на доньшках $(0.2-1) \times 10^{15}$ н/(см²·с); поток быстрых нейтронов ($E > 0.7$ МэВ) на доньшке НЭК5 — 2.5×10^{13} н/(см²·с). Потоки тепловых нейтронов на выходе $(0.4-2) \times 10^{10}$ н/(см²·с); диаметры каналов 90–140 мм; вертикальные экспериментальные каналы (ВЭК) — семь штук. Потоки тепловых нейтронов на доньшках $(1-3) \times 10^{14}$ н/(см²·с); диаметры каналов 41–155 мм.

Если тепловые нейтроны ($T \sim 300$ К) образуются непосредственно в отражателе реактора, то получение нейтронов больших или меньших энергий требует использования специальных замедлителей, находящихся при определенной температуре. В реакторе ПИК предусмотрены два источника холодных нейтронов на каналах ГЭК-2 и ГЭК-3. В качестве замедлителя используется жидкий дейтерий при температуре $T = 20$ К, источник горячих нейтронов — на канале ГЭК-8. Замедлитель — графит при температуре $T = 1200-2000$ К. Транспортировка нейтронов к экспери-

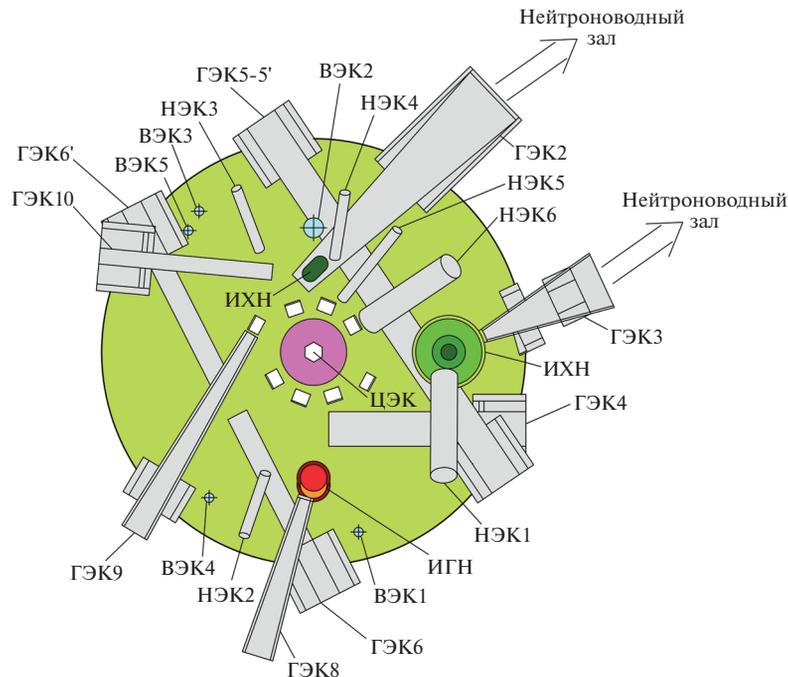


Рис. 7. Схема экспериментальных каналов реактора ПИК.

Таблица 1. Сравнительные характеристики пучковых исследовательских ядерных реакторов

Установка, местоположение	Год ввода в эксплуатацию	Тепловая мощность, МВт	Максимальная плотность потока, 10^{15} н/(см ² с)	Число пучковых позиций для инструментов
ПИК Гатчина, Россия	2022 (план)	100	5.0	до 50
HFR Гренобль, Франция	1971	58	1.5	40
HFIR Окридж, США	1965 (2007 после модернизации)	85	3.0	15
FRM-2 Мюнхен, Германия	2005	20	0.8	27
HANARO Таэджон, Ю. Корея	1995	30	0.45	7
OPAL Сидней, Австралия	2006	20	0.4	10
ИБР-2 Дубна, Россия	1984	2	0.01 (10 в импульсе)	14

ментальным станциям в нейтроновом зале осуществляется по специальным нейтроноводам в количестве 10 штук. Затем возможно ветвление для увеличения числа пучковых позиций, общая длина около 1200 м. Потоки нейтронов на выходе нейтроноводов $(0.1-1.3) \times 10^{10}$ н/(см² с).

Таким образом, по отношению к существующим исследовательским реакторам реактор ПИК предоставит уникальные возможности как для проведения более глубоких исследований с использованием нейтронов, так и для проведения новых исследований, недоступных в настоящее время на отечественных исследовательских реакторах. Несмотря на значительные сроки пуска реактора ПИК, он остается востребованным. Количество научных задач, решаемых с использованием нейтронных пучков, увеличивается с каждым годом. Совершенствуются приборы и возрастают требования к интенсивности нейтронных пучков.

По параметрам нейтронных пучков и экспериментальным возможностям реактор ПИК будет превосходить все действующие исследовательские реакторы (табл. 1), в том числе по ряду параметров реактор HFR в Европейском центре нейтронных исследований институте им. Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция). По назначению и параметрам реактор ПИК логично сравнивать именно с реактором в институте Лауэ–Ланжевена в Гренобле, который характеризуется близкими величинами нейтронных потоков в горизонтальных пучках и является ведущим мировым центром нейтронных исследований.

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЛАНЫ

В настоящее время в соответствии с Федеральной научно-технической программой развития синхротронных и нейтронных исследований и

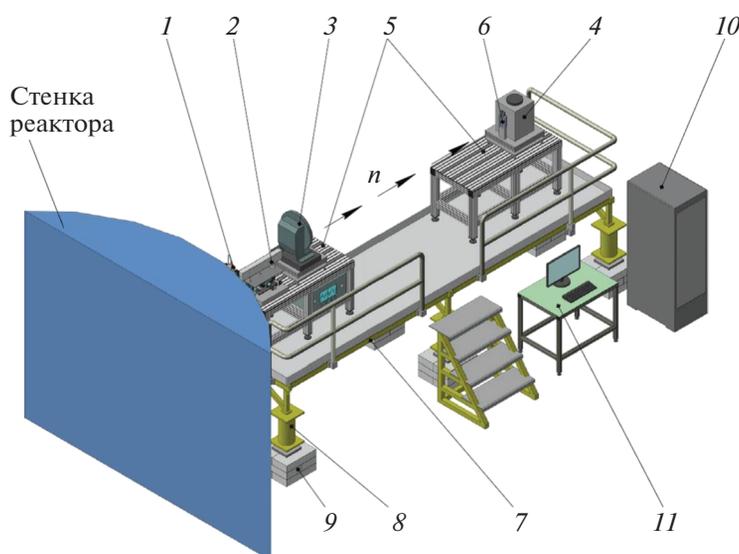


Рис. 8. Схема времяпролетного спектрометра на канале ГЭК-9: 1 – формирователь пучка, 2 – отражающее зеркало, 3 – прерыватель, 4 – детектор, 5 – юстировочные столы, 6 – коллиматор, 7 – платформа, 8 – юстировочные опорные столбы, 9 – виброопоры спектрометра, 10 – управляющий модуль, 11 – рабочее место оператора установки.

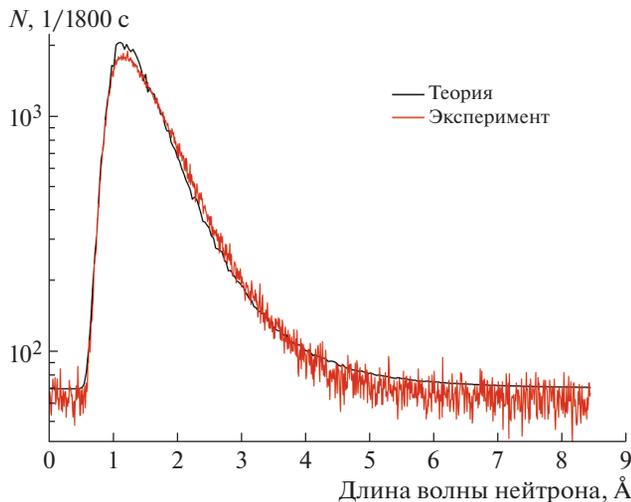


Рис. 9. Сравнение теоретического и экспериментального спектров тепловых нейтронов канала ГЭК-9 реактора ПИК.

осуществлен вывод реактора на мощность 100 кВт и первый пробный эксперимент на выведенном пучке нейтронов. Измерен спектр тепловых нейтронов канала ГЭК-9. Схема эксперимента приведена на рис. 8. Результаты измерений совпали с теоретическими ожиданиями (рис. 9). Дальнейшие планы по достижению ключевых событий на реакторном комплексе ПИК приведены на рис. 10. Итогом этой деятельности станет полноценный реакторный комплекс, оснащенный всем необходимым оборудованием для проведения исследований на выведенных пучках нейтронов. Более подробно состав и планы по реализации этой грандиозной задачи изложены в четырех томах, изданных в 2015 г. под редакцией В.Л. Аксенова и М.В. Ковальчука [2–5].

Авторы выражают благодарность сотрудникам, принявшим участие в подготовке данного обзора, В.В. Воронину, С.Е. Горчакову, А.С. Захарову, Ю.М. Кириенко, В.А. Ульянову.



Рис. 10. График вывода реактора ПИК на проектную мощность и достижения ключевых событий.

исследовательской инфраструктуры на 2019–2027 гг. проводится поэтапный выход реактора на проектную мощность. В конце 2018–начале 2019 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ерыкалов А.Н., Каминкер Д.М., Коноплев К.А. и др. // Физика ядерных реакторов. Калуга: Изд-во ФЭИ, 1966. Т. III. С. 273.
2. Аксенов В.Л., Ковальчук М.В. Реакторный комплекс ПИК. Т. 1. Концепция инвестиционного проекта “Модернизация инженерно-технических систем обеспечения эксплуатации реактора ПИК и его научных станций”. Гатчина: Изд-во ФГБУ ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”, 2015. 115 с.
3. Аксенов В.Л., Ковальчук М.В. Реакторный комплекс ПИК. Т. 2. Научное обоснование комплекса экспериментальных установок на реакторе ПИК. Гатчина: Изд-во ФГБУ ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”, 2015. 196 с.
4. Аксенов В.Л., Ковальчук М.В. Реакторный комплекс ПИК. Т. 3. Концепция инвестиционного проекта “Реконструкция лабораторного комплекса реакторного комплекса ПИК”. Гатчина: Изд-во ФГБУ ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”, 2015. 67 с.
5. Аксенов В.Л., Ковальчук М.В. Реакторный комплекс ПИК. Т. 4. Концепция инвестиционного проекта “Создание приборной базы реакторного комплекса ПИК”. Гатчина: Изд-во ФГБУ ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”, 2015. 79 с.

УДК 53.082.79

ПРИБОРНАЯ БАЗА РЕАКТОРА ПИК

© 2021 г. М. В. Ковальчук¹, В. В. Воронин^{2,*}, С. В. Григорьев², А. П. Серебров²

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

*E-mail: Voronin_VV@npi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

После доработки 05.06.2020 г.

Принята к публикации 13.06.2020 г.

Представлен обзор программы создания приборной базы реакторного комплекса ПИК, выполняемой в соответствии с Указом Президента РФ № 356 от 25 июля 2019 г. и ФНТП развития синхротронных и нейтронных исследований и исследовательской инфраструктуры на 2019–2027 гг. Общая концепция и планы по созданию приборной базы изложены в четырехтомнике “Реакторный комплекс ПИК”, вышедшем в 2015 г. под редакцией В.Л. Аксенова и М.В. Ковальчука.

DOI: 10.31857/S0023476121020065

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Инструментальная программа по физике конденсированного состояния и биофизике
 - 1.1. Дифрактометрический комплекс
 - 1.2. Спектрометрический комплекс
 - 1.3. Комплекс малоугловых дифрактометров
 - 1.4. Рефлектометрический комплекс
2. Программа исследований по физике элементарных частиц и ядерной физике
 - 2.1. Высокоинтенсивный источник УХН на основе сверхтекучего гелия на базе реактора ПИК
 - 2.2. Перспективные эксперименты по физике частиц на реакторе ПИК
 - 2.3. Перспективные эксперименты по ядерной физике на реакторе ПИК

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, нейтроны как инструмент исследования материи и законов природы имеют ряд существенных преимуществ перед другими методами. Эти преимущества заключаются, во-первых, в широком диапазоне измеряемых расстояний и времен, во-вторых, в идеальном зонде для исследования магнетизма, в-третьих, в высокой чувствительности и селективности по отношению к химическим элементам и изотопам, в-четвертых, в глубоком проникновении в исследуемый материал. Кроме того, нейтрон является очень удобным объектом для исследований фундаментальных взаимодействий, поскольку он

участвует во всех их видах, известных в настоящее время (сильное, слабое, электромагнитное и гравитационное). Возможности нейтронных методов исследования различных объектов представлены на рис. 1.

Во второй половине XX века в СССР особое внимание уделяли строительству нейтронных научно-исследовательских центров, и целая плеяда

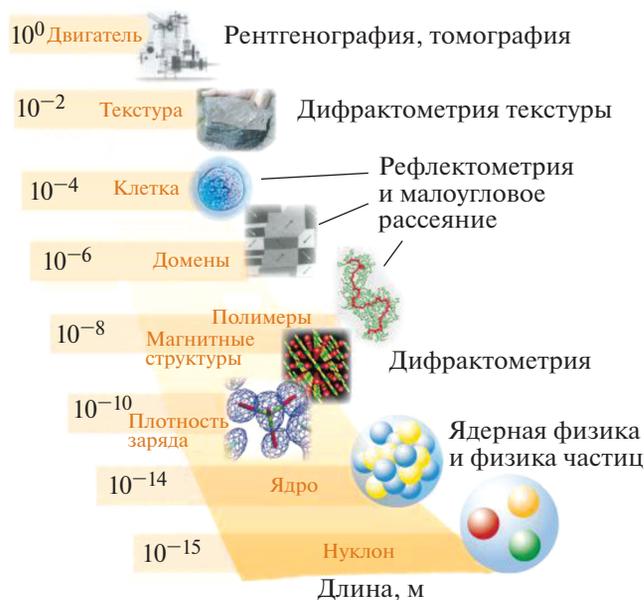


Рис. 1. Сравнение объектов и их масштабов, исследуемых различными методами нейтронного рассеяния.



Рис. 2. Схема размещения экспериментальных установок в зале горизонтальных каналов и нейтронноводном зале.

замечательных ученых были вовлечены в развитие техники рассеяния нейтронов. Опыт использования техники рассеяния нейтронов был закреплен и унаследован научными школами Российской Федерации. В XXI веке области использования нейтронов по-прежнему охватывают самые современные проблемы фундаментальной физики и вопросы технических применений нейтронов, однако главное направление нейтронных исследований постепенно перемещается в биологические науки, физику и химию наноструктурных и так называемых мягких материалов (полимеры, коллоиды и другие материалы), исследования веществ и методов целевой доставки лекарств.

Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт” (НИЦ КИ) является самым передовым научным центром России, использующим современные крупные исследовательские физические установки, в первую очередь источники синхротронного излучения и нейтронов, в науках о жизни. В НИЦ КИ в Москве в последние годы был создан междисциплинарный центр – Центр нано, био, информационных и когнитивных наук (НБИКС-Центр) мирового уровня. В ПИЯФ НИЦ КИ (Гатчина) с 1960-х годов успешно работает Отделение молекулярной и радиационной биологии.

Наиболее эффективное использование источника нейтронного излучения возможно, если высокоэффективные пучки нейтронов, выводимые из высокопоточного реактора, доставляются без потерь к ультрасовременным экспериментальным установкам, позволяющим проводить самые передовые исследования во всех перечисленных выше областях. Поэтому обе составляющие, т.е. высокая производительность самого источника

нейтронов и современный уровень приборной базы, имеют равное значение для успешной реализации научных программ МЦНИ на реакторе ПИК (пучковый исследовательский корпусной). Таким образом, один из основных принципов общей концепции создания экспериментальных станций – совершенствование приборной базы – должен “идти рука об руку” с совершенствованием источника.

Работы по оснащению реактора ПИК комплексом современного оборудования осуществляются в рамках двух проектов: “Реконструкция лабораторного комплекса научно-исследовательского реакторного комплекса ПИК” (сроки выполнения 2017–2020 гг.), “Создание приборной базы реакторного комплекса ПИК” (сроки выполнения 2019–2024 гг.). В результате реализации этих проектов будет создан научно-исследовательский комплекс, оснащенный 25 нейтронными станциями, двумя источниками холодных нейтронов, источником горячих нейтронов и источником ультрахолодных нейтронов (рис. 2, 3), что позволит удовлетворить запросы на нейтронные исследования как со стороны научно-технического комплекса России, так и со стороны значительной части европейских партнеров на долгие годы вперед. Десять нейтронноводных систем (рис. 2) позволяют транспортировать нейтроны к 17 экспериментальным установкам, расположенным в нейтронноводном зале в низкофоновых условиях. Всего в трех экспериментальных залах комплекса планируется обеспечить до 50 позиций на пучках, на которых одновременно могут вести эксперименты различные исследовательские группы.

1. ИНСТРУМЕНТАЛЬНАЯ ПРОГРАММА ПО ФИЗИКЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И БИОФИЗИКЕ

1.1. Дифрактометрический комплекс

Точное знание атомной структуры материалов является основой для правильного понимания их свойств и дает возможность целенаправленно изменять эти свойства. Традиционно к областям исследований конденсированных сред, в которых использование дифракции нейтронов наиболее эффективно, относят структурный анализ соединений, состоящих из легких и тяжелых атомов (гидриды, оксиды), соединений с близкими по номеру элементами (сплавы, интерметаллиды), биологических соединений с применением изотопического контрастирования (в основном с заменой водорода на дейтерий) их отдельных фрагментов и анализ магнитной структуры кристаллов, т.е. определение величины и направления атомных магнитных моментов (ММ). Во всех перечисленных случаях рентгеновское излучение “не видит” деталей, необходимых для решения структуры. Важным фактором является малое (по сравнению с рентгеновскими лучами) поглощение нейтронов в среде. Как следствие, глубина проникновения нейтронов в вещество может быть довольно большой (сантиметры), что позволяет получать более адекватную структурную информацию и изучать микроструктуру объемных материалов и инженерных изделий.

За последнее время произошло резкое расширение как областей применения метода дифракции нейтронов, так и его экспериментальных возможностей. К традиционным направлениям (физика, химия, материаловедение) добавились молекулярная биология, фармакология, геология, инженерные науки. Общий технический прогресс и новые идеи в конструкции дифрактометров, формировании нейтронных пучков и создании детекторных систем позволили достичь таких возможностей в нейтрондифракционных исследованиях, которые еще 15–20 лет тому назад казались немыслимыми. В настоящее время возможны определение *ab initio* структуры кристаллов, уточнение сложной структуры как обычных, так и наноматериалов, анализ локальных искажений структуры с точностью $\sim 0.1 \text{ \AA}$, анализ переходных процессов с характерными временами на уровне 10 с, работа с образцами, объем которых составляет $\sim 1 \text{ мм}^3$.

Уникальной областью применения нейтронной дифракции является исследование магнитной структуры кристаллов на атомном уровне, т.е. пространственного распределения плотности ММ, в простейшем случае — определение величины и направления атомных ММ. Магнитное рассеяние нейтронов определяется величиной эффективного ММ (суммой орбитального и спи-

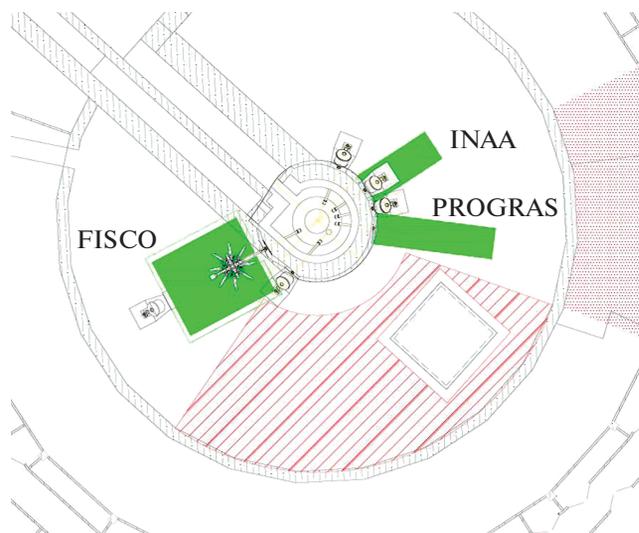


Рис. 3. Зал наклонных каналов.

нового у электронов в оболочке атома), т.е. зависит от угла рассеяния. Использование поляризованных нейтронов позволяет измерять очень малые (до сотых долей магнетона Бора) ММ атомов.

Среди наиболее важных достижений, полученных с использованием дифракции нейтронов, можно отметить прямое доказательство существования различных типов магнитного упорядочения, доказательство фундаментальной важности водородных связей в полимерах и органических макромолекулах, выяснение тонких деталей структуры высокотемпературных сверхпроводников, обнаружение различных типов магнитного, зарядового и орбитального упорядочения в сложных оксидах переходных металлов и многое другое. С примерами исследований, выполненных с помощью порошковой и монокристаллической дифракции нейтронов, можно ознакомиться в [1, 2].

D1 — порошковый дифрактометр нейтронов высокого разрешения предназначен для структурных исследований с помощью упругого рассеяния нейтронов на постоянной длине волны с последующим полнопрофильным анализом измеренных нейтронограмм. Дифрактометр D1, с одной стороны, является наиболее традиционным по решаемым задачам и предназначен для исследования на мягком монохроматическом нейтронном излучении кристаллических (органических, неорганических, комплексных) соединений, магнитных структур и температурной эволюции кристаллических и магнитных структур объектов с параметром элементарной ячейки несколько единиц или несколько десятков ангстрем, т.е. подавляющего большинства неорганических материалов (в том числе наноматериалов и многослойных материалов). С другой стороны, благодаря высокому разрешению и большой интенсив-

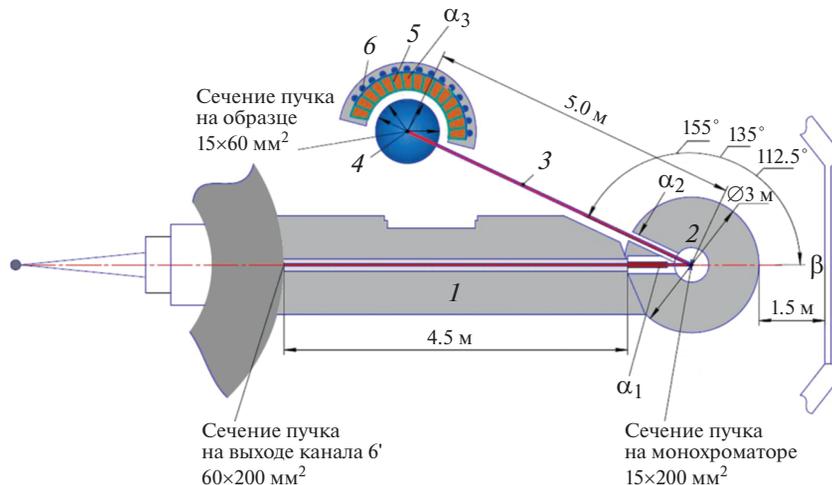


Рис. 4. Схема порошкового дифрактометра высокого разрешения D1 на канале ГЭК-6: 1 – нейтронный канал, 2 – монохроматор, 3 – оптический коллиматор, 4 – стол образца, 5 – коллимационная система детектора, 6 – детектор.

ности потоков нейтронов дифрактометр D1 способен решать такие фундаментальные задачи кристаллографии, как решение *ab initio* структуры с использованием порошков [3, 4].

D1 хорошо подходит для ритвельдовского анализа относительно больших структур, таких как цеолиты с адсорбированными молекулами, фуллерены и фуллереноподобные соединения, а также для решения структур некоторых “квазикристаллических” новых материалов.

Дифрактометр D1 размещен на пучке тепловых нейтронов из горизонтального экспериментального канала ГЭК-6' (рис. 4). Идея установки D1 состоит в использовании наиболее светосильной части спектра нейтронного излучения, реализации переменной длины волны, максимальной фокусировке и концентрации нейтронного пучка на образцах разных размеров, обеспечения максимального возможного разрешения при достаточно высокой светосиле и большой скорости получения информации за счет использования сложной широкоапертурной и высокоэффективной детекторной системы.

Параметры дифрактометра D1: угол выхода монохроматора ($2\theta_m$) не менее 125° ; длина волны нейтронов после монохроматора $\lambda = 1.2\text{--}2.5 \text{ \AA}$; рабочий шаг сканирования $2\theta_i 0.05^\circ$; разрешение дифрактометра $\Delta d/d < 3 \times 10^{-3}$ (при эксплуатации возможно улучшение в несколько раз); угловой диапазон сканирования $2\theta 4^\circ\text{--}168^\circ$; максимальный переданный импульс $Q_{\max} = 12.5 \text{ \AA}^{-1}$; доступная область межплоскостных расстояний $d 0.5\text{--}15 \text{ \AA}$; сечение пучка нейтронов в позиции образца $(10 \times 10)\text{--}(10 \times 50) \text{ мм}^2$.

D3 – порошковый дифрактометр высокой светосилы. Порошковый дифрактометр тепловых нейтронов D3 является прибором высокой свето-

силы и предназначен для исследований атомной и магнитной структуры разных соединений [3, 4]. Эксперименты, которые требуют высокой интенсивности, можно разделить на две части. Во-первых, это эксперименты, для которых нужна высокая скорость измерений – эксперименты с высоким временным разрешением, т.е. с малым временем измерения. В частности, это исследования *in situ* и *in operando*, для которых важна скорость сбора данных, чтобы определить быстро исчезающих предшественников или посредников реакций. Быстрый сбор данных необходим для исследований фазовых переходов (ФП), чтобы наблюдать эволюцию структуры при изменениях температуры, давления, магнитных и/или электрических полей. Вторая категория включает в себя эксперименты, когда доступно крайне малое количество образца (иногда всего 10 мг). Другие примеры экспериментов, для которых важна высокая светосила, – это структурные исследования водородсодержащих образцов, слабые эффекты в фундаментальной физике магнетиков, в функциональных материалах и многое другое.

Основные параметры дифрактометра D3: углы кристалла-монохроматора 44.22° и 90° ; длина волны нейтронов, падающих на образец, $\lambda = 2.52, 1.54, 1.36, 1.28 \text{ \AA}$; рабочий шаг сканирования 0.05° ; разрешение по межплоскостному расстоянию $\Delta d/d \sim 2 \times 10^{-3}$; угловой диапазон сканирования $2\theta 4^\circ\text{--}132^\circ$; сечение пучка нейтронов в позиции образца $8 \times 30 \text{ мм}^2$, для детектора предлагается использовать линейные позиционно-чувствительные гелиевые счетчики (например, Reuter-Stokes $975 \times 8.4 \text{ мм}$).

DC1 – четырехкружный дифрактометр тепловых нейтронов предназначен для исследования атомной и магнитной структуры [3, 4]. Дифракция на монокристалле позволяет наблюдать бо-

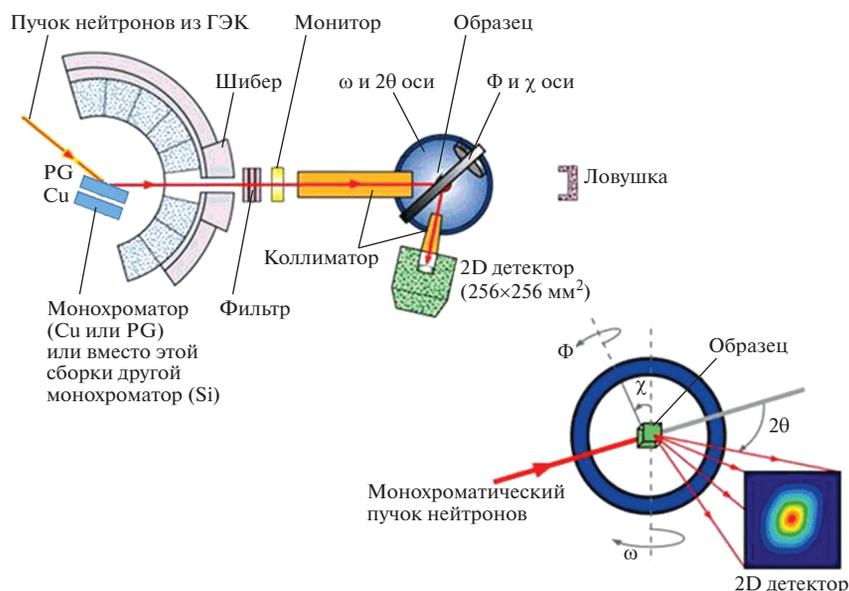


Рис. 5. Схема расположения дифрактометра DC1 на ГЭК-9.

лее тонкие особенности его структуры, недоступные для дифракции на порошке или поликристалле. Например, можно надежно измерять очень слабые брэгговские отражения или слабое диффузное рассеяние. Дифрактометр DC1 размещен на пучке тепловых нейтронов из горизонтального экспериментального канала ГЭК-9 (рис. 5).

Параметры дифрактометра DC1: рабочие длины волн 0.9, 1.2 и 2.4 Å (Cu, Si, PG фокусирующие монохроматоры); монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda \leq 3\%$; угловой диапазон 2θ регистрации вокруг вертикальной оси $-20^\circ-120^\circ$; угловой диапазон 2θ регистрации вокруг горизонтальной оси $-12.5^\circ-25^\circ$ (или наоборот, $-25^\circ-12.5^\circ$, в зависимости от конструкции подъемного устройства детектора); предполагаемый размер образца не более $10 \times 10 \times 10$ мм; диапазон углов вращения образца: $\omega - 34^\circ-48^\circ$, $\chi - 80^\circ-200^\circ$, $\Phi - 179^\circ-179^\circ$, рабочий диапазон зависит от размеров χ -кольца, стола образца и криорефрижератора; точность установки на заданный угол не хуже 0.001° .

TeX-3 – четырехкружный дифрактометр тепловых нейтронов для текстурного анализа. Установка TeX-3 представляет собой четырехкружный дифрактометр тепловых нейтронов, оптимизированный для исследования текстуры (ориентационного распределения кристаллитов) в поликристаллических материалах. Анизотропия поликристаллических материалов оказывает существенное влияние на их поведение в ходе различных термомеханических обработок, что крайне важно для оптимизации подобных процессов. Отметим, что в более 90% всех кристаллических материалов кристаллиты имеют предпочтительную ориента-

цию. Таким образом, изучение текстуры дает богатейшую информацию для широкого диапазона исследований – от взаимосвязи структуры и свойств новейших функциональных материалов до понимания протекания геологических процессов в горных породах. Исследуемые материалы варьируются от чистых металлов и их сплавов, интерметаллидов и композитов до минералов.

Для определения текстуры используют различные подходы. В настоящее время для измерения параметров предпочтительной кристаллографической ориентации наиболее широко применяют дифракционные методики. Рентгеновская дифракция с полюснофигурным гониометром является общепринятым стандартом для подобного рода измерений. Тем не менее нейтронная дифракция имеет существенные преимущества, особенно в случае массивных образцов. Для большинства материалов ослабление интенсивности падающего нейтронного пучка вследствие поглощения и рассеяния на порядок меньше, чем в случае рентгеновского излучения. Поэтому глубина проникновения порядка сантиметров для нейтронов вместо миллиметров для рентгеновских лучей. Для однозначной интерпретации вариаций интенсивности в рентгеновских методиках (как в брэгговской, так и в лауэвской геометрии) необходимо, чтобы узкий падающий пучок не покидал исследуемой области при вращении образца. Напротив, при использовании нейтронов предпочтительно, чтобы массивный (1–10 см в диаметре) образец находился в широком пучке, что позволяет исследовать один и тот же объем на любом этапе. Поскольку дифрагированный сигнал в этом случае усредняется по объему, а не

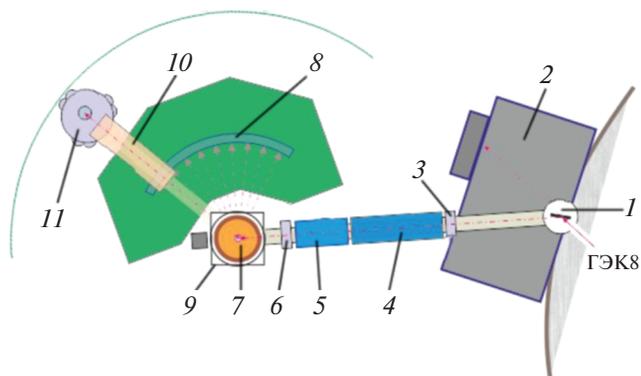


Рис. 6. Схема расположения основных узлов и функциональных компонентов дифрактометра DIPOL: 1 – узел монохроматора, 2 – защита монохроматора, 3 – мониторный счетчик, 4 – поляризатор, 5 – флиппер, 6 – диафрагма, 7 – узел образца, 8 – позиционно-чувствительный детектор. I – Популяционный режим; II – Режим поляризационного анализа: 9 – катушка ведущего поля на образце, 10 – анализатор поляризации, 11 – узел детектора.

только по поверхности, статистика зерен существенно улучшается по сравнению с традиционным рентгеном. Таким образом, нейтронная дифракция имеет неоспоримые преимущества для определения полных полюсных фигур в крупнозернистых агрегатах.

Интенсивность рассеяния рентгеновских лучей сильно зависит от брэгговского угла, в случае нейтронов такой зависимости практически не наблюдается. Следовательно, пики, получаемые на больших углах, могут быть более точно оценены с применением нейтронной дифракции. Также отметим, что угловое разрешение текстурных нейтронных дифрактометров обычно выше, чем рентгеновских дифрактометров с полюснофигурными гониометрами, что делает возможным деконволюцию сложных дифракционных спектров с близко расположенными пиками, как, например, в многофазных системах или материалах с низкой симметрией. Дифрактометр TeX-3 размещен на пучке тепловых нейтронов из горизонтального экспериментального канала ГЭК-6.

Параметры дифрактометра TeX-3: рабочая длина волны дифрактометра 1.24 Å; монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda \leq 3\%$; диапазон углов вращения образца: $\varphi -360^\circ-360^\circ$; $\chi -360^\circ-360^\circ$; $\omega -46^\circ-46^\circ$; предполагаемые образцы: куб с ребром до 10 мм, сфера диаметром до 20 мм, цилиндр диаметром до 15 мм, высота до 15 мм; позиционно-чувствительный детектор 200 × 200 мм.

DIPOL – дифрактометр поляризованных нейтронов предназначен для широкого спектра магнитных исследований, таких как определение магнитных структур, особенностей магнитного упорядочения в кристаллических объектах, изучение магнитных фазовых диаграмм, детальное исследование сложных магнитных структур, магнитных доменов, изучение распределения плот-

ности намагниченности, особенностей магнитного формфактора, локальной восприимчивости. Для реализации этих возможностей в схеме дифрактометра предусмотрена работа в двух режимах: классической дифракции поляризованных нейтронов и XYZ-поляризационного анализа.

В классическом эксперименте на образце падает поток поляризованных нейтронов, а поляризацию рассеянных нейтронов не анализируют. Образец намагничивается магнитным полем, приложенным вдоль вертикальной оси Z, измеряют интенсивности рассеянных нейтронов при двух возможных состояниях поляризации, затем рассчитывают их отношение R – так называемое флип-отношение. Такой режим еще называют “полуполяризованным экспериментом”. Этот метод демонстрирует колоссальное повышение чувствительности к слабым магнитным сигналам и используется в основном для изучения распределения спиновой плотности и особенностей формфактора магнитных ионов в элементарной ячейке.

В методе XYZ-поляризационного анализа поляризацию ориентируют вдоль осей X, Y, Z, и вдоль этих же направлений проводят анализ спинового состояния рассеянных нейтронов. Этот метод чрезвычайно эффективен для разделения ядерного и магнитного вкладов в нейтронное рассеяние и высоко востребован при изучении систем с взаимодействующими параметрами порядка. Поляризационный анализ также позволяет проводить исследования спиновой киральности в сложных магнитных системах.

Дифрактометр имеет следующее оборудование для узла образца: криорефрижератор с диапазоном температур $T = 10-340$ К с вакуумным постом; криостат $T = 1.5-340$ К; температурный контролер LakeShore 340; сверхпроводящий магнит с вертикальным полем (до 7 Тл); система трехмерного анализа дифрагированного пучка нейтронов; двумерный позиционно-чувствительный детектор. Дифрактометр DIPOL размещен на пучке горячих нейтронов из горизонтального экспериментального канала ГЭК-8 (рис. 6).

Параметры дифрактометра поляризованных нейтронов: рабочие длины волн 0.7, 1.0 Å; поток поляризованных нейтронов на образце ($\lambda = 0.7$ Å) $\sim 1 \times 10^7$ н/см²·с; поляризация 95% и более; температура измерений 1.5–300 К; разрешение по импульсу 0.01 Å⁻¹.

1.2. Спектрометрический комплекс

Неупругое рассеяние нейтронов (НРН) – методика, называемая также нейтронной спектроскопией, является одним из краеугольных камней для любого центра нейтронных исследований на основе высокопоточного нейтронного источника. Динамические свойства играют очень важ-

ную роль в физике конденсированного состояния, химии, биофизике и биологии, науках о материалах, поэтому развитие методики НРН должно быть одним из приоритетных направлений работ на реакторе ПИК. Исходя из критического положения нейтронной спектроскопии в Российской Федерации, именно на ПИК могут возлагать надежды все заинтересованные в ренессансе этой методики в стране [3].

НРН используется для исследования динамических свойств материалов [5–8]. По значению для физики конденсированного состояния нейтронную спектроскопию можно сопоставить с таким высокоинформативным методом, как нейтронная дифракция. Нейтронная спектроскопия и дифракция являются комплементарными методиками, их нельзя противопоставлять друг другу. Дифракция (как ядерное, так и магнитное рассеяние нейтронов) позволяет определять кристаллические и магнитные структуры материалов, т.е. отвечает на вопрос, где находятся атомы (или как ориентированы ММ). Дифракция также способна обнаруживать ФП в материалах. Но, как правило, дифракционные методы не позволяют понять механизмы явлений в конденсированных средах, природу ФП, причины формирования того или иного основного состояния системы. Найти ответы на эти более глубокие вопросы может помочь НРН, ибо этому методу доступны спектры элементарных возбуждений, как решеточных – фононов (ответ на вопрос, как атомы движутся), так и электронных и магнитных (магноны, экситоны и другие).

Концепция квазичастиц [9–13] – элементарных возбуждений разной природы – является самой плодотворной идеей в физике конденсированных сред XX века и одним из главных инструментов научного познания в этой области фундаментальной науки. Далеко не случайно при присуждении Нобелевской премии за развитие методики нейтронных исследований конденсированных сред одна половина была присуждена за развитие нейтронной дифракции, а вторая – за НРН. Так, точное знание полной энергии и симметрии системы связанных атомов (кристалла), разницы между значениями энергии различных кристаллических фаз не дает возможности что-либо сказать о физических свойствах кристалла – теплоемкости, намагниченности, восприимчивости, тепловом расширении, теплопроводности, электросопротивлении. В то же время спектры элементарных возбуждений (законы дисперсии и плотности состояний возбуждений) позволяют правильно рассчитывать все основные физические свойства, определять механизм ФП [8, 14]. То есть дифракция в физике конденсированных сред является в значительной степени методом диагностики и поиска эффектов, а спектроскопия – методом выяснения сути явлений, движущих сил, объяс-

нения физических свойств материалов. Две данные методики хорошо дополняют друг друга, если применяются в разумном сочетании. Существенный перекоп в пользу одной из них снижает научную результативность нейтронного источника.

Возбуждения, доступные НРН, отражают многие степени свободы изучаемых систем. К квазичастицам относятся фононы, магноны (или спиновые волны в рамках классической теории магнетизма), волны спиновой плотности, парамагноны, спионы, экситоны, ротоны, фазоны и так далее [15]. Нейтронная спектроскопия является инструментом изучения возбуждений в молекулах (вибрационных, ротационных). Существуют многие виды одноузельных (одноионных) возбуждений: локальные моды колебаний примесных атомов в кристаллах, переходы между уровнями основных мультиплетов, расщепленных в кристаллическом электрическом поле, межмультиплетные переходы. НРН применяют для изучения критической динамики и физики ФП. Важную роль нейтронная спектроскопия играет в исследованиях явлений диффузии и релаксации как в твердых телах, так и в мягких материалах – полимерах, биологических объектах, органических и неорганических соединениях. Жидкости (в том числе квантовые), эмульсии, суспензии, аморфные материалы и прочие неупорядоченные среды, квазикристаллы – все эти объекты характеризуются специфическими видами возбуждений, проявляющимися в нейтронных спектрах.

НРН имеет очень большое значение для изучения динамики кристаллической решетки [16]. Прямые измерения законов дисперсии и плотности фононных состояний (в том числе и парциальных) позволили изучить потенциалы межионных взаимодействий, понять природу формирования многих материалов, объяснить аномалии их физических свойств. В частности, на основе спектров НРН удалось получить прекрасное количественное описание для сверхпроводников с фононным механизмом сверхпроводимости.

Незаменимыми оказались нейтронные спектрометры для изучения ФП, как структурных, так и магнитных, в выявлении тех мод, с которыми связана структурная или магнитная неустойчивость системы [16]. Критическая динамика в физике ФП – еще одна важная ниша для НРН. Ключевую роль нейтронная спектроскопия играет в исследовании магнетиков разных классов – ферро- и ферримагнетиков, антиферромагнетиков, зонных магнетиков и систем с волнами спиновой плотности, спиновых стекол, молекулярных магнетиков, металлоорганических магнетиков. Нейтронные спектры содержат информацию об эффективных обменных константах и прочих важных параметрах магнитных систем [17].

Для решения проблемы высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) и исследования

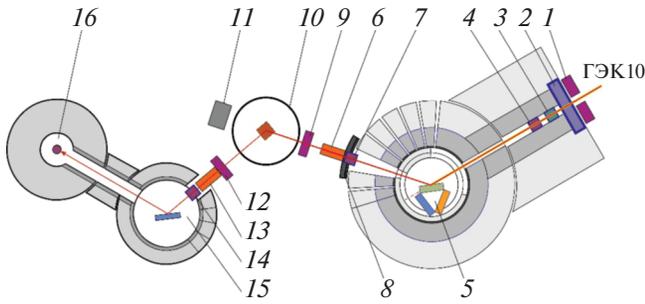


Рис. 7. Схема расположения основных узлов и функциональных компонентов спектрометра IN1: 1 – входная щель (VS), 2 – заслонка, 3 – фильтр, 4 – монитор 1, 5 – узел монохроматора, 6 – коллиматор, 7 – монитор 2, 8 – маска, 9 – диафрагма, 10 – узел образца, 11 – ловушка, 12 – диафрагма, 13 – коллиматор, 14 – монитор 3, 15 – узел анализатора, 16 – узел детектора. Серым цветом обозначены элементы защиты.

сверхпроводников разных типов (в частности, купратов) НРН применяют как один из самых многообещающих и высокоинформативных методов. Хотя проблема ВТСП пока не решена, уже накоплен очень большой объем информации как о решеточной подсистеме, так и о магнитных возбуждениях, что может сыграть решающую роль в выяснении механизма сверхпроводимости. В настоящее время идут активные исследования магнитных и решеточных возбуждений в сверхпроводниках нового поколения на основе железа.

Трудно переоценить роль, которую играет НРН в исследовании систем с сильными электронными корреляциями. В результате измерений спектров магнитных возбуждений удалось выяснить природу необычных основных состояний, выявить возбуждения, специфические для кондо-систем, режимов тяжелых фермионов и промежуточной валентности. Были обнаружены многочисленные аномалии динамики решетки. Низкоразмерные системы, в том числе системы с квазидвумерными спиновыми цепочками и квазидвумерными плоскостями квантовых спинов, были объектами исследования методом НРН. Были получены фундаментальные результаты, обнаружены магнитные возбуждения новой природы.

Спектрометры обратного рассеяния и спин-эхо-приборы оказались незаменимы для исследования динамических процессов при низких переданных энергиях, что потребовало достижения предельно высокого энергетического разрешения (10^{-3} и 10^{-5} мэВ соответственно) [17, 18]. Низкоэнергетическая динамика характерна для процессов релаксации, физических явлений с большими характерными временами и низкими частотами. Класс объектов, требующих изучения низкоэнергетической динамики, очень широк. Исследуют как структурные явления, так и явления в магнитной и электронной подсистемах.

IN1 – трехосный спектрометр тепловых нейтронов. Метод трехосной спектроскопии позво-

ляет настроить спектрометр на измерения в любой точке пространства энергия–импульс или обратного пространства. Эта особенность приводит к тому, что трехосные спектрометры являются одними из основных инструментов для глубоких исследований неупругих процессов в твердом теле и входят в набор экспериментальных установок, обязательный для высокопоточного источника нейтронов. При измерениях на спектрометре происходит дифракция первичного пучка нейтронов на монохроматоре (формирование монохроматического пучка нейтронов, ось вращения 1), рассеяние монохроматического пучка нейтронов на образце (ось вращения 2), дифракция пучка нейтронов на анализаторе (ось вращения 3). Для более эффективного использования нейтронного рассеяния в спектрометре используется схема фокусировки Роуланда, в которой источник, монохроматор и образец расположены на одной окружности. Предложенная схема соответствует современной концепциям построения трехосных спектрометров. Нейтронные исследования на спектрометре IN1 будут проводиться с переменной длиной волны при рассеянии нейтронов в горизонтальной плоскости. Предполагаемое место установки спектрометра – главный зал реактора ПИК, канал ГЭК-10 (рис. 7).

Параметры спектрометра IN1: диапазон энергии нейтронов $E_i = 15–100$ мэВ, длин волн $\lambda_i = 0.9–2.36$ Å; монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda \leq 3\%$; энергетическое разрешение $\Delta E \leq 3$ мэВ (FWHM); предполагаемый размер образца не более 30×30 мм.

IN2 – трехосный спектрометр холодных нейтронов предназначен для исследования с высоким разрешением коллективных возбуждений с низкой энергией в твердом теле [3]. Предполагается, что спектрометр обеспечит высокое разрешение по переданному импульсу и/или энергии, а также будет эффективен в решении проблем упругого рассеяния, где важно высокое соотношение пик/фон. Нейтронные исследования на спектрометре IN2 будут проводиться с переменной длиной волны при рассеянии нейтронов в горизонтальной плоскости. Для эффективного использования нейтронного рассеяния в спектрометре также используется схема фокусировки Роуланда. Предполагаемое место установки спектрометра – нейтронный зал реактора ПИК, нейтронная система канала ГЭК-2 (рис. 8).

Параметры спектрометра IN2: энергетический диапазон 2.3–36 мэВ; длины волн 1.5–6.0 Å; монохроматизация: $\Delta\lambda/\lambda \leq 3\%$; энергетическое разрешение $\Delta E \leq 25, 80, 120$ мкэВ (FWHM) для энергии падающих нейтронов 2.3, 4 и 5 мэВ соответственно; предполагаемые размеры образца (10×10)–(30×30) мм.

IN3 – трехосный спектрометр тепловых поляризованных нейтронов. Наряду с анализом энер-

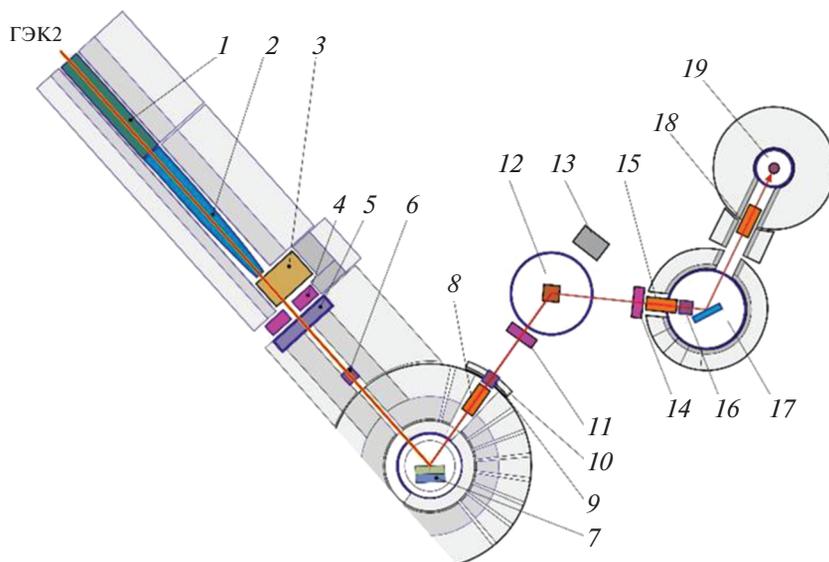


Рис. 8. Схема расположения основных узлов и функциональных компонентов спектрометра IN2: 1 – НВ вставка/поляризатор, 2 – эллиптический нейтроновод, 3 – селектор скоростей, 4 – входная щель (VS), 5 – заслонка, 6 – монитор 1, 7 – узел монохроматора, 8 – коллиматор, 9 – монитор 2, 10 – маска, 11 – диафрагма, 12 – узел образца, 13 – ловушка, 14 – диафрагма, 15 – коллиматор, 16 – монитор 3, 17 – узел анализатора, 18 – коллиматор, 19 – узел детектора. Серым цветом обозначены элементы защиты.

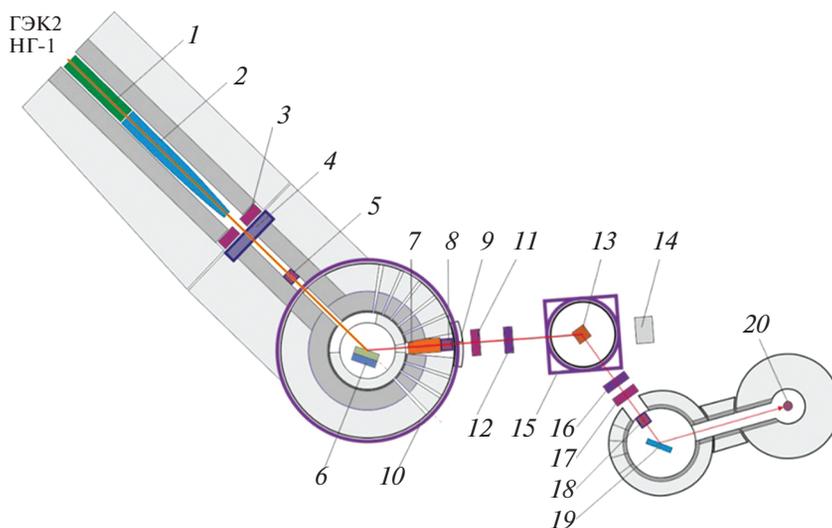


Рис. 9. Схема расположения основных узлов и функциональных компонентов спектрометра IN3: 1 – вставка, 2 – эллиптический нейтроновод, 3 – входная щель (VS), 4 – заслонка, 5 – монитор 1, 6 – узел монохроматора, 7 – коллиматор, 8 – монитор 2, 9 – маска, 10 – катушка ведущего поля на монохроматоре, 11 – диафрагма, 12 – флиппер 1, 13 – узел образца, 14 – ловушка, 15 – катушки ведущего поля на образце, 16 – флиппер 2, 17 – диафрагма, 18 – монитор 3, 19 – узел анализатора, 20 – узел детектора. Серым цветом обозначены элементы защиты.

гии в основной рабочей моде спектрометра проводится анализ спинового состояния рассеянных на образце нейтронов. Этот режим работы спектрометра обеспечит эффективное решение задач для сложных ситуаций с близкими по энергии или импульсу магнитными и решеточными возбуждениями. Нейтронные исследования на спектрометре IN3 будут проводиться с переменной длиной волны при рассеянии нейтронов в горизонтальной плоскости [3]. Для эффективного использования нейтронного рассеяния в спектромет-

ре также применяют схему фокусировки Роуланда. Для реализации режима поляризационного анализа на спектрометре перед монохроматором устанавливают поляризатор, два флиппера – перед образцом и после него, систему ведущих полей на образце, а также анализатор поляризации рассеянных образцом нейтронов. Предполагаемое место установки спектрометра – нейтроноводный зал реактора ПИК, нейтроноводная система канала ГЭК-2, нейтроновод НГ-1 (рис. 9).

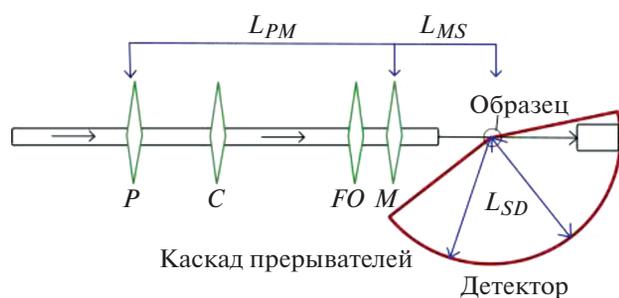


Рис. 10. Принципиальная схема спектрометра IN4 в конфигурации прямой геометрии. L_{PM} , L_{MS} и L_{SD} – расстояния между P - и M -прерывателями, M -прерывателем и образцом S , образцом S и детектором D соответственно. C - и FO -прерыватели являются второстепенными и поглощают нейтроны с неподходящей для эксперимента энергией, кратной пропускаемой основными прерывателями.

Параметры спектрометра IN3: диапазон используемых значений энергии нейтронов 15–100 мэВ, длин волн 0.9–2.36 Å; монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda \leq 3\%$; энергетическое разрешение: $\Delta E \leq 3$ мэВ (FWHM); предполагаемый размер образца не более 30 × 30 мм; поляризация нейтронов $P \geq 95\%$.

IN4 – спектрометр нейтронов по времени пролета (time-of-flight – TOF) предназначен для измерений спектров неупругого рассеяния нейтронов в различных материалах, как в твердых телах (кристаллах и неупорядоченных средах), так и в жидкостях, полимерах, прочих системах типа “мягкие материалы” в интересах физики, химии, биологии, материаловедения [3]. Современный TOF-спектрометр является эффективным сканером возбуждений, позволяющим изучать коллективные и локальные моды возбуждений в широком диапазоне переданных энергии и импульсов. Энергетическое разрешение и разрешение в импульсном пространстве можно варьировать при помощи выбора энергии падающих на образец нейтронов и режима работы установки. Наиболее гибкой схемой, позволяющей изучать как магнитные, так и структурные (решеточные) возбуждения, является схема спектрометра прямой геометрии. Времяпролетный прибор прямой геометрии превосходит спектрометр обратной геометрии по объему доступной для сканирования области в пространстве Q – E (рис. 10). В частности, диапазон переданных импульсов для спектрометров первого типа намного шире.

Для решения задач физики конденсированного состояния, химии, биологии, материаловедения требуются разные режимы измерения – как режим с высоким энергетическим разрешением ~2%, так и режим с умеренным разрешением ~4% и высокой светосилой. Спектрометр IN4 является гибкой системой, способной обеспечить тот или иной режим работы в интересах пользователей.

Параметры спектрометра IN4: диапазон переданной энергии нейтронов = 0.5–20 мэВ; относительное энергетическое разрешение в позиции упругого пика не хуже 5%; размер образца не более 30 × 30 мм.

SEM – нейтронное спиновое эхо. Установка спин-эхо-спектроскопии SEM предназначена для изучения динамики надатомных, молекулярных и надмолекулярных структур: синтетических и биологических полимеров, макромолекул, фуллеренов. Методы спин-эхо-спектроскопии применяют для исследования медленных релаксационных процессов. Такие процессы наблюдаются при исследовании “мягкой материи” и стеклования: например, тепловых колебаний поверхности мембраны в микроэмульсии, динамики полимерных цепей в расплаве, термоактивационного движения доменов в белках, что является важным ключом для понимания функций белка.

Метод нейтронной спин-эхо (НСЭ) спектроскопии имеет наивысшее разрешение по энергии, достижимое на нейтронных спектрометрах. Метод применяется в основном в экспериментах по квазиупругому рассеянию для изучения релаксационных процессов, расположенных на энергетической шкале вблизи нуля переданной энергии. В отличие от других методов неупругого рассеяния нейтронов в методе НСЭ измеряется промежуточная функция рассеяния $S(Q, t)$ в точке обратного пространства Q в зависимости от времени t релаксации изучаемого процесса. Диапазон измеряемых времен релаксации 10^{-12} – 10^{-7} с охватывает динамическую шкалу от микроскопических времен атомных столкновений и спинового обмена до макроскопических времен медленных релаксационных процессов крупных молекул и атомных конгломератов. В отличие от других экспериментальных методов, дающих динамическую информацию, таких как муонная спиновая спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, Мессбауэровская спектроскопия или магнитометрические измерения восприимчивости, НСЭ одновременно дает доступ к микроскопической информации через значение переданного импульса Q в обратном пространстве. Таким образом, НСЭ может выступать связующим звеном между перечисленными интегральными методами и микроскопическими, т.е. традиционной нейтронной спектроскопией – трехосной и времяпролетной.

Установка спин-эхо-спектроскопии SEM работает по принципу модуляции нейтронного спектра по длинам волн фазой ларморовской прецессии спина нейтрона в магнитном поле [19]. В приборе реализованы два различных принципа спинового эха, а именно резонансное спин-эхо и принцип Mieke, или синусоидальной модуляции интенсивности падающего на образец нейтронного потока. Используя прецессию спина ней-

трона в магнитном поле для измерения динамической функции рассеяния объектов $S(Q, t) \sim \int S(Q, \omega) \cos(\omega t) d\omega$, спектрометр позволяет разделить процессы изменения импульса и спинового состояния нейтрона в явлениях рассеяния в объектах, включающих в себя ядерные и магнитные подсистемы. Опция Mize [20] позволяет не ограничиваться изучением объектов со спиновой зависимостью сечений рассеяния (магнетиков, сверхпроводников, водородсодержащих сред), а дополнительно изучать квазиупругие процессы практически в любых системах, а также в любых условиях, в том числе во внешнем магнитном поле.

Параметры спектрометра: диапазон используемых длин волн нейтронов 4.0–12 Å; монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda \leq 20\%$; диапазон переданных импульсов q 0.01–1.5 Å⁻¹; поляризация пучка на образце составляет $P_0 = 0.95$; предполагаемый размер образца не более 20 × 20 мм; диапазон измеряемых времен 0.01–10 нс (при $\lambda_i = 12$ Å) и 0.001–2 нс (при $\lambda_i = 4.0$ Å).

ТНР – *тестовый нейтронный спектрометр* предназначен для проведения измерений реального нейтронного спектра на канале ГЭК-3. Вспомогательный характер спектрометра компенсируется его востребованностью для сопровождения строительства нейтронной системы и всей приборной базы в ближайшие годы. С помощью спектрометра ТНР проводят измерения спектров нейтронных пучков на разных участках нейтронных трактов и затем интерполируют экспериментальные данные для определения величины нейтронного потока на проектной мощности.

Параметры спектрометра: измерительный диапазон 0.5–20 Å; приборное разрешение 5%; характерное время набора статистики 1 ч (зависит от пучка и мощности работы реактора); мобильная установка, пригодная к перемещению на любой пучок.

1.3. Комплекс малоугловых дифрактометров

Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) является одним из наиболее информативных методов изучения строения вещества в надатомных масштабах – от единиц нанометров до десятка микрометров. Поэтому исследования с применением МУРН охватывают чрезвычайно широкий класс объектов – от структуры белков и вирусов в биологии, медицине и фармакологии до полимерных наноконформативных материалов, эмульсий и микроэмульсий в химии, от несоизмеримых магнитных структур и критических флуктуаций при фазовых превращениях в физике конденсированных сред до фрактальных структур гранули-

рованных материалов в материаловедении и металлургии и минералов в геологии [21–34].

Мембрана-2 – *установка малоуглового рассеяния нейтронов*. Малоугловой дифрактометр Мембрана-2 предназначен для изучения надатомных, молекулярных и надмолекулярных структур различных объектов: синтетических и биологических полимеров, макромолекул, фуллеренов [3]. Особый класс объектов исследования представляют наночастицы: нанотрубки, катализаторы, нанофазные включения в металлах, сплавах, композитах. Агломераты наночастиц формируются в периодические структуры, фракталы, системы с ближним порядком – все они требуют широкого пространственного диапазона исследований. Поэтому малоугловой дифрактометр Мембрана-2 спроектирован как установка МУРН с максимально широким диапазоном переданных импульсов при одномоментной съемке. Нейтронные исследования на малоугловом дифрактометре Мембрана-2 будут проводиться в монохроматическом режиме с возможностью изменения длины волны и в полихроматическом режиме с применением времяпролетной методики (рис. 11).

Параметры установки: диапазон используемых длин волн нейтронов 4.5–20 Å; монохроматизация $\Delta\lambda/\lambda \leq 10\%$, дополнительно рассмотрена возможность монохроматизации с системой прерывателей $\Delta\lambda/\lambda \leq 2$ –26% в зависимости от используемой пары прерывателей и расстояния образец–детектор; диапазон переданных импульсов q 0.001–0.5 Å⁻¹; расходимость пучка варьируется в зависимости от количества используемых коллимирующих секций и величины диафрагмы (от 10 × 10 до 30 × 30 мм); размер образца 15 × 15 мм.

Тензор – *установка малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов*. Малоугловой дифрактометр поляризованных нейтронов Тензор предназначен для изучения ядерных и магнитных неоднородностей масштаба 1–100 нм при проведении исследований в области материаловедения (дефектов, пористости), физики металлов (выделившихся фаз, кластеров), технологии наноструктур и наноматериалов (мезопористых систем, мембран, фотонных кристаллов), физики сложных магнитных структур, спиновых корреляций при критических явлениях в ферромагнетиках, физике и химии коллоидных частиц (микроэмульсии, коллоидных растворов, жидких кристаллов) и физики сверхпроводников [3]. Использование поляризованных нейтронов расширяет спектр исследований и позволяет не только традиционно выделять магнитное рассеяние, но и изучать в экспериментах по МУРН динамику спиновых корреляций при малых переданных импульсах, многочастичные спиновые корреляции, киральные свойства веществ, магнитно-ядерную интерференцию. С примерами исследований, выполнен-

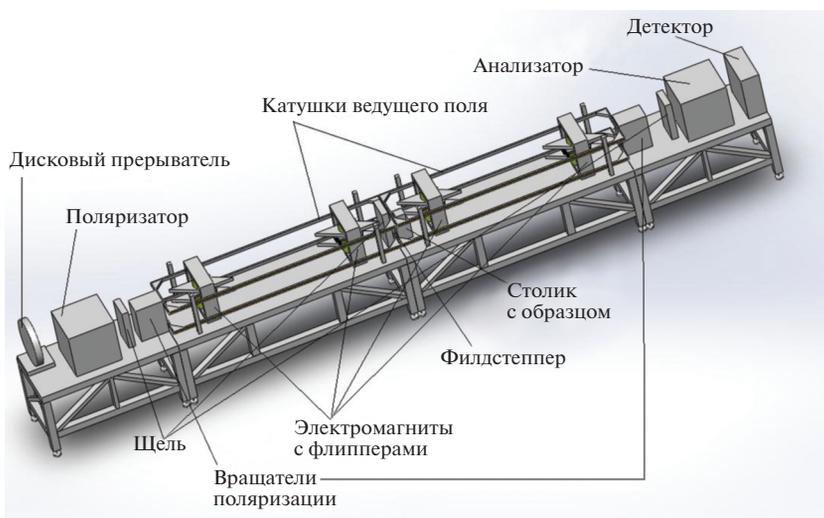


Рис. 12. Эскиз установки SESANS.

В основе работы прибора лежит один из вариантов метода спинового эха. SESANS отличается от установок классического спинового эха тем, что области прецессии имеют форму параллелограмма. Это приводит к тому, что после изменения направления траектории движения в результате рассеяния нейтронов на образце длина пути во втором плече установки сильно изменяется и угол рассеяния оказывается связанным с измеряемым изменением поляризации.

Параметры установки: диапазон длин волн 3.5–12 Å; степень монохроматичности (в монохроматической моде) $\Delta\lambda/\lambda = 2\%$; диапазон измеряемых масштабов 0.1–40 мкм; поляризующая эффективность поляризатора и анализатора $P_p \geq 0.95$; сечение нейтронного пучка на образце $10 \times 10 \text{ мм}^2$; плоскость рассеяния горизонтальная; вертикальная расходимость нейтронного пучка 3 угл. мин и менее.

1.4. Рефлектометрический комплекс

За последнее десятилетие нейтронная рефлектометрия стала мощным методом исследования поверхностей, тонких пленок и многослойных структур. Увеличение светосилы нейтронных рефлектометров за счет размещения на более интенсивных источниках нейтронов, а также применение современной нейтронной оптики позволили существенно уменьшить время измерений и повысить пространственное разрешение. Сравнительная простота анализа данных о зеркальном отражении нейтронов способствует его широкому использованию для восстановления структуры и послойной магнитометрии по глубинным профилям плотностей длин рассеяния. В последнее время все в большей степени используются возможности нейтронной рефлектометрии, связан-

ные с незеркальным рассеянием и МУР при скользящем падении.

SONATA – высокопоточный рефлектометр поляризованных нейтронов предназначен для исследования тонких и атомарно тонких пленок, слоистых и латерально упорядоченных структур, магнетизма в таких структурах и процессов на границах с быстрой кинетикой, в том числе на границе между твердой и жидкой фазами. Его схема приведена на рис. 13. Использование поляризованных нейтронов существенно увеличивает потенциал прибора, поскольку делает возможным изучение магнетизма поверхностей, слоистых и латерально упорядоченных структур. Наряду с классической схемой рефлектометрии поляризованных нейтронов будет осуществлена схема с векторным анализом поляризации [40]. Таким образом можно получать более детальную и надежную информацию о магнитном состоянии нанослоев, а также развивать элементы инновационной нейтронной спиновой (спин-манипуляционной) оптики [41].

Взаимодействие падающих нейтронов с поверхностью образца приводит к их рассеянию по трем основным каналам (рис. 14): зеркального отражения (угол падения равен углу отражения), незеркального рассеяния (в плоскости зеркального отражения) и малоуглового рассеяния нейтронов при скользящем падении (МУРН-СП, или GISANS).

Рефлектометрия зеркального отражения используется для восстановления глубинного профиля плотности длины рассеяния, который дает информацию о химическом (и изотопном) составе отражающих слоев на масштабах порядка $1-10^2 \text{ нм}$. Рефлектометрию поляризованных нейтронов можно использовать для послойной векторной магнитометрии. Структурные и магнит-

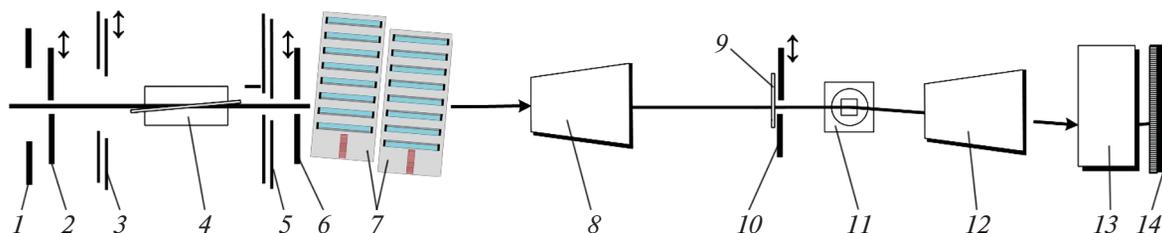


Рис. 13. Принципиальная схема нейтронного рефлектометра SONATA: 1 – выходное окно транспортного нейтронновода, 2 – 2D-диафрагма, 3 – первая пара дисков чоппера, 4 – трансмиссионный флиппер, 5 – вторая пара дисков чоппера, 6 – 2D-диафрагма, 7 – пучковый комбинатор, 8 – флиппер, 9 – монитор, 10 – 2D-диафрагма, 11 – узел образца, 12 – флиппер, 13 – веерный анализатор, 14 – двухкоординатный ПЧД. После выходного окна транспортного нейтронновода располагаются три коллимационные щели, элементы трехдискового чоппера оригинальной конструкции [9], трансмиссионный фильтр, пучковый комбинатор, два флиппера, монитор, узел образца, веерный анализатор и двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор (ПЧД).

ные неоднородности масштабов 10^2 – 10^4 нм (вариации плотности длины рассеяния) в плоскости зеркального отражения могут быть разрешены при использовании щелевой коллимации в съемках на малых углах скольжения. Коллимируя падающий пучок в горизонтальной и вертикальной плоскостях, можно измерить МУРН-СП на латеральных неоднородностях (вариациях плотности длины рассеяния) в плоскости, перпендикулярной плоскости зеркального отражения. Таким образом могут быть разрешены структурные и магнитные неоднородности масштабов 1 – 10^2 нм.

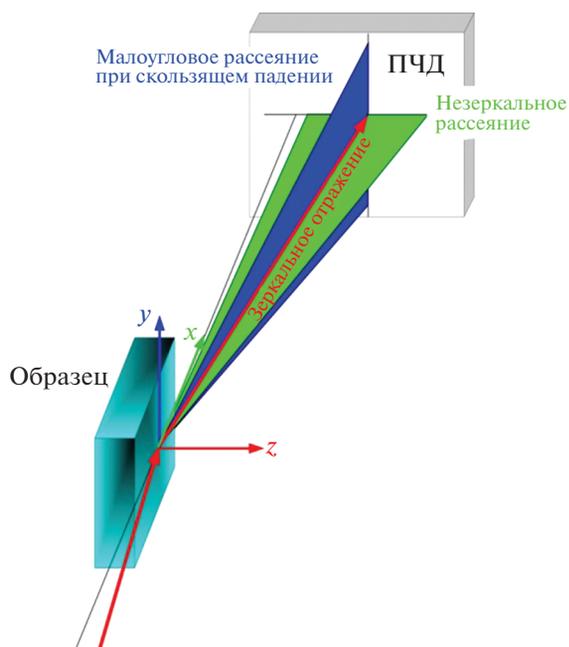


Рис. 14. Каналы рассеяния нейтронов на поверхности образца при точечной геометрии съемок: зеркальное отражение, незеркальное рассеяние в плоскости зеркального отражения xz ; малоугловое рассеяние при скользящем падении (МУРН-СП). Для упрощения рисунка МУРН-СП показано только в одной плоскости, фактически оно заполняет все окно ПЧД.

Параметры рефлектометра SONATA: время-пролетные съемки: рабочий спектр 2 – 25 Å, варьируемый диапазон λ и разрешение $\Delta\lambda/\lambda$; съемки с постоянной длиной волны: рабочие длины волн 2 – 25 Å, оптимальная длина волны 5.2 Å, разрешение $\Delta\lambda/\lambda \sim 3$ – 10% , максимальные переданные импульсы не менее 1 Å $^{-1}$ (зеркальное рассеяние), 0.05 Å $^{-1}$ (незеркальное рассеяние), 0.2 Å $^{-1}$ (МУРН-СП); поляризация пучка более 98% .

HARMONY – рефлектометр нейтронов с вертикальной плоскостью рассеяния. Нейтронный рефлектометр HARMONY – времяпролетный прибор с вертикальной плоскостью рассеяния. Для данного рефлектометра основными направлениями исследования являются: границы разделов воздух–жидкость, жидкость–твердое тело и твердое тело–воздух, динамические системы, диффузное (незеркальное) рассеяние, магнитные тонкие пленки. Для решения поставленных задач реализованы следующие режимы работы прибора: рефлектометрия неполяризованных нейтронов в режиме зеркального и незеркального рассеяния; рефлектометрия поляризованных нейтронов в режиме зеркального и незеркального рассеяния с поляризационным анализом. Проведение исследований на рефлектометре в обоих режимах измерений возможно как при отражении от поверхности образца сверху, так и при отражении от поверхности образца снизу. Характерные разрешаемые размеры по глубине образца составляют 10 – 1000 Å.

Параметры рефлектометра: рабочий диапазон длин волн 2 – 20 Å; диапазон по перпендикулярной компоненте переданного импульса к поверхности образца $Q_z \sim 0.005$ – 0.5 Å $^{-1}$; поляризация нейтронного пучка в поляризационной моде до $P \sim 96\%$; сечение пучка нейтронов в позиции образца (0.1×10) – (4.0×100) мм 2 .

В схеме рефлектометра будут использованы инновационные элементы, разработанные в ПИЯФ: чоппер (прерыватель пучка) [42, 43] и компактный трансмиссионный суперзеркальный поляризатор

[44, 45]. Так, использование предлагаемого чоппера позволит в несколько раз уменьшить время измерения образца в стандартном рефлектометрическом эксперименте по сравнению с использованием широко распространенного в нейтронных центрах двухдискового чоппера [46].

NERO – рефлектометр поляризованных нейтронов по своему функциональному назначению является узкоспециализированным аналогом рефлектометра SONATA, работающим в режиме зеркального отражения. Он сфокусирован на исследованиях магнитных тонких пленок и многослойных структур.

Параметры рефлектометра: длина волны нейтронов 4.5 Å; разрешение по длине волны в режиме высокого разрешения $\Delta\lambda/\lambda = 0.02$, в режиме среднего разрешения $\Delta\lambda/\lambda = 0.05$; диапазон углов регистрации рассеиваемых нейтронов $2\theta\ 0^\circ-10^\circ$; поляризация нейтронного пучка $P > 96\%$; минимальный размер 10×10 мм.

ТНР – тестовый нейтронный рефлектометр предназначен для тестирования нейтронных поляризующих и неполяризующих зеркал для создания нейтронных волноводов и других нейтронных оптических устройств реакторного комплекса (РК) ПИК. Вспомогательный характер спектрометра компенсируется его востребованностью для сопровождения строительства нейтронно-волноводной системы, в частности для оценки качества внутреннего нейтронотражающего покрытия. Рефлектометр предполагает четыре режима измерений, а выбор режима определяется решаемой физической задачей: режим I – с “белым” неполяризованным пучком, режим II – с “белым” поляризованным пучком, режим III – с монохроматическим неполяризованным пучком, режим IV – с монохроматическим поляризованным пучком.

Параметры рефлектометра: рабочие длины волн (временнóлетные съемки) от 0.9 до 5 Å; монохроматизация: $\Delta\lambda/\lambda \sim 1\%$; поляризация пучка $P > 99\%$; доступный диапазон переданных импульсов: $Q_z \sim 0.003-0.3 \text{ \AA}^{-1}$.

2. ПРОГРАММА ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ФИЗИКЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ЧАСТИЦ И ЯДЕРНОЙ ФИЗИКЕ

В современной физике элементарных частиц тесно переплелись космология и свойства Вселенной на ранней стадии образования, структура элементарных частиц и их взаимодействий, ядерная физика и физика фазовых превращений. Один из путей получения новых данных в этой области – увеличение точности измерений в физике низких энергий, в частности в нейтронной физике. Для этой цели необходимы высокоинтенсивные источники нейтронов, поскольку для увеличения точности необходимо увеличение

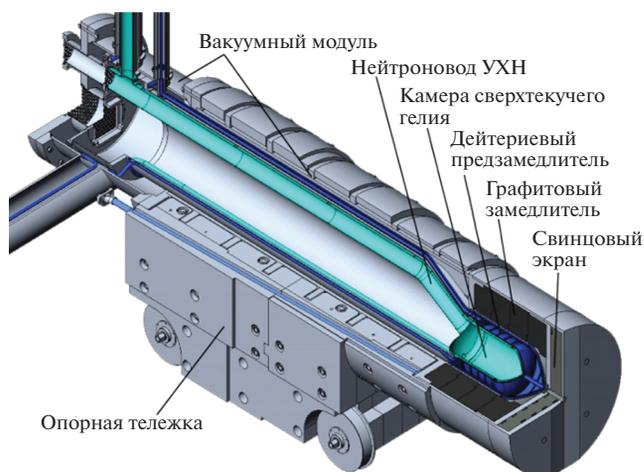


Рис. 15. Конструкция источника УХН на РК ПИК.

статистики; кроме того, необходимы новые идеи, методики и нестандартное оборудование.

2.1. Высокоинтенсивный источник УХН на основе сверхтекучего гелия на базе реактора ПИК

Создается источник для производства ультралоудных нейтронов (УХН) с плотностью, в 10–100 раз превышающей плотность УХН на существующих в мире источниках (рис. 15, 16, табл. 1). Такое увеличение интенсивности УХН будет достигнуто за счет применения новой технологии со сверхтекучим гелием. На источнике УХН запланирована программа исследований фундаментальных взаимодействий, включающая в себя поиск электрического дипольного момента нейтрона и прецизионное измерение его времени жизни. Обе задачи имеют принципиальное значение для физики элементарных частиц и космологии. На пучках УХН будут проводиться работы коллег из НИЦ КИ, ОИЯИ и зарубежных коллег. В настоящее время эти работы проводятся на реакторе Института Лауэ–Ланжевена (ИЛЛ) (Гренобль, Франция). Однако физика УХН началась в России, и было бы важно восстановить российские приоритеты в этой области.

Таблица 1. Параметры источника УХН

Параметр	Значение
Полная производительность, с^{-1}	7.8×10^6
Энерговыведение в гелиевой камере, Вт	2
Плотность потока УХН, $\text{н}/\text{см}^3$	1.3×10^3
Объем камеры источника УХН, л	40
Рабочая температура конвертора УХН, К	1.2

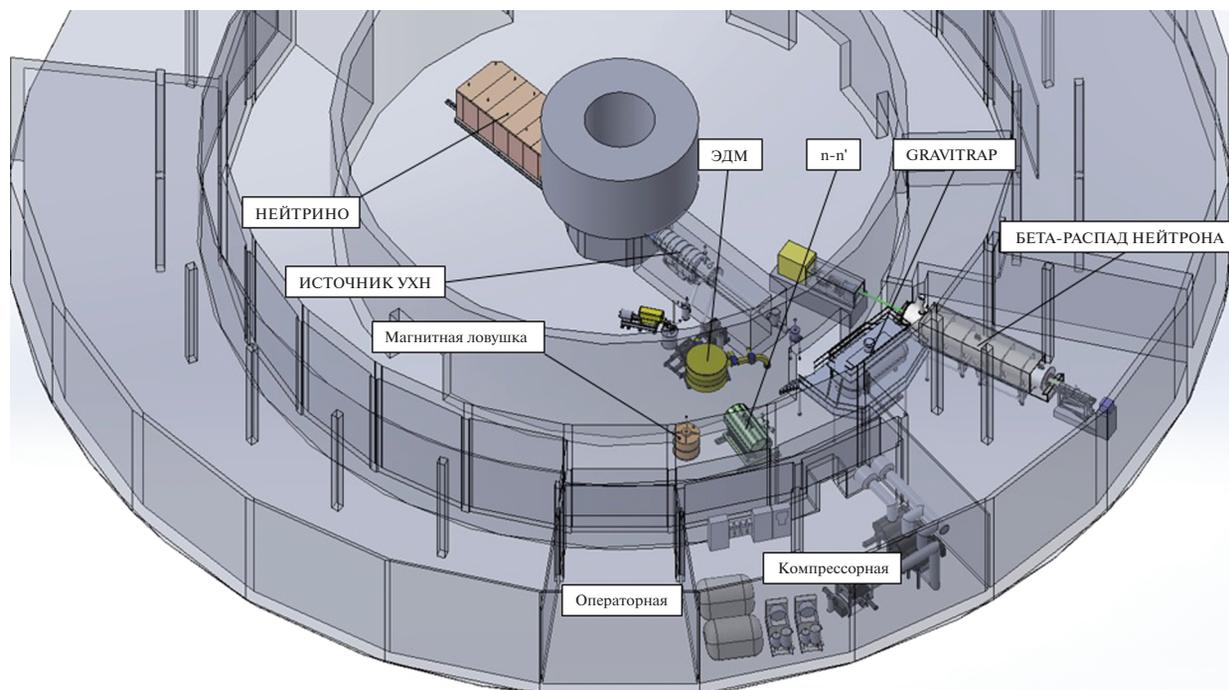


Рис. 16. План размещения источника УХН со сверхтекучим гелием и экспериментальных установок на канале ГЭК-4 РК ПИК.

2.2. Перспективные эксперименты по физике частиц на реакторе ПИК

Магниторезонансный спектрометр на УХН для измерения электрического дипольного момента (ЭДМ) нейтрона. Эксперимент по поиску ЭДМ нейтрона связан с общей проблемой теории элементарных частиц: адекватным описанием процессов, идущих с нарушением CP- и T-симметрии. Величина ЭДМ в современных теоретических моделях возникает в первом порядке слабого взаимодействия и оказывается на уровне 10^{-26} – 10^{-28} е·см.

Наиболее точное на сегодняшний день ограничение на величину ЭДМ нейтрона (менее 2×10^{-26} е·см) было получено в ИЛЛ. В их установке использовались одна камера для хранения УХН и ртутный комагнитометр для мониторинга магнитных условий. В такой схеме возможны систематические ошибки при наличии градиента магнитного поля. Дифференциальный магнитно-резонансный спектрометр с двумя камерами хранения УХН, системой двойного анализа поляризации и четырьмя детекторами, с общим постоянным магнитным полем (рис. 17) обеспечивает принципиально иную возможность контроля систематических эффектов. Тестовый эксперимент был проведен на реакторе ИЛЛ, где был получен предел – менее 5×10^{-26} е·см. Создание нового источника УХН на реакторе ПИК с плотностью на 2 порядка выше, чем в ИЛЛ, позволит полу-

чить точность измерений ЭДМ на уровне лучше чем 10^{-27} е·см. Обнаружение ЭДМ нейтрона либо новое ограничение на его величину на таком уровне может стать решающим фактором при выборе теории, адекватно описывающей явления нарушения CP-симметрии.

Установка “ЭДМ нейтрона кристалл-дифракционным методом” (DEDM). При создании экспериментальной позиции на пучке холодных нейтронов с большой апертурой и интенсивностью в нейтроноводном зале первоочередной задачей является кристалл-дифракционный эксперимент по поиску ЭДМ нейтрона на установке DEDM. Данный инструмент будет представлять собой универсальную позицию для исследования свойств нейтрона и фундаментальных взаимодействий (рис. 18). Основная идея заключается в использовании гигантских электрических полей нецентросимметричного кристалла. Величина полей на всем пути нейтрона через кристалл составляет 10^8 – 10^9 В/см, что более чем в 10^4 раз превышает поля, достижимые в лаборатории обычными методами. При поиске ЭДМ нейтрона возможно достижение точности $(2-3) \times 10^{-27}$ е·см с использованием нового класса кристаллов (BSO, BGO).

Большая гравитационная ловушка для измерения времени жизни нейтрона (GT). Увеличение точности измерения времени жизни нейтрона позволит проверить справедливость теоретических моде-

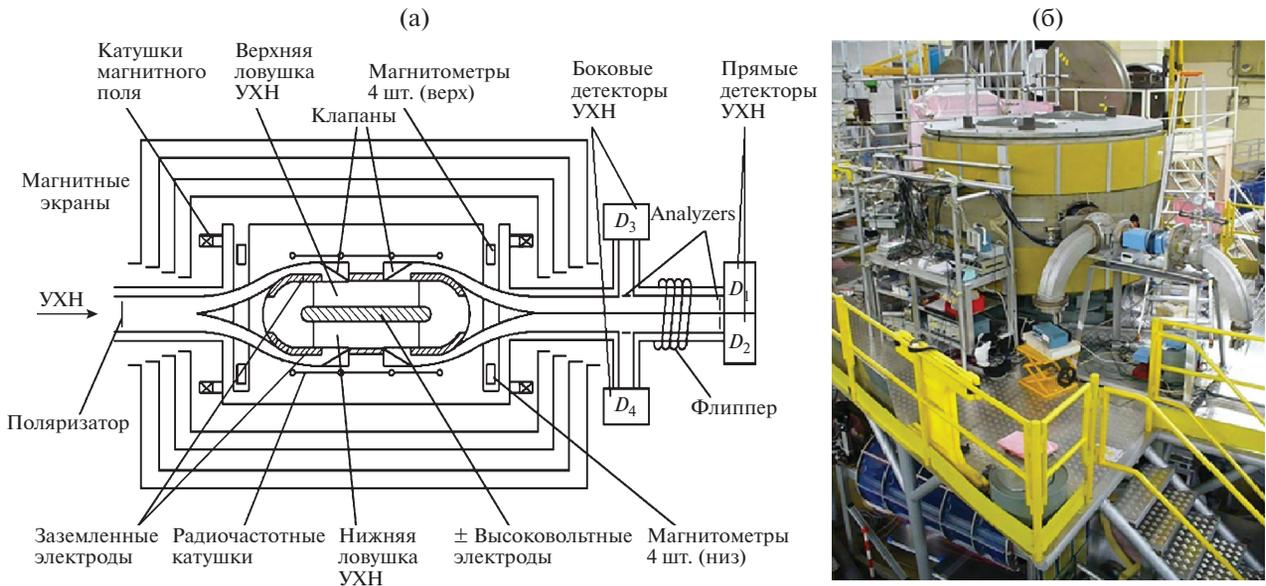


Рис. 17. Схема ЭДМ-установки (а) и ЭДМ-спектрометр ПИЯФ на реакторе ИЛЛ (тестовый эксперимент) (б).

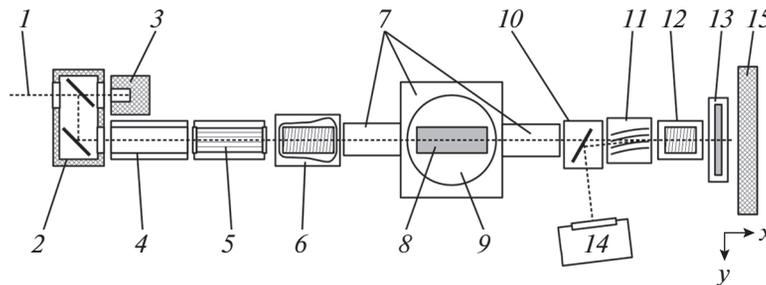


Рис. 18. Схема установки DEDM: 1 – пучок нейтронов, 2 – двухкристалльный монохроматор, 3 – ловушка пучка, 4 – нейтронотвод, 5 – поляризатор, 6 – спин-флиппер, 7 – система 3D анализа поляризации, 8 – блок рабочего кристалла, 9 – немагнитная система позиционирования образцов, 10 – однокристалльный монохроматор, 11 – непоглощающий суперзеркальный анализатор, 12 – спин-ориентирующая катушка, 13 – кристалл-отражатель, 14 – позиционно-чувствительный детектор 2D, 15 – ловушка пучка.

лей нуклеосинтеза в ранней Вселенной и справедливость Стандартной Модели элементарных частиц. В установке (рис. 19) используется принцип гравитационного затвора для удержания УХН в материальной ловушке. Плотность УХН в новой ловушке примерно в 30 раз больше, чем в предыдущей. Ожидается, что точность измерения времени жизни нейтрона в данной установке составит 0.2 с.

Установка для измерения времени жизни нейтрона с использованием магнитного хранения УХН (МТ). Схема эксперимента по измерению времени жизни нейтрона методом хранения УХН в магнитной ловушке, изготовленной с использованием постоянных магнитов, представлена на рис. 19. Магнитное удержание нейтронов позволяет исключить соударение нейтронов со стенками. В магнитной ловушке УХН определенной поляризации отражаются магнитным барьером и не испытывают соударений со стенками. Задача данного эксперимента – достичь статистической

чувствительности в измерении времени жизни нейтрона на уровне 0.3 с.

Установка “Бета-распад нейтрона”. Основная цель эксперимента – измерение электронной асимметрии β -распада нейтрона с относительной точностью $(1-2) \times 10^{-3}$. Основу экспериментальной установки (рис. 20) составляет сверхпроводящий соленоид с напряженностью магнитного поля 0.35 Тл в области однородного поля и 0.80 Тл в области магнитной пробки при токе 1000 А. Корреляционный коэффициент в β -распаде нейтрона измеряется за счет магнитной коллимации угла вылета электрона и усреднения по углам вылета нейтрино. Магнитная коллимация осуществляется магнитной пробкой, а усреднение по углам вылета нейтрино выполняется благодаря сбору всех протонов от β -распада нейтрона с помощью распределенного электрического потенциала. Создание поляризации нейтронного пучка и ее анализ предлагается осуществлять с помощью суперзеркального многощелевого поляризатора.

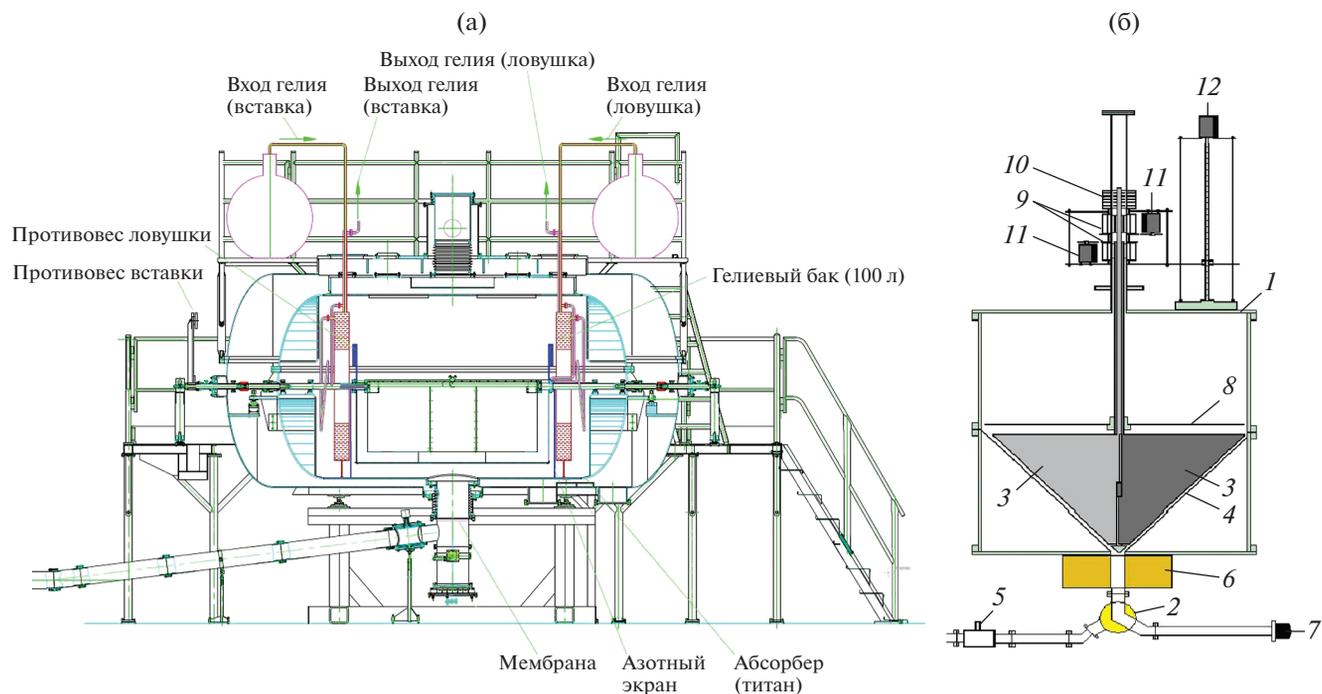


Рис. 19. Общий вид гравитационной ловушки для измерения времени жизни нейтрона (а). Схема экспериментальной установки времени жизни нейтрона с использованием магнитного хранения (б): 1 – вакуумная камера, 2 – переключатель направления движения УХН, 3 – вращающиеся шторки, 4 – магнитная ловушка, 5 – шибер нейтронов, 6 – электромагнитный затвор УХН, 7 – детектор УХН, 8 – крышка-отражатель нейтронов.

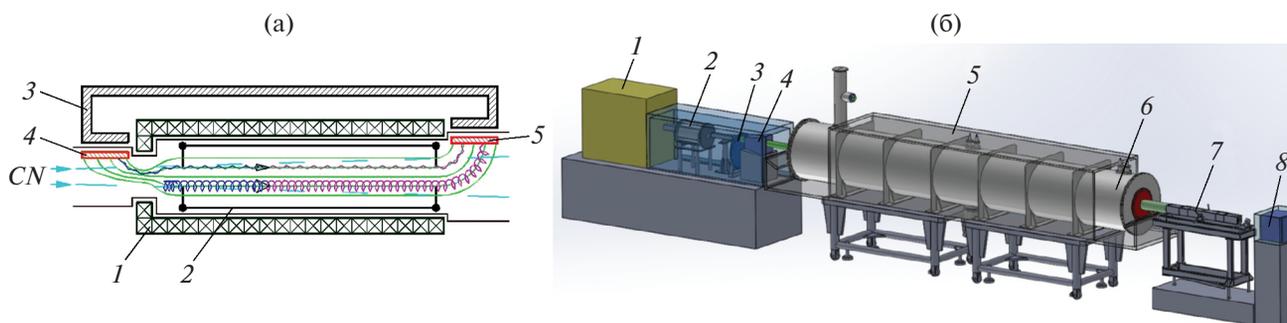


Рис. 20. Схема эксперимента “Бета-распад нейтрона” (а): 1 – сверхпроводящий соленоид, 2 – цилиндрический электрод, 3 – железное ядро; 4 – детектор электронов, 5 – детектор протонов. Нейтронный приборный комплекс (б): 1 – суперзеркальный поляризатор, 2 – монохроматор, 3 – прерыватель, 4 – спин-флиппер, 5 – магнитный экран, 6 – сверхпроводящий соленоид, 7 – устройство для измерения поляризации пучка, 8 – ловушка пучка.

Используется времяпролетная методика с прерывателем пучка и селектором скоростей. Это позволит фиксировать место распада нейтрона. Применение скрещенных электрических и магнитных полей позволяет развести протоны и электроны. Зная точку распада нейтрона и используя времяпролетную методику для протонов, можно измерить продольный импульс протона. Это позволяет перейти к измерению нейтринной асимметрии. Пучок нейтронов попадает в область распада, ограниченную цилиндрическим электродом. Все протоны вытягиваются из области

распада нейтронов электрическим полем и попадают на протонный детектор. Электроны движутся на электронный детектор.

Установка “Нейтрино”. Экспериментальный поиск возможных осцилляций нейтрино в стерильном состоянии проводится на протяжении многих лет. Этому посвящены многочисленные эксперименты на ускорителях, реакторах, на искусственных нейтринных источниках. Стерильное нейтрино является кандидатом в частицы темной материи. Гипотеза осцилляций в стериль-

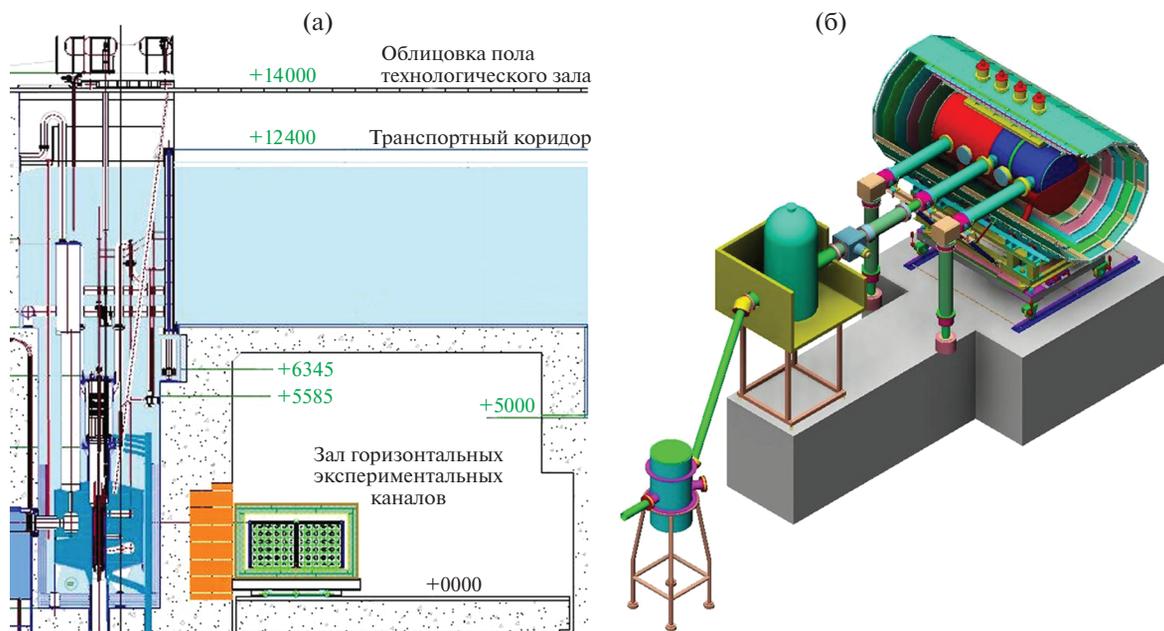


Рис. 21. Схема размещения детектора антинейтрино на реакторе ПИК (а): 1 – активная зона реактора ПИК (высота 50 см, диаметр 40 см), 2 – область перемещения детектора антинейтрино 6–15 м от активной зоны реактора ПИК. Установка для поиска переходов нейтрона в зеркальное (стерильное) состояние (б).

ное состояние может быть проверена прямым измерением зависимости нейтринного потока и нейтринного энергетического спектра на различных расстояниях в диапазоне 6–12 м. Реактор ПИК открывает уникальные возможности для таких исследований благодаря компактной зоне и большой мощности реактора. Детектирование реакторных антинейтрино основано на реакции обратного β -распада и использовании жидкого сцинтиллятора с гадолинием. Фотоумножители регистрируют два последовательных события: мгновенную вспышку от позитрона и аннигиляционных γ -квантов с энергией 511 кэВ, а после задержанный сигнал от γ -квантов реакции ($n\text{Gd}, \gamma$) с рожденным нейтроном. Энергетический спектр антинейтрино восстанавливается из энергетического спектра позитронов. Детектор будет расположен в главном зале под транспортным коридором, где наилучшая защита от космического излучения (рис. 21). Минимальное расстояние по прямой до активной зоны составит порядка 6 м, максимальное – 15 м.

Подготовка эксперимента была начата на реакторе ВВР-М и продолжена на реакторе СМ-3. После пуска реактора ПИК планируется проводить на нем основные измерения. Ожидаемая скорость счета антинейтринных событий для детектора объемом 2 м³ на расстоянии 8 м от активной зоны реактора ПИК может составлять ~800 в сутки.

Поиск зеркальной темной материи в лабораторном эксперименте с ультрахолодными нейтронами.

Из-за нарушения пространственной инвариантности слабого взаимодействия наш мир оказался левым. Причина такого неравноправия левого и правого неизвестна. Стандартная Модель успешно объясняет, как устроено слабое взаимодействие, но не объясняет, почему выбор пал на левый (V–A) вариант теории. В принципе, если существует левая асимметрия, то почему не может существовать правая, т.е. ее зеркальное отображение?

Идея эксперимента состоит в следующем. Если нейтрон и его зеркальный партнер строго вырождены по массе и нет внешних полей, с которыми они по-разному взаимодействуют, то их энергетические состояния одинаковы, и тогда возможны переходы или осцилляции нейтрон–зеркальный нейтрон. Ультрахолодный нейтрон хранится в ловушке за счет отражения от ее стенок, но если за время пролета от одной стенки к другой произойдет переход в зеркальное состояние, то зеркальный нейтрон пройдет через стенку ловушки без взаимодействия и покинет ее. Проведен целый ряд экспериментов для проверки этой гипотезы. В эксперименте ПИЯФ использовали магнитный экран и основные элементы нового спектрометра для поиска ЭДМ нейтрона. Измерения проводились в ИЛЛ на пучке УХН, подготовленном ПИЯФ для ЭДМ-эксперимента. Эффекта осцилляций обнаружено не было, а предел на время осцилляций составил 448 с, соответствующий предел на энергию смешивания составляет 1.4×10^{-18} эВ. На реакторе ПИК этот предел может

быть значительно улучшен благодаря высокоинтенсивному источнику УХН (рис. 21).

2.3. Перспективные эксперименты по ядерной физике на реакторе ПИК

Масс-сепараторный лазерно-ядерный комплекс ИРИНА. На реакторе ПИК планируется создать уникальный комплекс для получения и исследования экзотических короткоживущих изотопов — проект **ИРИНА** (Исследование Радиоактивных Изотопов на НейтронАх). Он будет обладать рекордными параметрами выхода нейтронно-избыточных ядер за счет высокого потока тепловых нейтронов на образце и оптимальной системы организации вывода ядер. Исследование нейтронно-дефицитных и нейтронно-избыточных ядер вблизи границы протонной и нейтронной стабильности с использованием метода **ISOL** (Isotope Separator On-Line) является одним из важнейших направлений развития физики радиоактивных изотопов. Кроме того, радиоактивные изотопы, получаемые данным методом, широко используются в физике твердого тела, в ядерной медицине для диагностики и лечения различных заболеваний и в молекулярно-биологических приложениях.

В настоящее время лидирующие **ISOL**-комплексы **ISOLDE** (CERN), **TRIUMF** (Ванкувер, Канада), **IGISOL** в университете Ювяскюля (Финляндия) интенсивно совершенствуют свой научный инструментарий. В ряде научных центров ведется интенсивная работа по проектированию и строительству относительно скромных **ISOL**-установок для локального развития программ физики радиоактивных изотопов: **INFN** (Леньяро, Италия), **ITEMBA Labs** (Стелленбош, ЮАР), **RAON** (Тэджон, Республика Корея). Отметим, что лучшие функционирующие **ISOL**-системы практически исчерпали свои возможности продвижения в сторону изучения более удаленных от дорожки β -стабильности ядер. Развитие “рекордного” **ISOL**-комплекса **SPIRAL2** (**GANIL**, Франция) было прекращено, комплекс перепрофилирован. В этой ситуации **ISOL**-комплекс **ИРИНА**, планируемый к созданию на пучке реактора ПИК, имеет перспективу занять уникальное положение в мире.

Схема расположения установки **ИРИНА** на канале ГЭК-5-5' в экспериментальном зале реактора представлена на рис. 22. Мишенно-ионное устройство размещается в одном из каналов реактора ПИК с интенсивностью 3×10^{13} н/(см² с) на мишени. Термостойкая мишень из карбида урана содержит 4 г ²³⁵U (на начальном этапе эксплуатации масса уменьшена до 2 г). В мишени происходит до 10^{14} делений в секунду, индуцированных нейтронами, в результате она разогревается до температуры более 2000°С. Высокая температура

обеспечивает эффективную диффузию осколков деления в вакуумный объем мишенно-ионного устройства, где происходит высокоселективная лазерная ионизация атомов искомого элемента. Вытягивающая-фокусирующая электростатическая система направляет сформированный ионный пучок в анализирующий магнит масс-сепаратора, где происходит разделение по массам и затем выделение и вывод выбранного для исследования изотопа.

Для эффективного исследования ядер, лежащих близко к границе нейтронной устойчивости, также решающим является обеспечение изобарной чистоты пучков, т.е. селективной ионизации изотопов одного выделенного элемента. Обеспечить селективную ионизацию изотопов большого числа элементов может только метод лазерной резонансной ионизации, разработанный и с успехом применяющийся на установке **ИРИС** (**НИЦ “Курчатовский институт”–ПИЯФ**), а теперь и в других **ISOL**-лабораториях. Данный метод позволяет селективно ионизировать атомы получаемых на **ISOL**-установках радиоактивных изотопов большого количества элементов, а также с достаточной высокой точностью измерять изотопические сдвиги и сверхтонкое расщепление атомных уровней получаемых удаленных радионуклидов. Эффективность лазерной ионизации для многих элементов составляет 10–15%. Имеется возможность получать изобарически чистые изотопные пучки Cu, Ni, Ag, Sn, Mg, Ga, Mn, Fr, Tl и многих других элементов и одновременно измерять их изотопические сдвиги и сверхтонкое расщепление.

Плановая интенсивность 10^{14} делений в секунду на установке **ИРИНА** позволяет получать выходы нейтронно-избыточных ядер, многократно превышающие выходы этих же ядер на других установках. Например, выход “маркерного” изотопа ¹³²Sn (дважды магическое ядро, удаленное от полосы β -стабильности) на **ISOL**-системе на пучке нейтронов реактора ПИК с интенсивностью 3×10^{13} н/см²·с из мишени ²³⁵U массой 4 г составит около 10^{11} изотопов в секунду. На действующих установках **ИРИС** и **ISOLDE** данный выход равен соответственно 10^7 и 10^8 частиц в секунду. Максимальный расчетный выход этого изотопа на **ISOL**-установке следующего поколения **SPIRAL-2** (**GANIL**, Франция) не превысил бы 10^9 изотопов в секунду.

Использование ионной ловушки типа **ISOLTRAP** на одном из ионных трактов установки **ИРИНА** позволит измерять с высокой точностью (несколько кэВ) массы большого числа ядер, удаленных от полосы β -стабильности в нейтронно-избыточную область. С использованием высокочувствительного метода резонансной лазерно-ионизационной спектроскопии будут проводить-

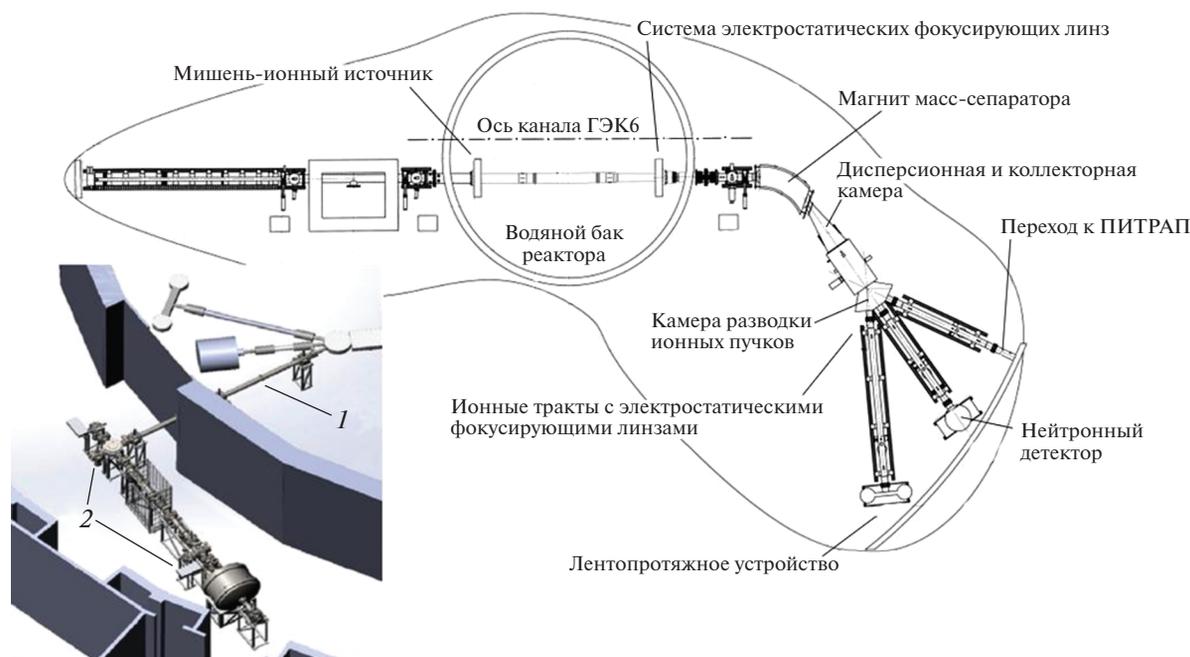


Рис. 22. Общий вид планируемого расположения комплекса ИРИНА в реакторном зале РК ПИК: в центральной части рисунка условно показан реактор. В левой части показаны горячая камера и система автоматического передвижения мишенного устройства, в правой части изображен масс-сепаратор с тремя ионными трактами и приемными станциями, 1 – система сопряжения масс-сепаратора ИРИНА с ловушкой ПИТРАП, 2 – масс-спектрометрический комплекс ПИТРАП в круговой галерее РК ПИК.

ся измерения зарядовых радиусов и электромагнитных моментов ядер в наиболее интересных для ядерной физики областях – области дважды магического ядра ^{132}Sn и области ядер с магическим числом нейтронов $N = 50$ (нейтронно-избыточные изотопы Ge, Ga, Zn, Cu и Ni). Кроме того, на радиоизотопном комплексе ИРИНА будут производиться сверхчистые радионуклиды для медицинского применения.

Установка исследования множественности осколков деления (FISCO). Создаваемая установка располагается в зале наклонных каналов на нейтронном пучке НЭК-2 реактора ПИК (рис. 23) и предназначена для корреляционных исследований в делении ядер при помощи разных методов: исследования распределений множественности нейтронов деления в зависимости от характеристик осколков деления и делящихся систем; изучения угловых и энергетических корреляций нейтронов, γ -квантов и третьих частиц в делении.

Несмотря на значительные успехи теории деления, предсказать наблюдаемые на практике величины с необходимой для практических приложений точностью не удается. Так, при расчете реакторов и других критических систем точность определения выхода нейтронов должна быть не хуже 0.1%. Делаются попытки создать системы обнаружения замаскированных ядерных материалов, которые строятся по принципу наблюдения

различных корреляций между продуктами деления. Получение таких корреляций возможно при помощи метода Монте-Карло в рамках статистической теории. Экспериментальные данные об

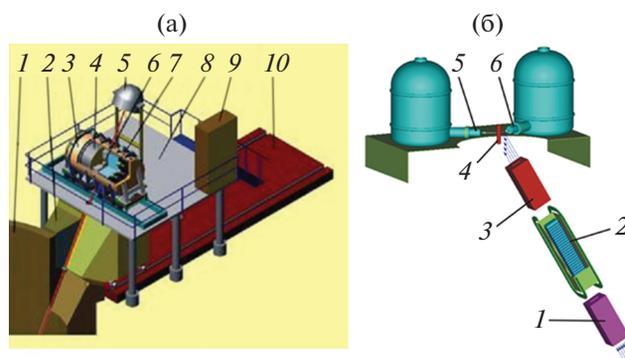


Рис. 23. Общий вид установки FISCO на пучке НЭК-2 (а): 1 – корпус реактора ПИК, 2 – стандартный шифтер (возможно дополнительное размещение поляризатора), 3 – защита детектора множественности, 4 – сборка сцинтилляционных детекторов, 5 – ловушка пучка, 6 – детектор заряженных продуктов деления, 7 – фотоумножители, 8 – эстакада, 9 – приборная стойка, 10 – платформа. Общая схема расположения полупроводниковых γ -спектрометров на наклонном канале реактора ПИК (б) и экспериментальное оборудование: 1 – поляризатор нейтронов, 2 – флиппер, 3 – коллиматор, 4 – ловушка, 5, 6 – детекторы излучений.



Рис. 24. Общий вид пневматической транспортной установки и стойки управления (прототип).

угловых и энергетических распределениях “мгновенных” нейтронов и γ -квантов деления являются средством для отладки и проверки выполняемых расчетов. Такая информация весьма важна для дальнейшего изучения механизма деления ядер, поскольку позволяет определять основные характеристики делящейся системы, такие как параметры плотности уровней для нейтронно-избыточных ядер, деформации обоих осколков вблизи “точки разрыва” и свойства “разрывных” нейтронов.

Спектрометр ядерных излучений (PROGRAS). Установка состоит из логарифмического нейтронновода и установленных на его выходе (в зале наклонных каналов) двух высокочистых германиевых детекторов (рис. 23). Внутриканальный нейтронновод служит для вывода пучка тепловых нейтронов, обеспечивая низкий уровень фона от быстрых нейтронов и γ -квантов благодаря эффективному использованию биологической защиты реактора. Спектрометр ядерных излучений PROGRAS будет использоваться для исследования структуры атомного ядра в (n,γ)-реакциях на тепловых нейтронах по спектрам совпадений ($\gamma-\gamma$), нейтронно-радиационного анализа элементного и изотопного состава образцов, а также для измерения сечения взаимодействия нейтронов с веществом.

Установка нейтронно-активационного анализа (ИНАА). Установка позволит определять содержание Li, B, N, O, F, Ne, Al, V, Pb в образцах по их короткоживущим изотопам, что невозможно сделать обычными методами нейтронно-активационного анализа. Эта открывает уникальную возможность определять эти элементы в сверхтвердых и жаростойких сплавах, от содержания которых очень сильно зависят их свойства, исследу-

довать геологические образцы и биологические объекты.

Измерительный комплекс предназначен для проведения инструментального нейтронно-активационного анализа (ИНАА) на основе спектрометра γ -излучения и пневматической транспортной установки (рис. 24). Процесс проведения ИНАА автоматизирован за счет транспортировки образцов из лаборатории в канал реактора ПИК для облучения и обратно в лабораторию с помощью пневмотранспортного устройства для дальнейших спектрометрических исследований. Сокращено время доставки образца к месту облучения и обратно и исключен контакт персонала с радиоактивными исследуемыми образцами.

Авторы выражают благодарность сотрудникам, принявшим участие в подготовке обзора: Л.А. Азаровой, Л.А. Аксельроду, Е.В. Алтынбаеву, А.С. Воробьеву, А.М. Гагарскому, И.В. Голозовскому, В.Г. Зиновьеву, И.А. Зобкало, Е.С. Клементьеву, А.И. Курбакову, И.А. Митропольскому, В.Н. Пантелееву, Н.К. Плешанову, В.В. Рунову, С.Ю. Семенихину, А.Е. Соколову, С.О. Сумбаеву, В.Г. Сыромятникову, В.В. Тарнавичу, Ю.П. Черненкову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курбаков А.И., Коршунов А.Н., Пирогов А.Н. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 2. С. 271.
2. Зобкало И.А. // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 2. С. 214.
3. Аксенов В.Л., Ковальчук М.В. // Реакторный комплекс ПИК. Т. 4. Концепция инвестиционного проекта “Создание приборной базы реакторного комплекса ПИК”. Гатчина: Изд-во ФГБУ ПИЯФ НИЦ “Курчатовский институт”, 2015. 79 с.
4. Балагуров А.М., Голосовский И.В., Курбаков А.И. и др. // Дифрактометры на реакторе ПИК для решения фундаментальных и прикладных задач. Гатчина: ПИЯФ, 2014 с.
5. Hippert F., Geissler E., Hodeau J.L. et al. Neutron and X-ray Spectroscopy. Springer, 2006. 566 p.
6. Schober H. // Neutron Applications in Earth, Energy and Environmental Sciences. N.Y.: Springer, 2009. P. 37.
7. Willis B.T.M., Carlile C.J. // Neutron Scattering – Fundamentals. Elsevier, 2013.
8. Furrer A., Mesot J., Strassle Th. // Neutron Scattering in Condensed Matter Physics. World Scientific, 2009. 316 p.
9. Anderson P.W. // Concepts in Solids: Lectures on the Theory of Solids (Lecture Notes in Physics). World Scientific, 1963.
10. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит, 2007. 632 с.
11. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 383 с.

12. Каганов М.И., Лифшиц И.М. Квазичастицы. М.: Наука, 1989. 93 с.
13. Dorner B. Coherent and Inelastic Neutron Scattering and Lattice Dynamics, Springer Tracts in Modern Physics. V. 93. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1982. 96 p.
14. Anderson P.W. Basic Notions in Condensed Matter Physics. Addison-Wesley Pub, 1984. 564 p.
15. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах. М.: Мир, 1965. 383 с.
16. Изюмов Ю.А., Черноплюков Н.А. Нейтронная спектроскопия. М.: Энергоатомиздат, 1983. 328 с.
17. Mezei F., Pappas C., Gutberlet T. // Neutron Spin Echo. Lecture Notes in Physics, 601. Heidelberg: Springer-Verlag, 2003.
18. Hempelmann R. // Quasielastic Neutron Scattering and Solid State Diffusion. Oxford University Press, 2000.
19. Mezei F. // Z. Physik. 1972. В. 255. S. 146.
20. Franz Ch., Schröder Th. // J. Large-Scale Res. Facilities. 2015. V. 1. P. A14.
<https://doi.org/10.17815/jlsrf-1-37>
21. Lebedev D.V., Filatov M.V., Kuklin A.I. et al. // FEBS Lett. 2005. V. 579. P. 1465.
22. Sanson C., Diou O., Thévenot J. et al. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 2. P. 1122.
<https://doi.org/10.1021/nn102762f>
23. Chen D., Nakahara A., Wei D.G. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 2. P. 561.
<https://doi.org/10.1021/nl103482n>
24. Xie W., He J., Kang H.J. et al. // Nano Lett. 2010. V. 10. № 9. P. 3283.
<https://doi.org/10.1021/nl100804a>
25. Hardacre C., Holbrey J.D., Mullan C.L. et al. // J. Chem. Phys. 2010. V. 133. P. 074510.
<https://doi.org/10.1063/1.3473825>
26. Cheng G., Varanasi P., Li C. et al. // Biomacromolecules. 2011. V. 12. № 4. P. 933.
<https://doi.org/10.1021/bm101240z>
27. Gröger G., Meyer-Zaika W., Bottcher C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 13. № 23. P. 8961.
<https://doi.org/10.1021/ja200941a>
28. Yoonessi M., Gaier J.R. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 12. P. 7211.
<https://doi.org/10.1021/nn1019626>
29. Chiappisi L., Prévost S., Grillo I., Gradzielski M. // Langmuir. 2014. V. 30. № 7. P. 1778.
<https://doi.org/10.1021/la404718e>
30. Raghuwanshi V., Harizanova R., Haas S. et al. // J. Non-Crystalline Solids. 2014. V. 385. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.10.007>
31. Grigoriev S.V., Maleyev S.V., Okorokov A.I. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 73. P. 134420.
32. Muhlbauer S., Binz B., Jonietz F. et al. // Science. 2009. V. 323. P. 915.
33. Okorokov A.I. // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 7. P. 1131.
34. Bianchi A.D., Kenzelmann M., DeBeer-Schmitt L. et al. // Science. 2008. V. 319. № 5860. P. 177.
<https://doi.org/10.1126/science.1150600>
35. Григорьев С.В., Алтынбаев Е.В., Чубова Н.М. Экзотические спиновые структуры в моносиллицидах и моногерманидах переходных металлов // Кристаллография. 2021. Т. 66. (в печати)
36. Григорьев С.В., Алтынбаев Е.В., Пшеничный К.А. Изучение спин-волновой динамики ферромагнетиков и гелимагнетиков с взаимодействием Дзьялошинского-Мория // Кристаллография. 2020. Т. 66. (в печати)
37. Rekveldt M.T., Bouwman W.G., Kraan W.H. et al. // Neutron Spin Echo Spectroscopy. Basics, Trends and Applications / Eds. Mezei F. et al. Berlin: Springer-Verlag, 2003. P. 100.
38. Rekveldt M.T., Bouwman W.G., Kraan W.H. et al. // Neutron Spin Echo Spectroscopy. Basics, Trends and Applications / Eds. Mezei F. et al. Berlin: Springer-Verlag, 2003. P. 87.
39. Iashina E.G., Velichko E.V., Filatov M.V. et al. // Phys. Rev. E. 2017. V. 96. P. 012411.
40. Iashina E.G., Bouwman W.G., Duif C.P. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 862. P. 012010.
41. Плешанов Н.К., Аксельрод Л.А., Забенкин В.Н. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исслед. 2008. № 11. С. 3.
42. Pleshonov N.K. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2017. V. 872. P. 139.
43. Syromyatnikov V.G. // J. Phys. Soc. Jpn: Conf. Ser. 2018. V. 22. P. 011005.
44. Сыромятников В.Г. Патент РФ № 2680713. Прерыватель нейтронного пучка. Приоритет от 30.03.2018.
45. Сыромятников В.Г. Патент РФ № 2624633. Формирователь пучка с опцией поляризатора для установки малоуглового рассеяния нейтронного пучка. Приоритет изобретения 21.06.2016.
46. Van Well A.A. // Physica B. 1992. V. 180–181. P. 959.

УДК 538.97, 538.955

ДИФРАКЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ НА МОНОКРИСТАЛЛАХ

© 2021 г. И. А. Зобкало^{1,*}

¹ *Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова – НИЦ “Курчатовский институт”, Санкт-Петербург, Россия*

**E-mail: Zobkalo_IA@pnpi.nrcki.ru*

Поступила в редакцию 27.05.2020 г.

После доработки 27.05.2020 г.

Принята к публикации 28.05.2020 г.

Обзор посвящен различным методам использования дифракции поляризованных нейтронов, с последующим поляризационным анализом или без него. Представлены теоретические основы различных методов дифракции поляризованных нейтронов для исследования магнитных свойств вещества. Продемонстрирована эффективность использования поляризованных нейтронов для определения магнитных свойств структуры, разделения магнитных и ядерных вкладов, изучения распределения плотности намагниченности в кристаллах, изучения киральных эффектов. Приводятся примеры экспериментальных работ, результаты которых подтверждают уникальность этой методики для решения задач физики магнитных явлений в твердом теле.

DOI: 10.31857/S0023476121020132

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Уравнения Малеева–Блюма
 2. Дифракция поляризованных нейтронов без анализа поляризации после рассеяния – полуполяризационный эксперимент
 - 2.1. Классическая дифракция поляризованных нейтронов
 - 2.2. Применение полуполяризационного метода для исследования магнитной киральности
 3. Поляризационный анализ
 - 3.1. Продольный поляризационный анализ
 - 3.2. XYZ-поляризационный анализ
 - 3.3. Сферическая нейтронная поляриметрия
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Наличие у нейтрона спина и магнитного момента определяет уникальное значение нейтронного рассеяния для исследования магнитных свойств конденсированного вещества. Взаимодействие магнитного момента нейтрона с незаполненными электронными оболочками атомов дает доступ к микроскопическим свойствам соединений. Наиболее распространено использование неполяризованных пучков нейтронов для определения магнитных структур, т.е. определение направлений магнитных моментов и их вели-

чины. Начиная с пионерского эксперимента на MnO К. Шалла и Дж. Смарта в 1949 г. [1], в котором получено доказательство антиферромагнетизма, предсказанного Л. Неелем, было определено множество магнитных структур, в том числе магнитные конфигурации, гораздо более сложные, чем простые ферромагнитные или антиферромагнитные упорядочения.

Процесс рассеяния может оказывать влияние на спиновое состояние нейтронного пучка. Следовательно, можно ожидать, что контроль спинового состояния нейтрона в эксперименте может дать дополнительную ценную информацию. С теоретической точки зрения возможность использования поляризованного пучка нейтронов предполагалась с самого начала нейтронных исследований [2–5]. В 1937 г. Дж. Швингер разработал детальную теорию неполяризованного пучка нейтронов, который будет частично поляризован после прохождения через ферромагнетик [2], что экспериментально было подтверждено в 1938 г. О. Фришем и др. [6]. В это же время О. Халперн и М. Джонсон развивали теорию магнитного рассеяния нейтронов, где особое внимание уделялось вопросам поляризации [3–5]. Общая теория рассеяния поляризованных нейтронов была опубликована С.В. Малеевым и М. Блюмом в 1963 г. одновременно и независимо друг от друга [7, 8] (С.В. Малеев и др. опубликовали работу [7] в 1962 г., а переведенный вариант статьи [8] вышел только в 1963 г.). В этих статьях теоретически показано,

что при работе с поляризованными нейтронами и поляризационным анализом можно разделить вклады в рассеяние структурного или магнитного происхождения, а кроме того, обнаружить рассеяние, которое остается скрытым в обычных экспериментах по рассеянию неполяризованных нейтронов.

Экспериментальные возможности и успехи в этой области, как нередко бывает, обусловлены техническим развитием, в частности в области способов получения поляризованных нейтронов. Это подразумевает как увеличение потока поляризованных нейтронов на позиции образца, так и снижение затрат на производство такого потока. В 1951 г. был получен полностью поляризованный пучок нейтронов при отражении нейтронов от намагниченных зеркал [9]. В том же году была достигнута полная поляризация нейтронов методом брэгговского рассеяния на антиферромагнитном магнетите (Fe_3O_4) [10]. Развитие техники производства поляризованных нейтронов открыло новое экспериментальное пространство, и в 1959 г. [11] были проведены первые эксперименты, в которых поляризованные нейтроны использовались как исследовательский инструмент. Они продемонстрировали высокую чувствительность поляризованных нейтронов к слабым магнитным сигналам, что позволило очень точно отобразить карты распределения намагниченности и определить магнитные форм-факторы никеля и железа [11]. В 1964 г. Г.М. Дробиным и др. была экспериментально обнаружена поляризационная зависимость магнитного рассеяния на железе [12]. В 1969 г. Р. Мун, Т. Рист и В. Келер в Ок-Ридже впервые оснастили трехосный спектрометр оборудованием для работы как с падающими поляризованными нейтронами, так и с анализом поляризации после рассеяния, что дает возможность получения новой информации благодаря анализу изменения поляризации после рассеяния [13]. Благодаря сравнительно небольшим затратам этот вариант поляризационного продольного анализа получил широкое распространение в настоящее время; им оснащено большинство современных спектрометров, что делает данный метод доступным для все большего числа пользователей. В 1989 г. Ф. Тассэ обобщил продольный поляризационный анализ на полностью сферический [14].

1. УРАВНЕНИЯ МАЛЕЕВА–БЛЮМА

Для начала полезно определить, что означает понятие “поляризованные нейтроны”. Проекция спина нейтрона на выделенную ось \mathbf{z} может принимать значения $s_z = \pm 1/2$. Проекция на другое направление, перпендикулярное \mathbf{z} , будет равна 0. Это связано с тем, что спин нейтрона — это трех-

мерный векторный оператор $\mathbf{s} = 1/2\boldsymbol{\sigma}$, где $\boldsymbol{\sigma}$ — матрицы Паули:

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Поэтому “поляризацию” одного нейтрона можно определить следующим образом:

$$\mathbf{p} = \langle 2\mathbf{s}/\hbar \rangle = \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle, \quad p_x = \langle \sigma_x \rangle, \quad p_y = \langle \sigma_y \rangle, \quad (2)$$

$$p_z = \sigma_z,$$

где $\langle \rangle$ — квантово-механическое усреднение. Тогда поляризация нейтронного пучка рассчитывается как среднее от индивидуальных поляризаций всех нейтронов

$$\mathbf{P} = \frac{1}{N} \sum_j \mathbf{p}_j. \quad (3)$$

Для определения поляризации пучка нейтронов необходимо задать ось квантования внешним полем, что дает возможность определить средние значения проекций спина нейтронов на это направление. Для заданной оси квантования спин нейтрона может быть направлен либо параллельно (+), либо антипараллельно (–). Поляризация пучка нейтронов относительно произвольно выбранной оси ($i = x, y, z$) определяется как

$$P_i = \frac{N_i^+ - N_i^-}{N_i^+ + N_i^-}, \quad (4)$$

где N_i^+ (N_i^-) — число нейтронов со спином, параллельным (антипараллельным) оси i . В полностью неполяризованном пучке существует равное количество обеих спиновых конфигураций, следовательно, $P = 0$. Полностью поляризованный пучок имеет поляризацию $P = \pm 1$. Вектор поляризации уже представляет собой классический псевдовектор.

В отличие от предыдущей теории Халперна–Джонсона, ограниченной ферромагнитной и простой антиферромагнитной структурами, в теории Малеева–Блюма никаких ограничений на тип магнитного упорядочения не накладывается. Таким образом была продемонстрирована возможность изучать любые поляризационные эффекты, в том числе при рассеянии спиральными спиновыми структурами. Фундаментальные уравнения рассеяния поляризованных нейтронов Малеева–Блюма в настоящее время рассматривают в несколько упрощенном виде:

$$\sigma = (NN^*) + (\mathbf{M}_\perp \mathbf{M}_\perp^*) + i\mathbf{P} \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp) + \quad (5)$$

$$+ \mathbf{P} \cdot (\mathbf{M}_\perp N^* + \mathbf{M}_\perp^* N),$$

$$\mathbf{P}'\sigma = \mathbf{P}NN^* - \mathbf{P}(\mathbf{M}_\perp \mathbf{M}_\perp^*) + \mathbf{M}_\perp(\mathbf{P}\mathbf{M}_\perp^*) + \quad (6)$$

$$+ \mathbf{M}_\perp^*(\mathbf{P}\mathbf{M}_\perp) - i(\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp) +$$

$$+ N\mathbf{M}_\perp^* + N^*\mathbf{M}_\perp - i(N\mathbf{M}_\perp^* - N^*\mathbf{M}_\perp) \times \mathbf{P}.$$

Здесь σ – сечение рассеяния нейтронов (т.е. регистрируемая интенсивность), \mathbf{P} – поляризация падающего пучка нейтронов, N – ядерный структурный фактор F_N , \mathbf{M}_\perp – эффективный вектор магнитного взаимодействия. Как было показано в [5], из-за дипольного характера взаимодействия между спином нейтрона и магнитными моментами неспаренных электронов \mathbf{M}_\perp является не магнитным структурным фактором \mathbf{F}_M , а его проекцией на плоскость, перпендикулярную вектору рассеяния \mathbf{Q} :

$$\mathbf{M}_\perp = (\mathbf{Q} \times \mathbf{F}_M \times \mathbf{Q}). \quad (7)$$

Уравнение (5) представляет зависимость сечения рассеяния от поляризации пучка падающих нейтронов \mathbf{P} . Первое слагаемое в уравнении (5) – это чисто ядерный вклад. Второе – обычный магнитный вклад, который учитывается таким же образом, как при анализе данных неполяризованных нейтронов. Эти два элемента не зависят от поляризации падающих на образец нейтронов. Третий член уравнения (5) – это так называемый магнитный киральный вклад, тогда как четвертый отражает вклад от интерференции между ядерным и магнитным рассеянием. Оба последних зависят от поляризации падающего пучка нейтронов. Интерференционный вклад не равен нулю в тех случаях, когда периодичность магнитной структуры совпадает с периодичностью кристаллической, т.е. магнитное и ядерное рассеяние появляются в одних и тех же точках обратного пространства.

Уравнение (6) отражает изменение поляризации при рассеянии в магнитной среде, в нем поляризация рассеянного пучка нейтронов \mathbf{P}' представлена как функция начальной поляризации \mathbf{P} . Первое слагаемое в уравнении (6) – ядерный вклад, он не изменяет поляризацию ($\mathbf{P}' = \mathbf{P}$). Действие некирального магнитного вклада (второй, третий, четвертый члены уравнения (6)) – это прецессия падающей поляризации на 180° вокруг \mathbf{M}_\perp : падающая поляризация обращается, за исключением компоненты вдоль \mathbf{M}_\perp . Изучение интерференционных вкладов (последние три слагаемых уравнения (6)) показывает, что поляризация может быть создана вдоль \mathbf{M}_\perp , когда магнитный и ядерный вклады находятся в фазе. Поскольку интерференционный вклад зависит от \mathbf{P} , поляризация вращается по конусу вокруг \mathbf{M}_\perp . Киральный магнитный вклад (пятый член уравнения (6)) создает поляризацию вдоль вектора рассеяния \mathbf{Q} .

В магнитном рассеянии участвуют только компоненты \mathbf{M}_\perp , перпендикулярные вектору

рассеяния \mathbf{Q} , что задает специфическую систему координат, удобную для различных вычислений, связанных с рассеянием поляризованных нейтронов. Обычно \mathbf{Q} направлен вдоль оси \mathbf{X} , ось \mathbf{Y} направлена перпендикулярно \mathbf{X} в плоскости рассеяния, \mathbf{Z} – перпендикулярно \mathbf{X} и \mathbf{Y} так, чтобы сформировать правую систему координат. При таком выборе вектор магнитного взаимодействия по определению не имеет компонент вдоль \mathbf{X} , так как он перпендикулярен вектору рассеяния.

2. ДИФРАКЦИЯ ПОЛЯРИЗОВАННЫХ НЕЙТРОНОВ БЕЗ АНАЛИЗА ПОЛЯРИЗАЦИИ – ПОЛУПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

2.1. Классическая дифракция поляризованных нейтронов

Поскольку в первых экспериментах Р. Натанса и К. Шалла [11] с использованием поляризованных нейтронов применялся этот метод, то именно он сейчас называется “классической дифракцией поляризованных нейтронов”. Идея его сравнительно проста, хотя реализация часто вызывает серьезные технические затруднения. В таком эксперименте на образец падает поток поляризованных нейтронов, а поляризация рассеянных нейтронов не анализируется. Для переворота поляризации падающих нейтронов используется флиппер. Образец намагничивается магнитным полем, приложенным вдоль вертикальной оси \mathbf{Z}' (заметим, что поскольку плоскость рассеяния не всегда лежит в горизонтальной плоскости, то направление \mathbf{Z} не всегда совпадает с \mathbf{Z}'). Так как это поле используется и в качестве ведущего, поляризация нейтронов также направлена вдоль оси \mathbf{Z}' . В эксперименте измеряются интенсивности рассеянных нейтронов при двух возможных состояниях падающей поляризации; затем рассчитывается их отношение R , которое обычно называют флип-отношением (*flipping ratio*). Такую конфигурацию эксперимента часто называют “полуполяризованным экспериментом”. Этот метод демонстрирует колоссальное повышение чувствительности для слабых магнитных сигналов. Выражение для интенсивности (5) для этого случая можно переписать в виде

$$I^\pm = |N|^2 + |\mathbf{M}_\perp|^2 \pm P \cdot (M_\perp^{z'} N^* + M_\perp^{z'*} N) + iP \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp)^{z'}. \quad (8)$$

Тогда измеряемое флип-отношение записывается следующим образом:

$$R = \frac{|N|^2 + |\mathbf{M}_\perp|^2 + P \cdot (M_\perp^{z'} N^* + M_\perp^{z'*} N) + iP \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp)^{z'}}{|N|^2 + |\mathbf{M}_\perp|^2 - P \cdot (M_\perp^{z'} N^* + M_\perp^{z'*} N) + iP \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp)^{z'}}. \quad (9)$$

В общем случае это уравнение довольно сложное. Однако этот метод обычно применяется в ситуации, когда можно сделать некоторые важные упрощения. Если магнитная структура не является киральной (т.е. когда $\mathbf{M}_\perp \parallel \mathbf{M}_\perp^*$), то киральный член с векторным произведением исчезает. Далее, если намагиченность выстроена по магнитному полю \mathbf{H} , т.е. вдоль \mathbf{Z}' , тогда $M_\perp^z = F_M \sin^2 \alpha$, $|\mathbf{M}_\perp|^2 = |F_M|^2 \sin^2 \alpha$, где α — угол между вектором рассеяния \mathbf{Q} и вертикальной осью \mathbf{Z}' . Это позволяет упростить выражение для R . Если структура содержит центр симметрии, то магнитный и ядерный структурные факторы представляют собой реальные величины и выражение (9) приводится к виду

$$R = \frac{N^2 + F_M^2 \sin^2 \alpha + 2PF_M N \sin^2 \alpha}{N^2 + F_M^2 \sin^2 \alpha - 2PF_M N \sin^2 \alpha}. \quad (10)$$

Если структура точно известна (т.е. N), то из измеренного R можно получить магнитный структурный фактор F_M , решая уравнение второй степени. Это уравнение имеет два корня, но выбор между двумя корнями, как правило, очевиден.

Необходимо обратить внимание на следующий важный фактор: для centrosимметричных структур это уравнение дает не только амплитуду магнитного структурного фактора, но и его фазу. Классическая дифракция поляризованных нейтронов, таким образом, является одним из очень немногих методов, способных дать фазу структурного фактора, которая обычно теряется в дифракционном эксперименте, где измеряется интенсивность, т.е. квадрат структурного фактора. Однако если кристаллическая структура не centrosимметрична, то структурный фактор является комплексной величиной, и знания флип-отношения недостаточно для решения этой проблемы. Действительно, мы сталкиваемся с одним уравнением для двух неизвестных величин (действительной и мнимой частей магнитного структурного фактора). В этом случае приходится работать непосредственно с флип-отношениями.

Чтобы понять, почему чувствительность повышается по сравнению с неполяризованными нейтронами, традиционно приводят простой, но впечатляющий пример. Представим, что нужно измерить магнитный сигнал, на порядок меньший, чем ядерный ($F_M = 0.1N$). При неполяризованном пучке интенсивность такого смешанного отражения составляет (измеряется в горизонтальной плоскости, т.е. $\alpha = 90^\circ$):

$$I = N^2 + F_M^2 = N^2 + (0.1N)^2 = 1.01N^2. \quad (11)$$

То есть магнитный вклад составляет всего лишь 1% от полной интенсивности. Для рассеяния поляризованных нейтронов получим следующие

выражения (считаем пучок полностью поляризованным, $|P| = 1$):

$$I^+ = N^2 + F_M^2 + 2NF_M = N^2 + (0.1N)^2 + 2 \cdot 0.1N^2 = 1.21N^2, \quad (12)$$

$$I^- = N^2 + F_M^2 - 2NF_M = N^2 + (0.1N)^2 - 2 \cdot 0.1N^2 = 0.81N^2. \quad (13)$$

Как видно, здесь эффект составляет 20%. Интерференция между ядерным и магнитным рассеянием значительно усиливает эффект от магнитного рассеяния, поэтому данный метод используется для точных измерений слабых магнитных сигналов, в основном для изучения распределения намагиченности и особенностей форм-фактора магнитных ионов в элементарной ячейке.

Существует ряд ограничений на класс соединений, которые могут быть исследованы с помощью этой методики: это могут быть парамагнетики, насыщенные ферромагнетики, или насыщенные ферримагнетики. Этот метод применим для антиферромагнетиков только в некоторых частных случаях: ядерный и магнитный структурный факторы должны быть в фазе и необходимо нарушить баланс 180° -ных доменов. В ином случае этот метод обеспечивает информацию о ферромагнитной составляющей, индуцированной внешним полем, а не об антиферромагнитной, вклад от которой погашается доменами. Важно отметить, что метод основан на интерференции магнитных и ядерных сигналов, т.е. магнитные и ядерные пики должны появляться в одном и том же месте в обратном пространстве, а это значит, что можно исследовать только магнитные структуры с вектором распространения $\mathbf{k} = 0$.

Для того чтобы извлечь результат из полученных измерений, используются следующие соображения. В эксперименте получают магнитные структурные факторы F_M для различных брэгговских отражений h, k, l . Они являются фурье-компонентами распределения намагиченности $\rho(\mathbf{r})$ в прямом пространстве, которые также могут быть определены как произведение магнитного момента \mathbf{m}_ν атома ν и его форм-фактора $f_\nu(\mathbf{Q})$ (в обратном пространстве):

$$F_M(\mathbf{Q}) = \sum_\nu f_\nu(\mathbf{Q}) \mathbf{m}_\nu e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_\nu} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{r}. \quad (14)$$

В случае чисто спинового магнетизма форм-фактор представляет собой фурье-образ распределения неспаренных электронов. Если присутствует орбитальный вклад, то спиновый и орбитальный форм-фактор определяются отдельно. Восстановление распределения $\rho(\mathbf{r})$ в элементарной ячейке из измеренных коэффициентов Фурье F_M является типичной задачей на обратное преобра-

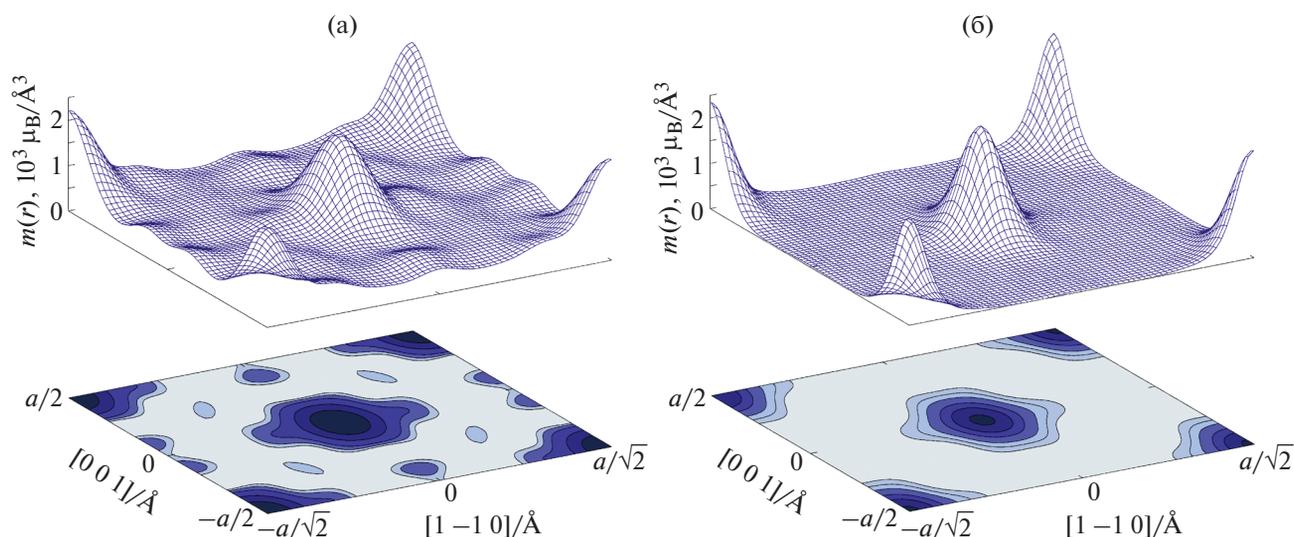


Рис. 1. Карты распределения спиновой плотности в Sr, восстановленные методом инверсии Фурье (а); методом MaxEnt (б) [16].

зование Фурье, для решения которой есть несколько путей.

Поскольку в эксперименте измеряются непосредственно фурье-компоненты распределения намагниченности, то естественно восстановить это распределение в реальном пространстве обратным фурье-преобразованием:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{Q}} \mathbf{F}_M(\mathbf{Q}) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}}. \quad (15)$$

Этот метод широко применялся в прошлом, однако имеет ряд существенных недостатков. Главным образом это связано с ограничением на количество измеренных отражений – количество коэффициентов Фурье. Отсутствующие измерения считаются равными нулю, что влечет за собой некоторое искажение карт распределения спиновой плотности, фальшивые максимумы. Отметим, что этот метод применим только к centrosymmetric структурам, поскольку может работать только с магнитными структурными факторами.

Серьезный прогресс в обработке данных классического эксперимента по дифракции поляризованных нейтронов был достигнут при подходе в рамках метода “Максимальной Энтропии” (MaxEnt). Этот метод основан на байесовских статистических методах, для реконструкции распределения намагниченности некоторое время назад он был адаптирован Р. Папуляром и Б. Жийон [15]. Поскольку измеряется ограниченное количество магнитных структурных факторов, то существует много возможных карт распределения спиновой плотности, которые с ними согласуются. MaxEnt определяет вероятность для каждой из карт и выбирает карту с наибольшей

вероятностью с учетом наблюдений и их стандартных отклонений. Это тот вариант, который максимизирует энтропию Больцмана. Одно из преимуществ этого метода заключается в том, что никаких предположений о ненаблюдаемых коэффициентах Фурье не делается. Качество реконструкций при этом намного лучше по сравнению с классической инверсией Фурье. Разница в полученных результатах хорошо видна на рис. 1, где показано сравнение распределения намагниченности в Sr, полученное методом инверсии Фурье и методом MaxEnt [16]. Как Фурье, так и MaxEnt показывают асимметрию распределения плотности намагниченности вдоль направления [1 1 0].

По сравнению с картой MaxEnt карта Фурье показывает дополнительные особенности, в действительности являющиеся артефактами, которые появились из-за конечного числа измеренных F_M . Все артефакты, присутствующие в карте Фурье, подавляются в реконструкции MaxEnt. Таким образом, использование MaxEnt приводит к распределению, которое наименее подвержено влиянию недостающей информации. Этот метод дает свободное от модели описание плотности намагничивания. Наконец, еще одно преимущество метода MaxEnt заключается в том, что его применение может быть распространено на нецентросимметричные структуры [17], и, таким образом, его можно применить непосредственно к флип-отношениям.

В магнитных материалах-изоляторах распределение намагниченности обычно представляет собой сумму вкладов от отдельных атомов, каждый из которых является характеристикой определенной конфигурации свободного атома или

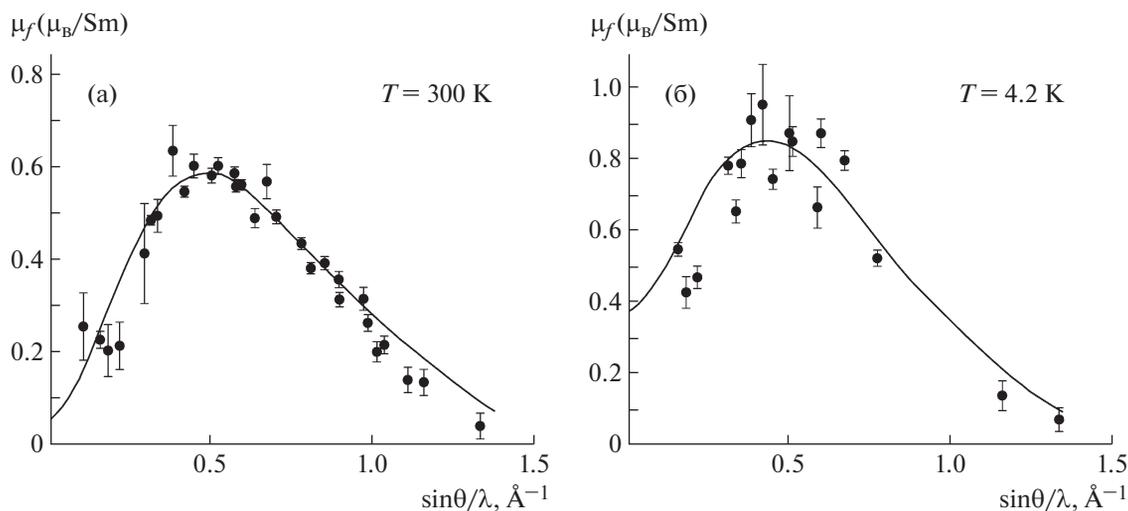


Рис. 2. Экспериментально полученный форм-фактор Sm в SmCo_5 при температурах 300 (а) и 4.2 К (б). Сплошные линии – результат расчета [20].

иона. Вырождение различных орбитальных состояний устраняется кристаллическим полем, в результате чего магнитные моменты хорошо локализованы возле атомов и форме распределения соответствуют конкретные атомные орбитали. В этом случае для изолированных магнитных ионов могут быть выполнены строгие расчеты \mathbf{Q} -зависимости форм-фактора из первых принципов [18]. Однако полученные формулы достаточно сложны и в большинстве случаев можно перейти к так называемому “дипольному приближению”. В нем используются только сферические гармоники низшего порядка, описывающие форму иона. Электронная плотность ионов в дипольном приближении считается сферически симметричной. В этом случае форм-фактор выражается как

$$f(\mathbf{Q}) = \langle j_0(\mathbf{Q}) \rangle + C_2 \langle j_2(\mathbf{Q}) \rangle, \quad (16)$$

где $\langle j_0(\mathbf{Q}) \rangle$, $\langle j_2(\mathbf{Q}) \rangle$ – радиальные интегралы нулевого и второго порядков, описывающие радиальное распределение спиновой и орбитальной плотности. Эти функции табулированы в таблицах [19], их вид зависит от элемента, оболочки, валентности. Коэффициент C_2 зависит от соотношения между спиновым и орбитальным моментом

$$C_2 = \frac{M_L}{M_S + M_L}, \quad (17)$$

где M_S и M_L – спиновый и орбитальный моменты соответственно.

Показательным примером исследования форм-фактора является работа [20], выполненная на SmCo_5 (рис. 2). Самарий представляет собой такой частный случай, где орбитальный и спиновый вклады в намагниченность имеют противоположные знаки и практически компенсируют

друг друга в некоторой точке. Это приводит к форм-фактору, который имеет максимум в положении, отличном от $\mathbf{Q} = 0$. Интересный эффект также заключается в том, что первые возбужденные состояния кристаллического поля располагаются на относительно низком энергетическом уровне, при температуре 300 К они заселены. Таким образом, магнитный момент на Sm при комнатной температуре составляет всего $m \sim 0.04 \mu_B$ и увеличивается до $m \sim 0.38 \mu_B$ при $T = 4.2 \text{ K}$ [20]. Очевидно также, что для всех температур форм-фактор самария имеет в основном орбитальный характер.

Отметим, что намагниченность в сильно анизотропных кристаллах направлена не вдоль магнитного поля. Чтобы учесть это обстоятельство, в [21] было предложено использовать тензор магнитной восприимчивости каждого магнитного атома χ_{ij} , тогда магнитный момент на каждом атоме выражается как

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j, \quad (18)$$

и эта формула затем используется в формуле (14).

Безмодельный подход дает отличные результаты для хорошо локализованных магнитных моментов. Это справедливо для ионных соединений, состоящих из магнитных катионов и диамагнитных анионов. В этих соединениях некоторая часть намагниченности с катиона может быть перенесена на лиганды, однако, как правило, эта часть невелика и не сильно влияет на характер магнитной орбитали на металле. В последнее время большой интерес вызывают молекулярные магнетики. В отличие от ионных систем магнитная плотность органических соединений распределе-

на по всем молекулам из-за ковалентных эффектов. Эффект делокализации еще более выражен, когда в молекуле нет магнитного иона и магнетизм обусловлен только $2p$ -электронами [22]. Для таких систем используется модельный подход, для которого также возможны два решения.

Первое – это метод мультипольного разложения, он более гибкий. Распределение намагниченности $\rho(\mathbf{r})$ представляется в виде разложения по базису реальных сферических гармонических функций с центром на позициях атомов

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_i(\mathbf{r}_i), \quad (19)$$

а функции $\rho_i(\mathbf{r}_i)$ – выражаются через радиальные Слэйтеровские волновые функции, реальные сферические функции, и их заселенности. Тогда выражение для магнитного структурного фактора получается подстановкой полученного выражения $\rho(\mathbf{r})$ в (15).

Можно использовать и “подход волновой функции”, где магнитная волновая функция Хартреэ–Фока составляется из стандартных атомных орбиталей на каждом магнитном атоме

$$|\Psi\rangle = \sum_i \alpha_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (20)$$

где ψ_i – атомные орбитали. Чисто спиновый магнитный структурный фактор тогда будет иметь вид

$$F_M(\mathbf{Q}) = \langle \Psi | e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} | \Psi \rangle = \int \Psi^* e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}} \Psi d\mathbf{r}. \quad (21)$$

Как мультипольное разложение, так и подход волновой функции хорошо адаптированы к описанию молекулярного магнетизма.

Молекулярный магнетизм является быстро растущей областью в материаловедении с высоким технологическим потенциалом применения в электронных устройствах. Магнитные взаимодействия могут быть настроены путем построения блоков молекул, содержащих магнитные центры, и цель состоит в том, чтобы синтезировать органические соединения, которые упорядочиваются при комнатной температуре. Для этой цели необходимо хорошее понимание механизма магнитных связей $2p$ -электронов.

Метод классической дифракции поляризованных нейтронов дает непосредственно распределение электронов, ответственных за магнетизм в органических веществах материалов, которые в свою очередь могут быть сопоставлены с теоретическими расчетами электронных волновых функций и химических связей. Спиновая плотность в молекулярных соединениях также может быть использована для отслеживания обменных путей в молекулах в случаях, когда обнаруживается спиновая поляризация на атомах, которые в принципе немагнитны. Так, например, обстоит дело со свободными радикалами нитронил нитроксида

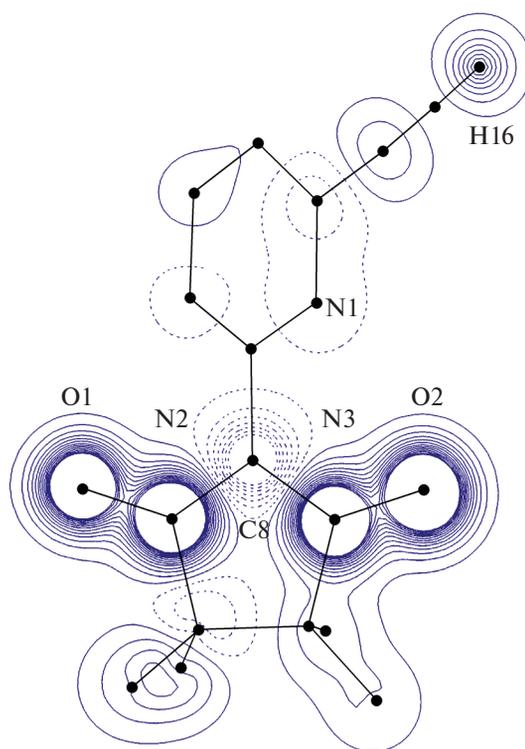


Рис. 3. Карта распределения спиновой плотности в соединении NitPy ($C\equiv C-H$) [23].

NitPy ($C\equiv C-H$). Это соединение состоит из зигзагообразных цепочек, соединенных $C\equiv C-H\cdots O$ -комплексами, где водород соединяет две молекулы. Значительная спиновая плотность обнаружена на позиции водорода: $m \approx 0.04 \mu_B$ (рис. 3), что указывает на то, что водородная связь участвует в ферромагнитном обменном взаимодействии между молекулами [23].

2.2. Применение полуполяризованного метода для исследования магнитной киральности

Обратимся к выражению (2), описывающему зависимость сечения рассеяния от поляризации падающего пучка нейтронов. Если направить поляризацию вдоль вектора рассеяния \mathbf{Q} (т.е. вдоль оси \mathbf{X} в принятых обозначениях), то очевидно, что интерференционный член уходит из выражения, поскольку \mathbf{M}_\perp не имеет x -компоненты. Таким образом, если измерить интенсивности рассеяния с поляризацией вдоль и против вектора рассеяния, соответственно I_x^+ и I_x^- , то их разность будет соответствовать вкладу кирального рассеяния

$$I_x^+ - I_x^- = 2i \cdot (\mathbf{M}_\perp^* \times \mathbf{M}_\perp). \quad (22)$$

Как видно, рассеяние поляризованных нейтронов позволяет исследовать киральные эффекты даже без анализа поляризации. Здесь уместно

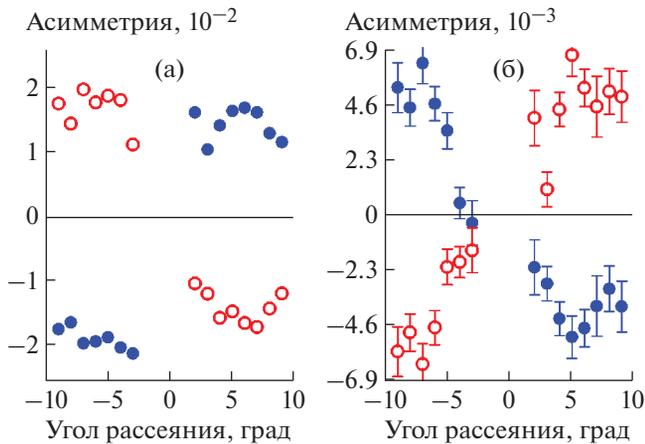


Рис. 4. Зависимость разности в заселенности правых и левых спиралей от деформации кручения. Открытые кружки – поляризация направлена вдоль вектора рассеяния \mathbf{Q} , закрытые – поляризация против \mathbf{Q} [26].

вспомнить, что в экспериментах с нейтронным рассеянием исследуется весь кристалл, т.е. происходит усреднение по доменам. В данном случае происходит усреднение по киральным доменам, т.е. доменам с противоположным знаком киральности, часто их называют “правыми” и “левыми” доменами. Следовательно, чтобы наблюдать киральное рассеяние, структура должна содержать неравное количество “правых” и “левых” доменов. Такая ситуация, как показано полуполяризационным методом в [24], наблюдается, например, в MnSi , где структурная киральность индуцирует магнитную, что обуславливает существование магнитных киральных доменов только одного типа. Однако очень часто магнитные структуры, обладающие киральными свойствами, содержат примерно одинаковое количество таких доменов в отсутствие внешних воздействий. Энергия взаимодействий, приводящих к преимущественному знаку киральности, как правило, невелика, и они не могут обеспечить монокиральной заселенности. Для обеспечения разной заселенности киральных доменов можно использовать внешние поля, что впервые было продемонстрировано в [25]. В этой работе кристалл ZnCr_2Se_4 охлаждался ниже температуры Нееля $T_N \approx 20$ К в скрещенных полях: горизонтальном магнитном поле 12 кЭ и вертикальном электрическом поле 2.5 кВ/см. С помощью дифракции поляризованных нейтронов было показано, что при таких условиях достигалась заселенность спиральных доменов одного типа на уровне 95%. ZnCr_2Se_4 обладает кубической структурой шпинели, симметрия которой исключает существование антисимметричного взаимодействия Дзялошинского–Мория (ДМ). Однако приложение полей понижает симметрию системы и тогда взаимодействие ДМ стабилизи-

рует спиральную магнитную структуру, задавая направление вращения спинов.

В [26] методом дифракции поляризованных нейтронов на металлическом гольмии показано, что деформация кручения приводит к изменению заселенности “правых” и “левых” спиралей. Эксперименты проводились при температуре 77 К на многодетекторной установке с “белым” пучком тепловых нейтронов на текстурированном образце гольмия с разориентацией гексагональной оси $\pm 7^\circ$ (она же – ось магнитного геликоида). На рис. 5 показаны результаты дифракции на сателлитах $(0\ 0\ 0)^\pm$ при скручивании образца влево – рис. 5а, а затем вправо – рис. 5б. Асимметрия рассеяния рассчитывалась как

$$A(\pm\mathbf{k}) = \frac{I^+(\pm\mathbf{k}) - I^-(\pm\mathbf{k})}{I^+(\pm\mathbf{k}) + I^-(\pm\mathbf{k})} \sim n_L - n_R, \quad (23)$$

где $I^\pm(\pm\mathbf{k})$ – интенсивности рассеяния влево и вправо от падающего пучка нейтронов.

Таким образом, показано, что деформация кручения приводит к появлению вектора Дзялошинского, что, в свою очередь, индуцирует разницу в заселенности правых и левых спиралей [26].

С помощью полуполяризационного метода при исследовании CsMnBr_3 В.П. Плахтий и соавт. в 2000 г. впервые получили экспериментальное доказательство существования кирального класса универсальности [27]. Несколько ранее, в 1992 г. Х. Кавамурой было выдвинуто предположение о том, что антиферромагнетики с треугольной решеткой и спиральные магнетики должны принадлежать новым, киральным классам универсальности [28]. Как известно, поведение системы в критической области определяется небольшим набором параметров, определяющим класс универсальности, к которому принадлежит эта система. Соответственно, для кирального класса критические индексы теплоемкости, намагниченности, восприимчивости и корреляционной длины должны отличаться от индексов гейзенберговских магнетиков. То есть спиновая киральность является критической величиной, флуктуации которой определяются новыми критическими индексами β_c, γ_c, ν_c . В [27] были получены значения критической киральной экспоненты $\beta_c = 0.44(2) \approx 2\beta$, что совпадает с теоретически предсказанным результатом [28].

Примером эффективного использования полуполяризационного метода для исследований киральной заселенности могут служить эксперименты на мультиферроике TbMn_2O_5 [29]. В этом соединении реализуется магнитная структура с вектором $\mathbf{k} = (0.5 - \delta_x, 0, 0.25 + \delta_z)$, температурная эволюция δ_x, δ_z приводит к смене магнитных фаз от высокотемпературной несоизмерной фазы к соизмерной и затем к низкотемпературной несо-

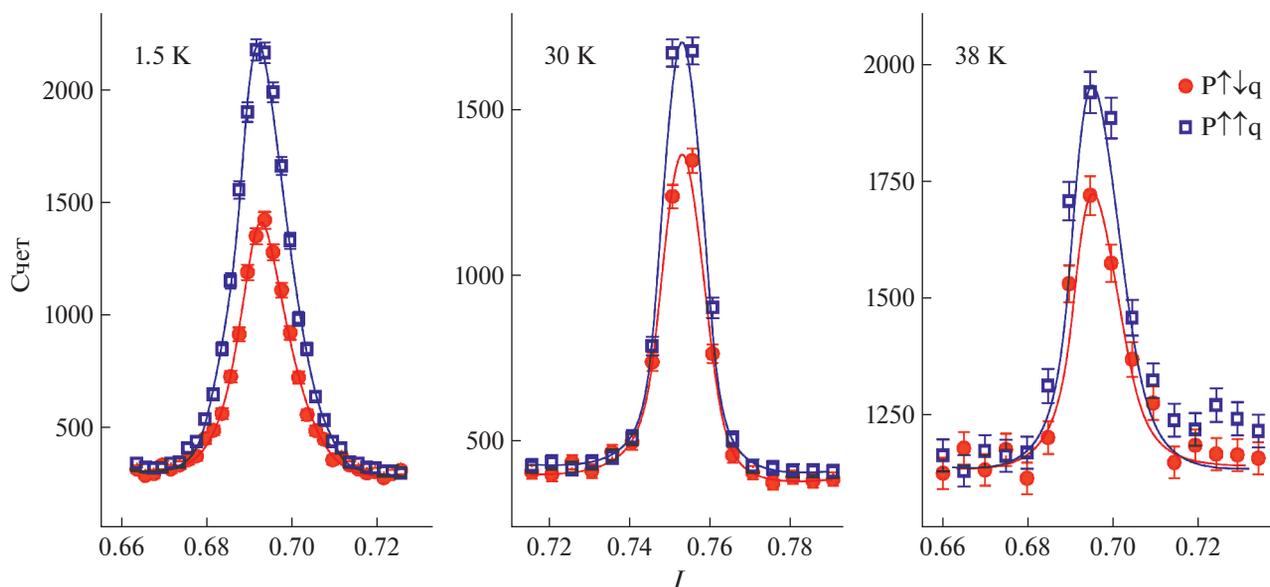


Рис. 5. Результаты сканирования сателлита $(0\ 0\ 1)^{+k_2}$ вдоль направления I при температурах 1.5, 30, 38 К и поляризации нейтронов, направленной параллельно и антипараллельно вектору рассеяния [29].

размерной. При этом в соразмерной магнитной фазе в соединении наблюдается сегнетоэлектрическая поляризация, а несоразмерным магнитным фазам соответствует слабая сегнетоэлектрическая поляризация. Измерения показали, что разность в заселенности “правых” и “левых” магнитных киральных доменов существует во всех магнитоупорядоченных фазах. Этот вывод можно сделать исходя из результатов сканирования магнитного сателлита $(0\ 0\ 1)^{+k_2}$ (рис. 5), где также видно, что эта разность сохраняет свою величину (с учетом наложения рассеяния от конфигурационных доменов) при трех температурах, соответствующих трем различным магнитным и ферроэлектрическим фазам. Эти результаты позволили сделать вывод о том, что в TbMn_2O_5 антисимметричное взаимодействие ДМ отчетливо проявляется во всех магнитных фазах, и, таким образом, вклад в сегнетоэлектрическую поляризацию обеспечивают как обменно-стрикционный механизм, так и обратный эффект ДМ [29].

3. ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ

3.1. Продольный поляризационный анализ

Обратимся к выражению (6), описывающему изменение поляризации при рассеянии нейтронов на магнетике. Экспериментального воплощения потенциала поляризационного анализа, продемонстрированного в (6), пришлось ждать несколько лет. Классической работой по поляризационному анализу считается работа 1969 г., выполненная Р. Муном, Т. Ристом и В. Келером [13], в которой определялось спиновое состояние

нейтронов после рассеяния. Однако отметим, что об экспериментах по малоугловому рассеянию, в которых анализировалась поляризация прошедшего через образец пучка, докладывалось еще раньше, в 1964 г. Г.М. Дробиным и соавт. [12]. Первые эксперименты с поляризационным анализом нейтронов далеко не полностью раскрывали все его возможности, однако сразу продемонстрировали уникальные особенности методики при исследовании магнитных свойств вещества. Схема эксперимента Р. Муна показана на рис. 6. Трехосный нейтронный спектрометр был дополнен поляризатором и флиппером (устройством для переворота спина нейтрона) до образца, флиппером и анализатором после образца, а также электромагнитом, который мог создавать поле на образце в горизонтальном и вертикальном направлениях [13]. При такой схеме эксперимента нейтроны находятся в постоянном или адиабатически меняющемся поле на протяжении всего пути от поляризатора до анализатора. Из-за прецессии вектора поляризации вокруг магнитных полей сохраняется только компонента вдоль направляющего поля (“продольная”). После взаимодействия с образцом спин нейтрона попадает в то же ведущее поле, что и до акта рассеяния. Таким образом, если нейтроны поляризованы в определенном направлении, то анализ проводится в том же направлении. Поэтому данный метод называется “одноосным” или “продольным”.

При двух возможных состояниях падающей поляризации и двух возможных состояниях рассеянной можно измерить четыре различных интенсивности: I_x^{++} , I_x^{+-} , I_x^{-+} и I_x^{--} . Обращаясь к

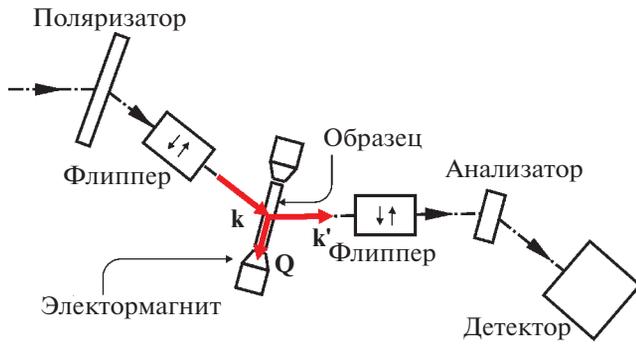


Рис. 6. Схема эксперимента с поляризационным анализом, предложенная в [13].

уравнению (6), можно видеть, что в нем есть члены, пропорциональные P_i , т.е. они не изменяют падающую поляризацию и члены, пропорциональные $-P_i$, они переворачивают падающую поляризацию. Обычно используется терминология, в которой первые обеспечивают non spin-flip (NSF), а вторые – спин-флип (SF). Очевидно, что процесс SF всегда имеет магнитное происхождение. NSF-процесс может быть либо ядерным, либо магнитным, поскольку магнитные компоненты, параллельные P_i , дают NSF, в то время как магнитные компоненты, перпендикулярные P_i , – SF. В частном случае, когда $P_i \parallel Q$, т.е. вдоль X , магнитное рассеяние полностью SF, т.е. с переворотом спина (выражение (7)), а ядерное рассеяние дает вклад исключительно в NSF. Другими словами, при $P_i \perp Q$ существует полное разделение ядерных и магнитных вкладов. Сканирование рефлекса в двух каналах – SF и NSF – в этой конфигурации сразу даст информацию о природе этого отражения: чисто ядерное, чисто магнитное или смешанное ядерное/магнитное. Именно это свойство чаще всего используется в экспериментах с поляризационным анализом. В пионерской работе по поляризационному анализу [13] были эффективно и эффективно продемонстрированы возможности поляризационного анализа для исследования вкладов различных видов магнитного и немагнитного рассеяния. Показателен пример парамагнитного рассеяния на MnF_2 . В парамагнитном состоянии средние величины проекций магнитных моментов на оси X , Y , Z равны друг другу. При этом проекция вдоль X не участвует в рассеянии. Это означает, что для поляризации $P \perp Q$ все рассеяние происходит с переворотом спина, а для $P \parallel Q$ интенсивности рассеяния с переворотом спина и без переворота – равны. Именно такая ситуация наблюдалась в эксперименте [13] и отображена на рис. 7, где приведены поляризационные зависимости парамагнитного рассеяния на MnF_2 . Здесь приведены результаты сканирования через позицию упругого ядерного

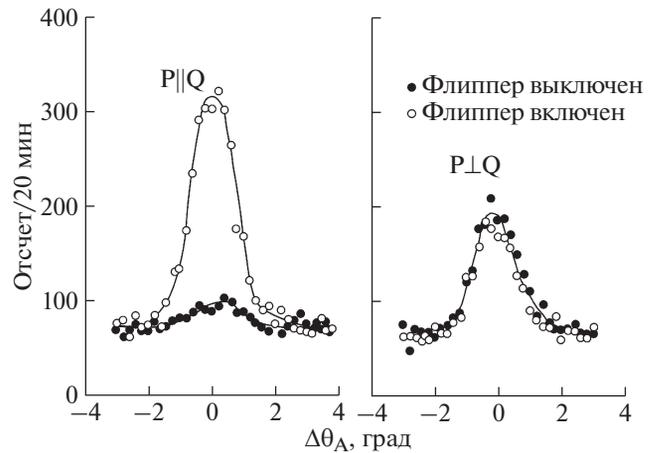


Рис. 7. Парамагнитное рассеяние в MnF_2 [13].

пика. “Flipper-off” соответствует I^{++} , позиция “flipper-on” дает интенсивность I^{-+} .

3.2. XYZ-поляризационный анализ

Дальнейшее развитие метода продольного поляризационного анализа приводит к третьему ортогональному направлению, вдоль которого может быть ориентирована поляризация нейтронов. Обычно в методе XYZ-поляризационного анализа поляризацию ориентируют вдоль осей X , Y , Z , которые образуют систему координат, определенную во Введении. Для реализации этого метода обычно используют конструкцию из трех ортогональных пар колец (XYZ-кольца), создающих ведущее поле на образце в любом направлении величины порядка 20–30 Гс, чего вполне достаточно для того, чтобы контролировать поляризацию нейтронного пучка. При такой схеме измерений можно получить все диагональные члены тензора поляризации, что очень часто дает достаточно информации для экспериментаторов. В результате в современных нейтронных установках этот метод поляризационного анализа применяется наиболее часто. Анализ выражения (6) для случая XYZ-поляризационного анализа позволяет выразить эти диагональные члены следующим образом (здесь вновь считаем величину поляризации $|P|$ равной единице):

$$\begin{aligned}
 I_x^{++} &= I_x^{--} \sim N^2, \\
 I_x^{-+} &\sim M_{\perp}^2 - (M_{\perp}^* \times M_{\perp}), \\
 I_x^{-+} &\sim M_{\perp}^2 + (M_{\perp}^* \times M_{\perp}), \\
 I_y^{++} &\sim N^2 + |M_{\perp}^y|^2 + (M_{\perp}^y N^* + M_{\perp}^{y*} N), \\
 I_y^{--} &\sim N^2 + |M_{\perp}^y|^2 - (M_{\perp}^y N^* + M_{\perp}^{y*} N), \quad (24)
 \end{aligned}$$

$$I_y^{+-} = I_y^{-+} \sim |M_{\perp}^z|^2,$$

$$I_z^{++} \sim N^2 + |M_{\perp}^z|^2 + (M_{\perp}^z N^* + M_{\perp}^z N),$$

$$I_z^{--} \sim N^2 + |M_{\perp}^z|^2 - (M_{\perp}^z N^* + M_{\perp}^z N),$$

$$I_z^{+-} = I_z^{-+} \sim |M_{\perp}^y|^2.$$

Измеряя эти интенсивности, можно получить информацию не только о магнитном рассеянии, но и об интерференционном магнитно-ядерном рассеянии, а также выяснить существование магнитного кирального рассеяния. Для этого можно не использовать поляризованные нейтроны, а лишь проанализировать созданную поляризацию пучка при рассеянии. В этом случае поляризация вдоль направления \mathbf{X} происходит от кирального рассеяния, тогда как поляризация вдоль \mathbf{Y} , \mathbf{Z} — от соответствующих компонент магнитно-ядерного интерференционного вклада.

Использование XYZ-поляризационного анализа позволяет быстро определить важные детали, связанные с исследованиями магнетизма в веществе. Иногда возникает ситуация, когда одного—двух измерений, сделанных с поляризационным анализом, хватает для того, чтобы определить направление магнитного момента и его температурную эволюцию в кристалле, как это было сделано, например, в [30]. На рис. 8 показаны результаты измерений температурных зависимостей магнитных отражений в Nd_2CuO_4 , полученные методом XYZ-поляризационного анализа. Кристаллическая структура этого соединения — тетрагональная, $I4/mmm$, вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (1/2 \ 1/2 \ 0)$. Как видно, наблюдается совершенно различное поведение интенсивностей с четными и нечетными по l индексами. Это связано с тем, что отражения с четным и нечетным l происходят от двух типов ориентационных доменов, соответствующих 90° -ному вращению вокруг оси c . Анализ соотношения SF- и NSF-интенсивностей в диапазоне температур 75–245 К для рефлекса с нечетным l ($1/2 \ 1/2 \ 1$) показывает, что спины в этом домене (домен 1) ориентированы вертикально (в условиях эксперимента — вдоль оси $(1 \ -1 \ 0)$). Это следует из того факта, что рассеяние в этом диапазоне температур полностью NSF для $\mathbf{P} \parallel \mathbf{Z}$, тогда как для $\mathbf{P} \parallel \mathbf{Y}$ наблюдается SF-рассеяние, так же, как и для $\mathbf{P} \parallel \mathbf{X}$. В то же время для отражения $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ интенсивность отсутствует, поскольку в этом домене (домен 2) спины ориентированы вдоль оси $(1 \ 1 \ 0)$, а это направление совпадает с направлением вектора рассеяния \mathbf{Q} . Таким образом, магнитные моменты этого домена не принимают участия в рассеянии. При этом в обоих доменах спин параллелен вектору магнитной структуры \mathbf{k} . Изменение соотношения интенсивностей для всех режимов измерений $T \approx 75$ К свидетель-

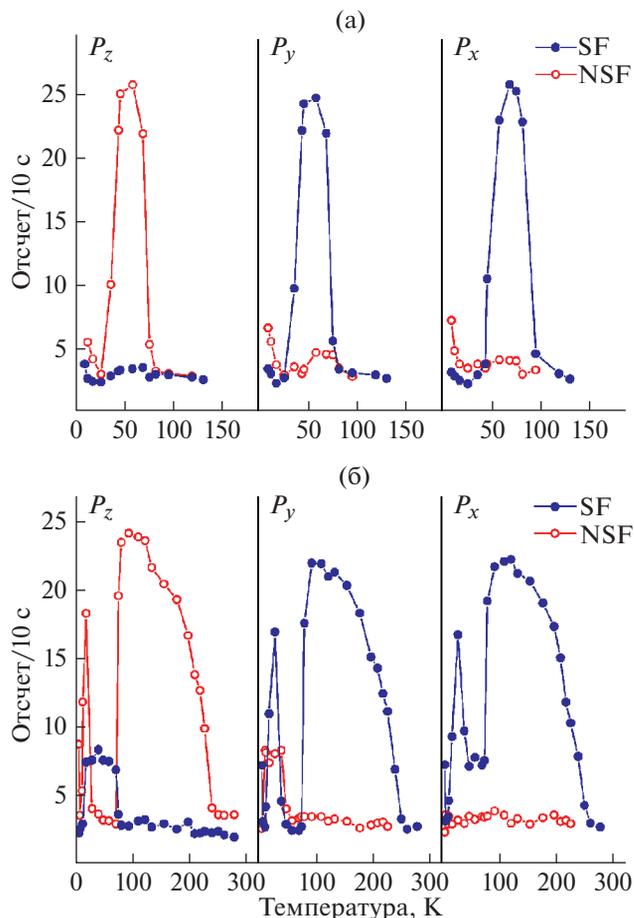


Рис. 8. Температурные зависимости магнитных рефлексов $(0.5 \ 0.5 \ 0)$ (а), $(0.5 \ 0.5 \ 1)$ (б), измеренные методом XYZ-поляризационного анализа [30].

ствует об ориентационном переходе. Теперь уже в домене 2 спины меди направлены вдоль оси $(1 \ -1 \ 0)$, а в домене 1 — вдоль оси $(1 \ 1 \ 0)$, т.е. в обоих доменах магнитные моменты Cu^{2+} разворачиваются перпендикулярно вектору \mathbf{k} . При 30 К происходит обратный ориентационный переход.

3.3. Сферическая нейтронная поляриметрия

При всех своих достоинствах продольный поляризационный анализ все же имеет ряд серьезных недостатков. Так, он дает доступ только к диагональным членам тензора поляризации, которым может быть выражено уравнение (6) Малеева—Блюма. В этом методе не могут быть измерены недиагональные члены, которые очень важны для некоторых задач (в частности, они дают высочайшую точность для определения малых поворотов магнитных моментов). Важно отметить, что, поскольку анализируется только одна компонента конечной поляризации, а две остальные

теряются (например, из-за доменов), невозможно отличить чистый поворот поляризации от деполяризации. Таким образом, теряется часть информации, и, как следствие, трудно обнаружить слабые эффекты. С самого начала развития поляризационного анализа было ясно, что очень желательно проводить измерения всех членов тензора. Для этого необходимо иметь возможность поляризовать падающие нейтроны в одном направлении и независимо анализировать их в другом направлении; это является чрезвычайно сложной задачей из-за сильного влияния любого магнитного поля на вектор поляризации. Один из путей решения этой проблемы – использование камеры с нулевым полем, в котором вектор поляризации нейтронов распространяется без изменений от входного ведущего поля к образцу и от образца к выходному ведущему полю. Переход от ведущего поля в область с нулевым полем должен быть полностью неадиабатичным. Разделение пути нейтронов на различные магнитные области было достигнуто с помощью использования сверхпроводящих ниобиевых экранов Мейснера. Такой экран обеспечивает точное сохранение направления спина, обеспечивает неадиабатический переход спина из одной магнитной области в другую.

Эта идея была реализована Ф. Тассэ в устройстве с нулевым полем CryoPAD (Cryogenic Polarization Analysis Device, рис. 9) [14]. CryoPAD оснащен двумя сверхпроводящими экранами Мейснера. Оба экрана имеют форму длинных вертикальных трубок. Падающий и рассеянный пучки нейтронов проходят через адиабатические вращатели спинов (нутаторы). Между двумя экранами Мейснера помещены две катушки – входная, занимающая небольшой сектор в районе падающе-

го пучка, и выходная, распределенная в угловом диапазоне, близком к 2π . При такой организации можно независимо ориентировать поляризацию падающих на образец нейтронов в любом направлении и анализировать ее в любом другом направлении. Это дает экспериментальную возможность полностью задействовать весь потенциал поляризационного анализа, отраженный в уравнении Малеева–Блюма (3). Уравнения (20) можно дополнить недиагональными членами, которые описывают поворот поляризации, и получить таким образом полный комплект уравнений для интенсивностей, которые можно измерить методом сферической нейтронной поляриметрии (SNP). Обычно этим методом проводят измерение элементов матрицы поляризации. В матричном виде изменение поляризации записывается как

$$P_i' = \mathcal{P}_{ij} P_j + P_i'', \quad (25)$$

где \mathcal{P}_{ij} – тензор, описывающий поворот поляризации, а P_i'' – вектор поляризации, созданной в процессе рассеяния. Индексы i и j принимают значения x, y, z для поляризации рассеянных и падающих нейтронов соответственно. Элементы поляризационной матрицы \mathcal{P}_{ij} соответствуют поляризации нейтронов вдоль оси i при начальной поляризации вдоль j и вычисляются следующим образом:

$$\mathcal{P}_{ij} = \frac{I_{ij} - I_{\bar{j}}}{I_{ij} + I_{\bar{j}}}. \quad (26)$$

В результате выражения для \mathcal{P}_{ij} и P_i'' принимают вид:

$$\mathcal{P} = \begin{pmatrix} \frac{(N^2 - \mathbf{M}_{\perp}^2)}{\sigma_x} & \frac{2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*})}{\sigma_x} & \frac{2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*})}{\sigma_x} \\ \frac{-2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*})}{\sigma_y} & \frac{(N^2 + |M_{\perp}^y|^2 - |M_{\perp}^z|^2)}{\sigma_y} & \frac{2 \operatorname{Re}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*})}{\sigma_y} \\ \frac{-2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*})}{\sigma_z} & \frac{2 \operatorname{Re}(M_{\perp}^z M_{\perp}^{y*})}{\sigma_z} & \frac{(N^2 + |M_{\perp}^z|^2 - |M_{\perp}^y|^2)}{\sigma_z} \end{pmatrix}, \quad (27)$$

$$P'' = \begin{pmatrix} \frac{-2 \operatorname{Im}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*})}{\sigma} \\ \frac{2 \operatorname{Re}(NM_{\perp}^{y*})}{\sigma} \\ \frac{2 \operatorname{Re}(NM_{\perp}^{z*})}{\sigma} \end{pmatrix}, \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \sigma_x &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_x \times 2 \operatorname{Im}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*}), \\ \sigma_y &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_y \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*}), \\ \sigma_z &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_z \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*}), \\ \sigma &= N^2 + \mathbf{M}_{\perp}^2 + P_x \times 2 \operatorname{Im}(M_{\perp}^y M_{\perp}^{z*}) + \\ &+ P_y \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{y*}) + P_z \times 2 \operatorname{Im}(NM_{\perp}^{z*}). \end{aligned} \quad (29)$$

С первых применений SNP зарекомендовал себя как чрезвычайно мощное и эффективное средство исследования магнетизма. Иногда этот метод является единственным способом разрешить сложные экспериментальные проблемы.

В качестве демонстрации эффективности техники SNP можно рассмотреть интересный пример исследований MnPS_3 [31]. Это соединение со слоистой структурой, кристаллизующееся в моноклинной пр. гр. $C2/m$, моноклинная ось составляет угол 17.3° с вертикалью к плоскости (a, b) . При $T_N = 78$ К происходит упорядочение спинов на марганце в антиферромагнитную коллинеарную фазу с вектором магнитной структуры $\mathbf{k} = (0\ 0\ 0)$, каждый ион Mn^{2+} антиферромагнитно связан со своим ближайшим соседом. Вначале магнитная структура уточнялась по интегральным интенсивностям, при этом хороший результат подгонки давала структура с магнитными моментами, перпендикулярными плоскости (a, b) . Однако из-за того, что анизотропия вызывала вопросы, было решено исследовать это соединение с помощью SNP. Для нескольких рефлексов вида $(0\ k\ l)$ были измерены коэффициенты поляризационной матрицы P_{ij} . Для полученных измерений была выполнена процедура фиттирования, в которой варьировались заселенность 180° -ных доменов и амплитуда магнитного момента (рис. 10,

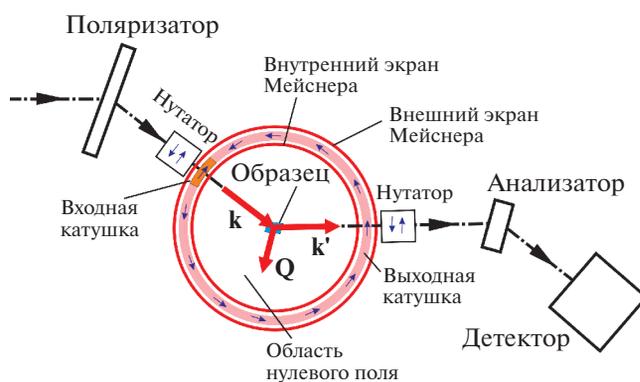


Рис. 9. Схема эксперимента с CryoPAD, предложенная в [14].

левая колонка). Затем было выполнено фиттирование, при котором также варьировался угол между направлением магнитных моментов и осью c^* . В итоге лучший результат был получен для $\theta = -25.4^\circ$, что с учетом моноклинности оси c составляет угол $\sim 8^\circ$ с осью c^* (рис. 10, правая колонка). Как видно, отклонение моментов на небольшой угол значительно изменяет качество подгонки результатов SNP, в то время как неполяризованный эксперимент это не чувствует. Наклон магнитных моментов относительно есте-

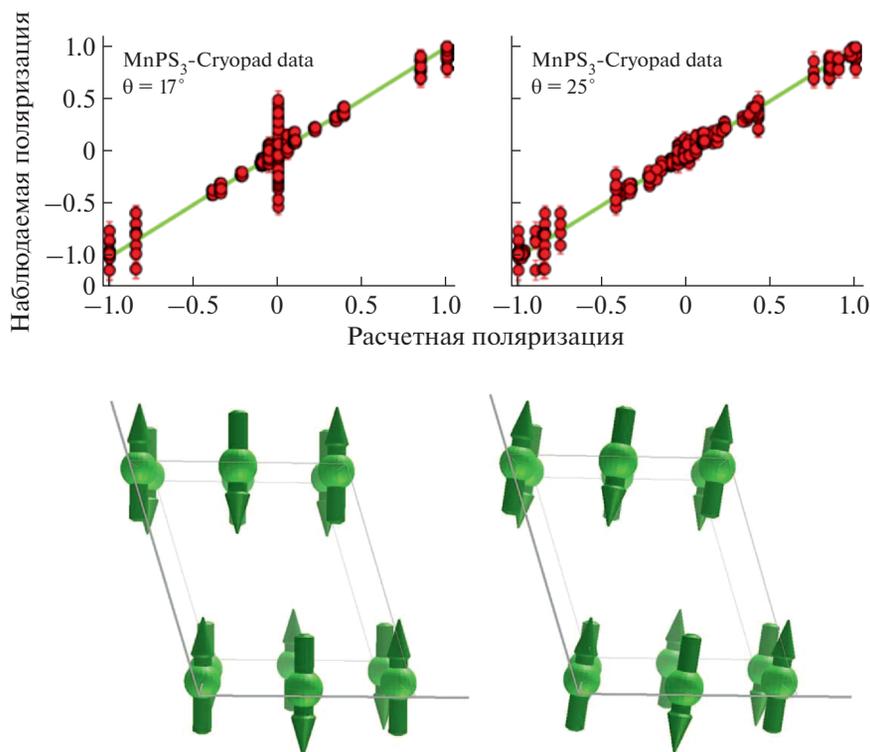


Рис. 10. Наблюдаемые и рассчитанные матричные элементы поляризационной матрицы для магнитной структуры, слева — магнитные моменты вдоль c^* ; справа — моменты Mn^{2+} под углом 8° от c^* . Соответствующие магнитные конфигурации показаны внизу [31].

Таблица 1. Элементы поляризационных матриц магнитных сателлитов $(2\ 0\ 0)^{-k_2}$ и $(0\ 0\ 0)^{+k_1}$ NdMn_2O_5 при температурах 4, 18 К [32]

4 К	$(2\ 0\ 0)^{-k_2}$			$(0\ 0\ 0)^{+k_1}$		
	x	y	z	x	y	z
x	-1.041(14)			-0.98(4)		
y	-0.19(5)	-0.316(13)		-0.20(2)	-0.20(2)	
z	-0.08(4)		0.292(14)	-0.19(2)		0.19(2)
18 К	$(2\ 0\ 0)^{-k_2}$			$(0\ 0\ 0)^{+k_1}$		
	x	y	z	x	y	z
x	-0.98(7)			-0.98(10)		
y		-0.580(22)			0.35(2)	
z			0.584(24)			-0.36(2)

ственных симметричных направлений указывает на наличие конкурирующих анизотропий. Без SNP этот наклон, безусловно, никогда бы не был обнаружен.

Отметим, что работа в режиме SNP требует значительного приборного времени, поскольку поляризация пучка нейтронов и последующий анализ спинового состояния значительно снижают поток нейтронов на регистрирующем устройстве. Необходимо иметь в виду, что для набора матрицы из девяти элементов требуется провести 18 измерений (SF, NSF для каждого сочетания i, j). Поэтому для каждого конкретного эксперимента надо выбирать разумную стратегию измерений, поскольку очень часто нет необходимости в измерениях всех компонент поляризационной матрицы. Примером такого подхода может служить работа по исследованию эволюции магнитной структуры NdMn_2O_5 [32]. NdMn_2O_5 является слабым мультиферроиком, несоразмерная магнитная структура с вектором $(0.5\ 0\ k_z)$ в нем формируется при $T_N = 30$ К, а сегнетоэлектрическая поляризация наблюдается ниже $T_{\text{СЕ}} = 20$ К. В этой работе изучалась температурная зависимость магнитной структуры, влияние на нее внешнего электрического поля. Магнитную структуру NdMn_2O_5 можно описать как эллиптический геликоид:

$$\mathbf{M}(\mathbf{r}_n) = \mu_u \cos(\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{k}) + \nu \mu_v \sin(\mathbf{r}_n \cdot \mathbf{k}), \quad (30)$$

где \mathbf{u}, \mathbf{v} – единичные ортогональные векторы, μ_u, μ_v – соответствующие амплитуды, \mathbf{r}_n – радиус-вектор ячейки, вектор геликоида $\mathbf{m} = [\mathbf{u} \times \mathbf{v}]$, \mathbf{k} – вектор распространения геликоида.

Измерялись элементы поляризационной матрицы $P_{yy}, P_{zz}, P_{yx}, P_{zx}$ для нескольких магнитных сателлитов при температурах 4, 18, 20 К. Дифракция на несоразмерной магнитной структуре дает отражения, свободные от ядерного вклада. Диа-

гональные элементы в этом случае дают эллиптичность магнитной структуры, а недиагональные определяют среднюю киральность:

$$P_{yy} = -P_{zz} \sim \frac{\mu_u^2 \cos^2 \beta - \mu_v^2}{\mu_u^2 \cos^2 \beta + \mu_v^2} = \frac{R^2 \cos^2 \beta - 1}{R^2 \cos^2 \beta + 1}, \quad (31)$$

$$P_{yx} = P_{zx} \sim \frac{2(1 - 2n_r)\mu_u \mu_v}{\mu_u^2 + \mu_v^2} = \frac{2(1 - 2n_r)R \cos \beta}{R^2 \cos^2 \beta + 1}, \quad (32)$$

где n_r – доля “правых” доменов, β – угол между вектором рассеяния \mathbf{Q} и вектором геликоида \mathbf{m} . Орты \mathbf{v} и \mathbf{u} направлены вертикально и горизонтально соответственно, $R = \mu_u/\mu_v$ – коэффициент эллиптичности. Измеренные коэффициенты поляризационных матриц для двух сателлитов приведены в табл. 1. Ненулевые значения для P_{yx}, P_{zx} при 4 К свидетельствуют о разнице в заселенности “правых” и “левых” доменов, их величина позволила вычислить среднюю киральность $C = n_l - n_r = 0.20(2)$. При более высоких температурах интенсивность сателлитов падает, и необходимая статистическая погрешность измерений киральных коэффициентов не может быть достигнута в разумное время. Поэтому измерения температурной зависимости кирального рассеяния были выполнены в полуполяризованном режиме с использованием выражения (22) и результатов SNP при 4 К для стыковки и уточнения численных значений. Результаты показывают, что киральное рассеяние появляется при температуре ниже 20 К (рис. 11а), которая соответствует появлению сегнетоэлектрического порядка. В режиме охлаждения в электрическом поле (FC) наблюдалось изменение интенсивности кирального рассеяния, полученная зависимость показана на рис. 11б. Диагональные компоненты P_{yy}, P_{zz} изменяют свои значения с ростом температуры. Особенно ярко это проявляется для рефлекса $(0\ 0\ 0)^{+k_1}$, где P_{yy}, P_{zz} меняют знак при повышении темпера-

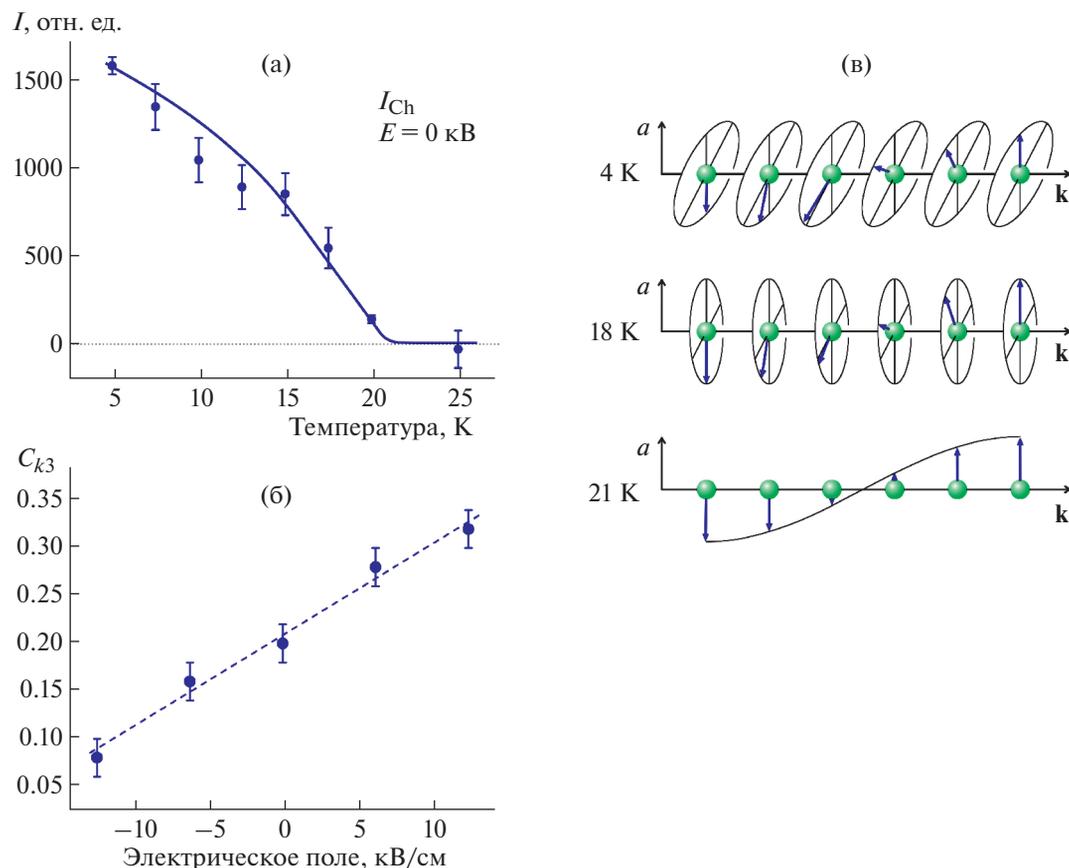


Рис. 11. Температурная зависимость кирального рассеяния в NdMn_2O_5 (а); зависимость средней киральности от приложенного электрического поля в режиме FC (б); схема температурной трансформации эллиптической спирали в структуру “спиновая волна” (в). По материалам работы [32].

туры от 4 до 18 К. Такие изменения свидетельствуют о том, что эллипс вращения спинов по мере возрастания температуры до 20 К становится все более вытянутым вдоль оси a , и, по-видимому, выше $T = 21$ К эллипс вырождается в некиральную коллинеарную структуру типа “поперечная спиновая волна” (рис. 11в). Этот результат подтверждает переход к киральной структуре при понижении температуры ниже 20 К. Таким образом, использование сочетания методов SNP и полуполяризованной дифракции позволяет связать появление сегнетоэлектрического порядка с антисимметричным взаимодействием ДМ, порождающим киральность магнитной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре представлены фундаментальные аспекты дифракции поляризованных нейтронов, разобраны теоретические основы различных методов для исследования магнитных свойств вещества. Приводятся также практические детали применения этих методов, показано, как их использование помогает получить уникальную ин-

формацию. Продемонстрирован высокий потенциал дифракции поляризованных нейтронов и уникальность этой методики в решении задач физики конденсированных сред, в основном связанных с магнетизмом. Это обстоятельство определяет увеличение количества нейтронных экспериментальных установок, предоставляющих возможности использования поляризованных нейтронов, что, в свою очередь, предполагает увеличение количества экспериментов с их использованием. Изложенный материал может служить для планирования экспериментов и понимания их результатов. Поскольку измерения с поляризованными нейтронами требуют значительного времени, то, планируя эксперимент, важно понимать, какие методы будут наиболее эффективны в решении той или иной задачи, как при необходимости комбинировать различные подходы. При этом нужно помнить три простых факта: спины нейтронов переворачиваются при рассеянии ядерными или атомными спиновыми компонентами, перпендикулярными поляризации нейтронов, и не переворачиваются при рассеянии на магнитных компонентах, параллельных поляризации

нейтронов; магнитные компоненты, параллельные вектору рассеяния, не участвуют в нейтронном рассеянии; спин нейтронов не переворачивается при ядерном рассеянии.

Спектр современных экспериментальных методов исследования магнитных свойств вещества очень широк: от скивдов до вынужденного комбинационного рассеяния, от магнитной мессбауэрографии до синхротронного излучения. Год от года растет и совершенство используемого в них оборудования, что дает возможности совершенно различных подходов к изучению магнитных явлений. Во всем этом разнообразии нейтронное рассеяние занимает особое место, подобно тортю на празднике магнитных исследований. Ну а дифракция поляризованных нейтронов – вишенка на этом торте.

Автор выражает благодарность А.Н. Матвеевой и О.В. Усманову за помощь в подготовке материалов обзора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shull C.G., Smart J.S.* // Phys. Rev. 1949. V. 76. P. 1256.
2. *Schwinger J.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 544.
3. *Halpern O., Johnson M.* // Phys. Rev. 1937. V. 51. P. 992.
4. *Halpern O., Johnson M.* // Phys. Rev. 1937. V. 52. P. 52.
5. *Halpern O., Johnson M.* // Phys. Rev. 1939. V. 55. P. 898.
6. *Frisch O., von Halban H., Koch J.* // Phys. Rev. 1938. V. 53. P. 719.
7. *Малеев С.В., Барьяхтар В.Г., Сурис Р.А.* // ФТТ. 1962. Т. 4. С. 3461.
8. *Blume M.* // Phys. Rev. 1963. V. 130. P. 1670.
9. *Hughes D., Burgy M.* // Phys. Rev. 1951. V. 81. P. 498.
10. *Shull C., Wollan E., Koehler W.* // Phys. Rev. 1951. V. 84. P. 912.
11. *Nathans R., Shull C., Shirane G. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 1959. V. 10. P. 138.
12. *Драбкин Г.М., Забидаров Е.И., Касман Я.А. и др.* // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 2316.
13. *Moon R.M., Riste T., Koehler W.C.* // Phys. Rev. 1969. V. 181. P. 920.
14. *Tasset F.* // Physica B. 1989. V. 156–157. P. 627.
15. *Papoular R.J., Gillon B.* // Europhys. Lett. 1990. V. 13. P. 429.
16. *Stremper J., Bruckel Th., McIntyre G.J. et al.* // Physica B. 1999. V. 267–268. P. 56.
17. *Schleger P., Puig-Molina A., Ressouche E. et al.* // Acta Cryst. A. 1997. V. 53. P. 426.
18. *Lovesey S.W.* Theory of neutron scattering from condensed matter. V. 2. Oxford: Clarendon Press, 1984. 360 p.
19. *Brown P.J.* International Tables for Crystallography. V. C. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992. 1000 p.
20. *Givord D., Laforest J., Schweizer J. et al.* // J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 2008.
21. *Gukasov A., Brown P.J.* // J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 8831.
22. *Schweizer J.* // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 772.
23. *Ressouche E.* // Physica B. 1999. V. 267–268. P. 27.
24. *Ishida M., Endoh Y., Matsuda S. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1985. V. 54. P. 2975.
25. *Siratori K., Akimitsu J., Kita E. et al.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 48. P. 1111.
26. *Fedorov V.I., Gukasov A.G., Kozlov V. et al.* // Phys. Lett. A. 1997. V. 224. P. 372.
27. *Plakhty V.P., Kulda J., Visser D. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. P. 3942.
28. *Kawamura H.* // J. Phys. Soc. Jpn. 1992. V. 61. P. 1299.
29. *Zobkalo I.A., Gavrilov S.V., Sazonov A. et al.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. V. 30. P. 205804.
30. *Zobkalo I.A., Gukasov A.G., Kokovin S.Yu. et al.* // Solid State Commun. 1991. V. 80. P. 921.
31. *Ressouche E., Loire M., Simonet V. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 100408R.
32. *Zobkalo I.A., Matveeva A.N., Sazonov A. et al.* // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 064425.

УДК 538.9

МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЕНИЕ НА ИМПУЛЬСНОМ ИСТОЧНИКЕ НЕЙТРОНОВ ИБР-2: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

© 2021 г. А. И. Куклин^{1,2,*}, О. И. Иваньков^{1,2,3}, А. В. Рогачев^{1,2}, Д. В. Соловьев^{1,2,3},
А. Х. Исламов¹, В. В. Ской^{1,2}, Ю. С. Ковалев^{1,2}, А. В. Власов^{1,2,4}, Ю. Л. Рижиков^{1,2},
А. Г. Соловьев¹, Н. Кучерка¹, В. И. Горделий^{2,5,6}

¹ Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

² Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

³ Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль, Украина

⁴ Институт кристаллографии, Рейнско-Вестфальский технический университет Ахена, Ахен, Германия

⁵ Центр структурной биологии, Юлихский исследовательский центр, Юлих, Германия

⁶ Институт структурной биологии Жан-Пьера, Университет Гренобля в Альпах – комиссариат по атомной энергии и альтернативным источникам энергии “CNRS”, Гренобль, Франция

*E-mail: kuklin@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 11.06.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Представлен обзор нейтронографических исследований на малоугловом нейтронном спектрометре ЮМО (ОИЯИ, Дубна), расположенном на импульсном реакторе ИБР-2. Рассмотрены основные параметры малоугловых спектрометров, использующих времяпролетную методику. Показано, что ключевым параметром спектрометра на импульсных источниках являются потоки на образце, позволяющие наряду с многодетекторной системой расширить динамический диапазон (и диапазон) по значению модуля вектора рассеяния. Сделан экскурс в историю создания первого малоуглового инструмента на импульсных источниках. Показаны направления развития малоугловых спектрометров. Сделан краткий обзор реализованных на спектрометре ЮМО исследований в области полимеров, биологии, материаловедения, физической химии. Рассмотрены основные направления развития малоуглового рассеяния нейтронов на импульсных источниках. Сравняются возможности малоугловых установок на синхротронном источнике и нейтронном на импульсном источнике.

DOI: 10.31857/S0023476121020089

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Краткий исторический экскурс
 2. О конкуренции и взаимодополняемости МУРН, МУРР и микроскопии
 3. Развитие метода на импульсных источниках
 4. Факторы, определяющие длительность экспозиции
 5. Некоторые примеры изучения надмолекулярных структур
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Исследование надмолекулярных объектов приобретает особую актуальность в связи с активным развитием, в частности, разнообразных биологических и нанотехнологических научных задач [1–9]. На масштабе размеров надмолекуляр-

ных структур можно также ожидать проявления размерных эффектов [1, 10].

Количественная характеристика структуры нанодисперсных объектов является основой для понимания их свойств и функционирования. Соответственно, возрастают и требования к методам исследования веществ на наномасштабах. Методы изучения малых (от нескольких ангстрем до нескольких тысяч ангстрем) объектов включают в себя кроме традиционной оптической микроскопии такие мощные методы, как электронная микроскопия: просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая растровая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Несмотря на свои огромные возможности, эти локальные методы являются комплементарными к малоугловому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей (МУРН и МУРР).

Малоугловое рассеяние нейтронов как эффективный метод для изучения фундаментальных проблем и решения важнейших технологических задач широко применяется при исследованиях надатомной структуры вещества [11–15].

Важнейшей особенностью МУР является возможность анализа структуры разупорядоченных систем [16, 17]. Метод используется в физике конденсированного состояния, физико-химии дисперсных систем [18–20], агрегатов поверхностно-активных веществ [21, 22], биофизике и молекулярной биологии [23–40], для исследования полимерных веществ [41–44] и в других областях науки и техники [6, 45–52].

Такой широкий спектр направлений связан, в том числе, с тем, что МУРН имеет ряд важнейших особенностей, отличающих его от МУРР. Это прежде всего определяется общими особенностями взаимодействия тепловых нейтронов с веществом: большой глубиной проникновения в вещество, зависимостью рассеяния от изотопного состава вещества и от его магнитных свойств, что делает МУРН незаменимым методом исследования структуры вещества. Существенное различие длин рассеяния нейтронов на водороде и дейтерии, а также возможность специфического дейтерирования макромолекул и надмолекулярных структур делают МУРН незаменимым инструментом исследования биологических [9, 53, 54], полимерных [55–57], коллоидных объектов [58–62] и даже разделения магнитной и ядерной составляющих для магнитных жидкостей [63].

В настоящей работе рассмотрим не только особенности МУРН, но и исторические аспекты и перспективы метода в обозримом будущем.

1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС

В 1983 г. вышла книга, посвященная 50-летию открытия нейтрона [64]. В этой книге, в разделе “Полвека нейтронной физики”, И.М. Франк отмечает “метод малоугловой дифракции” и обращает внимание на исследование белковых молекул и применение метода вариации контраста для живых объектов.

Первая в мире установка нейтронного малоуглового рассеяния была реализована в Институте Лауэ–Ланжевена (ИЛЛ), а на импульсных источниках по методу времени пролета была введена в строй сначала на реакторе ИБР-30 [65], а затем на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 Ю.М. Останевичем с коллегами [66].

Первый (на импульсном реакторе) спектрометр МУР располагался на пятом канале реактора ИБР-30. Малоугловой спектрометр имел шелевую коллимацию, а в качестве детекторов служили пропорциональные счетчики типа NW1-52, располагавшиеся вертикально в плоскости, пер-

пендикулярной пучку. Примечательно, что центральная часть плоскости детектирования, через которую проходил прямой пучок, не была занята ни счетчиками, ни какими-либо конструктивными материалами. Такая конструкция (эта идея – пропускать прямой пучок – была позже реализована и на ИБР-2) позволяла весьма эффективно снизить фон от прямого пучка в области детекторов.

Следующим шагом по развитию малоугловых спектрометров было создание на реакторе ИБР-2 установки МУРН, расположенной на четвертом канале [67]. Созданная установка является уникальной как по характеристикам, по геометрии, так и конструктивной реализации. В частности, геометрия установки – аксиально-симметричная, детекторы имеют отверстие в центральной части для пропускания прямого пучка, и перед детектором находится стандартный рассеиватель (металлический ванадий), с помощью которого во время измерения образца регулярно проводится абсолютная калибровка сечения рассеяния с систематической погрешностью не более 10%.

Прорывным направлением в развитии методики МУР, безусловно, является многодетекторная система [68, 69]. Предложенная и реализованная на четвертом канале ИБР-2 идея и метод были впоследствии с разными вариациями реализованы на многих малоугловых инструментах на European spallation source, где предложен детектор конической формы, фактически собирающий все нейтроны [70]. В ИЛЛ на стационарном реакторе с использованием четырех прерывателей с разными их комбинациями, ближним и дальним детекторами [71], и на реакторе OPAL в Австралии [72] аналогичной конструкции.

Реализация многодетекторной системы на спектрометре МУРН (ЮМО) до 1999 г. была затруднена особой системой нормализации данных [67]. Удалось сохранить и абсолютную шкалу интенсивности рассеяния, и возможности нормализации данных на ванадиевый стандарт [69].

Несмотря на то что в последнее время спектрометр существенно модернизировали, идеи, заложенные вначале создания установки и реализованные за десятилетия ее эксплуатации, работают до сих пор на физику, химию, молекулярную биологию и биофизику, материаловедение. Применение метода вариации контраста для живых объектов, как об этом писал И.М. Франк, в настоящее время реализовано и на четвертом канале даже не на молекулах, а на целых белковых комплексах [31–33, 36, 39, 73].

Таблица 1. Сравнение трех основных структурных методов различных материалов

Параметр	МУРН	МУРР	Микроскопия
Характер наблюдения	Интегральный	Интегральный	Локальный
Размеры объекта	10–1000 Å	10–1000 Å	Около 1 Å до миллиметра
Вид пространства	Обратное	Обратное	Прямое (обратное)
Область наблюдения	Объем	Объем	Поверхность, частицы на поверхности срез, скол внутренней части
Область применимости	Жидкие, твердые, газообразные с хорошим контрастом	Жидкие, твердые, газообразные с высокой электронной плотностью	Преимущественно твердые, замороженные жидкие
Параметры, которые могут быть получены	Форма и средний размер частиц в матрице, параметры и тип распределения по размерам, плотность внутри частицы, параметры структурной организации, молекулярная масса, агрегационное число, персистентная длина, толщины слоев, фрактальная размерность, мозаичность	Форма и средний размер частиц в матрице, параметры и тип распределения по размерам, параметры структурной организации, молекулярная масса, агрегационное число, персистентная длина, толщины слоев, фрактальная размерность, мозаичность	Размер и форма частиц в реальном пространстве, распределение по размерам после обработки существенной площади объекта
Особенности	Контраст создается ядерной плотностью между матрицей и глобулами (объектом)	Контраст создается электронной плотностью	Контраст создается электронной плотностью, электронной, рентгеновской и световой отражающими способностями
Недостатки	Неоднозначная интерпретация, сложность метода, низкая чувствительность и низкое разрешение	Неоднозначная интерпретация, сложность метода, низкая чувствительность и низкое разрешение	Поверхностные свойства объекта, локальность, восстановление 3D-формы сложными математическими методами
Преимущества	Вариация контраста, высокая степень проникновения в вещество, “мягкость” по отношению к биологическим и полимерным объектам, возможность изучать магнитные структуры	Высокая скорость накопления данных, доступность и относительная дешевизна	Наглядность, сравнительная однозначность интерпретации полученного результата, восстановление 3D-формы

2. О КОНКУРЕНЦИИ И ВЗАИМОДОПОЛНЯЕМОСТИ МУРН, МУРР И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Во введении отмечались особенности данных методов. Для того чтобы адекватно оценить тенденции в развитии и перспективы, нужно еще раз сформулировать их достоинства и недостатки. В табл. 1 представлены основные результаты такого сравнения.

Из табл. 1 следует, что вопрос о применимости того или иного метода зависит от конкретной задачи. Второй вывод, который можно сделать из

таблицы — указанные методы комплементарны [19, 74, 75].

Так, еще И.М. Франк утверждал, что “дифракция нейтронов (в том числе малоугловая) во многом дополняет другие методы исследования. Поэтому особенно перспективно сочетание нейтронных методов исследования с рентгеноструктурными методами и методом электронной микроскопии” [64]. И, наконец, расширение списка в разделе микроскопии вряд ли существенно изменит содержание и значение разделов, где описываются малоугловые инструменты на основе рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей.

У метода МУР всегда останется поле деятельности, которое не может быть покрыто другими структурными методами, об этом будем говорить ниже. В табл. 1 не приведены методы рентгеноструктурного дифракционного анализа и ядерномагнитного резонанса (ЯМР). Безусловно, рентгеноструктурные исследования, особенно на синхротронных источниках последнего поколения и на так называемых лазерах на свободных электронах, дают прорывные результаты [76–79]. ЯМР, в свою очередь, комплементарен МУР и для малых молекул решает многие структурные задачи [80].

3. РАЗВИТИЕ МЕТОДА НА ИМПУЛЬСНЫХ ИСТОЧНИКАХ

За прошедшие несколько десятилетий после выхода классической работы А. Гинье [81] произошли качественные изменения в обработке экспериментальных данных. От обработки спектров МУР в режиме Гинье или Порода (часть кривой рассеяния, где основными результатами были радиус инерции и инвариант Порода) перешли к фитированию полной кривой рассеяния форм-факторами различных моделей. С появлением принципиально новых программных пакетов Д.И. Свергуна и соавт. [82, 83] еще более возросли требования к измеряемой кривой рассеяния: кривая должна быть измерена в максимально возможном диапазоне переданных импульсов. Расширение этого диапазона можно сделать с помощью увеличения размеров детекторов и перемещением детектора вдоль оси нейтронного пучка. Недостатком подобного решения для расширения диапазона по переданным импульсам является привнесение дополнительных искажений (изменение интенсивности, фона, самого образца) в кривые рассеяния, которые при соединении в одну кривую потребуют коррекции. Поэтому для широкого круга малоугловых нейтронных экспериментов очень важно иметь как можно более широкий так называемый динамический диапазон переданных импульсов — отношение максимального к минимальному одновременно регистрируемому вектору q .

Как отмечалось выше, многодетекторная система является альтернативой для увеличения диапазона (в том числе динамического). Предложенный и реализованный вариант на малоугловом спектрометре ЮМО реактора ИБР-2 использования двух детекторов одновременно [68, 69] позволяет существенно сократить время на эксперимент. Таким образом, задача экспериментатора на сегодняшний день — получение данных в широком диапазоне переданного импульса с приемлемой статистической ошибкой, определяемой, как правило, временем измерения. Время

измерения, в свою очередь, зависит от сечения рассеяния образца.

Ключевой параметр любой малоугловой установки — плотность потока (и сам поток) на образце. Это позволяет проводить эксперименты с малым количеством образца, что для биологических образцов может быть критическим параметром. Безусловно, наличие нижнего уровня рассеяния, связанное с некогерентным и неупругим рассеянием образца, ограничивает нижнюю границу шкалы дифференциального сечения рассеяния. Однако, как показывает опыт, можно выделить когерентную составляющую (полезный сигнал) на уровне соотношения сигнал/шум до 0.1 [84].

Ясно, что эта граница определяется прежде всего статистической ошибкой накопления данных (прямо пропорциональна счету на детекторе), а счет на детекторе прямо пропорционален потоку. Поэтому вопрос измерения образцов с малым сечением рассеяния определяется в конечном итоге потоком (плотностью потока) и фоновой составляющей (сюда входит и инструментальный фон). Пиковая мощность реактора ИБР-2 практически в 1000 раз превосходит среднюю, и это позволяет проводить измерения до нескольких тысячных единиц обратных сантиметров на стерадиан. Применение техники сглаживания кривых МУР позволит определиться с диапазоном по переданному импульсу [85, 86].

Практически все установки на стационарных реакторах и импульсных источниках расположены на каналах с холодным замедлителем. Особенностью импульсного реактора является и импульсный характер работы, и наличие реакторного фона, составляющего несколько процентов от мощности. Это приводит к тому, что поток на образце снижается более чем в 2 раза по отношению к водяному гребенчатому, следовательно, ухудшается соотношение сигнал/фон. Многие эксперименты, особенно биологические с малым количеством образца, становятся невозможными. Теряется отличное качество спектрометра ЮМО как “быстрой” установки [87].

Отметим, что на импульсном источнике ESS-LOKI предполагается получить на малоугловом инструменте плотность потока до 10^9 н/с·см²; расстояние источник—образец — 23.5 м, максимальное расстояние до детектора — 10 м. Будут установлены четыре прерывателя (две пары с частотами 14 и 7 Гц). Динамический диапазон по переданному импульсу — не меньше 1000. Планируется установить детекторы на основе бора в скользкой геометрии по периметру детекторного объема [70].

Еще одно направление, определяющее будущее малоугловых инструментов, — расширение возможностей воздействия на образец. Действительно, если на образец оказывать давление при

контроле температуры и контролировать объем в водной среде [88–92], создавать магнитное [93, 94] или электрическое поле [95], освещать лазером или светом [96, 97], исследовать кинетику [38], можно получить новое качественное знание процессов изменения структуры под действием перечисленных выше факторов.

Существует фактор, усложняющий расшифровку надмолекулярной структуры методом МУР, — это полидисперсность. С одной стороны, полидисперсность является почти все, что производится в наном мире, и как только станут получаться монодисперсные объекты, можно будет говорить о новом промышленном скачке, а с другой стороны, биологические объекты (белки, комплексы) должны быть монодисперсны по условиям их существования, но даже в слабоконцентрированном виде образуются димеры и олигомеры белков. Это ограничивает возможности получать структуры с низким разрешением. Применяя технику сгона на нулевую концентрацию, частично можно избежать влияния этого фактора [98].

Для биологических образцов решением этой проблемы является применение хроматографии и малоугловых измерений одновременно [99, 100]. Такие результаты получены на синхротронной специализированной установке ВМ29 [101].

Это новый принципиальный шаг в развитии метода МУР. Проведены первые пробные эксперименты по оценке возможностей сделать это на установке ЮМО [102], однако только для гребенчатого водного замедлителя.

В 80-х годах прошлого века было показано, что существуют образцы, для которых в двойном логарифмическом масштабе кривая МУР имеет вид прямой линии. Так, было показано, что степенной закон означает фрактальную организацию образца на наноуровне [103–105]. Строго говоря, фракталами могут называться математически определенные объекты, так называемые детерминистические фракталы. Описание и расчет теоретических кривых МУР для детерминистических фракталов были приведены в [106–112]. В этих работах также было показано, что можно получить дополнительные параметры, в первую очередь номер итерации [108] из кривой МУР.

4. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПОЗИЦИИ

Время измерения существенно зависит от сечения рассеяния образца. На времяпролетных установках диапазон по длинам волн также определяется сечением рассеяния. Доступный диапазон по интенсивности определяется статистической погрешностью, которая, в свою очередь, напрямую зависит от времени измерения. Другим фактором является ширина диапазона по пере-

данному импульсу. Если ширина диапазона по переданному импульсу, необходимая для эксперимента, превышает динамический диапазон спектрометра, тогда нужно провести дополнительное измерение. Для стационарных реакторов с одной длиной волны динамический диапазон определяется фактически размерами детектора. Для импульсных источников нейтронов диапазон и динамический диапазон определяются рассеянием образца. Действительно, предел установки ЮМО по слаборассеивающим образцам составляет, условно скажем, $0.05\text{--}0.1\text{ см}^{-1}$. В этом случае диапазон по переданному импульсу в области Гинье составит около 0.02 \AA^{-1} , а в области больших переданных импульсов до 0.2 \AA^{-1} . Динамический диапазон в этом случае всего лишь 10! Для сильнорассеивающих образцов минимально возможный переданный импульс достигает 0.006, а максимально возможный 0.6 \AA^{-1} , динамический диапазон свыше 100. Таким образом, диапазон, динамический диапазон и время на эксперимент существенным образом зависят от образца. Отметим, что для слабо рассеивающих образцов, когда, казалось бы, один детектор перекрывает весь динамический диапазон по переданному импульсу, время может быть сокращено вдвое при использовании второго детектора в оптимальной позиции, так как за счет применения времяпролетной методики и возможности перемещения детектора вектор рассеяния \mathbf{q} практически будет совпадать с указанным выше диапазоном для каждого из детекторов.

Максвелловское распределение потока нейтронов, падающих на образец, приводит к экспоненциальному снижению интенсивности рассеяния. Это приводит к увеличению времени экспозиции в случае необходимости иметь достаточную статистику “на крыльях” — при малых (менее 1 \AA) и больших (более 4 \AA) длинах волн нейтрона. Использование двух детекторов снижает требование иметь хорошую статистику для малых длин волн из-за частичного перекрытия кривых рассеяния. Таким образом, для подавляющего большинства образцов время измерения сокращается за счет этого фактора.

Добавим, что довольно часто экспериментатор проводит тестовые измерения с образцами, которые могут иметь особенности в разных точках диапазона по переданному импульсу. Такие эксперименты, как правило, длятся несколько минут. Экспериментатор в этом случае не перемещает детектор. Поэтому возможный эффект может быть упущен. Таким образом, в случае широкого диапазона для многодетекторной системы накопления данных качество полученного результата несравненно выше.

5. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ИЗУЧЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Рассмотрим несколько примеров исследования структуры на спектрометре ЮМО, иллюстрирующих приведенные выше утверждения. Авторы [113, 114] изучали интактные ядра эритроцитов курицы (*intact chicken erythrocyte nuclei*) на нескольких малоугловых установках (Дубна, Юлих). Показано, что на шкале от 15 нм до 1.5 мкм полученная кривая рассеяния может быть интерпретирована в терминах массового фрактала. Фрактальная размерность белковых компонент ядра клетки – константа, приблизительно равная 2.5, в то время как организация ДНК двухфазна – с фрактальной размерностью чуть больше 2 для шкалы меньше 300 нм и приближается к 3 на большем масштабе. Методическая ценность этой работы заключается в проверке совпадения кривых рассеяния, полученных на модернизированном спектрометре ЮМО и установках KWS-2, KWS-3 (Исследовательский центр Юлих, Германия). Полученные прямые в двойном логарифмическом масштабе совпадают в области перекрывающихся диапазонов по переданному импульсу и дают указания на левую границу при проведении измерений на спектрометре ЮМО.

Фрактальная организация коллоидных составляющих почв рассмотрена в серии работ [115–118]. Кривые, полученные от данных образцов, измерены при динамическом диапазоне 90 (диапазон векторов рассеяния от 0.007 до 0.6 Å⁻¹). Рассмотрено свыше 20 типов почв и горизонтов. Показано, что фрактальная размерность зависит от типа почвы и почвенного горизонта, степени насыщения водой, температуры. Выводы о фрактальной структуре были сделаны благодаря широкому динамическому диапазону. Большой динамический диапазон (уже до 200) и возможности измерения при малом дифференциальном сечении рассеяния (до 10⁻² см⁻¹) и высоком (до нескольких сотен см⁻¹) авторы использовали для исследования полимерных мембран [119] на спектрометре ЮМО. Комплементарный подход заключался в использовании методики спин-эхо.

С работой по изучению кинетики механизма кристаллизации бактериородопсина в кубической липидной фазе можно ознакомиться в [120].

Начало кристаллизационного процесса при добавлении соли приводит к существенному уменьшению параметров решетки. Определен тип симметрии, параметры решетки и изучена кинетика изменения параметров. В методическом отношении в работе продемонстрировано хорошее разрешение установки. При изучении кинетики время измерения на одну экспериментальную кривую составляло 3 мин.

Предметом исследования в полиэлектrolитных гидрогелях было явление зарядово-индуци-

рованного микрофазного разделения в [121]. Определено агрегационное число. Показано, что размер гидрофобной области уменьшается с увеличением содержания заряда. При добавлении соли микрофазное разделение исчезает. Построена модель для такого поведения полиэлектrolитных гидрогелей. В работе используется широкий динамический диапазон, поскольку существует структурная упорядоченность полиэлектrolитных гидрогелей на разных уровнях шкалы размеров.

Эффект встраивания антибиотика AmB в мембраны яичного фосфатидилохолина в диапазоне концентраций от 0.01 до 5 мол. % на структуру и динамические свойства липидных бислоев был изучен сразу тремя методами – МУРН (спектрометр ЮМО), рентгеновской дифракцией (ДРОН-4) и ИК-спектроскопией (FTIR) [122]. Результаты экспериментов показали, что антибиотик преимущественно располагается вблизи головных групп мембран при концентрации ниже мольного процента, а при более высоких концентрациях происходит встраивание AmB в гидрофобную мембранную часть.

Атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия и МУР были использованы для изучения пиролизированных производных бис-фталоцианина иттрия. Показано, что процесс пиролиза образует термостабильные структуры, упаковка которых определяется температурой. При низкотемпературном пиролизе (меньше 1000°C) преобладают рыхлые цепочечные структуры, состоящие из небольших кластеров углерода. Визуализация поверхностей образцов была получена с помощью АСМ [123].

Начатые в начале 90-х годов работы по изучению магнитных жидкостей [93], где было показано, как разделить ядерный и магнитный вклад в интенсивность рассеяния на установке без магнитного поля и поляризованных нейтронов, нашли свое продолжение на модернизированной установке ЮМО [94]. Авторы [93, 94] показали, что методом вариации контраста в эксперименте с МУР неполяризованных нейтронов можно разделять вклады ядерной и магнитной составляющих. Это, как отмечалось, был тогда совершенно новый результат.

В структурных исследованиях биологических объектов намечается переход от исследований отдельных белков, мембран и даже комплексов к исследованию этих объектов в составе целых органелл. Так, в работах [31–33, 35], реализованных на модернизированном спектрометре ЮМО, изучались структуры мембран интактных митохондрий. Малоугловые эксперименты показали, что при включении системы объемной регуляции в митохондриях печени и сердца крысы происходят ультраструктурные перестройки. Было зарегистрировано появление дифракционных пиков,

свидетельствующих об образовании в органеллах упорядоченных структур. Из положений пиков выявлено, что при помещении митохондрий печени в гипотонические условия происходит переход крист от неупорядоченной упаковки к упорядоченной двумембранной с расстоянием между центрами мембран 190 Å. В этих же условиях в сердечных митохондриях наблюдается переход крист от ламеллярной упаковки с расстоянием между центрами мембран 220 Å к предположительно гексагональной с параметром решетки 250 Å. Известно, что спектр пучка на спектрометре ЮМО включает в себя и быстрые нейтроны, и гамма-кванты [87]. Для снижения разрушающего действия этого излучения на объект необходимо сокращать время эксперимента. Это достигается в рамках двухдетекторной системы регистрации рассеянных нейтронов. После измерений проводился дыхательный контроль митохондрий, который показал их устойчивость к радиации в пределах 0.76 Зв по гамма-потоку и 49.9 Зв по быстрым и тепловым нейтронам. Тем самым была показана возможность метода МУРН для исследования структуры функционирующих митохондрий.

Разработка и инсталляция на спектрометре установки по созданию на образце высокого гидростатического давления позволили изучить фазовые переходы в мицеллярных растворах тетрадецилтриметиламмонийбромид/тяжелой воды (ТТАВ/D₂O) в широком диапазоне температур, давления и концентрации сурфактанта [124, 125].

Была изучена кинетика фазового перехода мицеллы—твердая фаза. Определена фазовая диаграмма растворов и показана зависимость скорости перехода от температуры, давления и концентрации сурфактанта. Обнаружено двухфазное сосуществование мицелл и преципитатов (твердая фаза) при определенных условиях на концентрации, давление и температуру.

Недавно создана уникальная PVT-установка с возможностью одновременно проводить структурные исследования с помощью нейтронов и измерять изменение объема [126]. При изучении липидных мембран динамический диапазон исключительно важен. Действительно, в случае широкого динамического диапазона можно одновременно следить и за измерением периода повторяемости липидных мембран, и за толщиной липидного бислоя.

Эксперименты, реализованные на модернизированном реакторе ИБР-2М на PVT-установке, для смесей липидных мембран впервые показали, что происходит одновременный скачок изотермической сжимаемости и минимума в производной периода повторяемости смеси DPPC/POPC в избытке воды.

В цикле работ [98, 127–129], нацеленных на изучение структуры полиаллилкарбосилановых

дендримеров, особенностей взаимодействия этих нанодисперсных объектов с растворителем, а также их организации в растворе, получены количественные характеристики параметров — размеры для нескольких поколений и средняя рассеивающая плотность.

Применение современных методов анализа данных с использованием хорошего разрешения модернизированного малоуглового спектрометра ЮМО позволило охарактеризовать форму дендримеров нескольких поколений для трех- и четырехфункционального ядра. Проникновение растворителя внутрь дендримера позволяет надеяться на возможность практического применения этих новых искусственных молекул большого размера. Именно широкий диапазон переданных импульсов (от 0.007 до 0.4 Å⁻¹) и абсолютная шкала интенсивности позволили восстановить структуру дендримеров и особенности их взаимодействия с растворителем. С использованием современного математического аппарата анализа экспериментальных данных МУРН восстановлено пространственное распределение рассеивающей плотности исследуемого типа дендримеров [130]. Методом вариации контраста МУРН доказано, что молекулы дендримеров в растворах не содержат закрытых внутренних полостей большого размера, не доступных растворителю. Из интенсивности МУРН, измеренной в абсолютных единицах, определен парциальный объем дендримера в растворе и рассчитана объемная доля (30–40%) открытых внутренних полостей в эффективном объеме дендримера, доступных растворителю [131, 132]. Показанная анизотричность формы макромолекул дендримеров, противоречащая данным АСМ, нашла свое подтверждение в результатах, полученных методом молекулярной динамики.

Квазиупругое рассеяние, УФ-спектроскопия и рентгеновское рассеяние именно в совокупности позволяют определить детали распределения наночастиц [133]. Специфика проведения измерений на малоугловом нейтронном спектрометре ЮМО обсуждается в [134], в частности рассмотрена возможность измерения пропускания образца двумя способами без изменения существующей процедуры измерений, фоновые условия эксперимента, возможное использование другого рассеивателя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Около полувека работают малоугловые нейтронные инструменты. Одна из первых работ о научной направленности установки малоуглового рассеяния (МУРН—ЮМО, ОИЯИ, Дубна) была опубликована в УФН в 1982 г. [135]. Биологическая направленность установки у авторов не вызывала сомнений. Несмотря на то что за про-

шедшие десятилетия успехи в кристаллизации белков и развитие синхротронного направления определяют основную тенденцию в структурной биологии, существует ряд задач, прежде всего связанных с нативным состоянием, где значение МУРН трудно переоценить.

Вместе с тем возникли другие направления исследований, часть из которых представлена в этом кратком обзоре. Направления исследований в свою очередь определяют требования к инструменту, одновременно методические наработки открывают новые области в изучении надмолекулярных структур.

Сформулируем основные требования к современной малоугловой установке. Во-первых, это высокая скорость накопления экспериментальных данных и широкий динамический диапазон по вектору рассеяния q за счет использования разных вариантов многодетекторной системы, во-вторых, это высокий уровень сервиса и удаленного управления, в-третьих, возможность проведения экспериментов с широким спектром других устройств, создающих на образце в широком диапазоне температур, давления, освещения, магнитных и электрических полей.

В процессе проведения эксперимента происходит слежение за состоянием параметров и всех двигателей спектрометра, ведется электронный протокол. В результате исключены систематические ошибки, существует возможность получить информацию о конфигурации спектрометра и состоянии параметров на образце. Параллельно идет автоматическая выдача кривых рассеяния в сравнительно узком диапазоне значений модуля вектора рассеяния.

Несмотря на нечастую востребованность кривой интенсивности в абсолютных единицах (сразу по завершении эксперимента и в процессе эксперимента), это также может быть одним из актуальных требований. Это дает неоспоримое преимущество и дополнительную информацию при изучении молекулярных и надмолекулярных структур перед обычно используемой схемой (после эксперимента проводятся дополнительные измерения воды, углерода или других нормирователей (как стандартов).

Разрешение также является одним из ключевых параметров малоугловой установки. В данном случае разрешение складывается из разрешения по времени пролета (которое за счет импульсного характера работы реактора очень хорошее), коллимационной составляющей (длина коллимационной базы) и пространственного разрешения детектора.

Поэтому дальнейшее развитие методики МУРН на четвертом канале связано прежде всего с методом детектирования тепловых нейтронов. Практически все малоугловые установки оснаще-

ны двумерными позиционно-чувствительными детекторами (ПЧД). Что касается спектрометра в Дубне, то с марта 2002 г. начато осуществление проекта по созданию современного двухмерного ПЧД. Детектор создан, проведены тестовые испытания в Лаборатории Леона Бриллюэна (Франция), также детектор испытывали на установке ЮМО в штатном режиме в течение полугода [136, 137] в дальней позиции двухдетекторной системы. Он проработал практически полгода и продемонстрировал работоспособность. ПЧД изготовлен с хорошим пространственным разрешением, что позволит начать работы по использованию серьезного преимущества импульсного реактора по сравнению со стационарным — хорошего разрешения по переданному импульсу. ПЧД дает возможность получения дополнительной информации о структуре, а следовательно, и свойствах, и процессах, происходящих в образцах под действием температуры, давления, освещения и влажности.

Сложным остается вопрос с холодным замедлителем. Как отмечалось, существенное ухудшение соотношения сигнал/фон приводит к тому, что целый ряд направлений исследований (низкоконцентрированные и малого объема жидкие биологические образцы; образцы с малым контрастом и др.) может быть закрыт. Исчезает и еще одно преимущество инструмента как “быстрой” установки. Сейчас практически минимальная составляющая диапазона времени измерения на спектрометре ЮМО достигает трех минут на одну экспериментальную точку.

Конечно, перспективными остаются разработка новых моделей и создание программ обработки — здесь может сказаться не только увеличение количества, но и машинное обучение при работе с большим объемом данных.

Если говорить о других направлениях развития малоугловых инструментов, то это, безусловно, использование поляризованных нейтронов.

Ясна также комплементарность МУРН не только по отношению к рентгеновскому малоугловому рассеянию, но и дифракционным и неупругим методам рассеяния, микроскопии, ЯМР, денсиметрии. Именно взаимодополняемость методов становится основной тенденцией в структурных исследованиях.

Авторы выражают благодарность А.С. Кирилову, Т.Б. Петуховой, С.М. Мурашкевич, С.А. Кутузову, А.П. Сиротину, А.А. Богдзелю и всем сотрудникам группы малоуглового рассеяния за практическую реализацию идей и помощь в работе над спектрометром.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-20186).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роко М.К., Уильямс Р.С., Аливисатос П.* Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. *Svergun D.I., Shlykova E.V., Volkov V.V. et al.* // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 5. P. 725. <https://doi.org/10.1134/S1063774511050221>
3. *Vlasov A.V., Kovalev K.V., Marx S.-H. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55092-z>
4. *Ivankov O.I., Ermakova E.V., Murugova T.N. et al.* // Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly. 2020. V. 31. P. 185. <https://doi.org/10.1016/bs.abl.2020.02.002>
5. *Murugova T., Ivankov O., Ermakova E. et al.* // General Physiology and Biophysics. 2020. V. 39. № 2. P. 135. https://doi.org/10.4149/gpb_2019054
6. *Zeledáková A., Hrubovčák P., Kapusta O. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52417-w>
7. *Kulvelis Y.V., Primachenko O.N., Odinkov A.S. et al.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. № 2. P. 140. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680981>
8. *Kuklin A., Zabelskii D., Gordeliy I. et al.* // Scientific Reports. 2020. V. 10. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62577-9>
9. *Островский М.А.* // Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова. 2020. Т. 106. № 4. С. 401. <https://doi.org/10.31857/S0869813920040056>
10. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Cherniy A.Yu. et al.* // Romanian J. Phys. 2011. V. 56. № 1–2. P. 134. https://www.researchgate.net/publication/45869156_Do_the_Size_Effects_Exist
11. <https://sas2018.anl.gov>
12. <http://ecns2019.com>
13. *Rambo R.P., Tainer J.A.* // Nature. 2013. V. 496. № 7446. P. 477. <https://doi.org/10.1038/nature12070>
14. *Kuklin A., Islamov A., Balasoïu M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing. 2012. V. 351. № 1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012001>
15. *Kučerka N., Balasoïu M., Kuklin A.I.* // Neutron News. 2016. V. 27. № 4. P. 14. <https://doi.org/10.1080/10448632.2016.1233010>
16. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
17. *Ozerin A.N., Muzařarov A.M., Gordeliy V.I. et al.* // Macromol. Symp. 2003. V. 195. № 1. P. 171. <https://doi.org/10.1002/masy.200390118>
18. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing. 2017. V. 848. № 1. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010>
19. *Almasy L., Kuklin A.I., Pozar M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 18. P. 9317. <https://doi.org/10.1039/C9CP01137D>
20. *Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I. et al.* // Colloids Surf. A. 2020. V. 586. P. 124284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124284>
21. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Kuklin A.I. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 311. P. 113301. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113301>
22. *Gibhardt H., Haramagatti C.R., Islamov A.Kh. et al.* // Z. Phys. Chem. 2015. B. 229. № 10–12. S. 1869. <https://doi.org/10.1515/zpch-2015-0609>
23. *Gräwert T.W., Svergun D.I.* // J. Mol. Biol. 2020. V. 432. P. 3078. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2020.01.030>
24. *Kikhney A.G., Borges C.R., Molodenskiy D.S. et al.* // Protein Sci. 2020. V. 29. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1002/pro.3731>
25. *Czech A., Höppner A., Kobus S. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36247-w>
26. *Anghel L., Rogachev A., Kuklin A., Erhan R.* // European Biophysics Journal. 2019. V. 48. № 3. P. 285. <https://doi.org/10.1007/s00249-019-01360-9>
27. *Lebedev D.V., Zabrodskaya Y.A., Pipich V. et al.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 520. № 1. P. 136. <https://doi.org/10.1101/675223>
28. *Skoï V.V., Rulev M.I., Kazantsev A.S. et al.* // J. Bioenergetics Biomembranes. 2018. V. 50. № 6. P. 584. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
29. *Golub M., Combet S., Wieland F. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. Bioenergetics. 2017. V. 1858. № 4. P. 318. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2017.01.010>
30. *Byelinska I.V., Kuznietsova H.M., Dziubenko N.V. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2018. V. 93. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.033>
31. *Murugova T.N., Solodovnikova I.M., Yurkov V.I. et al.* // Neutron News. 2011. V. 22. № 3. P. 11. <https://doi.org/10.1080/10448632.2011.598800>
32. *Murugova T.N., Gordeliy V.I., Kuklin A.I. et al.* // Biophysics. 2006. V. 51. № 6. P. 882. <https://doi.org/10.1134/S0006350906060054>
33. *Murugova T.N., Gordeliy V.I., Kuklin A.I. et al.* // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 3. P. 521. <https://doi.org/10.1134/S1063774507030339>
34. *Uhríková D., Kučerka N., Lengyel A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2012. V. 351. № 1. P. 012011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012011>
35. *Feldman T.B., Ivankov O.I., Kuklin A.I. et al.* // Biochim. Biophys. Acta — Biomembranes. 2019. V. 1861. № 10. P. 183000. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2019.05.022>
36. *Фельдман Т.Б., Иваньков А.И., Муругова Т.Н. и др.* // Докл. РАН. 2015. Т. 465. № 5. С. 627. <https://doi.org/10.7868/S0869565215350261>
37. *Krivandin A.V., Murugova T.N., Kuklin A.I. et al.* // Biochemistry (Moscow). 2010. V. 75. № 11. P. 1324. <https://doi.org/10.1134/S0006297910110039>
38. *Uhríková D., Teixeira J., Hubčík L. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2017. V. 848. № 1. P. 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012007>

39. *Yaguzhinsky L.S., Byvshev I.M., Nesterov S.V. et al.* // *J. Bioenergetics Biomembranes*. 2018. V. 50. № 6. P. 598. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
40. *Murugova T.N., Balgavý P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 34. P. 18211. <https://doi.org/10.1039/C4CP01980F>
41. *Nabiyev A.A., Olejniczak A., Pawlukojc A. et al.* // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. V. 171. P. 109042. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109042>
42. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Sharma H. et al.* // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 23. P. 4792. <https://doi.org/10.1039/C8SM00776D>
43. *Lebedev V.T., Kulvelis Y.V., Ivanchev S.S. et al.* // *Physica Scripta*. 2020. V. 95. № 4. P. 044008. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab668e>
44. *Artykulnyi O.P., Shibaev A.V., Avdeev M.M. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 308. P. 113045. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113045>
45. *Vladoiu R., Mandes A., Dinca V. et al.* // *Materials*. 2020. V. 13. № 2. P. 399. <https://doi.org/10.3390/ma13020399>
46. *Rečko K., Waliszewski J., Klekotka U. et al.* // *Phase Transitions*. 2018. V. 91. № 2. P. 128. <https://doi.org/10.1080/01411594.2017.1409351>
47. *Ludzik K., Woloszczuk S., Zajac W. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 16. P. 5828. <https://doi.org/10.3390/ijms21165828>
48. *Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Skoptsov N.A. et al.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2017. V. 84. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0449-8>
49. *Nyam-Osor M., Soloviov D.V., Kovalev Yu.S. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing*. 2012. V. 351. № 1. P. 012024. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012024>
50. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Aleksenskii A.E. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. № 29. P. 18028. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03175>
51. *Kyzyma O.A., Avdeev M.V., Bolshakova O.I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 483. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.167>
52. *Kyzyma O., Bashmakova N., Gorshkova Yu. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 278. P. 452. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.062>
53. *Melnikova L., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 377. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.085>
54. *Melníková L., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // *Colloids Surf. B*. 2014. V. 123. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.08.032>
55. *Kulvelis Y.V., Ivanchev S.S., Primachenko O.N. et al.* // *RSC Advances*. 2016. V. 6. № 110. P. 108864. <https://doi.org/10.1039/C6RA23445C>
56. *Nagornyi A.V., Shlapa Yu.Yu., Avdeev M.V. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 312. P. 113430. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113430>
57. *Zakharchenko T.K., Avdeev M.V., Sergeev A.V. et al.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 14. P. 6838. <https://doi.org/10.1039/C9NR00190E>
58. *Tomchuk O.V., Ryukhtin V., Ivankov O. et al.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. № 4. P. 272. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.169768658>
59. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Ivankov O.I. et al.* // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019. V. 13. № 6. P. 1122. <https://doi.org/10.1134/S1027451019060545>
60. *Avdeev M.V., Yerdauletov M.S., Ivankov O.I. et al.* // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019. V. 13. № 4. P. 614. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040037>
61. *Borowik A., Prylutskyy Yu., Kawelski L. et al.* // *Colloids Surf. B*. 2018. V. 164. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.01.026>
62. *Avdeev M.V., Tomchuk O.V., Ivankov O.I. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 658. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.06.010>
63. *Balasoju M., Kuklin A.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing*. 2012. V. 351. № 1. P. 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012005>
64. *Френкель В.Я.* Нейтрон: к пятидесятилетию открытия. М.: Наука, 1983. 359 с.
65. *Воронов Б.И. и др.* Спектрометр для исследования малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета. Препринт ОИЯИ Р9-451. 1976.
66. *Вагов В.А. и др.* Установка малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2. Препринт ОИЯИР 83-898. 1976.
67. *Ostanevich Y.M.* // *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* 1988. V. 15. № 1. P. 91.
68. *Kuklin A.I., Islamov A.K., Gordeliy V.I.* // *Neutron News*. 2005. V. 16. № 3. P. 16. <https://doi.org/10.1080/10448630500454361>
69. *Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S.* // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2006. V. 6. P. 74. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:39021280
70. *Jackson A., Kanaki K.* // *ESS Construction Proposal: LoKI-A broad-band SANS Instrument*. 2013. <https://doi.org/10.5281/zenodo.13302>
71. *Dewhurst C.D., Grillo I., Honecker D. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2016. V. 49. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1107/S1600576715021792>
72. *Sokolova A., Christoforidis J., Eltobaji A. et al.* // *Neutron News*. 2016. V. 27. № 2. P. 9. <https://doi.org/10.1080/10448632.2016.1163980>
73. *Byvshev I.M., Murugova T.N., Ivankov A.I. et al.* // *Bio-physics*. 2018. V. 63. № 4. P. 549. <https://doi.org/10.1134/S0006350918040048>
74. *Belushkin A.V., Kozlenko D.P., Rogachev A.V.* // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. V. 5. № 5. P. 828. <https://doi.org/10.1134/S1027451011090047>
75. *Murugova T.N., Vlasov A.V., Ivankov O.I. et al.* // *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 2015. V. 17. № 9–10. P. 1397. <https://doi.org/10.1080/10448632.2015.1163980>
76. *Mishin A., Gusach A., Luginina A. et al.* // *Expert Opin. Drug Discovery*. 2019. V. 14. № 9. P. 933. <https://doi.org/10.1080/17460441.2019.1626822>

77. *Luginina A., Gusach A., Marin E. et al.* // *Sci. Adv.* 2019. V. 5. № 10. P. eaax2518. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax2518>
78. *Johansson L.C., Stauch B., McCorvy J.D. et al.* // *Nature.* 2019. V. 569. № 7755. P. 289. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1144-0>
79. *Stauch B., Johansson L.C., McCorvy J.D. et al.* // *Nature.* 2019. V. 569. № 7755. P. 284. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1141-3>
80. *Kim H.S., Gabel F.* // *Acta Cryst. D.* 2015. V. 71. № 1. P. 57. <https://doi.org/10.1107/S1399004714013923>
81. *Guinier A., Fournet G.* *Small-Angle Scattering of X-rays.* New York: John Wiley and Sons, 1955. 268 p.
82. *Franke D., Petoukhov M.V., Konarev P.V. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2017. V. 50. № 4. P. 1212. <https://doi.org/10.1107/S1600576717007786>
83. *Volkov V.V., Svergun D.I.* // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. № 3. P. 860. <https://doi.org/10.1107/S0021889803000268>
84. *Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2018. V. 994. № 1. P. 012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012016>
85. *Soloviev A.G., Litvinenko E.I., Ososkov G.A. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2003. V. 502. № 2–3. P. 500. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)00481-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)00481-9)
86. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2017. V. 848. № 1. P. 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
87. *Kuklin A.I., Rogov A.D., Gorshkova Yu.E. et al.* // *Physics of Particles and Nuclei Letters.* 2011. V. 8. № 2. P. 119. <https://doi.org/10.1134/S1547477111020075>
88. *Gorski N.I., Ivanov A.N., Kuklin A.I., Smirnov L.S.* // *Int. J. High Pressure Res.* 1995. V. 14. № 1–3. P. 215. <https://doi.org/10.1080/08957959508200922>
89. *Gorski N., Kalus J., Kuklina A.I., Smirnov L.S.* // *J. Appl. Cryst.* 1997. V. 30. № 5. P. 739. <https://doi.org/10.1107/S0021889897002860>
90. *Haramagatti C.R., Islamov A., Gibhardt H. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 8. P. 994. <https://doi.org/10.1039/B513588E>
91. *Solov'ev D.V., Kuklin A.I., Utrobin P.K. et al.* // *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2011. V. 5. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S1027451011010174>
92. *Soloviov D., Zabashta Yu., Bulavin L. et al.* // *Macromol. Symp.* 2014. V. 335. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.1002/masy.201200122>
93. *Grabcev B., Balasoiu M., Bica D., Kuklin A.I.* // *Magneto-hydrodynamics.* 1994. V. 10. P. 156. https://www.researchgate.net/publication/233415036_Determination_of_the_Structure_of_Magnetite_Particles_in_Ferrofluid_by_Small_Angle_Neutron_Scattering
94. *Grabcev B., Balasoiu M., Tirziu A. et al.* // *J. Magn. Mater.* 1999. V. 201. № 1–3. P. 140. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00095-5)
95. *Rajnak M., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. № 7. P. 073108. <https://doi.org/10.1063/1.4929342>
96. *Vlasov A., Kovalev Y., Ryzhykau Y. et al.* // *FEBS J.* 2016. V. 283. P. 218. <https://doi.org/10.1111/febs.13808>
97. *Gapchenko A.A., Vlasov A.V., Ryzhykau Y.L. et al.* // *J. Bioenergetics Biomembranes.* 2018. V. 50. № 6. P. 540. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
98. *Kuklin A., Ozerin A.N., Islamov A.Kh. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. № 3. P. 679. <https://doi.org/10.1107/S00218898030006186>
99. *Zabelskii D.V., Vlasov A.V., Ryzhykau Yu.L. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2018. V. 994. № 1. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012017>
100. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V. et al.* // *J. Bioenergetics Biomembranes.* 2018. V. 50. № 6. P. 555. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
101. *Pernot P., Round A., Barrett R. et al.* // *J. Synchrotron Radiat.* 2013. V. 20. № 4. P. 660. <https://doi.org/10.1107/S0909049513010431>
102. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2017. V. 848. № 1. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010>
103. *Martin J.E., Hurd A.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1987. V. 20. № 2. P. 61. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087107>
104. *Teixeira J.* // *J. Appl. Cryst.* 1988. V. 21. № 6. P. 781. <https://doi.org/10.1107/S0021889888000263>
105. *Schmidt P.W.* // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. № 5. P. 414. <https://doi.org/10.1107/S0021889891003400>
106. *Cherny A.Y., Anitas E.M., Osipov V.A., Kuklin A.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 24. P. 12748. <https://doi.org/10.1039/C9CP00783K>
107. *Cherny A.Y., Anitas E., Kuklin A. et al.* // *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2010. V. 4. № 6. P. 903. <https://doi.org/10.1134/S1027451010060054>
108. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.I.* // *Phys. Rev. E.* 2011. V. 84. № 3. P. 036203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.036203>
109. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. № 1. P. 198. <https://doi.org/10.1107/S1600576713029956>
110. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *Romanian J. Physiol.* 2015. V. 60. P. 658. https://www.nipne.ro/rjp/2015_60_5-6/RomJ-Phys.60.p658.pdf
111. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *J. Appl. Cryst.* 2017. V. 50. № 3. P. 919. <https://doi.org/10.1107/S1600576717005696>
112. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 3. P. 2261. <https://doi.org/10.1039/C6CP07496K>
113. *Lebedev D.V., Filatov M., Kuklin A. et al.* // *FEBS Lett.* 2005. V. 579. № 6. P. 1465. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2005.01.052>

114. *Lebedev D.V., Filatov M., Kuklin A. et al.* // Crystallography Reports. 2008. V. 53. № 1. P. 110.
<https://doi.org/10.1134/S1063774508010136>
115. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Doklady Chemistry. 2006. V. 409. № 1. P. 117.
<https://doi.org/10.1134/S0012500806070044>
116. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Dokl. Akad. Nauk. 2006. V. 407. № 6. P. 782.
117. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Dokl. Akad. Nauk. 2006. V. 409. № 2. P. 199.
118. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Doklady Chemistry. 2006. V. 408. № 1. P. 73.
<https://doi.org/10.1134/S0012500806050053>
119. *Lebedev V.T., Kulvelis Y.V., Ivanchev S.S. et al.* // Physica Scripta. 2020. V. 95. № 4. P. 044008.
120. *Efremov R., Shiryaeva G., Buedt G. et al.* // J. Crystal Growth. 2005. V. 275. № 1–2. P. e1453.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.235>
121. *Andreeva A.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 4. P. 1216.
<https://doi.org/10.1021/la0478999>
122. *Herec M., Islamov A., Kuklin A. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2007. V. 147. № 2. P. 78.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2007.03.007>
123. *Bairamukov V.Y., Kuklin A., Orlova D., Lebedev V.* // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. V. 13. № 5. P. 793.
<https://doi.org/10.1134/S1027451019050045>
124. *Bulavin L.A., Ivankov O.I., Islamov A.Kh., Kuklin A.I.* // Ukrainian J. Phys. 2010. V. 55. P. 1.
125. *Islamov A., Haramagatti C., Gibhardt H. et al.* // Physica B. 2006. V. 385. P. 791.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.085>
126. *Kuklin A.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2011. V. 291. № 1. P. 012013.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013>
127. *Kuklin A.I., Ignat'eva G.M., Ozerina L.A. et al.* // Polymer Sci. A. 2002. V. 44. № 12. P. 1.
128. *Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Kuklin A.I. et al.* // Doklady Chemistry. 2004. V. 395. № 4–6. P. 59.
<https://doi.org/10.1023/B:DOCH.0000025222.61985.b1>
129. *Ozerin A.N., Svergun D., Volkov V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2005. V. 38. № 6. P. 996.
<https://doi.org/10.1107/S0021889805032115>
130. *Rogachev A.V., Cherny A.Y., Ozerin A. et al.* // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 3. P. 500.
<https://doi.org/10.1134/S1063774507030303>
131. *Rogachev A.V., Kuklin A., Cherny A.Y. et al.* // Phys. Solid State. 2010. V. 52. № 5. P. 1045.
<https://doi.org/10.1134/S1063783410050343>
132. *Rogachev A.V., Cherny A.Y., Ozerin A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. V. 129. № 1. P. 012041.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/129/1/012041>
133. *Bulavin L., Kutsevol N., Chumachenko V. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. № 1. P. 35.
<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1230-2>
134. *Куклин А.И., Ковалев Ю.С., Иванков А.И. и др.* // Сообщение ОИЯИ Р14-2013-46.
135. *Останевич Ю.М., Сердюк И.Н.* // Успехи физ. наук. 1982. Т. 137. № 5. С. 85.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0137.198205d.0085>
136. *Kuklin A.I., Kutuzov S.A., Gabriel A. et al.* // Book of abstracts 4-th European Conference on Neutron Scattering, Lund, Sweden, 25–29 June 2007. P. 25.
137. *Kuklin A.I., Kutuzov S.A., Gabriel A. et al.* // Annual Report FLNP. 2007. P. 129.

УДК 577; 57.088.5

НЕЙТРОННЫЕ И КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ МЕТОДЫ В СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ БИОЛОГИЧЕСКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ И БОЛЬШИХ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© 2021 г. Д. В. Лебедев^{1,2}, В. В. Егоров^{1,2,3}, А. В. Швецов^{1,2,4}, Я. А. Забродская^{1,2,4,5},
В. В. Исаев-Иванов¹, А. Л. Коневега^{1,2,4,*}

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Россия

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

³ Институт экспериментальной медицины, Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

⁵ Научно-исследовательский институт гриппа им. А.А. Смородиной Минздрава России, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: konevega_al@npfi.nrcki.ru

Поступила в редакцию 12.06.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

В обзоре рассмотрено применение методов малоуглового рассеяния (МУР) нейтронов и комплементарных методов исследования для изучения структуры биомолекул. Рассмотрены такие техники МУР, как вариация контраста, нейтронное спин-эхо, решение прямой и обратной задачи восстановления структуры макромолекул по спектрам МУР при помощи молекулярного моделирования. Отдельный раздел посвящен описанию особых объектов изучения, таких как супрамолекулярные комплексы, нуклеопротеин вируса гриппа и хроматин.

DOI: 10.31857/S0023476121020107

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение
1. МУРН и комплементарные методы
2. Вариация контраста
3. Времяразрешенное МУР
4. Нейтронное спин-эхо
5. Молекулярное моделирование и МУР
5.1. Формула Дебая
5.2. Разложение по сферическим гармоникам
5.3. Прямой расчет спектров МУРН и МУРР через плотность длин рассеяния
5.4. Анализ результатов НСЭ
6. Уникальные применения
6.1. Супрамолекулярные комплексы
6.2. Нуклеопротеин вируса гриппа
6.3. Хроматин
7. Будущее биологических исследований на ре- акторе ПИК НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ
Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Решение актуальных проблем в области современной медицины и биологии требует исследования структурной и структурно-динамической организации природных белков, их отдельных функциональных доменов, синтетических полипептидов с заданной последовательностью, а также надмолекулярных биологических комплексов на всех уровнях организации с применением физических методов, позволяющих охватывать широкий спектр объектов. Разработка комплексных экспериментальных подходов с использованием высокопоточных источников нейтронов, других физических методов исследования и методов молекулярного и молекулярно-динамического моделирования открывает новые возможности для изучения взаимодействий биомолекул, приводящих к образованию, диссоциации и реорганизации макромолекулярных комплексов и крупных надмолекулярных структур, позволяет выявить структурные основы и выяснить молекулярные механизмы функционирования молеку-

лярных и надмолекулярных биологических комплексов.

Нейтронное рассеяние является уникальным инструментом для получения структурной информации о функциональных состояниях биологических макромолекулярных комплексов в нативных условиях водного раствора. Применение нейтронов в отличие от рентгеновского излучения исключает радиационные повреждения биологических макромолекул. Нейтронные методы позволяют изучать конформации макромолекул и комплексов, не способных к кристаллизации, исследовать лабильные супрамолекулярные комплексы, нативная структура которых не может быть сохранена в экспериментах с использованием атомно-силовой и электронной микроскопии, наблюдать динамику макромолекул, получать структурное описание кинетики ферментов и характеризовать сложные иерархические системы, в том числе в живой ткани *ex vivo*, на масштабах от единиц до сотен нанометров [1]. Важным преимуществом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) также является относительная простота использования метода вариации контраста, позволяющего разделить вклад в рассеяние компонентов системы с различной плотностью рассеяния, таких как белки, липиды, нуклеиновые кислоты, сахара, а также исследовать доступность различных компартментов исследуемого образца для растворителя.

Для решения важных задач, связанных с исследованиями биологических структур, представляется необходимым развитие всего диапазона методов нейтронного рассеяния. Эти методы позволяют получить структурную информацию о биологическом образце, характерных размерах, степени полидисперсности образца, наличии ближнего порядка структуры, в ряде случаев о внутренней структуре частиц, а также интегральные характеристики крупномасштабной структуры ("*large-scale structure*"), такие как фрактальная размерность в полимерных и сложных иерархических системах. Возможности современных и планируемых на реакторе ПИК инструментов позволяют исследовать такие системы в чрезвычайно широком для одного физического метода диапазоне размеров – от 6–7 Å (МУРН) до 15 мкм (ультрамалоугловое рассеяние нейтронов, УМУРН) и десятков микрометров (спин-эхо малоугловое рассеяние нейтронов, СЭМУРН [2]).

Современные высокопоточные реакторы и спектрометры МУРН и УМУРН позволяют снизить время измерений, необходимое для получения достаточного сигнала рассеяния, до нескольких минут и менее, что дает возможность исследовать кинетику процессов с достаточным временным разрешением для наблюдения струк-

турных изменений, связанных с биологической функцией объектов исследования, поиска и характеристики промежуточных состояний системы. Для этого необходима разработка методов анализа и интерпретации данных времязрешенного МУРН, в том числе с применением методов понижения размерности (методы главных компонент, сингулярного разложения и другие).

1. МУРН И КОМПЛЕМЕНТАРНЫЕ МЕТОДЫ

Способность к самоорганизации – одно из основных свойств, присущих живым системам. Специфические взаимодействия биомолекул лежат в основе всех процессов в живом организме. Исторически молекулярная биология развивалась от изучения функций, присущих отдельным молекулам, к функциям, присущим ансамблям биомолекул [3]. Параметры белок-белковых взаимодействий и структура отдельных макромолекул были уже доступны для изучения с использованием таких методов, как рентгеновская кристаллография (РК) [4, 5], спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [6], позволяющих получать данные о полноатомной структуре белковых комплексов, а также всего спектра биохимических процессов. При этом иерархически более высокие уровни организации биомолекул (20–200 нм) – от макромолекулярных комплексов до компонентов органелл – были недоступны для изучения в связи с невозможностью кристаллизации и большим числом перекрывающихся сигналов в спектре ЯМР, и практически единственным доступным для структурных исследований методом оставалась электронная микроскопия (ЭМ) [7]. В то же время особенности подготовки образцов для ЭМ и проведения эксперимента, в частности необходимость высушивания и осуществление измерений в вакууме, не позволяли с уверенностью говорить о соответствии наблюдаемых структур функциональным и существующим в нативных условиях. Более того, метод не позволял изучать влияние температуры на структуру изучаемых объектов. Появившиеся позднее, с развитием лазерной техники, метод атомно-силовой микроскопии (АСМ) [8] и метод лазерной корреляционной спектроскопии (ЛКС) [9] также не лишены недостатков. Несмотря на возможность реализации измерений в жидкости, проведение АСМ в таких условиях приводит к снижению разрешения при сохранении необходимости прикрепления изучаемых комплексов биомолекул к подложке и учета геометрии зонда в процессе обработке изображений. Метод ЛКС при всех его преимуществах, связанных с возможностью измерения гид-

родинамического радиуса комплексов макромолекул в нативном окружении при заданной температуре, обладает очень низким разрешением, не позволяющим сделать вывод о морфологии изучаемых комплексов.

Впервые описанное в [10] применение малоуглового рассеяния (МУР) для изучения биологических объектов обладает рядом преимуществ перед описанными выше методами. Несмотря на то что МУР относится к методам низкого разрешения, с его помощью можно охарактеризовать размер, форму, массу, глобальные конформационные перестройки белка, в том числе происходящие в процессе фолдинга; взаимодействие биомолекул и их взаимное расположение в комплексе [11]. В то же время обратная задача получения структурных параметров биомолекулярных комплексов из спектра рассеяния математически некорректна: одинаковые спектры рассеяния могут быть получены при МУР на объектах различной структуры. В связи с этим для дискриминации заведомо не соответствующих структурам решений метод МУР требует дополнительной информации о полной или частичной структуре, полученной комплементарными методами, например при помощи РК, ЭМ или АСМ. Отдельного рассмотрения заслуживает метод, позволяющий сопоставлять решение прямой задачи получения спектра рассеяния, полученного из данных молекулярного моделирования, и решение обратной задачи. В сочетании с возможностью получения спектров при различных температурах это открывает перспективы изучения зависимости структуры макромолекулярных комплексов от температуры, что необходимо для решения широкого спектра фундаментальных и прикладных задач [12, 13]. Особого внимания также заслуживает возможность применения методов МУР при изучении супрамолекулярных комплексов в растворе. Слабые нековалентные взаимодействия, определяющие ключевые свойства этих комплексов, такие как способность к мультицентровому связыванию [14, 15], чувствительны к изменению внешних условий, происходящих при подготовке образцов для ЭМ или разделении комплексов при проведении аналитической гелефильтрации. Отметим, что криоэлектронная микроскопия (криоЭМ) [16], как и МУР, позволяет получать структуры биомолекул в нативном окружении, учитывать зависимость структуры от температуры, а также регистрировать кинетические изменения [17, 18], но значительно превосходит все методы МУР по разрешению. Однако, как и в обычной ЭМ, в методе криоЭМ восстановление пространственной структуры биомолекулярных комплексов ведется с учетом только изображений комплек-

сов, способных существовать в условиях измерения. В то же время соотношение комплексов в различных конформациях в растворе может существенно отличаться от наблюдаемого методом криоЭМ в силу различной способности комплексов к сорбции и агрегации [19]. В этом случае МУР может быть использовано в качестве комплементарного метода, в то время как структуры, полученные при помощи криоЭМ, могут выступать в качестве исходных для решения прямой задачи. Это позволяет сопоставлять со спектрами МУР и верифицировать данные, полученные при помощи криоЭМ. Таким образом, методы МУР позволяют изучать структуру макромолекулярных белковых комплексов в нативном окружении, хотя и требуют для получения структурных данных использования комплементарных методов в силу некорректности решения обратной задачи и невозможности получения структур с высоким разрешением.

2. ВАРИАЦИЯ КОНТРАСТА

Метод МУР реализуется в двух вариантах: с использованием нейтронного (малоугловое рассеяние нейтронов, МУРН) или же рентгеновского (малоугловое рентгеновское рассеяние, МУРР) излучения, воздействующего на изучаемый объект. При использовании МУРН в исследованиях структуры биомолекулярных комплексов следует отметить существенное преимущество перед МУРР, которым можно воспользоваться при изучении многокомпонентных смесей, содержащих различные классы биомолекул. Различие биомолекул (белков, нуклеиновых кислот, липидов) в плотностях длин рассеяния позволяет контрастировать отдельные компоненты, варьируя плотность длины рассеяния буфера за счет изменения соотношения H_2O/D_2O . В так называемой точке контраста плотность длины рассеяния буфера соответствует плотности длины рассеяния макромолекулярного компонента — и компонент перестает вносить вклад в интенсивность рассеяния. Варьируя плотность длины рассеяния буфера, можно изучать взаимное расположение макромолекул различной природы в сложных комплексах. Такая методика называется вариацией контраста [20].

Классическим примером применения вариации контраста является исследование структуры рибосомы. В первую очередь было установлено взаимное расположение структурных элементов рибосомы (рибосомной РНК и белков) в ее пространственной организации. Было показано, что, во-первых, сами рибосомные белки являются компактными, глобулярными макромолекулами [21], а во-вторых, рибосомная РНК расположена

главным образом в центральной части частицы [22]. Селективно дейтерированные белки применялись для картирования расположения белков на малой субъединице [23]. Для изучения процесса транслокации использовали набор в разной степени дейтерированных рибосом (при этом степень дейтерирования различалась для субъединиц 30S и 50S в структуре одной рибосомы). Было показано, что в процессе биосинтеза белка рибосома осциллирует между двумя главными состояниями, различающимися их гидродинамическими радиусами, что определяется изменением положения 30S-субъединицы относительно 50S [24]. Значительно позднее функциональные состояния транслоцирующей рибосомы были ассоциированы с конформационными изменениями в рибосомном комплексе методами криоЭМ [25] и времяразрешенной криоЭМ [18].

Метод вариации контраста также может быть применен при исследовании организации хроматина, состоящего из нуклеиновой и белковой компонент [26], а также для изучения гликозилирования белков [27].

3. ВРЕМЯРАЗРЕШЕННОЕ МУР

Для понимания структурно-функциональных свойств биологических объектов на всех уровнях организации необходимо не только получить их структурные характеристики, но и иметь информацию об изменении этой структуры во времени. Функциональность большинства белков связана с крупномасштабной конформационной подвижностью самого белка и динамикой компонентов комплексов и надмолекулярных систем, в составе которых он функционирует. Нейтронные методы дают широкие возможности для исследования функциональной динамики макромолекул в широком диапазоне времен и размеров. Одним из применяемых подходов является модификация метода МУР для исследования изменений структуры во времени (времяразрешенное малоугловое рассеяние, **ВРМУР**) [28, 29]. Реализация этого метода путем установки аппаратов остановленного потока на синхротронных источниках с высокой яркостью позволяет отслеживать изменения структуры макромолекул в процессе химической реакции с временным разрешением 30 мс и выше [30, 31]. Для анализа времяразрешенных данных МУР могут применяться как стандартные методы обработки данных МУР (получение интегральных характеристик объекта, подгонка простыми моделями, *ab initio*-моделирование), так и методы понижения размерности (такие как метод главных компонент [32]), позволяющие получить структурную информацию как для основных, так и промежуточных конформационных состояний

макромолекул, присутствующих в реакционной смеси в ходе реакции [28, 33].

Использование нейтронов для времяразрешенных измерений ограничено значительно более низким потоком по сравнению с синхротронными источниками и, как следствие, значительно более низким временным разрешением (от десятков и сотен миллисекунд до десятков минут). Вместе с тем значительными преимуществами ВРМУРН, как и МУРН вообще, являются полное отсутствие радиационных повреждений образца и легкость применения метода вариации контраста. Несмотря на ограниченное применение в биологии вследствие высоких требований к объему образца, метод в разное время успешно применялся для исследования конформационных изменений в белках [34, 35], изменений структуры вирусных частиц [36] и липидных везикул [37, 38]. К настоящему времени установки быстрого смешивания для реализации метода остановленного потока (например, Stopped-flowSFM-300, Bio-Logic, Seyssinet-Pariset, France) становятся стандартным оснащением современных малоугловых спектрометров, таких как D22 (ILL), KWS-2 и KWS-3 (MLZ) [39, 40].

4. НЕЙТРОННОЕ СПИН-ЭХО

Нейтронное спин-эхо (**НСЭ**) – уникальный метод, позволяющий получать информацию о структуре и динамике макромолекулярных систем, а также нашедший широкое применение в области физики полимеров. Использование этого метода в биологии позволяет получать пространственно-временные характеристики конформационной подвижности компонентов различных белковых и нуклеопротеидных комплексов. Характерные времена регистрируемых на современных НСЭ-спектрометрах конформационных изменений лежат в диапазоне от долей пикосекунд до нескольких сотен наносекунд, а характерные размеры – от единиц до десятков нанометров, что позволяет наблюдать такие функциональные конформационные изменения, как движение отдельных субдоменов белков и внутримолекулярную диффузию в крупных макромолекулярных комплексах.

Нейтронное спин-эхо основано на регистрации крайне малых (вплоть до нескольких нанозвольт) изменений энергии взаимодействующих с образцом нейтронов путем регистрации разницы фаз Ларморовской прецессии спинов падающего и рассеянного нейтрона в магнитном поле [41]. Измеряемая этим методом промежуточная функция рассеяния $S(q, t)$ представляет собой фурье-преобразование в пространстве

пространственно-временной корреляционной функции плотности длин рассеяния в образце.

Доступный для регистрации диапазон характерных времен движений (от десятков пикосекунд до сотен наносекунд) и размеров, на которых эти движения происходят (от единиц до десятков нанометров), делают НСЭ практически единственным прямым методом, позволяющим наблюдать динамику биологических объектов на молекулярном уровне. Нейтронное спин-эхо активно используется в первую очередь для изучения характера внутримолекулярной диффузии и межмолекулярных взаимодействий в полимерах и растворах белков в высокой концентрации [42–44]. Исследование конформационной подвижности белковой молекулы этим методом требует тщательного анализа полученных данных, разделения вкладов трансляционной, вращательной и внутримолекулярной диффузии в общую картину релаксации, а затем интерпретации вклада внутримолекулярной компоненты с использованием моделей конформационных движений различной степени сложности и реалистичности [17, 45–47]. Со времени первого применения для описания внутримолекулярной динамики молекулы иммуноглобулина [48] методом НСЭ были охарактеризованы функциональные движения доменов в фосфоглицераткиназе [49], алкогольдегидрогеназе [50], ртутной редуктазе [51], Таq-полимеразе [52], белке NHERF1 [53] и человеческом лактоферрине [54]. В то же время следует отметить возможности использования этого метода для изучения изменений физико-химических и структурных свойств белков в условиях макромолекулярного краудинга [55] и свойств липидных структур при взаимодействии с полипептидными молекулами [56].

В перспективе дальнейшее развитие технической базы НСЭ в сторону как увеличения чувствительности за счет использования высокопоточных источников нейтронов, так и расширения диапазона времен может позволить получать не только пространственно-временные характеристики конформационной подвижности небольших индивидуальных ферментов, но и исследовать функциональные движения в крупных белковых олигомерах и нуклеопротеидных комплексах. Характерные времена релаксации в таких системах могут составлять десятки и сотни наносекунд. В современных установках такие времена достигаются за счет использования сверхпроводящих магнитов, обеспечивающих интеграл магнитного поля прецессии до 1.5 Т м, и источников холодных нейтронов, способных обеспечить достаточный поток на длинах волн 15–25 Å. Так, модернизированный спектрометр J-NSE на реакторе FRM-2 (Мюнхен, Германия) имеет верхнюю границу диапазона регистрируемых времен релакса-

ции 500 нс при длине волны нейтронов 16 Å [57], планируемый аналогичный прибор в Центре нейтронных исследований (Мэриленд, США) – до 700 нс (20 Å [58], модернизированный IN-15 (Гренобль, Франция) – до 1000 нс (25 Å [59]). В числе объектов исследований, которые могут использовать потенциал этого метода, следует упомянуть функциональные рибосомные частицы, комплексы ремодуляции хроматина, системы белок–ДНК, в частности комплексы рекомбинации и репарации ДНК, мембранные белки и белки, взаимодействующие с мембранами клеток.

5. МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И МУР

Как упоминалось выше, МУРН и МУРР можно успешно применять в структурной биологии совместно с методами молекулярного моделирования. При совместной интерпретации данных, полученных с использованием молекулярного моделирования и МУР, в некоторых случаях удастся получить полноатомные модели биомолекулярных комплексов [60–63]. При решении обратной задачи МУР построение молекулярных моделей может быть использовано в качестве комплементарного метода, позволяющего провести дискриминацию части структур, т.е. исключить из рассмотрения структуры, спектр которых идентичен экспериментальному, однако не несет физического и биологического смысла [61, 64, 65]. С другой стороны, при решении прямой задачи МУР позволяет верифицировать структуры, полученные при помощи молекулярного моделирования [61]. Такое сопоставление данных, полученных двумя методами, требует решения прямой задачи – вычисления спектров МУРР или МУРН по структуре, полученной с помощью методов молекулярного моделирования. Наиболее часто используемыми для решения прямой задачи являются три подхода.

5.1. Формула Дебая

Наиболее старым методом расчета, впервые описанным в 1915 г. [66], является применение формулы Дебая для решения прямой задачи. Данный подход представляет собой упрощение полной формулы, описывающей сечение рассеяния на объекте с учетом усреднения по всем ориентациям. Для построения спектра необходимо провести расчет функции распределения парных расстояний, что является довольно трудоемкой операцией. Как следствие, формула Дебая позволяет описывать рассеяние от молекул в растворе только при условии отсутствия преимущественных ориентаций. Другим явным недостатком метода является невозможность корректного учета влия-

ния растворителя на спектр рассеяния, иными словами, метод не позволяет моделировать вариацию контраста. Тем не менее формула Дебая в настоящее время широко применяется для расчета теоретических спектров МУРР и МУРН на структурах, полученных в результате молекулярного моделирования [60, 67].

5.2. Разложение по сферическим гармоникам

Метод позволяет учитывать вклад в рассеяние растворителя и гидратных оболочек белков и нуклеиновых кислот в водных растворах [68, 69]. В основе метода лежит предположение о том, что биомолекулы имеют однородную плотность длин рассеяния, значение которой зависит от типа молекулы (белок, нуклеиновая кислота или липид). Спектр МУРР или МУРН может быть рассчитан на основе информации о форме молекулы и размере гидратной оболочки при использовании модели молекулы с гидратной оболочкой, полученной в приближении набора сферических гармонических функций. Такое описание обычно не требует большого числа сферических гармоник, вследствие чего расчет не является трудоемким. Метод обладает и рядом недостатков. В частности, он хорошо зарекомендовал себя при расчете спектров рассеяния глобулярных белков; но в случае с протяженными структурами, такими как филаменты, или с плоскими структурами, его применение может приводить к возникновению артефактов.

5.3. Прямой расчет спектров МУРН и МУРР через плотность длин рассеяния

Данный метод предполагает получение спектров МУРР или МУРН через вычисление функции плотности длин рассеяния для всей системы. Он позволяет напрямую учитывать как эффекты, связанные с контрастированием в МУРН, так и эффекты, связанные с гидратными оболочками молекул и флуктуациями плотности растворителя вблизи макромолекулы. Одним из недостатков метода является его трудоемкость, особенно при вычислении функции плотности длин рассеяния. При этом данный метод вычисления спектров МУРН и МУРР является более универсальным, чем предыдущие два: в частности, в зависимости от исследуемой системы он позволяет либо учитывать наличие выделенной ориентации молекул, либо проводить усреднение по ориентациям.

Все перечисленные выше методы применимы в случае использования в качестве исходных данных для расчета спектров МУРН и МУРР статической структуры молекулы, полученной в результате моделирования. В то же время существенная часть биологических систем, исследуе-

мых в водной среде, являются динамическими. Как следствие, при применении указанных методов зачастую ни одна из используемых в качестве модели структур биомолекулы, представляющих собой отдельно взятую статичную конформацию, не приводит к совпадению построенных с ее использованием теоретических спектров с экспериментальными спектрами МУРР или МУРН, так как рассеяние происходит на ансамбле молекул, имеющих близкие, но не совпадающие конформации. В таких случаях необходимо использовать данные, полученные с помощью методов молекулярно-динамического моделирования в водных растворах, что позволяет учитывать конформационную подвижность системы. Для ряда систем учет внутренней динамики является критическим фактором при расчете спектров МУРН и МУРР. К таким системам можно отнести, например, филаменты белков семейства RecA [61, 70], мультидоменные белки и мультикомпонентные комплексы [27].

В случае построения теоретического спектра МУРН мультикомпонентных систем, содержащих гликозилированные белки, может потребоваться учесть динамику обмена водорода на дейтерий при контрастировании.

Отметим, что в последнее время появился ряд методов, позволяющих напрямую учитывать спектры МУРР или МУРН, полученные в эксперименте, при расчетах молекулярной динамики. Для этого в энергетические функции добавляют специальный член, учитывающий корреляцию экспериментального спектра МУР и спектра, рассчитанного из данных молекулярной динамики [62, 63, 71, 72]. Несмотря на то что потенциально такой подход позволяет получать структуры с атомарным разрешением, он учитывает единственную структуру при расчетах, в то время как биомолекулы в растворе достаточно подвижны, и единственная структура не является репрезентативной.

5.4. Анализ результатов НСЭ

Метод НСЭ позволяет проводить прямые измерения параметров, связанных с динамикой макромолекулярной системы. Основная сложность его использования заключается в интерпретации полученных результатов. Для этого могут использоваться как упрощенные модели динамических систем, так и результаты полноатомного молекулярно-динамического моделирования, а также весь арсенал методов анализа траекторий молекулярной динамики. Оба подхода требуют решения прямой задачи — получения набора данных НСЭ из данных моделирования. В качестве упрощенной модели при изучении крупномасштабных движе-

ний может выступать обобщенное описание движения компонентов системы, что часто применяют при описании небологических полимеров и протяженных филаментов (*Rose model, reptation model* [73]). Упрощенные методы используются и при интерпретации НСЭ при помощи полноатомных молекулярно-динамических моделей, например применяется разложение динамики системы по нормальным модам [45] или по главным компонентам [52, 74, 75]. При этом становится возможным использование для интерпретации НСЭ довольно протяженных по времени траекторий молекулярной динамики. Альтернативным способом является прямое вычисление спектров НСЭ из траекторий молекулярной динамики. Это может быть реализовано как через формулу Дебая, так и прямым расчетом спектров из функций плотности длин рассеяния [76].

6. УНИКАЛЬНЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ

6.1. Супрамолекулярные комплексы

Одним из перспективных подходов является применение методов МУР в изучении свойств супрамолекулярных комплексов в растворах [77]. Одна из особенностей большинства таких комплексов — это существование их только в растворе, в состоянии динамического равновесия, и, как следствие, диссоциация при изучении их такими методами, как аналитическая гель-фильтрация, электрофоретическое разделение и другие. Взаимодействие с подложкой и локальное изменение концентрации, приводящее к изменению структуры при пробоподготовке для атомно-силовой или электронной микроскопии, недостаточная для криоЭМ молекулярная масса (менее 100 кДа), большое число идентичных элементов, затрудняющее интерпретацию сигналов ЯМР, энергия взаимодействия, несравнимо меньшая энергии взаимодействия в кристаллической решетке, делают методы МУР и динамического светорассеяния единственными, позволяющими изучать структурные особенности таких систем [78]. При этом только методы МУР позволяют получать структурные данные приемлемого разрешения, а в сочетании с методами молекулярного моделирования — и полноатомные модели таких систем [79]. В то же время изучение супрамолекулярных систем важно как при изучении патогенеза ряда заболеваний [80], так и при разработке новых препаратов [81–83]. Отметим, что МУР в отличие от многих других методов позволяет проводить кинетические измерения и следить за эволюцией структурных особенностей биомолекулярных комплексов в реальном времени [84] на малых временных масштабах при помощи МУРР, на больших — при помощи

МУРН в силу различий в скорости накопления сигнала вследствие разницы в интенсивности рассеиваемого потока. Использование высокопоточного реактора [85] позволит улучшить диапазон изучаемых временных интервалов для МУРН.

Одной из важных и своего рода уникальных областей применения МУР при изучении структуры и динамики биомолекулярных комплексов является исследование крупных объектов, размеры которых составляют десятки и сотни нанометров, в частности таких, как олигомерные комплексы белков и нуклеиновых кислот, изолированные ядра клеток, амилоидоподобные фибриллы.

6.2. Нуклеопротеин вируса гриппа

Комбинация методов МУРН и молекулярной динамики позволяет изучать крупномасштабные изменения структуры биомолекулярных комплексов, связанные с минимальными изменениями в их первичной структуре, например в виде единичных аминокислотных замен в белках. Примером такого применения может служить изучение влияния точечной мутации в *нуклеопротеине вируса гриппа* на приобретение им новых функциональных свойств. Нуклеопротеин вируса гриппа — это белок, который в олигомерной форме (около 100 мономеров) служит для упаковки вирусной РНК, при этом полученный рибонуклеопротеиновый (**РНП**) комплекс организуется в пространстве в виде вытянутого спирального филамента длиной около 100 нм [86]. Показана связь между мутацией E292G и возникновением у штамма вируса гриппа холодо-адаптированных свойств (т.е. вирус гриппа приобретает способность к репликации при пониженной температуре) [87]. Молекулярно-динамическое моделирование нормального и мутантного РНП и анализ траекторий показали, что наиболее существенно в их пространственных структурах различаются расстояния между цепями нуклеопротеиновых комплексов. Такие различия составляют единицы ангстрем. Изучение с помощью МУРН супрамолекулярных структур изолированных РНП при пониженной и нормальной температурах показало, что структуры комплексов при повышенной температуре отличаются от модели стержнеобразных частиц и по-разному реагируют на изменения температуры. Сопоставление данных, полученных методами молекулярного моделирования и МУРН, свидетельствует о том, что механизм холодовой адаптации штамма, несущего замену E292G, связан с ослаблением взаимодействия между цепями РНП и, как следствие, появлением лабильности связей между цепями,

необходимой для функционирования комплекса при низкой температуре [13].

6.3. Хроматин

Примером более сложной структурной организации биологических макромолекул является хроматин — нуклеопротеидный комплекс, несущий клеточную ДНК. Хроматин представляет собой иерархическую структуру, базисным конститутивным элементом которой является нуклеосома, гетерооктамер гистоновых белков, вокруг которого располагается петля ДНК, содержащая порядка 150 пар оснований. Структура нуклеосома была получена с атомарным разрешением с помощью рентгеноструктурного анализа [88], а их биологическая функция интенсивно исследовалась последние тридцать лет методами молекулярной биологии и биофизики. Более высокие уровни организации структуры хроматина до сих пор являются предметом научных исследований и дискуссий. Регулярные структуры компонентов хроматина, выделенного в растворе со средней ионной силой (30 нм фибриллы), были впервые получены с помощью электронной микроскопии [89]. Однако в отличие от нуклеосомы существование таких структур *in vivo* не было установлено, а все наблюдения могут быть интерпретированы с использованием модели нерегулярной упаковки 10 нм хроматиновой нити [90–92].

Поскольку при участии элементов хроматина осуществляются такие важнейшие клеточные процессы, как транскрипция, репликация, рекомбинация и репарация генома, изучение его структурной и динамической организации в ядрах эукариотических клеток в физиологических условиях необходимо для полного понимания любого из этих процессов на молекулярном уровне.

В последнее время все больше подтверждений находит фрактальная модель упаковки хроматина на наднуклеосомном уровне [93]. Из работ, посвященных моделям упаковки ДНК, отметим статью [94], в которой на основе теоретических предпосылок теории полимеров показано, что ДНК может укладываться в структуру с фрактальными свойствами. Наблюдения за диффузией флуоресцентных меток *in vivo* в ядрах клеток почки крысы и фибробластов мыши также поддерживают гипотезу о фрактальной организации хроматина [95]. Полученные с помощью методов флуоресцентной корреляционной спектроскопии данные о диффузии олигомеров зеленого флуоресцентного белка, данные прямого наблюдения за перемещениями одиночной квантовой точки и локальной фотоактивации взаимодействующих с хроматином белковых маркеров были

интерпретированы в рамках теории аномальной диффузии, описывающей поведение частиц во фрактальной среде. Фрактальные размерности, рассчитанные этим методом, оказались различными для эухроматина (2.6) и гетерохроматина (2.2). Применение экспериментальной техники фиксации конформации генома (метод Hi-C) к ядрам клеток лимфобластомы человека [96] привело к появлению модели упаковки хроматина в виде фрактальной глобулы [97, 98], которая предсказывает значение фрактальной размерности, равное 3, и имеет свойства самоподобия и территориальной организации, отсутствующие в случайной упаковке полимерной цепи. Несмотря на ее широкое признание, отметим, что ряд экспериментальных данных, полученных в том числе методом Hi-C высокого разрешения, требует дальнейшего уточнения этой модели [99, 100].

Таким образом, проблема системного и количественного сравнительного исследования феномена фрактальной организации упаковки ДНК в составе хроматина клеток животных, в том числе человека, представляет собой, с одной стороны, одно из бурно развивающихся направлений исследований, с другой стороны, очевидно, что существующие работы — это только начало пути к решению проблемы описания структуры нативного хроматина. Очень многое в этом направлении на сегодня остается неясным с точки зрения физики полимеров, как это видно из обзора [101].

Среди методов, используемых для исследования фрактальных структур, наиболее информативными и точными являются неразрушающие методы измерения в обратном пространстве (в импульсном пространстве), основанные на анализе фурье-образов фрактальных объектов, полученных при рассеянии ими света, рентгеновских лучей и нейтронов [102, 103]. Выбор вида излучения зависит как от размеров исследуемых объектов, так и от природы исследуемого материала. Наилучшие результаты дает взаимодополняющее использование разных видов, например, рентгеновского и нейтронного излучения, что значительно расширяет и дополняет информативность полученных данных. В экспериментах МУР на фрактальных структурах наблюдается степенная зависимость интенсивности рассеяния от переданного импульса вида $I(q) \sim q^{-n}$ ($n \leq 6$) в определенном диапазоне переданных импульсов $q > 1/R$, где R — характерный масштаб рассеивающей системы. По величине n , а точнее по ее отклонению от асимптотики Порода ($n = 4$), можно судить о фрактальности системы [103]. Для объемных и массовых фракталов n совпадает с фрактальной размерностью D_V , причем $1 < D_V < 3$. Для рассеяния на трехмерных объектах с фрактальными по-

верхностями $3 < n \leq 4$, при этом $n = 6 - D_S$, где D_S – фрактальная размерность поверхности, $2 < D_S < 3$. Таким образом, применение метода МУР позволяет не только напрямую измерить фрактальную размерность исследуемого объекта, но и определить, получены его фрактальные свойства следствием распределения неоднородностей внутри объекта или формы его поверхности.

МУРН на сегодняшний день выглядит одним из наиболее мощных методов для определения фрактальных свойств структуры нативного хроматина. Современные спектрометры МУРН позволяют получить данные рассеяния в большом диапазоне характерных размеров, от нуклеосомных до 1 мкм и выше. Применение уникальных ультрамалоугловых установок [40] позволяет расширить верхнюю границу наблюдаемых размеров неоднородностей до 10 мкм и более, т.е. довести ее до размеров клеточного ядра. Дополнительными преимуществами метода МУРН являются сохранение близких к нативным условий изучения структуры хроматина и простота реализации метода вариации контраста, что, как уже говорилось выше, позволяет разделить вклад в рассеяние белковой и нуклеиновой компонент хроматина. Вместе с тем использование этого метода требует тщательного подбора режимов пробоподготовки, не нарушающих целостности хроматина, которые в то же время позволят обеспечить длительность измерений, необходимую для получения спектров в широком диапазоне амплитуд переданных импульсов. Недавние работы указывают, что дополнительное воздействие на хроматин высокими сдвиговыми напряжениями может оказывать существенное влияние на его крупномасштабную структуру с образованием вырожденных структур типа логарифмического фрактала [104]. Предпочтительными являются режимы получения и очистки клеточных ядер, ограничивающие механические воздействия на хроматин, в сочетании с мягким режимом фиксации глутаровым альдегидом в концентрации до 0.5%, что позволяет проводить длительные измерения и не нарушает наднуклеосомную структуру хроматина [26, 105].

Проведенное с использованием комбинации малоугловых и ультрамалоугловых методов и вариации контраста в 2005 г. исследование упаковки хроматина в ядрах эритроцитов курицы [24] показало, что как белковая структура хроматина, так и упаковка нуклеиновой компоненты проявляют свойства масс-фрактала, при этом последняя имеет два уровня организации или две фазы с различными фрактальными размерностями с точкой кроссовера в области, соответствующей размерам рассеивающих неоднородностей порядка 300–400 нм. Позднее методами МУРН и

МУРП получены прямые наблюдения фрактальной структуры ядер лимфоцитов крыс [105], поток линий глиомы крыс (C6), аденокарциномы человека (HeLa) и эмбриональных клеток дрозофилы [106, 107]. В совокупности данные, полученные методами МУР, позволяют сделать вывод, что фрактальная структура хроматина с двумя режимами – масс-фрактала на малых размерах и фрактальной глобулы либо поверхностного фракталана размерах, приближающимся к хромосомным, является универсальной для клеток эукариот. В то же время в различных типах клеток наблюдаемые фрактальные размерности и точки кроссовера могут существенно различаться в зависимости от размера генома, степени геномных перестроек и транскрипционной активности. При этом упаковка хроматина в клетках с неактивным хроматином близка на больших размерах к фрактальной глобуле, в то время как активный хроматин, в особенности в клетках злокачественных линий, проявляет свойства поверхностного фрактала с размерностью 2.2–2.4 [106, 108].

Соотнести интегральные характеристики распределения плотности хроматина с наблюдаемыми другими методами элементами наднуклеосомной структуры возможно путем построения математических моделей упаковки хроматина в клеточном ядре. Одна из таких моделей на основе рандомизированного алгоритма построения кривой Коха позволила получить систему нуклеосом, заключенных в заданный объем, с заданным значением фрактальной размерности или двумя различными значениями фрактальной размерности (структуры с кроссовером) [109]. Для проверки соответствия модели малоугловому эксперименту разработали метод расчета спектров МУРН [97] и проанализировали фрактальную молекулярную модель наднуклеосомной структуры хроматина геномного размера с двумя фрактальными размерностями, описывающая двухуровневую фрактальную организацию хроматина [109]. Несмотря на то что модель достаточно хорошо описывает имеющиеся экспериментальные данные на размерах больше нуклеосомных и в целом отражает свойства фрактальной глобулы, ее применение было ограничено низкой реалистичностью учета динамики хроматина как на хромосомном, так и на нуклеосомном уровне. В настоящее время на основе карт частоты контактов, полученных методами Hi-C, стало возможно более реалистичное моделирование пространственного распределения генома [110], что открывает новые возможности для интерпретации результатов экспериментов с использованием МУРН.

Важнейшим вопросом исследования упаковки хроматина является выявление функционального значения ее структурных и динамических характеристик. Интегральные свойства упаковки хроматина как полимерной цепи исключительно важны для понимания механизмов взаимодействия удаленных участков хроматина, образования петель и, в конечном счете, формирования и динамики топологически-ассоциированных доменов хроматина — участков генома, ассоциированных в пространстве и имеющих сходные характеристики транскрипционной активности [111, 112]. Самоорганизация и эволюция таких доменов происходит под действием целого комплекса биохимических (пост-трансляционная модификация гистонов, нуклеосомная динамика, взаимодействие хроматина со специфическими ядерными белками) [113, 114] и физико-химических (зарядовые взаимодействия, макромолекулярный краудинг) [115, 116] факторов, а при определенных условиях, вероятно, и под воздействием ряда неядерных белков и белковых комплексов [108].

Методы МУРН могут в перспективе применяться как для определения механизмов воздействия различных факторов на эпигенетическую регуляцию в клетке, так и для изучения структурных изменений в хроматине и их связи с изменениями профиля экспрессии в процессах дифференцировки, злокачественной трансформации и программируемой гибели клетки.

7. БУДУЩЕЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА РЕАКТОРЕ ПИК НИЦ “КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ” – ПИЯФ

Наряду с несомненными преимуществами обсуждаемых в обзоре нейтронных методов исследования структуры и динамики макромолекулярных комплексов наиболее существенным недостатком является сравнительно малое число доступных для исследователей источников нейтронов во всем мире, приводящее к большой загруженности имеющихся установок. В результате возникает большая конкуренция между научными группами за время, предоставляемое на измерения, в связи с чем зачастую заявки, получившие высокие оценки экспертов, отклоняются. В связи с этим отметим, что единственным современным экспериментальным комплексом, который будет включен в линейку экспериментальных возможностей в ближайшем будущем, является реакторный комплекс ПИК в НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ (Гатчина). Особые надежды российское научное сообщество возлагает на введение в эксплуатацию запланированных эксперименталь-

ных станций, в том числе установок МУР, близких по параметрам к самым современным установкам типа D22 и D33 (ILL, Гренобль), и спин-эхо-спектрометра со сверхпроводящими магнитами, который позволит достичь больших характеристических измеряемых времен (около 2 мкс при длине волны нейтронов 25 Å) и, таким образом, станет лучшим в мире, превосходя по своим параметрам установки J-NSE “PHOENIX”, функционирующие на реакторе FRM-2 (Исследовательский центр Хайнц Майер-Лейбниц, ФРГ) [57] и IN15 (ILL, Гренобль). Это откроет возможность исследовать как структурную динамику движения отдельных доменов в белковых структурах, так и крупномасштабную конформационную подвижность белковых и нуклеопротеидных комплексов. Получение таких ультрасовременных установок будет тем самым уникальным, переломным моментом в развитии методов нейтронного рассеяния в биологических исследованиях в Российской Федерации и позволит расширить спектр применения для целей фундаментальной молекулярной биофизики, а также современной биомедицины, фармацевтики и биотехнологии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение метода малоуглового рассеяния позволяет решать широчайший круг задач, охватывающий как изучение структурной организации макромолекул и биомacroмолекулярных комплексов, так и их динамические характеристики.

При сравнительно невысокой пространственной разрешающей способности и невозможности в общем случае *ab initio*-решения обратной задачи определения структуры по данным МУР важной составляющей успешного использования методов нейтронного рассеяния является развитие подходов, основанных на использовании нейтронного рассеяния в составе целого комплекса методов структурной биологии, включая рентгеноструктурный анализ, криоэлектронную микроскопию, спектроскопию ядерного магнитного резонанса, атомно-силовую и флуоресцентную микроскопию, молекулярное моделирование.

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 1363 от 25.06.2019 г.) Исследования структурно-функциональных характеристик рибосомных комплексов выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-14-01416, А.Л.К.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. KWS-3. Very small angle scattering diffractometer with focusing mirror.
<https://mlz-garching.de/kws-3>
2. *Rekvelde M.T.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 1996. V. 114. № 3–4. P. 366.
[https://doi.org/10.1016/0168-583X\(96\)00213-3](https://doi.org/10.1016/0168-583X(96)00213-3)
3. *Бреслер С.Е.* Введение в молекулярную биологию. Изд. 2-е. М.: Наука, 1966. 524 с.
4. *Kendrew J.C., Bodo G., Dintzis H.M. et al.* // Nature. 1958. V. 181. № 4610. P. 662.
<https://doi.org/10.1038/181662a0>
5. *Watson J.D., Crick F.H.C.* // Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol. 1953. V. 18. P. 123.
<https://doi.org/10.1101/SQB.1953.018.01.020>
6. *Saunders M., Wishnia A., Kirkwood J.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. V. 79. № 12. P. 3289.
<https://doi.org/10.1021/ja01569a083>
7. *Luria S.E., Anderson T.F.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 1942. V. 28. № 4. P. 127.
<https://doi.org/10.1073/pnas.28.4.127>
8. *Binnig G., Quate C.F., Gerber C.* // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. № 9. P. 930.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>
9. *Berne B.J., Pecora R.* Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics. NY: John Wiley and Sons, 1976. 376 p.
10. *Schneider R., Mayer A., Schmatz W. et al.* // J. Mol. Biol. 1969. V. 41. № 2. P. 231.
[https://doi.org/10.1016/0022-2836\(69\)90388-X](https://doi.org/10.1016/0022-2836(69)90388-X)
11. *Mertens H.D.T., Svergun D.I.* // J. Struct. Biol. 2010. V. 172. № 1. P. 128.
<https://doi.org/10.1016/j.jsb.2010.06.012>
12. *Егоров В.В., Шалдэян А.А., Горшков А.Н. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2016. № 3. С. 62.
<https://doi.org/10.7868/S0207352816030069>
13. *Shvetsov A.V., Lebedev D.V., Zabrodskaya Y.A. et al.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 2020.
<https://doi.org/10.1080/07391102.2020.1776636>
14. *Egorov V.V., Zabrodskaya Y.A., Lebedev D.V., Gorshkov A.N.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 848. № 1. P. 012022.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012022>
15. *Shvetsov A.V., Zabrodskaya Y.A., Nekrasov P.A., Egorov V.V.* // J. Biomol. Struct. Dyn. 2018. V. 36. № 10. P. 2794.
<https://doi.org/10.1080/07391102.2017.1367329>
16. *Henderson R., McMullan G.* // Microscopy. 2013. V. 62. № 1. P. 43.
<https://doi.org/10.1093/jmicro/dfs094>
17. *Biehl R., Richter D.* // J. Phys. Condens. Matter. 2014. V. 26. № 50. P. 503103.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/50/503103>
18. *Fischer N., Konevega A.L., Wintermeyer W. et al.* // Nature. 2010. V. 466. № 7304. P. 329.
<https://doi.org/10.1038/nature09206>
19. *Shvetsov A., Pichkur E., Shtam T. et al.* // Int. J. Biomed. 2019. V. 9. Suppl. 1. P. S32.
https://doi.org/10.21103/IJBM.9.Suppl_1.P36
20. *Jacrot B.* // Reports Prog. Phys. 1976. V. 39. № 10. P. 911.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/39/10/001>
21. *Serdyuk I.N., Zaccai G., Spirin A.S.* // FEBS Lett. 1978. V. 94. № 2. P. 349.
[https://doi.org/10.1016/0014-5793\(78\)80974-0](https://doi.org/10.1016/0014-5793(78)80974-0)
22. *Serdyuk I.N., Grenader A.K., Zaccai G.* // J. Mol. Biol. 1979. V. 135. № 3. P. 691.
[https://doi.org/10.1016/0022-2836\(79\)90172-4](https://doi.org/10.1016/0022-2836(79)90172-4)
23. *Capel M.S., Engelman D.M., Freeborn B.R. et al.* // Science. 1987. V. 238. № 4832. P. 1403.
<https://doi.org/10.1126/science.3317832>
24. *Serdyuk I., Baranov V., Tsalkova T. et al.* // Biochimie. 1992. V. 74. № 4. P. 299.
[https://doi.org/10.1016/0300-9084\(92\)90107-P](https://doi.org/10.1016/0300-9084(92)90107-P)
25. *Julián P., Konevega A.L., Scheres S.H.W. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. 2008. V. 105. № 44. P. 16924.
<https://doi.org/10.1073/pnas.0809587105>
26. *Lebedev D.V., Filatov M.V., Kuklin A.I. et al.* // FEBS Lett. 2005. V. 579. № 6. P. 1465.
<https://doi.org/10.1016/j.febslet.2005.01.052>
27. *Шмидт А.Е., Швецов А.В., Куклин А.И. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 1. С. 163.
<https://doi.org/10.7868/S0023476116010227>
28. *Fowler A.G., Foote A.M., Moody M.F. et al.* // J. Biochem. Biophys. Methods. 1983. V. 7. № 4. P. 317.
[https://doi.org/10.1016/0165-022X\(83\)90057-X](https://doi.org/10.1016/0165-022X(83)90057-X)
29. *Kirby N.M., Cowieson N.P.* // Curr. Opin. Struct. Biol. 2014. V. 28. № 1. P. 41.
<https://doi.org/10.1016/j.sbi.2014.07.007>
30. *Blanchet C.E., Spilotros A., Schwemmer F. et al.* // J. Appl. Cryst. 2015. V. 48. № 2. P. 431.
<https://doi.org/10.1107/S160057671500254X>
31. *Narayanan T., Sztucki M., Van Vaerenbergh P. et al.* // J. Appl. Cryst. 2018. V. 51. № 6. P. 1511.
<https://doi.org/10.1107/S1600576718012748>
32. *Golub G.H., Reinsch C.* // Singular Value Decomposition and Least Squares Solutions. Handbook for Automatic Computation. Berlin, Heidelberg: Springer, 1971. P. 134.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-86940-2_10
33. *Chen Y., Tokuda J.M., Topping T. et al.* // Nucleic Acids Res. 2014. V. 42. № 13. P. 8767.
<https://doi.org/10.1093/nar/gku562>
34. *Stegmann R., Manakova E., Röble M. et al.* // J. Struct. Biol. 1998. V. 121. № 1. P. 30.
<https://doi.org/10.1006/jsbi.1997.3938>

35. *Ibrahim Z., Martel A., Moulin M. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 40948. <https://doi.org/10.1038/srep40948>
36. *Aramayo R., Mériçoux C., Larquet E. et al.* // *Biochim. Biophys. Acta – Gen. Subj.* 2005. V. 1724. № 3. P. 345. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2005.05.020>
37. *Maric S., Lind T.K., Raida M.R. et al.* // *Sci. Rep.* 2019. V. 9. № 1. P. 7591. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43713-6>
38. *Mahabir S., Small D., Li M. et al.* // *Biochim. Biophys. Acta – Biomembr.* 2013. V. 1828. № 3. P. 1025. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2012.11.002>
39. D22 – Large dynamic range small-angle diffractometer // ILL Neutrons for Society – Instrument layout. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/d22/description/instrument-layout/> (accessed: 28.05.2020).
40. *Pipich V., Fu Z.* // *J. Large-Scale Res. Facil. JLSRF.* 2015. V. 1. P. A31. <https://doi.org/10.17815/jlsrf-1-28>
41. *Mezei F.* // *Z. Phys. A: Hadron. Nucl.* 1972. B. 255. № 2. S. 146. <https://doi.org/10.1007/BF01394523>
42. *Longeville S., Doster W., Kali G.* // *Chem. Phys.* 2003. V. 292. № 2–3. P. 413. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(03\)00292-1](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(03)00292-1)
43. *Porcar L., Falus P., Chen W.-R. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett. Am. Chem. Soc.* 2010. V. 1. № 1. P. 126. <https://doi.org/10.1021/jz900127c>
44. *Yearley E.J., Godfrin P.D., Perevozchikova T. et al.* // *Biophys. J.* 2014. V. 106. № 8. P. 1763. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2014.02.036>
45. *Smolin N., Biehl R., Kneller G.R. et al.* // *Biophys. J.* 2012. V. 102. № 5. P. 1108. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2012.01.002>
46. *Callaway D.J., Bu Z.* // *Curr. Opin. Struct. Biol.* 2017. V. 42. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.sbi.2016.10.001>
47. *Callaway D.J.E., Farago B., Bu Z.* // *Eur. Phys. J. E.* 2013. V. 36. № 7. P. 76. <https://doi.org/10.1140/epje/i2013-13076-1>
48. *Alpert Y., Cser L., Faragó B. et al.* // *Biopolymers.* 1985. V. 24. № 9. P. 1769. <https://doi.org/10.1002/bip.360240908>
49. *Inoue R., Biehl R., Rosenkranz T. et al.* // *Biophys. J.* 2010. V. 99. № 7. P. 2309. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2010.08.017>
50. *Biehl R., Hoffmann B., Monkenbusch M. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. № 13. P. 138102. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.138102>
51. *Hong L., Sharp M.A., Poblete S. et al.* // *Biophys. J.* 2014. V. 107. № 2. P. 393. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2014.06.013>
52. *Bu Z., Biehl R., Monkenbusch M. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2005. V. 102. № 49. P. 17646. <https://doi.org/10.1073/pnas.0503388102>
53. *Farago B., Li J., Cornilescu G. et al.* // *Biophys. J.* 2010. V. 99. № 10. P. 3473. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2010.09.058>
54. *Sill C., Biehl R., Hoffmann B. et al.* // *BMC Biophys.* 2016. V. 9. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1186/s13628-016-0032-3>
55. *Ciepluch K., Radulescu A., Hoffmann I. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 2018. V. 29. № 6. P. 1950. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.8b00203>
56. *Ricci C., Maccarini M., Falus P. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2019. V. 123. № 3. P. 631. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11719>
57. *Pasini S., Holderer O., Kozielski T. et al.* // *Rev. Sci. Instrum.* 2019. V. 90. № 4. P. 043107. <https://doi.org/10.1063/1.5084303>
58. A new Neutron Spin Echo Spectrometer on NG-A | NIST. <https://www.nist.gov/ncnr/installation-upgraded-cold-source/new-neutron-spin-echo-spectrometer-ng>
59. IN15 Spin-echo spectrometer with time-of-flight option and focusing option // ILL Neutrons for Society – Characteristics. <https://www.ill.eu/users/instruments/instruments-list/in15/characteristics>
60. *Швецов А.В., Шмидт А.Е., Лебедев Д.В., Исаев-Иванов В.В.* // *Поверхность. Рентген., синхротронейтр. исследования.* 2013. № 12. С. 10. <https://doi.org/10.7868/S0207352813120160>
61. *Shvetsov A.V., Lebedev D.V., Chervyakova D.B. et al.* // *FEBS Lett.* 2014. V. 588. № 6. P. 948. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2014.01.053>
62. *Björling A., Niebling S., Marcellini M. et al.* // *J. Chem. Theory Comput.* 2015. V. 11. № 2. P. 780. <https://doi.org/10.1021/ct5009735>
63. *Niebling S., Björling A., Westenhoff S.* // *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. № 4. P. 1190. <https://doi.org/10.1107/S1600576714009959>
64. *Olsson C., Swenson J.* // *Mol. Phys.* 2019. V. 117. № 22. P. 3408. <https://doi.org/10.1080/00268976.2019.1640400>
65. *Штыкова Е.В., Богачева Е.Н., Дадинова Л.А. и др.* // *Кристаллография.* 2017. Т. 62. № 6. С. 907. <https://doi.org/10.7868/S0023476117060224>
66. *Debye P.* // *Ann. Phys.* 1915. V. 351. № 6. P. 809. <https://doi.org/10.1002/andp.19153510606>
67. *Chen P., Hub J.S.* // *Biophys. J.* 2014. V. 107. № 2. P. 435. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2014.06.006>
68. *Svergun D.I., Richard S., Koch M.H. J. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1998. V. 95. № 5. P. 2267. <https://doi.org/10.1073/pnas.95.5.2267>

69. *Merzel F., Smith J.C.* // *Acta Cryst. D.* 2002. V. 58. № 2. P. 242.
<https://doi.org/10.1107/S0907444901019576>
70. *Garmay Y., Shvetsov A., Karelov D. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2012. V. 340. P. 012094.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/340/1/012094>
71. *Kimanius D., Pettersson I., Schluckebier G. et al.* // *J. Chem. Theory Comput. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 11. № 7. P. 3491.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00299>
72. *Chen P., Hub J.S.* // *Biophys. J.* 2015. V. 108. № 10. P. 2573.
<https://doi.org/10.1016/j.bpj.2015.03.062>
73. *Richter D.* // *Hyperfine Interact.* 1997. V. 106. № 1–4. P. 3.
<https://doi.org/10.1023/A:1012624631098>
74. *Lal J., Fouquet P., Maccarini M., Makowski L.* // *J. Mol. Biol.* 2010. V. 397. № 2. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.jmb.2010.01.029>
75. *Biehl R., Monkenbusch M., Richter D.* // *Soft Matter.* 2011. V. 7. № 4. P. 1299.
<https://doi.org/10.1039/C0SM00683A>
76. *Lindner B., Smith J.C.* // *Comput. Phys. Commun.* 2012. V. 183. № 7. P. 1491.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2012.02.010>
77. *Rho J.Y., Cox H., Mansfield E.D.H. et al.* // *Nat. Commun.* 2019. V. 10. № 1. P. 4708.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-12586-8>
78. *Vestergaard B.* // *Arch. Biochem. Biophys.* 2016. V. 602. P. 69.
<https://doi.org/10.1016/j.abb.2016.02.029>
79. *Frederix P.W.J.M., Patmanidis I., Marrink S.J.* // *Chem. Soc. Rev.* 2018. V. 47. № 10. P. 3470.
<https://doi.org/10.1039/C8CS00040A>
80. *Wolff M., Zhang-Haagen B., Decker C. et al.* // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. № 1. P. 2493.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-02370-3>
81. *Zabrodskaya Y.A., Shvetsov A.V., Tsvetkov V.B., Egorov V.V.* // *J. Biomol. Struct. Dyn.* 2019. V. 37. № 12. P. 3041.
<https://doi.org/10.1080/07391102.2018.1507837>
82. *Gallardo R., Ramakers M., De Smet F. et al.* // *Science.* 2016. V. 354. № 6313. P. aah4949.
<https://doi.org/10.1126/science.aah4949>
83. *Zabrodskaya Y.A., Lebedev D.V., Egorova M.A. et al.* // *Biophys. Chem.* 2018. V. 234. P. 16.
<https://doi.org/10.1016/j.bpc.2018.01.001>
84. *Sauter A., Zhang F., Szekely N.K. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2016. V. 120. № 24. P. 5564.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03559>
85. Реактор ПИК. <http://www.pnpi.nrcki.ru/ustanovki/reaktor-pik>
86. *Arranz R., Coloma R., Chichón F.J. et al.* // *Science.* 2012. V. 338. № 6114. P. 1634.
<https://doi.org/10.1126/science.1228172>
87. *Цыбалова Л.М., Горев Н.Е., Потанчук М.В. и др.* // *Вопросы вирусологии.* 2012. Т. 57. № 6. С. 13.
88. *Luger K., Mäder A.W., Richmond R.K. et al.* // *Nature.* 1997. V. 389. № 6648. P. 251.
<https://doi.org/10.1038/38444>
89. *Finch J.T., Klug A.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1976. V. 73. № 6. P. 1897.
<https://doi.org/10.1073/pnas.73.6.1897>
90. *Fussner E., Ching R.W., Bazett-Jones D.P.* // *Trends Biochem. Sci.* 2011. V. 36. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.tibs.2010.09.002>
91. *van Holde K., Zlatanova J.* // *J. Biol. Chem.* 1995. V. 270. № 15. P. 8373.
<https://doi.org/10.1074/jbc.270.15.8373>
92. *Tremethick D.J.* // *Cell.* 2007. V. 128. № 4. P. 651.
<https://doi.org/10.1016/j.cell.2007.02.008>
93. *Bancaud A., Lavelle C., Huet S., Ellenberg J.* // *Nucleic Acids Res.* 2012. V. 40. № 18. P. 8783.
<https://doi.org/10.1093/nar/gks586>
94. *Grosberg A.Y., Nechaev S.K., Shakhnovich E.I.* // *J. Phys.* 1988. V. 49. № 12. P. 2095.
<https://doi.org/10.1051/jphys:0198800490120209500>
95. *Bancaud A., Huet S., Daigle N. et al.* // *EMBO J.* 2009. V. 28. № 24. P. 3785.
<https://doi.org/10.1038/emboj.2009.340>
96. *Lieberman-Aiden E., van Berkum N.L., Williams L. et al.* // *Science.* 2009. V. 326. № 5950. P. 289.
<https://doi.org/10.1126/science.1181369>
97. *Grosberg A., Rabin Y., Havlin S., Neer A.* // *Europhys. Lett.* 1993. V. 23. № 5. P. 373.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/23/5/012>
98. *Mirny L.A.* // *Chromosom. Res.* 2011. V. 19. № 1. P. 37.
<https://doi.org/10.1007/s10577-010-9177-0>
99. *Huang K., Backman V., Szleifer I.* // *bioRxiv.* 2018. P. 413872.
<https://doi.org/10.1101/413872>
100. *Sanborn A.L., Rao S.S.P., Huang S.-C. et al.* // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2015. V. 112. № 47. P. E6456.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1518552112>
101. *Halverson J.D., Smrek J., Kremer K., Grosberg A.Y.* // *Reports Prog. Phys.* 2014. V. 77. № 2. P. 022601.
<https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/2/022601>
102. *Guinier A., Fournet G.* *Small-angle scattering of X-rays.* NY: John Wiley and Sons Inc., 1955. 268 p.
103. *Schmidt P.W.* // *Modern Aspects of Small-Angle Scattering.* Dordrecht: Springer Netherlands. 1995. P. 1.
https://doi.org/10.1007/978-94-015-8457-9_1
104. *Яшина Е.Г., Григорьев С.В.* // *ЖЭТФ.* 2019. Т. 156. № 3(9). С. 540.
<https://doi.org/10.1134/s0044451019090177>
105. *Лебедев Д.В., Филатов М.В., Куклин А.И. и др.* // *Кристаллография.* 2008. Т. 53. № 1. С. 111.

106. *Lebedev D., Filatov M., Konev A. et al.* // FEBS J. 2013. V. 280. Suppl 1. P. 19.
<https://doi.org/10.1111/febs.12340>
107. *Исаев-Иванов В.В., Лебедев Д.В., Лаутер Х. и др.* // ФТТ. 2010. Т. 52. № 5. С. 996.
108. *Lebedev D.V., Zabrodskaia Y.A., Pipich V. et al.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 520. № 1. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.bbrc.2019.09.116>
109. *Platovskiy A.V., Lebedev D.V., Filatov M.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. 2012. V. 351. P. 012007.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012007>
110. *Kinney N.A., Sharakhov I.V., Onufriev A.V.* // Epigenetics Chromatin. 2018. V. 11. № 1. P. 3.
<https://doi.org/10.1186/s13072-018-0173-5>
111. *Roy S.S., Mukherjee A.K., Chowdhury S.* // Hum. Genomics. 2018. V. 12. № 1. P. 8.
<https://doi.org/10.1186/s40246-018-0140-z>
112. *Jost D., Carrivain P., Cavalli G., Vaillant C.* // Nucleic Acids Res. 2014. V. 42. № 15. P. 9553.
<https://doi.org/10.1093/nar/gku698>
113. *Moronta-Gines M., Van Staveren T.R.H., Wendt K.S.* // Essays Biochem. 2019. V. 63. № 1. P. 167.
<https://doi.org/10.1042/EBC20180064>
114. *Hauer M.H., Gasser S.M.* // Genes and Development. 2017. V. 31. № 22. P. 2204.
<https://doi.org/10.1101/gad.307702.117>
115. *Huet S., Lavelle C., Ranchon H. et al.* // Int. Rev. Cell Mol. Biol. 2014. V. 307. P. 443.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800046-5.00013-8>
116. *Erdel F., Rippe K.* // Biophys. J. 2018. V. 114. № 10. P. 2262.
<https://doi.org/10.1016/j.bpj.2018.03.011>

УДК 53.06

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ НЕЙТРОННОЙ РАДИОГРАФИИ И ТОМОГРАФИИ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ВНУТРЕННЕГО СТРОЕНИЯ ОБЪЕКТОВ

© 2021 г. К. М. Подурец^{1,*}, С. Е. Кичанов², В. П. Глазков¹, Е. С. Коваленко¹, М. М. Мурашев¹, Д. П. Козленко², Е. В. Лукин², Е. Б. Яцишина¹

¹ Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

*E-mail: Podurets_KM@nrcki.ru

Поступила в редакцию 04.06.2020 г.

После доработки 04.06.2020 г.

Принята к публикации 15.06.2020 г.

Представлен обзор основ, экспериментальных возможностей и приложений метода нейтронной радиографии и томографии в исследованиях структурных особенностей крупных объектов в различных областях. Рассмотрены основные принципы формирования нейтронных изображений. Приведены описания и основные параметры специализированных экспериментальных станций в Национальном исследовательском центре “Курчатовский институт” и в Объединенном институте ядерных исследований. Описаны экспериментальные возможности этих нейтронных установок, в том числе методические приемы по вариации нейтронного радиографического контраста с дисперсией по энергиям нейтронов. Представлен подробный обзор научных результатов, полученных на установках для нейтронной радиографии и томографии: исследование инженерных и технологических объектов, внутренней структуры метеоритов, палеонтологических образцов, объектов культурного наследия.

DOI: 10.31857/S0023476121020119

ОГЛАВЛЕНИЕ

- Введение
- 1. Основные понятия нейтронной радиографии и томографии
 - 1.1. Ослабление нейтронов в веществе
 - 1.2. Способы вариации контраста
 - 1.3. Пространственное разрешение в радиографии
- 2. Описание экспериментальных станций для нейтронной радиографии и томографии
 - 2.1. Установка для нейтронной радиографии и томографии на импульсном реакторе ИБР-2
 - 2.2. Установки для нейтронной радиографии и томографии на реакторе ИР-8
- 3. Краткий обзор научных направлений и основных экспериментальных результатов
 - 3.1. Энергодисперсионная нейтронная радиография
 - 3.2. Неразрушающий контроль инженерных объектов
 - 3.3. Исследования кинетических процессов в материалах в реальном времени

- 3.4. Исследования палеонтологических объектов
- 3.5. Исследования внутренней структуры метеоритов
- 3.6. Нейтронные исследования объектов культурного наследия
- 3.7. Нейтронные исследования доменной структуры железа
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

С помощью метода нейтронной радиографии, за счет разной степени ослабления интенсивности нейтронного пучка при прохождении через материалы различного химического состава, плотности и толщины компонентов изучаемого объекта, можно получить информацию о внутреннем строении исследуемых материалов с пространственным разрешением на микронном уровне [1–5]. Этот метод неразрушающего контроля характеризуется более глубоким проникновением в толщу исследуемого материала по сравнению с комплементарным методом рентгеновской радиографии и обладает преимуществами

при исследовании материалов, одновременно содержащих как легкие элементы (например, водород или литий), так и тяжелые, например железо [1–3, 6]. Радиография дает двумерную проекцию объекта, для получения трехмерного изображения используется метод томографии, где выполняется объемная реконструкция внутреннего строения исследуемого объекта из набора радиографических проекций, полученных при различных угловых положениях образца относительно направления пучка [2, 4, 7].

Методы нейтронной радиографии имеют довольно давнюю историю развития, начинающую отсчет с момента открытия нейтрона [8]. В 1935 г. Хартмут Кальманн и Эрнст Кун провели первый эксперимент по получению нейтронных изображений [9–11] с помощью радий-бериллиевого нейтронного источника. Публикации Кальманна [9, 11] и первые совместные с Куном патенты [10] обозначили многие из основных идей современных экспериментальных методов нейтронной радиографии. В ранних разработках нейтронных скинтилляторов принимал участие будущий нобелевский лауреат Клиффорд Шалл [12]. В конце 1970-х годов развитие методов детектирования нейтронов, а также коммерческой и научной фото- и видеотехники позволило разработать основы динамической нейтронной визуализации в реальном времени, названной нейтронным телевидением [13, 14]. Потребность в неразрушающем контроле ядерных топливных элементов вызвала всплеск развития нейтронных методов визуализации, в том числе метода автордиографии [15], при котором регистрируется изображение распределения радиоактивного элемента за счет собственного излучения этого элемента.

Методы рентгеновской радиографии и томографии, особенно в области медицинской диагностики, подстегнули развитие нейтронной томографии. В 80-х годах прошлого столетия были проведены первые эксперименты по нейтронной томографии с восстановлением трехмерной картины распределения внутренних компонентов в объемах массивных образцов [16]. Развитие исследовательских источников нейтронов, в том числе на основе ускорителей заряженных частиц (*spallation neutron source*), эволюция и оптимизация параметров выведенных нейтронных пучков, нейтронной оптики и элементов нейтронных детекторных систем наложили отпечаток и на развитие методов нейтронной радиографии и томографии [9, 17]. Эти методы, как представители семейства методов неразрушающего контроля, получили широкое распространение в научных прикладных исследованиях технологических и инженерных объектов [18]; в палеонтологии [19–21] и геофизике [22]; изучении источников электрического тока и батарей [23]; процессов, связанных с проникновением воды в толщу раз-

личных материалов [24]. А в последние годы наметился бурный рост публикаций по неразрушающим исследованиям объектов культурного наследия [25]. С учетом таких широких прикладных возможностей, а также в связи с появлением современных детекторов для получения нейтронных изображений на основе ПЗС (прибор с зарядовой связью) и КМОП (комплементарная структура металл–оксид–полупроводник) и созданием высокопоточных источников нейтронов, в настоящее время наблюдается высокая активность в развитии методов нейтронной радиографии и томографии и создании специализированных экспериментальных установок [26] в нейтронных центрах во всем мире. Ведутся работы по проектированию и созданию новых экспериментальных станций по нейтронной радиографии и томографии ODIN [27] на будущем европейском импульсном источнике нейтронов ESS (Лунд, Швеция) и VENUS [28] на нейтронном источнике SNS (Ок-Ридж, США).

В России работы по нейтронной радиографии на выведенных нейтронных пучках ядерных реакторов начали проводиться в середине прошлого столетия, однако в связи со спецификой работ информация о них труднодоступна. Например, в Институте атомной энергии им. И.В. Курчатова (впоследствии Национальный исследовательский центр (НИЦ) “Курчатовский институт”) существовала специализированная радиографическая установка на исследовательском реакторе ИР-8, также велись работы по применению малогабаритных реакторов для нужд нейтронной радиографии [29]. В Курчатовском институте были выполнены пионерские работы по нейтронной радиографии с фазовым контрастом [30, 31].

Первый в России нейтронный томограф был создан на реакторе Московского инженерно-физического института [32, 33]. На этой установке был использован детектор с электронно-оптическим преобразователем на основе микроканальной пластины для усиления сигнала. Пространственное разрешение прибора составляло около 70 мкм при поле зрения около 2 см [33]. Однако эти работы были остановлены после завершения работы реактора в МИФИ.

На исследовательском реакторе ИР-8 в НИЦ “Курчатовский институт” первая станция для нейтронной томографии была создана в 2013 г. на монохроматическом пучке трехосного спектрометра [34], но вскоре она была заменена на специализированную установку для нейтронной радиографии и томографии ДРАКОН [35]. В 2015 г. на импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (Объединенный институт ядерных исследований (ОИЯИ)) была введена в эксплуатацию специализированная станция нейтронной радиографии и томографии NRT [36, 37]. Отметим, что им-

пульсный характер работы реактора ИБР-2 открывает перспективы для реализации энергодисперсионной нейтронной радиографии с помощью времяпролетной методики [38].

В настоящей работе представлено описание методических и экспериментальных возможностей экспериментальных установок для исследований с помощью метода нейтронной радиографии и томографии на исследовательском реакторе ИР-8 (НИЦ “Курчатовский институт”) и импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ), на которых реализуются нейтронные прикладные эксперименты по исследованию различных объектов. Представлен обзор основных научных и методических результатов, полученных на этих специализированных экспериментальных станциях.

1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ НЕЙТРОННОЙ РАДИОГРАФИИ И ТОМОГРАФИИ

1.1. Ослабление нейтронов в веществе

Метод нейтронной радиографии позволяет получить изображение внутреннего строения разнообразных объектов исследования. Получаемое нейтронное изображение представляет собой набор точек конечного размера или пикселей, отражающих степень ослабления интенсивности нейтронного пучка в конкретной точке исследуемого объекта [2, 4, 39]. Микроскопической величиной, описывающей взаимодействие проникающего излучения с веществом, является эффективное полное сечение σ_{tot} . С ним связаны макроскопические величины: μ – линейный коэффициент ослабления и μ/ρ – массовый коэффициент ослабления:

$$\frac{\mu}{\rho} = \frac{\sigma_{tot} N_A}{A}, \quad (1)$$

где ρ – плотность вещества, N_A – число Авогадро, A – атомная масса вещества. Если для рентгеновского излучения характерна плавная зависимость коэффициента ослабления от атомного номера элемента (без учета краев поглощения), то для нейтронов эта зависимость имеет нерегулярный характер (рис. 1). Такое различие обусловлено разной природой взаимодействия нейтронов и рентгеновских лучей с веществом: рентгеновское излучение взаимодействует с электронной оболочкой атомов, а нейтроны – с ядром и магнитным моментом атома [4, 40].

Для вещества, содержащего i типов атомов, массовые коэффициенты ослабления для каждого типа складываются с весом, пропорциональным их массовой доле w_i :

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_i \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i w_i. \quad (2)$$

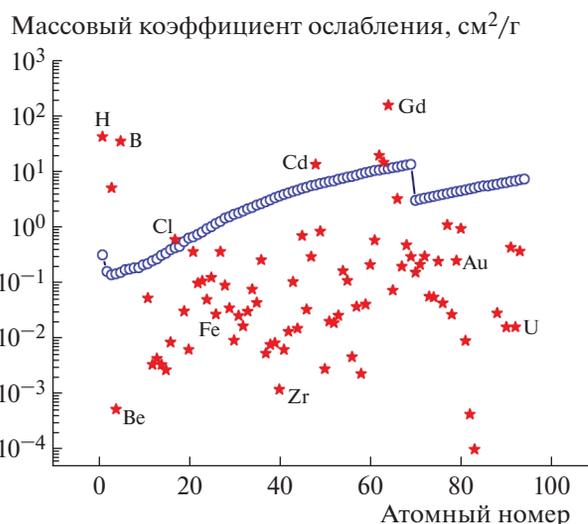


Рис. 1. Зависимость массового коэффициента ослабления μ/ρ для тепловых нейтронов (звездочки) и рентгеновских лучей с энергией 60 кэВ (кружки) от порядкового номера элемента.

Ослабление пучка, т.е. уменьшение его интенсивности после прохождения слоя толщиной t , подчиняется закону Бугера–Ламберта–Бера [2, 39]:

$$I = I_0 e^{-\mu t}, \quad (3)$$

где I – интенсивность пучка после объекта, I_0 – интенсивность падающего пучка. Для объемного трехмерного (3D) объекта

$$I(x, y) = I_0(x, y) \exp \left[- \int \mu(x, y, z) dz \right], \quad (4)$$

где x, y – координаты в плоскости детектора, z – координата вдоль направления пучка. Распределение интенсивности пучка, прошедшего через объект $I(x, y)$, является его радиограммой или нейтронной проекцией. Радиограмма содержит в себе интегральную информацию о распределении в объекте линейного коэффициента ослабления, однако для полного восстановления 3D-функции объекта $\mu(x, y, z)$ необходимо получение набора радиограмм, снятых при разных углах между направлением нейтронного пучка и положением образца. Возможность такого восстановления была показана Радоном еще в 1917 г. [41]. Существует несколько алгоритмов реализации такого восстановления [3, 4, 42, 43], наиболее известным и широко применяемым является алгоритм фильтрации и обратного проецирования (*filtered back-projection*). Он заключается в том, что каждая двумерная проекция “размывается” вдоль направления пучка, заполняя восстанавливаемый объем, поворачивается на угол, равный углу съемки, и затем все проекции складываются. Из геометрических соображений следует, что при такой процедуре изображение каждой точки в плос-

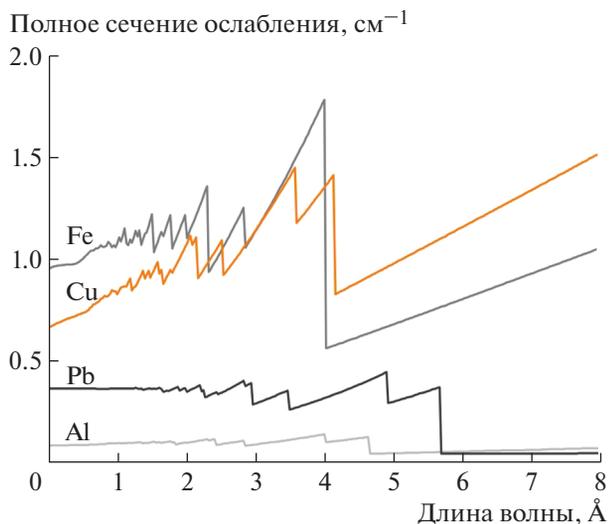


Рис. 2. Зависимости полного сечения ослабления для некоторых металлов от длины волны нейтронов.

кости, перпендикулярной оси вращения, превращается в функцию $1/r$, (где r — модуль радиус-вектора), и задачей фильтрации является разделение этой функции и функции, характеризующей объект. Математическим аппаратом, позволяющим выполнить фильтрацию, является фурье-преобразование, численно реализуемое как алгоритм быстрого преобразования Фурье. Для того чтобы восстановить функцию $\mu(x, y, z)$, в качестве проекций необходимо использовать логарифм приведенной интенсивности

$$P(x, y) = -\ln \frac{I(x, y)}{I_0(x, y)} \tag{5}$$

1.2. Способы вариации контраста

Основной характеристикой нейтронного изображения является контраст, т.е. относительная разница между яркостью изображений разных деталей объекта [1–4]. Контраст на нейтронной радиограмме определяется как разной толщиной деталей, так и разницей в линейном коэффициенте ослабления, или в полном сечении. Полное сечение σ_{tot} является суммой сечений, характеризующих все каналы взаимодействия нейтрона с веществом: поглощения, упругого и неупругого ядерного и магнитного рассеяния и др. Соответственно, все парциальные сечения этих взаимодействий могут быть использованы для формирования нейтронного контраста в экспериментах.

Одну из возможностей вариации контраста в нейтронной радиографии дает зависимость сечения упругого рассеяния от длины волны нейтронов [39]. Для кристаллического вещества при значе-

нии длины волны $\lambda > 2d_{hkl}$ дифракция на плоскостях hkl становится невозможной, и наблюдается скачок полного сечения, как правило, наиболее сильный для максимального d для данного вещества. Обычно такие скачки наблюдаются при длине волны от 4 до 5 Å (рис. 2). Отметим, что для быстрых нейтронов с энергией порядка электрон-вольт в энергетической зависимости имеются узкие резонансы в поглощении, которые могут быть использованы для создания контраста на нейтронных изображениях [39, 44].

В отсутствие существенной разницы полного сечения ослабления возможно использование контраста, связанного с изменением фазы волны нейтронов при прохождении исследуемого объекта [31, 45, 46]. Данный тип контраста возникает из-за преломления нейтронов на поверхностях раздела в исследуемом объекте. Преломление описывается известным из оптики законом Снеллиуса, который для малых угловых отклонений, характерных для тепловых нейтронов, имеет вид

$$\alpha = \Delta n \operatorname{ctg} \theta, \tag{6}$$

где α — угловое отклонение пучка, Δn — разность показателей преломления на границе раздела, θ — угол между пучком и поверхностью раздела. Показатель преломления

$$n = 1 - \lambda^2 \left(\frac{\sum N_i b_i}{2\pi} \pm \frac{m\mu_n B}{4\pi^2 \hbar^2} \right), \tag{7}$$

где N_i — число атомов i -го типа с амплитудой когерентного рассеяния b_i в единице объема, m и μ_n — масса и магнитный момент нейтрона, B — магнитная индукция. Отличие показателя преломления от единицы составляет величину порядка 10^{-6} , и в соответствии с (6) характерные углы преломления имеют порядок величины 1 угловой секунды. Для того чтобы на изображениях проявился фазовый контраст, необходимо, чтобы экспериментальная схема обладала угловым разрешением, соответствующим углам преломления. Таких схем известно несколько. Впервые нейтронная фазоконтрастная визуализация была осуществлена с помощью последовательного отражения пучка от двух совершенных кристаллов (рис. 3) [31, 47]. В этой схеме части пучка, испытавшие отклонение на угол, сравнимый с шириной кривой качания кристалла, отражаются анализатором с уменьшенной интенсивностью. Таким образом, на получаемом изображении хорошо видны поверхности раздела в объекте. Другие способы получения фазоконтрастных изображений основаны на интерференционных явлениях и поэтому требуют когерентности нейтронного пучка. Первый метод использует малый размер источника и значительное расстояние от источника до объекта [46]. При этом на некотором расстоянии от объекта по контуру объекта и

его деталей наблюдаются осцилляции интенсивности, создающие эффект выделения краев. Для тепловых нейтронов этот метод связан с большими потерями интенсивности и вряд ли может быть использован иначе чем в демонстрационных экспериментах. Другой метод, в настоящее время ставший наиболее распространенным, заключается в применении интерферометра Талбота—Лау, состоящего из трех решеток: первая повышает степень когерентности пучка, вторая создает периодическое волновое поле, в которое помещается объект, третья выявляет возмущение волнового поля, вызванное преломлением пучка в объекте [47]. Важным применением нейтронных методов фазового контраста в соответствии с (7) является наблюдение магнитных неоднородностей: доменов или кластеров [48–50].

Наличие у нейтрона магнитного момента предоставляет еще одну возможность для формирования контраста при визуализации: поляризованный пучок нейтронов при прохождении через магнитно неоднородную среду испытывает деполяризацию, и таким образом могут быть контрастированы области объекта, ее вызывающие [50].

1.3. Пространственное разрешение в радиографии

Основным технологическим достижением, обусловившим создание высокоэффективных установок для нейтронной радиографии и томографии, является разработка высокоразрешающих сцинтилляционных детекторов [51, 52]. В таких детекторах нейтронный пучок взаимодействует с люминофором или сцинтиллятором, состоящим, как правило, из смеси двух компонентов: поглотителя, испускающего при взаимодействии с нейтронами ионизирующие частицы, и оптического люминофора, испускающего под действием ионизирующего излучения видимый свет. Таким образом нейтронное изображение преобразуется в видимое изображение, которое с помощью волоконной оптики или линзового объектива передается на оптический сенсор — ПЗС- или КМОП-матрицу. Установка поворотного зеркала дает возможность защитить оптический сенсор и объектив от облучения нейтронами и сопутствующим гамма-излучением, тем самым предотвратить их радиационное повреждение и деградацию. Наиболее распространенным люминофором является ${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}(\text{Ag})$, характерное пространственное разрешение детекторов — 50–100 мкм, хотя разрешение ниже 10 мкм уже достигнуто [53].

Пространственное разрешение нейтронных радиографических установок определяется как разрешением детектора, так и коллимацией нейтронного пучка, которую принято характеризовать соотношением L/D [2, 5, 39, 54], где L — расстояние между входной апертурой коллиматорной систе-

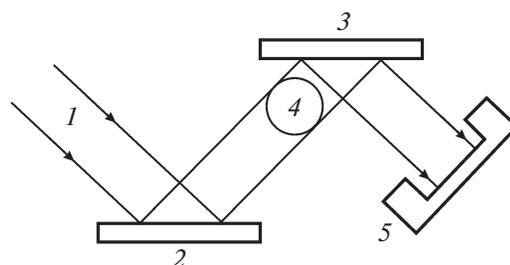


Рис. 3. Схема фазоконтрастной визуализации с помощью совершенных кристаллов: 1 — пучок нейтронов, 2 — кристалл-монокристалл, 3 — кристалл-анализатор, 4 — образец, 5 — детектор.

мы и положением исследуемого образца, а D — диаметр входной апертуры коллиматоров. Коллимационное размытие изображения зависит и от расстояния от образца до детектора l и равно $\delta \approx ID/L$. При использовании кристаллов-монокристаллов коллимация определяется также и мозаичностью кристаллов.

2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ СТАНЦИЙ ДЛЯ НЕЙТРОННОЙ РАДИОГРАФИИ И ТОМОГРАФИИ

2.1. Установка для нейтронной радиографии и томографии на импульсном реакторе ИБР-2

Схема основных узлов экспериментальной установки NRT для нейтронной радиографии и томографии [36, 37] на 14-м канале импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 представлена на рис. 4.

Нейтронный пучок формируется с помощью системы коллиматоров, состоящей из четырех кольцевых цилиндрических вставок, выполненных из борированного полиэтилена, чередующихся с дополнительными стальными кольцами для жесткости конструкции [36]. Внутренние диаметры кольцевых коллиматоров расширяются с 5 см на входе до 23.7 см на выходе нейтронного пучка из системы коллиматоров. В системе коллиматоров предусмотрено пространство для установки монокристаллических фильтров: сапфировых или висмутовых [55]. Эти фильтры предназначены для подавления быстрых нейтронов и гамма-излучения в спектре нейтронного пучка экспериментальной станции. Интегральный поток тепловых нейтронов в позиции образца измерялся методом активации золотых фольг и составляет $\Phi \sim 5.5(2) \times 10^6$ н/см²/с. Длина L составляет 10 м, а диаметр входного отверстия коллиматора D равен 5 см, что соответствует значению $L/D = 200$. Конструкция системы коллиматоров позволяет уменьшать диаметр входной апертуры до 0.5 см, что позволяет достигать значения $L/D = 2000$. Система коллиматоров поме-

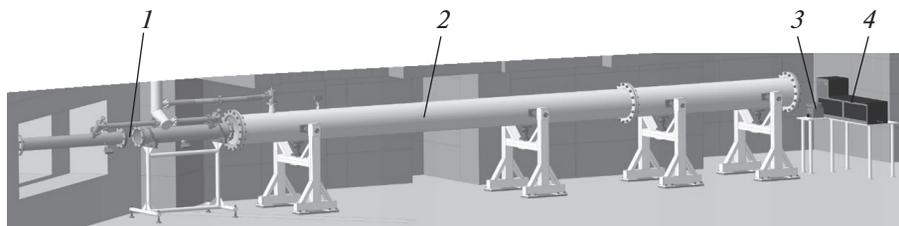


Рис. 4. Схема основных узлов установки NRT [36, 37] на реакторе ИБР-2: 1 – место расположения фильтров нейтронного пучка; 2 – вакуумированный кожух системы коллиматоров; 3 – система поворотных и наклонных гониометров для позиционирования исследуемого образца; 4 – детекторная система.

шена в вакуумированный кожух для уменьшения потерь в интенсивности из-за рассеяния нейтронов на воздухе.

Фотография детекторной системы на основе ПЗС-видеокамеры, используемой в экспериментальной установке для нейтронной радиографии и томографии, представлена на рис. 5. Конвертация нейтронов в световые фотоны, регистрируемые ПЗС-видеокамерой HAMAMATSU, происходит с помощью пластины сцинтиллятора ${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}(\text{Ag})$ толщиной 0.2 мм производства фирмы RC TRITEC Ltd (Швейцария). Размер ПЗС-матрицы составляет 2048×2048 пикселей, каждый пиксель имеет размер 12×12 мкм. Для подавления фона рассеянных нейтронов от сцинтиллятора и конструктивных элементов детектора в детекторном модуле используется двухзеркальная схема. Световое изображение фокусируется на ПЗС-матрице объективом TAMRON с переменным фокусным расстоянием 70–300 мм. Все оптические системы детектора находятся в светозащитном кожухе. Размер одного пикселя

нейтронного радиографического изображения составляет 52×52 мкм, а пространственное разрешение изображений, регистрируемых при размере нейтронного пучка 20×20 см, – 134 мкм [37].

Проведение томографических экспериментов обеспечивает система гониометров HUBER с минимальным углом поворота до 0.02° и системой удаленного управления. Высокий поток нейтронов на исследуемом образце определяет короткое время экспозиции – от 10 с для регистрации одного изображения.

Полученные нейтронные изображения корректируются на фоновые шумы детекторной системы и нормализуются на падающий нейтронный пучок с помощью программного пакета ImageJ [56]. Томографическая реконструкция из набора угловых проекций исследуемых объектов осуществляется программным комплексом SYRMEP Tomo Project [57]. Для визуализации и анализа получаемых трехмерных данных используется программный комплекс VGStudio MAX 2.2.

2.2. Установки для нейтронной радиографии и томографии на реакторе ИР-8

На реакторе ИР-8 в НИЦ “Курчатовский институт” первый нейтронный томограф [34] был создан на монохроматическом пучке трехосного спектрометра. На приборе было достигнуто пространственное разрешение 160 мкм. В связи с возросшими потребностями в томографических исследованиях этот прибор был заменен на специализированную установку ДРАКОН [35].

Отличительной особенностью установки ДРАКОН является возможность изменения свойств пучка в зависимости от решаемой задачи. В приборе предусмотрена возможность выведения белого или фильтрованного пучка из реактора, однократно отраженного монохроматором на фиксированном угле с длиной волны около 1 Å или сформированного двойным монохроматором в диапазоне длины волны от 1.75 до 4 Å (рис. 6). Также возможно использование остаточного гамма-излучения от мишени, например медного кристалла. Параметр коллимации $L/D = 150$ при

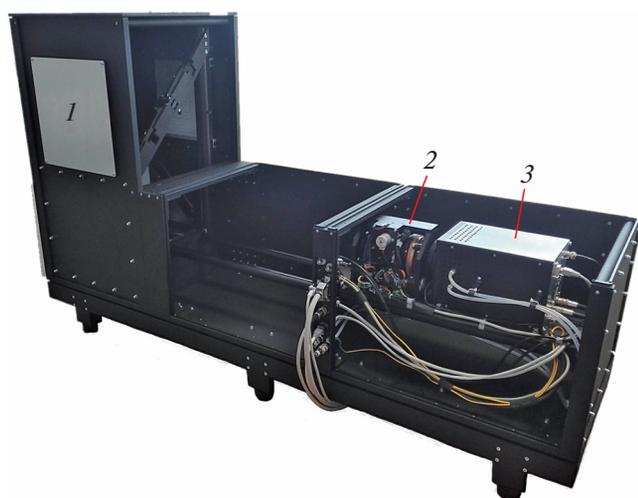


Рис. 5. Фотография детекторной системы установки NRT [37, 79]: 1 – нейтронный сцинтиллятор и блок поворотных зеркал; 2 – объектив с переменным фокусным расстоянием; 3 – ПЗС-камера.

длине $L = 6$ м и диаметре входного отверстия коллиматора $D = 4$ см. Размер пучка на образце составляет 7×7 см. Поток тепловых нейтронов в позиции образца измерялся методом активации золотых фольг и составляет $\Phi \sim 3.6 \times 10^6$ н/см²/с при длине волны нейтронного излучения $\lambda = 2.4$ Å. В двойном монохроматоре применяются кристаллы пиролитического графита с мозаичностью около 2° , при этом пространственное разрешение составляет 200 мкм, минимальное время экспозиции составляет 15 с.

Стол образца представляет собой силовой модуль для высокоточного перемещения исследуемого образца и детектора относительно пучка нейтронов. Количество управляемых перемещений и поворотов стола образца – 7, угловая точность гониометра (большого поворотного стола) $\pm 0.01^\circ$, диапазон перемещения по горизонтальной оси – 900 мм, по вертикальной оси – 160 мм, точность позиционирования ортогональных координат ± 0.02 мм.

В составе установки использованы различные типы детекторов нейтронов и гамма-излучения. Нейтронно- и гамма-чувствительные пластины Image Plate BAS-IP фирмы Fujifilm со считывателем (динамический диапазон 10^5) используются для радиографии. Для сильно ослабляющих объектов может быть использован детектор со стационарной Image Plate Mar345 (поле зрения диаметром 345 мм, размер пикселя 100×100 мкм, динамический диапазон 17 бит). В остальных случаях используются детекторы со сменными пластинами сцинтиллятора на основе ПЗС-камеры АПК-4000 с объективом Nikon 50мм f/1.2, размер сенсора 16.67×16.05 мм, матрица 2048×2048 пикселей, динамический диапазон 16 бит. Для томографической реконструкции внутренней структуры объектов используется пакет программ Ostorus Imaging Software.

В настоящее время создается томографическая установка на касательном канале реактора ИР-8. Для этого канала источником нейтронов служит бериллиевый отражатель, расположенный вблизи активной зоны реактора. Для проведения экспериментов используется белый спектр тепловых нейтронов. На этой установке возможно достичь пространственного разрешения около 50 мкм при поле зрения около 100×100 мм.

3. КРАТКИЙ ОБЗОР НАУЧНЫХ НАПРАВЛЕНИЙ И ОСНОВНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Энергодисперсионная нейтронная радиография

Как было указано в разд. 1.2, формирование нейтронного радиографического контраста возможно с помощью вариации длины волны падающих нейтронов или реализации метода энерго-

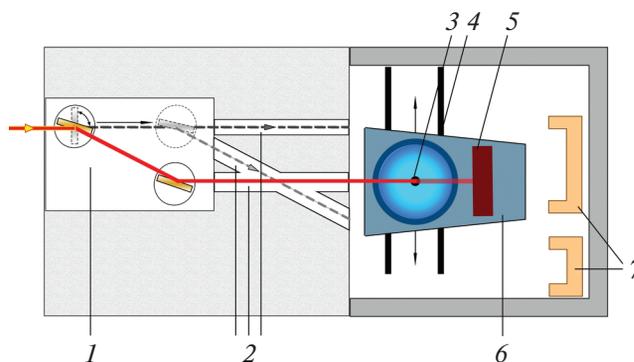


Рис. 6. Схема установки ДРАКОН на реакторе ИР-8 [35]: 1 – двойной монохроматор, 2 – коллиматоры, 3 – стол образца, 4 – направляющие для перемещения платформы, 5 – детектор, 6 – подвижная платформа, 7 – ловушки.

дисперсионной нейтронной радиографии [38]. В этом случае, выбирая определенный диапазон энергий нейтронов относительно брэгговских скачков при определенных длинах волн, можно усиливать радиографический контраст составляющих частей объекта из определенного материала для их более детального анализа [18, 58]. Изменение длины волны нейтронов и выделение определенного диапазона длин волн нейтронов из белого спектра возможно как с помощью механических или монокристалльных монохроматоров [5, 6], так и с помощью реализации времяпролетной методики [38].

Импульсный характер работы реактора ИБР-2 позволяет реализовать времяпролетную схему эксперимента [59]: в этом случае используются высокоскоростные видеокамеры или специальные детекторы [60] с синхронизацией времени начала экспозиции с импульсами реактора. В этом случае из белого нейтронного спектра можно выделить определенные энергетические диапазоны. При общей временной ширине нейтронного спектра 340 мс [59] и времяпролетной базе около 30 м можно выделить времяпролетный диапазон до 10 мкс, что соответствует минимальному диапазону по длинам волн $\Delta\lambda \sim 0.3$ Å. Первые результаты по энергодисперсионной радиографии на экспериментальной станции NRT описаны в [38].

На установке с кристаллическим монохроматором был проведен эксперимент на составном образце, состоящем из двух пластинок аустенитной и ферритной сталей одинакового размера, при изменении длины волны нейтронов наблюдается эффект обращения контраста (рис. 7). При длине волны $\lambda = 2.065$ Å два вида стали неразличимы, при $\lambda = 2.27$ Å пропускание стали аустенитной стали больше, чем ферритной, при $\lambda = 2.39$ Å – наоборот [35].

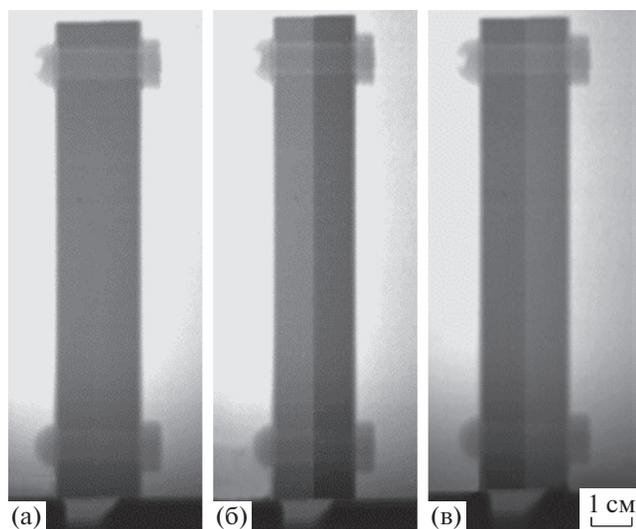


Рис. 7. Радиограммы модельного объекта из ферритной (справа) и аустенитной (слева) сталей при длине волны $\lambda = 2.065$ (а), 2.27 (б), 2.39 Å (в).

3.2. Неразрушающий контроль инженерных объектов

Метод нейтронной радиографии и томографии является прикладным методом неразрушающего контроля в современных технологиях. Проникновение нейтронов в толщу материала обеспечивает информацию о пространственном распределении внутренних компонентов, трещин и внутренних дефектов, мест и путей проникновения коррозии в промышленные и инженерные объекты.

В настоящее время аддитивные технологии являются одним из наиболее динамично развивающихся направлений “цифрового” производства. Принцип заключается в том, что изделие создают, послойно добавляя материал различными способами, например наплавляя или напыляя металлический порошок, композитный или другой материал. Аддитивные технологии дополняют традиционные методы производства, основанные на удалении первичного материала (фрезерование, точение, строгание, шлифование). Аддитивные технологии позволяют “выращивать” сложные конструкции целиком (без швов), что позволяет уменьшить трудоемкость изготовления с одновременным уменьшением массы изделий. Развитие аддитивных технологий требует применения современных методов контроля, таких как нейтронная томография. На рис. 8 приведено томографическое сечение восстановленной 3D-модели для тестового образца, полученного методом селективного лазерного сплавления, имеющего сетчатую структуру. Отчетливо наблюдается дефект изготовления образца.

Метод нейтронной радиографии и томографии успешно применяется для исследования це-

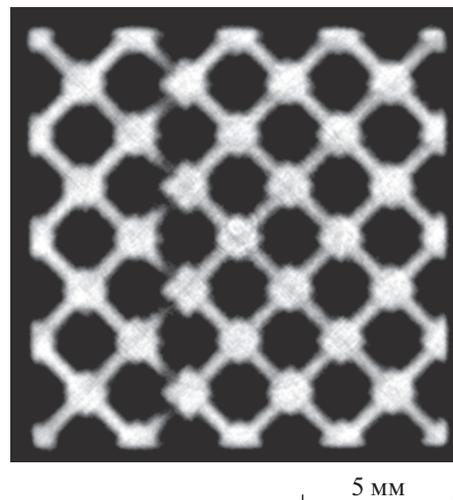


Рис. 8. Томографический срез с дефектом печати в тестовом образце, изготовленном методом селективного лазерного сплавления.

ментных материалов [61, 62]. Были исследованы разные типы строительных материалов, применяющихся при постройке специальных хранилищ или объектов для захоронений радиоактивных отходов различного типа [62]. Особое внимание уделялось исследованию таких дефектов в цементных и бетонных конструкциях, как трещины и полости, которые могут быть причиной проникновения радионуклидов из хранилища во внешнюю среду.

Также исследованы процессы, протекающие в цементных пастах при их затвердевании в присутствии алюминия [61]. Установлено, что высокая реактивность алюминия вызывает бурное выделение водородсодержащих компонентов из всего объема цементной пасты. Добавление органических компонентов к цементной пасте приводит к замедлению и подавлению упомянутых выше процессов, что открывает широкие возможности по использованию таких типов цементных образцов в качестве строительных материалов для постройки хранилищ или захоронений радиоактивных отходов, содержащих металлический алюминий.

Проведены эксперименты по изучению однородности мишеней, служащих для лазерного расплавления сверхпроводника YBCO при изготовлении сверхпроводящих проводов второго поколения. От однородности мишени зависит качество получаемых проводов. Мишени представляли собой прессованные диски 20–65 мм в диаметре. На томографических сечениях отчетливо выявляются неоднородности вещества [63].

3.3. Исследования кинетических процессов в материалах в реальном времени

Сравнительно короткие времена экспозиции (до нескольких секунд) для получения одного

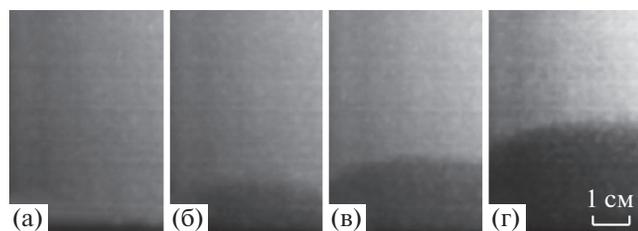


Рис. 9. Нейтронные радиографические изображения цементного образца с проникающей в него водой [62]: а – начало эксперимента, б – 120, в – 192, г – 260 мин с начала эксперимента. Более темные области соответствуют наличию воды в цементной матрице.

нейтронного изображения открывают широкие возможности метода нейтронной радиографии по исследованию процессов, протекающих в различных материалах. Одним из приложений нейтронной радиографии является исследование проникновения воды в различные материалы [2, 22].

Процессы поглощения воды различными типами цементных материалов [64] исследовались с помощью метода нейтронной радиографии на экспериментальной станции NRT. Через определенные моменты времени в процессе поглощения воды цементными образцами регистрировались нейтронные радиографические изображения этих объектов (рис. 9). По временной эволюции границы жидкость–материал были построены временные зависимости глубины про-

никновения воды и получены параметры пористости цементных материалов в рамках капиллярной модели распространения воды [65].

Другим интересным экспериментом являлось нейтронное радиографическое исследование процесса плавления смеси льда с кварцевыми гранулами [66]. Даже слабый нейтронный радиографический контраст между льдом и водой позволил разделить эти две фазы и получить основные параметры процесса плавления, такие как температура плавления или скорость протекания этого процесса. Установлено, что температура плавления водной смеси повышается на 3 К по сравнению с чистой водой в зависимости от размеров кварцевыми гранул. Этот результат объясняется структурной фрагментацией ледяного объема кварцевыми гранулами, что приводит к снижению общей теплопроводности смеси по сравнению с цельным куском льда.

3.4. Исследования палеонтологических объектов

Особенностью палеонтологических объектов является то, что в них в течение миллионов лет исходные биологические ткани были замещены на минеральные компоненты, состав которых может различаться в пределах одного объекта. Для прогнозирования результатов томографического исследования в [67–69] было проведено сравнение контраста между различными минералами и горными породами и построена шкала рентгеновской и нейтронной (рис. 10) контраст-

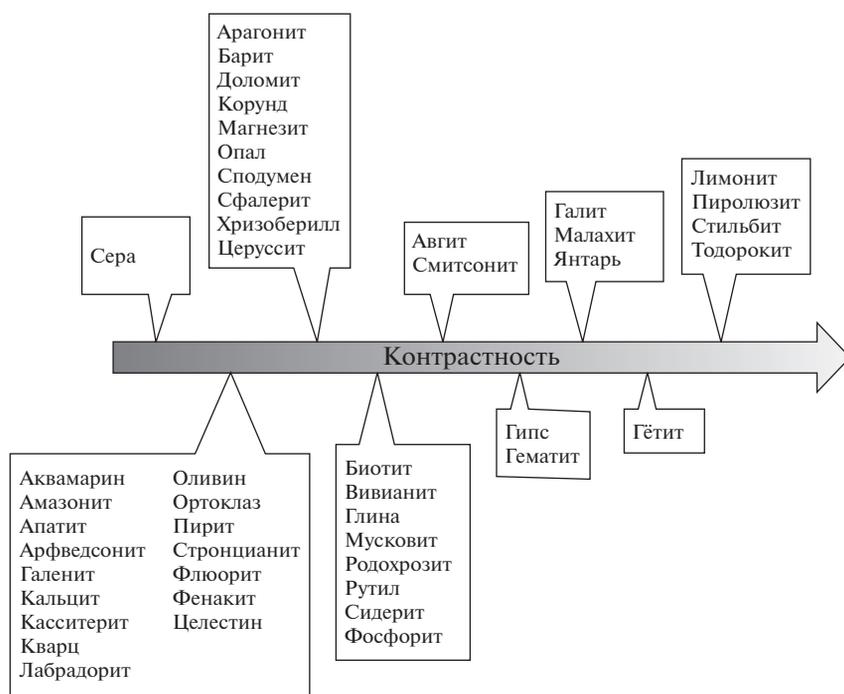


Рис. 10. Шкала контрастности минералов и горных пород для нейтронной томографии.

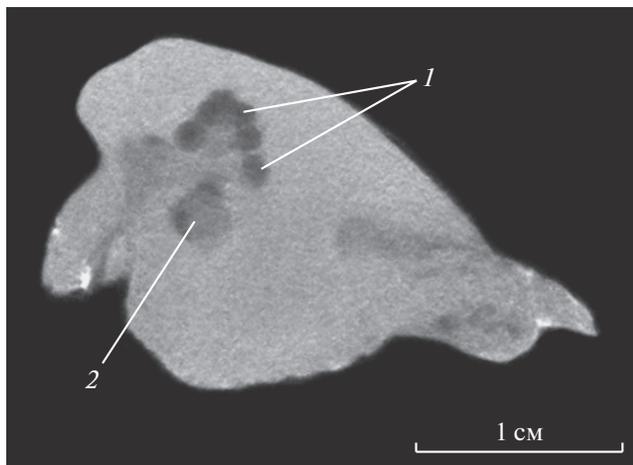


Рис. 11. Нейтронное томографическое сечение каменной кости *Vampalus sayanicus* (5341/4 ПИН, Чеченская республика, Сайсан, поздний миоцен): 1 – канал улитки, 2 – внутреннее слуховое отверстие [70].

ности. Эти шкалы позволяют сделать выбор излучения для конкретных объектов исследования.

С помощью нейтронной томографии на реакторе ИР-8 были проведены исследования каменных костей ископаемых китов [70]. Применение нейтронов было обусловлено заполнением полостей каменной кости веществом, сильно поглощающим рентгеновское излучение (рис. 11), благодаря чему изучено трехмерное строение внутреннего уха китов. Также с помощью нейтронной томографии исследована структура ископаемого китового уса [71]. В этом исследовании применение нейтронной томографии было обусловлено интересом к сохранности органических структур. Были показаны возможности изучения строматолитов с помощью нейтронной томографии [72].

3.5. Исследования внутренней структуры метеоритов

С прошлого века было разработано довольно большое количество теоретических моделей [73], описывающих формирование различных типов метеоритов. Фундаментальное различие в характере взаимодействия нейтронов с веществом по сравнению с рентгеновскими лучами делает нейтронную томографию привлекательным инструментом для исследований внутренней структуры метеоритов.

С помощью метода нейтронной томографии исследованы два метеорита разных типов: палласит Сеймчан [74] и хондрит Челябинск [75]. Отметим, что соответствующие коэффициенты

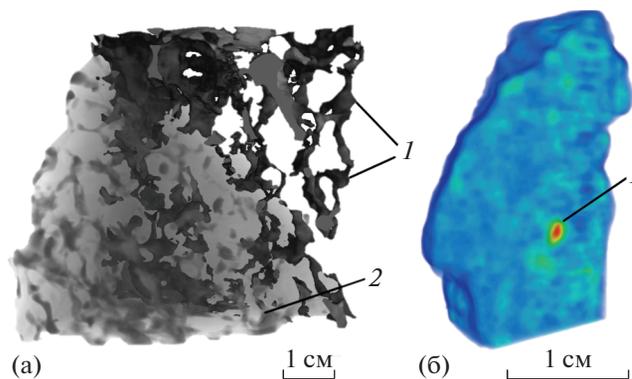


Рис. 12. Нейтронная томография метеоритов: а – 3D-модель фрагмента метеорита Сеймчан [74]: 1 – области, соответствующие металлическому компоненту метеорита, 2 – оливиновый минерал; б – виртуальный срез фрагмента Челябинского метеорита [75], где 1 – области, соответствующие металлическому камаситу.

ослабления нейтронов для железа и никеля в несколько раз больше соответствующих коэффициентов для минерала оливина, поэтому в экспериментах по нейтронной радиографии металлические вкрапления и жилы хорошо контрастируют на фоне зерен оливина (рис. 12). Различие коэффициентов ослабления нейтронов металлической и оливиновой компонентами позволило уточнить ряд петрологических и морфологических особенностей метеоритов. Нейтронная томография позволила обнаружить анизотропию распределения никеля внутри железной компоненты метеорита Сеймчан [74] и крупные зерна минерала камасита во внутреннем объеме исследованного фрагмента Челябинского метеорита [75].

3.6. Нейтронные исследования объектов культурного наследия

Исследования объектов культурного наследия с помощью естественно-научных методов важны для расширения и углубления их источниковедческих возможностей. Исследования позволяют определить место создания артефактов, пути их распространения, установить возраст, технологии изготовления, первоначальный облик и последующие изменения. Это позволяет получить новые данные о культуре, науке, ремеслах, технологиях, торговых связях, истории целых стран и народов [76, 77]. Особая ценность и зачастую хрупкость объектов культурного наследия требуют применения современных методов неразрушающего контроля для их исследований [78–81], как например метод нейтронной томографии и радиографии. Отметим, что особенностью объек-

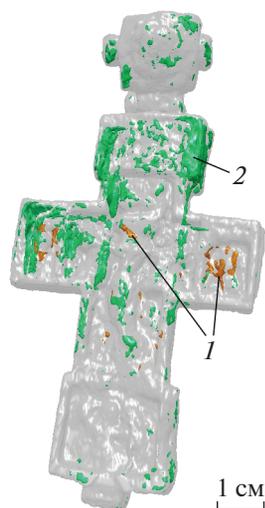


Рис. 13. Трехмерное представление креста-энколпиона [87], во внутренней полости регистрируются включения различной формы, 1 – вытянутые и нитевидные объекты длиной до 13 мм, 2 – неравномерная коррозия.

тов культурного наследия является то, что в них могут совмещаться материалы с разными физико-химическими свойствами: металлы, вещества минерального и органического происхождения, поэтому применение взаимодополняющих методов для их изучения весьма важно. Данные нейтронной визуализации могут быть дополнены рентгеновской визуализацией, а также исследованиями элементного и фазового состава веществ [81].

Примером нейтронно-томографического исследования является изучение монет Древней Греции [82, 83] и Булгарии [84], выполненное в ОИЯИ. Высокий радиографический контраст между серебром и медью позволяет успешно исследовать как пространственное распределение этих элементов, так и оценивать химический состав древних монет.

В НИЦ “Курчатовский институт” на реакторе ИР-8 в сочетании с визуализацией на синхротронном излучении были проведены комплексные исследования предметов личного благочестия домонгольского периода из находок Суздальской экспедиции Института археологии РАН, крестов-энколпионов (рис. 13) и подвески-иконки [85–88]. На основании нейтронной томографии были построены 3D-модели внутренних полостей закрытых крестов-энколпионов и до вскрытия крестов в них выделены участки, содержащие вложения. По итогам исследований натальной подвески-иконки с эмалевыми изображениями удалось восстановить технологию их со-

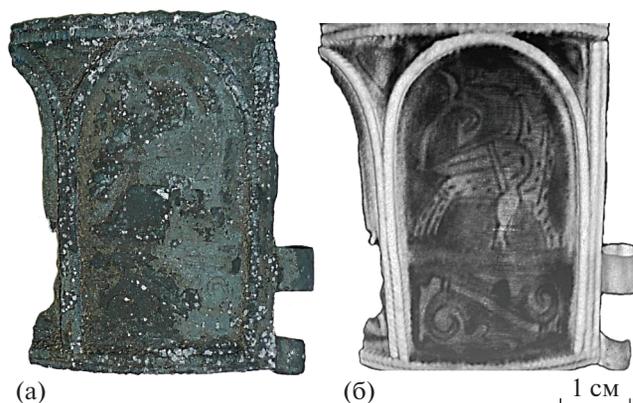


Рис. 14. Исследование фрагмента браслета [80]: а – фотография, б – восстановленная по нейтронной томографии 3D-модель фрагмента браслета. Виден восстановленный узор браслета.

здания. В данном случае вследствие разных свойств материалов, составляющих иконку, информация о строении объекта была получена из сопоставления нейтронных и синхротронных данных.

Важными для понимания уровня развития общества, его культурных связей являются объекты прикладного искусства. Одним из примеров является проведенное в ОИЯИ изучение фрагментов широкого двустворчатого браслета, обнаруженного в 2014 г. в составе Тверского клада XII века [89]. Фрагменты браслета покрыты коррозией и окалиной. Виртуальная 3D-модель исследуемого объекта, полученная после томографического восстановления из отдельных нейтронных проекций, позволяет визуализировать внутреннюю структуру исследуемых объектов, включая участки сборки деталей и внутренние элементы крепежа конструкции (рис. 14). По результатам нейтронной томографии восстановлен узор, скрытый под слоем коррозии. Судя по полученным нейтронным данным, исследуемый фрагмент широкого двустворчатого браслета выполнен в технической и стилистической манере, характерной для киевской мастерской, что ставит Тверской клад в один ряд с другими уникальными и богатейшими по составу кладами домонгольского времени.

Важное значение имеет также исследование естественно-научными методами музейных артефактов для их последующей реставрации. В НИЦ “Курчатовский институт” были исследованы бронзовые статуи “Иоанн креститель” работы Донателло и “Танцующий амур” из собрания Государственного музея изобразительных искусств им. А.С. Пушкина [90]. Статуи были сильно по-



Рис. 15. Фотография статуэтки “Танцующий амур” (а) и ее продольное томографическое сечение (б), на котором видно повреждение правой голени [90].

вреждены после пожара, поэтому перед началом реставрационных работ необходимо было провести их комплексное исследование, включающее в себя идентификацию использованных материалов, определение состава загрязнений, состояния поверхностей и внутренних частей статуй, обнаружение технологических элементов, а также скрытых дефектов, коррозии, трещин. Нейтронные радиографические и томографические исследования внутреннего строения статуй, обнаружения коррозии проводились на специализированной установке ДРАКОН на реакторе ИР-8. Нейтронная радиография показала в целом удовлетворительное состояние металла статуи “Иоанн Креститель”. Напротив, на нейтронных проекциях “Танцующего амура” обнаружили несколько участков с сильными повреждениями (рис. 15). Проведенное комплексное исследование дало возможность разработать оптимальную программу научной реставрации обеих статуй, включая технологии очистки поверхности, их консервации и дальнейшего экспонирования.

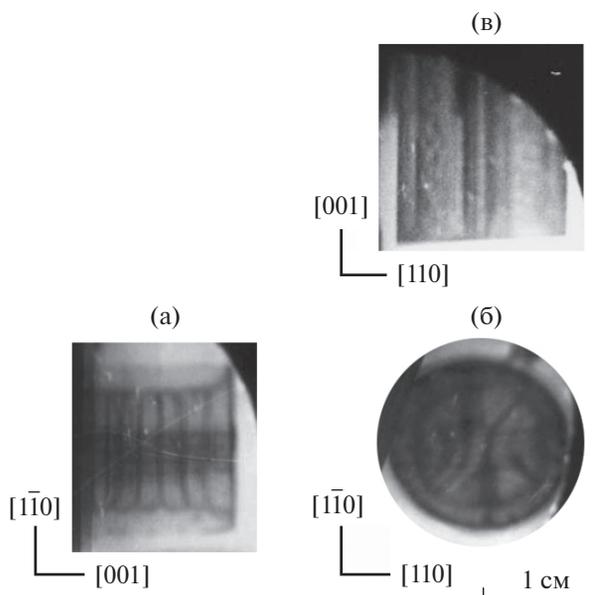


Рис. 16. Проекция доменной структуры монокристалла Fe–Si, снятые вдоль плоскостей {110} при горизонтальном (а), аксиальном (б) и вертикальном (в) положениях образца [91].

Полученная в ходе исследований углубленная информация о строении исследуемого объекта позволяет определить степень сохранности объекта, скрытые дефекты, уточнить технику работы мастера при создании артефакта, выработать оптимальные методы для реставрации. Это важно и для датировки произведения, уточнения авторства, определения подлинности артефакта.

3.7. Нейтронные исследования доменной структуры железа

С помощью метода нейтронной радиографии с рефракционным контрастом [31] впервые были получены изображения внутренней доменной структуры массивного (более 1 см во всех направлениях) монокристалла кремнистого железа [47]. С помощью таких изображений, полученных при разных ориентациях образца по отношению к пучку (рис. 16), восстановлен общий характер доменной структуры, построена схема замыкания магнитного потока в масштабах всего образца. Показано, что доменная структура строится аналогично известной структуре Ландау–Лифшица и состоит из приповерхностной и внутренней областей [91], в которых направления намагниченности взаимно перпендикулярны. Также было изучено изменение доменной структуры

при нагреве выше точки Кюри и намагничивании [92].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре представлено описание экспериментальных возможностей метода нейтронной радиографии и томографии, реализуемых на специализированных экспериментальных станциях на исследовательских реакторах ИР-8 (НИЦ “Курчатовский институт”, Москва) и импульсном высокопоточном реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Параметры и техническое оснащение этих станций позволяют использовать различные методы вариации нейтронного радиографического контраста, в том числе визуализацию с дисперсией по энергиям нейтронов. Также в обзоре показана высокая информативность нейтронной визуализации при исследовании сложных инженерных объектов, метеоритов, палеонтологических образцов, объектов культурного наследия и других.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюфяков Н.Д., Штань А.С. Основы нейтронной радиографии. М.: Атомиздат, 1975. 256 с.
2. Kardjilov N., Lehmann E., Strobl M. et al. // Neutron Imaging. 2017. V. 21. P. 329.
3. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation / Ed. Meyers R.A. V. S1–S3. UK: John Wiley & Sons Ltd, 2009. 2188 p.
4. Neutron Imaging and Applications: A Reference for the Imaging Community / Eds. Anderson I.S. et al. US: Springer, 2009. 341 p.
5. Strobl M., Manke I., Kardjilov N. et al. // J. Phys. D. 2009. V. 42. P. 243001.
6. Kardjilov N., Manke I., Hilger A. et al. // Materials Today. 2011. V. 14. P. 248.
7. Schillinger B., Lehmann E., Vontobel P. // Phys. B: Condens. Matter. 2000. V. 276–278. P. 59.
8. Chadwick J. // Nature. 1932. V. 129. P. 312.
9. Brenizer J.S. // Physics Procedia 2013. V. 43. P. 10.
10. Kallmann H., Kuhn E. // United States Patent. 1940. V. 2. № 186. P. 757.
11. Kallmann H. // Research. 1948. V. 1. P. 250.
12. Wang S.P., Shull C.G., Phillips W.C. // Rev. Sci. Instrum. 1962. V. 33. № 1. P. 126.
13. Berger H. Neutron Radiography: Methods, Capabilities, and Applications. Amsterdam; New York: Elsevier Pub. Co, 1965. 146 p.
14. Berger H. // Mater. Eval. 1966. V. 24. P. 475.
15. Бабикова Ю.Ф., Гусаков А.А., Минаев В.М. и др. Аналитическая автордиография. М.: Энергоатомиздат, 1985. 160 с.
16. Neutron Radiography, Proceedings of the First World Conference / Eds. Barton J.P., Von Der Hardt P. San Diego CA: D. Reidel Publishing Company, 1983. 1090 p.
17. Von Der Hardt P., Röttger H. Principles and Practice of Neutron Radiography. Neutron Radiography Handbook, Holland: D. Reidel Publishing Company. 1981. 170 p.
18. Grünzweig C., Mannes D., Kaestner A. et al. // Physics Procedia. 2013. V. 43. P. 231.
19. Kardjilov N., Hilger A., Manke I. et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 605. P. 13.
20. Laaß M., Schillinger B., Werneburg I. // Physics Procedia. 2017. V. 88. P. 100.
21. Калоян А.А., Коваленко Е.С., Пахневич А.В. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2014. № 11. С. 5.
22. Kaestner A., Vontobel P., Lehman, E. Neutron Imaging Methods in Geoscience. Advances in Computed Tomography for Geomaterials. 2013. USA: John Wiley & Sons, Inc., 365 p.
23. Liu D.X., Wang J., Pan K. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 9498.
24. Perfect E., Cheng C.-L., Kang M. et al. // Earth Sci. Rev. 2014. V. 129. P. 120.
25. Neutron methods for archaeology and cultural heritage / Eds. Kardjilov N., Festa G. Springer International Publishing. 2017. 349 p.
26. Lehmann E.H. // J. Imaging. 2017. V. 3 (4). P. 52.
27. Strobl M. // Physics Procedia. 2015. V. 69. P. 18.
28. Bilheux H.Z., Herwig K.W., Keener S. et al. // Physics Procedia. 2015. V. 69. P. 55.
29. Khvostionov V.E., Yaskevich V.S. // Fourth World Conference on Neutron Radiography (WCNR-4). 1993. Gordon & Breach Publishers, P. 257.
30. Митрофанов Н.Л., Подурец К.М., Соменков В.А. и др. // АС 1402871 БИ 1988. 1988. № 22. С. 135.
31. Подурец К.М., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. // ЖТФ. 1989. Т. 58. № 6. С. 115.
32. Микеров В.И., Житник И.А., Игнатъев И.А. и др. // Приборы и техника эксперимента. 1994. № 4. С. 96.
33. Микеров В.И. // Патент RU 2 502 986 С1. 2013.
34. Коваленко Е.С., Подурец К.М., Глазков В.П. и др. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 5. С. 18.
35. Соменков В.А., Глазков В.П., Эм В.Т. и др. // Поверхность. Рентген., синхр. и нейтр. исследования. 2019. № 9. С. 93.
36. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V. et al. // Physics Procedia. 2015. V. 69. P. 87.
37. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V. et al. // Phys. Part. Nucl. Lett. 2016. V. 13. P. 346.
38. Lukin E.V., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al. // Physics Procedia. 2015. V. 69. P. 271.

39. *Lehmann E.H., Frei G., Vontobel P. et al.* // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 2009. V. 603. P. 429–438.
40. *Гуревич И.И., Тарасов Л.В.* Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 608 с.
41. *Radon J.* // Berichte Sachsische Akademie der Wissenschaften Leipzig, Math-Phys Kl. 1917. V. 29. P. 262.
42. *Nattere F.* The Mathematics of Computerized Tomography. Society for Industrial and Applied Mathematics. 2001. 184 p.
43. *Kak A.C., Slaney M.* Principles of Computerized Tomographic Imaging. Society for Industrial and Applied Mathematics. 1987. 341 p.
44. Neutron Radiography / Eds. Barton J.P., von der Hardt P. Proceedings of the First World Conference San Diego, California, U.S.A. December 7–10. 1983. Dordrecht: Springer, 1090 p.
45. *Allman B.E., McMahon P.J., Nugent K.A. et al.* // Nature. 2000. V. 408. P. 158.
46. *Pfeiffer F., Grunzweig C., Bunk O. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 215505.
47. *Podurets K.M., Somenkov V.A., Chistyakov R.R. et al.* // Physica B. 1989. V. 156. P. 694.
48. *Manke I., Kardjilov N., Schäfer R. et al.* // Physics Procedia. 2015. V. 69. P. 404.
49. *Kardjilov N., Manke I., Strobl M. et al.* // Nat. Phys. 2008. V. 4. P. 399.
50. *Подурец К.М., Петренко А.В., Соменков В.А. и др.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. С. 200.
51. *Lehmann E.H., Tremsin A., Grunzweig C. et al.* // J. Instrumentation. 2011. V. 6. P. C01050.
52. *Lehmann E., Frei G., Kuhne G. et al.* // Nucl. Instrum. Methods A. 2007. V. 576. P. 389.
53. *Trtik P., Hovind J., Grünzweig Ch. et al.* // Physics Procedia. 2015. V. 69. P. 169.
54. Practical neutron radiography / Ed. Domanus J.C. Netherlands: Springer, 1992. 270 p.
55. *Руткаускас А.В., Козленко Д.П., Кичанов С.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2015. № 4. С. 5.
56. *Schneider C.A., Rasband W.S., Eliceiri K.W.* // Nat. Methods. 2012. V. 9. P. 671.
57. *Brun F., Massimi L., Fratini M. et al.* // Advanced Structural and Chemical Imaging. 2017. V. 3. P. 4.
58. *Shinohara T., Kai T., Oikawa K. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 746. P. 012007.
59. *Shvetsov V.N.* // Quantum Beam Sci. 2017. V. 1. P. 6.
60. *Tremsin A.S., Vallerga J.V., McPhate J.B. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2013. V. 60. P. 578.
61. *Kichanov S.E., Kenessarin M., Balasoiu M. et al.* // Physics of Particles and Nuclei Letters. 2020. V. 17. P. 73.
62. *Kichanov S.E., Nazarov K.M., Kozlenko D.P. et al.* // Romanian Journal of Physics. 2019. V. 64. P. 803.
63. *Shavkin S.V., Shikov A.K., Chernykh I.A. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2014. V. 507. P. 022030.
64. *El Abd A., Kichanov S.E., Taman M. et al.* // Appl. Radiat. Isot. 2020. V. 156. P. 108970.
65. *Zhao Y., Xue S., Han S. et al.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2018. V. 124. P. 693.
66. *Kalvoda L., Kichanov S.E., Kučeráková M. et al.* // Journal of Cold Regions Engineering. 2019. V. 33. P. 04019003.
67. *Пахневич А.В.* // Матер. Междунар. минералогического семинара “Минералогические перспективы-2011”. 2011. С. 124.
68. *Пахневич А.В.* // Современная минералогия. Сборник трудов I Международной интернет-конференции. Казань, 5 февраля 2013. Казань. 2013. С. 27.
69. *Калоян А.А., Коваленко Е.С., Пахневич А.В. и др.* // Геология и геофизика. 2017. Т. 58. № 11. С. 1805.
70. *Tarassenko K.K., Kovalenko E.S., Kaloyan A.A. et al.* // Paleontological Journal. 2018. V. 52. P. 106.
71. *Тарасенко К.К., Лопатин А.В., Пахневич А.В. и др.* // Докл. РАН. 2018. Т. 483. № 1. С. 222.
72. *Пахневич А.В., Зайцева Л.В., Самылина О.С. и др.* // Эволюция биосферы с древнейших времен до наших дней. К 85-летию Г.А. Заварзина / Ред. Мельников Л.М., Рожнов С.В. 2019. С. 106.
73. *Scott E.R.D.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 1977. V. 41. P. 693.
74. *Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Lukin E.V. et al.* // Meteoritics & Planetary Science. 2018. V. 53. P. 2155.
75. *Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Kirillov A.K. et al.* // SN Applied Sciences. V. 12. P. 1563.
76. *Janssens K., Van Grieken R.* Non-Destructive Micro Analysis of Cultural Heritage Materials. 2005. Amsterdam: Elsevier, 828 p.
77. Neutron Methods for Archaeology and Cultural Heritage / Eds. Kardjilov N., Festa G. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. 350 p.
78. *Teixeira J., Magli R., Loupiac C.* // Eur. J. Mineral. 2015. V. 201527. P. 289.
79. *Kichanov S., Saprykina I., Kozlenko D. et al.* // J. Imaging. 2018. V. 4. P. 25.
80. *Сапрыкина И.А., Кичанов С.Е., Козленко Д.П.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 1. С. 152.
81. *Терещенко Е.Ю., Колобылина Н.Н., Коваленко Е.С. и др.* // В мире неразрушающего контроля. 2018. Т. 21. С. 17.
82. *Абрамзон М.Г., Сапрыкина И.А., Кичанов С.Е. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. № 2. С. 24.
83. *Кичанов С.Е., Назаров К.М., Козленко Д.П. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2017. № 6. С. 11.

84. *Бакиров Б.А., Кичанов С.Е., Храменкова Р.Х. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2020. Т. 4. С. 69.
85. *Говор Л.И., Грешиников Э.А., Зайцева И.Е. и др.* // Краткие сообщения Института археологии. 2017. Вып. 249. С. 348.
86. *Коваленко Е.С., Подурец К.М., Грешиников Э.А. и др.* // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 5. С. 826.
87. *Макаров Н.А., Грешиников Э.А., Зайцева И.Е. и др.* // Краткие сообщения Института археологии. 2020. Т. 258. С. 25.
88. *Kovalenko E.S., Murashev M.M., Stolyarova E.K. et al.* // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 6. P. 1073.
89. *Сапрыкина И.А., Кичанов С.Е., Козленко Д.П. и др.* // Российская археология. 2018. № 3. С. 36.
90. *Глазков В.П., Коваленко Е.С., Мурашев М.М. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 4. С. 670.
91. *Подурец К.М., Сокольский Д.В., Чистяков Р.Р. и др.* // ФТТ. 1991. Т. 33. № 10. С. 2954.
92. *Подурец К.М., Чистяков Р.Р., Шильштейн С.Ш.* // ЖТФ. 1997. Т. 67. С. 134.

УДК 538.9 + 537.6/8

МАГНИТНАЯ НЕЙТРОНОГРАФИЯ КВАЗИДВУМЕРНЫХ МАГНЕТИКОВ

© 2021 г. А. И. Курбаков^{1,*}, А. Н. Коршунов¹, А. Н. Пирогов^{2,3,**},
Е. Г. Герасимов^{2,3}, Н. В. Мушников^{2,3}¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ “Курчатовский институт”,
Гатчина, Россия² Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия³ Институт естественных наук и математики, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*E-mail: kurbakov_ai@npi.nrcki.ru

**E-mail: pirogov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 25.05.2020 г.

После доработки 23.06.2020 г.

Принята к публикации 23.06.2020 г.

Работа посвящена магнитной нейтронографии – упругому рассеянию нейтронов для получения информации о спиновом упорядочении в магнитных материалах. Широкое развитие экспериментальных подходов для исследования магнетизма обусловлено в первую очередь появлением новых функциональных материалов с необычными свойствами. Тем не менее магнитная нейтронография является уникальным методом, позволяющим напрямую определять магнитные структуры, т.е. величины и взаимные ориентации магнитных моментов и их ориентации относительно кристаллографических осей. Нейтронная дифракция успешно зарекомендовала себя для изучения как простых соразмерных магнитных структур в объемных образцах, так и более сложных неколлинеарных спиральных магнетиков. Магнитная нейтронография широко используется для изучения магнитных структур в наноразмерных мультислойных пленочных материалах. Однако для физики низкоразмерного магнетизма большой интерес представляют объемные образцы со слоистой кристаллической структурой, которые ввиду малости межслоевых взаимодействий можно рассматривать как естественные квазидвумерные объекты. Приведен краткий обзор нейтронографических исследований, выполненных авторами на квазидвумерных магнетиках: оксидах переходных металлов $A_3M_2SbO_6$ (где $A = Li, Na, M = Co, Ni$) и редкоземельных интерметаллидах $La_{1-x}Tb_x(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$.

DOI: 10.31857/S0023476121020090

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Результаты и их обсуждение

1.1. Слоистые оксиды с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев

1.2. Интерметаллические соединения с мультислойной структурой

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Приведен краткий обзор современного состояния и возможностей магнитной нейтронографии, дифракционного метода для получения информации о спиновом упорядочении в магнитных материалах, на примере исследований квазидвумерных магнетиков. В настоящее время нашли свое применение различные методы для изучения магнитной структуры и магнитных свойств функциональных материалов.

Например, измерения с использованием СКВИД-магнитометров (от англ. SQUID, *superconducting quantum interference device*; сверхпроводящий квантовый интерферометр) позволяют с высокой точностью устанавливать температурные и полевые зависимости макромагнитных характеристик, таких как намагниченность и магнитная восприимчивость, а следовательно, и температуры магнитных фазовых переходов. Ряд новых подходов с использованием синхротронного излучения с высокой линейной поляризацией падающей волны фотонов, достигающей 99%, находит свое применение для исследования магнитных свойств вещества на наномасштабном уровне. В их основе лежит возможность наблюдения магнитного отклика системы вблизи краев поглощения некоторых элементов с использованием высокополяризованных рентгеновских пучков. Резонансная дифракция синхротронного излучения позволяет наблюдать локальное электронное и орбитальное упорядочение в конден-

сированных средах, что необходимо для изучения магнитных свойств вещества. Другой метод заключается в исследовании рентгеновского магнитного кругового дихроизма (в англ. *XMCD*, *X-ray magnetic circular dichroism*), в основе которого различие в зависимостях поглощения лево- и правополяризованного рентгеновского излучения при прохождении через образец, находящийся в сильном внешнем магнитном поле, создаваемом мощными сверхпроводящими магнитами. Анализируя экспериментальные XMCD-спектры, можно получить информацию как о величинах, так и о направлениях орбитальных магнитных моментов атомов в веществе, используя элементную селективность, присущую рентгеновской спектроскопии поглощения. Тем не менее магнитная нейтронография остается единственным прямым методом, позволяющим получать информацию о спиновом упорядочении в веществе. Благодаря наличию у нейтрона магнитного момента становится возможным наблюдать магнитное рассеяние, обусловленное диполь-дипольным взаимодействием напрямую с магнитными моментами атомов в структуре.

Определение магнитной структуры означает установление взаимного упорядочения, величин и ориентации магнитных моментов относительно кристаллографических осей. Магнитную структуру можно рассматривать как функцию аксиального вектора (спина) $S(r)$, определенную на дискретной системе точек (атомов). Любая магнитная структура формируется за счет двух факторов: обменного взаимодействия между магнитными атомами, которое устанавливает ориентацию ближайших спинов между собой, и магнитной анизотропии, которая определяет преимущественную направленность магнитных моментов относительно кристаллографических осей.

Упорядоченные магнетики (ферромагнетики, антиферромагнетики, ферримагнетики, гелимагнетики) характеризуются регулярным устройством спинов, которому соответствует длина корреляции по крайней мере в несколько десятков межатомных расстояний. Трансляционные свойства магнетика можно описать с помощью волнового вектора \mathbf{k} , связывающего магнитный момент атома в нулевой ячейке с моментом этого атома в n -й ячейке:

$$S_n = S_0 \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (1)$$

где \mathbf{t}_n – вектор трансляции, связывающий эти ячейки. Волновой вектор \mathbf{k} , как правило, может быть однозначно определен по расположению магнитных рефлексов на нейтронограмме. Он определяется трансляционной симметрией магнитной структуры и описывает направление распространения и длину волны модуляции между упорядоченными магнитными моментами. По отношению к кристаллической решетке опреде-

ляют соразмерные (в этом случае магнитная элементарная ячейка в точности кратна кристаллической, что соответствует, к примеру, ферро- или антиферромагнитному упорядочению) и несооразмерные волновые векторы, характерные для модулированных магнитных структур. Кроме того, более сложные неколлинеарные упорядочения зачастую определяются несколькими волновыми векторами, что соответствует так называемому случаю мульти- \mathbf{k} магнитной структуры.

В данном обзоре продемонстрируем то, что магнитная нейтронография продолжает оставаться уникальным экспериментальным методом исследования магнитных свойств материалов. Задачи и вызовы, связанные с созданием новых необычных магнитных материалов и открытием явлений в физике магнетизма, стимулировали новые подходы к расшифровке магнитных структур, значительное расширение применяемых ранее методов и их программное воплощение. Для описания магнитных структур разработаны три основных подхода. Наиболее близким к обычной кристаллографии является использование магнитных пространственных групп (групп Шубникова). В основе второго способа лежит формализм волновых векторов, используемых вместе с анализом неприводимых представлений. В последние годы интенсивно развивается третий способ, который объединяет два других, – это применение магнитных групп в суперпространстве.

К настоящему времени конструирование и создание специализированных нейтронных порошковых дифрактометров идет в двух основных направлениях. В первую очередь это порошковые нейтронные дифрактометры высокого разрешения (ДВР) в широком угловом диапазоне в пределах углов рассеяния 0° – 180° . Измерения при низких температурах образца (вплоть до 1.5 К), достижимых в специализированных для нейтронных экспериментов криоустановках, позволяют получить всю требуемую информацию о кристаллической и магнитной структуре материала с высокой точностью. Отдельно стоит выделить дифрактометры высокого разрешения D2B (ILL, Франция), HRPT (PSI, Швейцария), SPODI (MLZ, Германия), Echidna (ANSTO, Австралия). К сожалению, такие установки обладают относительно невысокой светосилой, вызванной высокоточной коллимацией падающих нейтронных пучков. Это не позволяет из-за дефицита экспериментального времени изучать температурную эволюцию магнитной структуры, что становится важным, если магнетик проявляет переходы, например несооразмерная-соразмерная магнитная структура, формирование магнитных спиралей с изменяющимися с температурой параметрами и т.п. Для решения таких проблем эффективны дифрактометры, имеющие высокую интенсивность и высокое разре-

шение только в области малых углов рассеяния, где главным образом наблюдается магнитный сигнал. К таким дифрактометрам относятся D20 (ILL, Франция), DMC (PSI, Швейцария), Wombat (ANSTO, Австралия). Также отметим несколько более универсальных приборов, обладающих параметрами обоих упомянутых типов, но немного уступающих им по основным характеристикам. Достоинством таких дифрактометров является возможность провести все нейтронографические измерения при одной установке исследуемого образца и получить требуемые параметры магнитной структуры с хорошей точностью. Это, например, дифрактометр D1B (ILL, Франция), а также ДВР, которые имеют моду высокой интенсивности благодаря возможностям автоматически изменять используемое отражение кристалла-монокроматора, угол падения нейтронов, параметры коллимационной системы. Эти возможности есть на многих ДВР, но практически они часто и эффективно используются на HRPT и SPODI.

Принимая во внимание существующие тенденции в конструировании и создании нейтронных дифрактометров, решено создать для реакторного комплекса ПИК два специализированных порошковых нейтронных дифрактометра, высокого разрешения D1 и высокой интенсивности D3 [1].

Актуальными направлениями, на которые ориентирована магнитная нейтронография в настоящее время, являются установление механизмов формирования магнитных структур и реализация фазовых переходов в наноразмерных мультислойных материалах. Несколько причин определяют выбор такого направления. Во-первых, необходимостью дальнейшей миниатюризации различных электронных устройств. Во-вторых, непрерывным ростом уровня технологий, позволяющих создавать все более совершенные двумерные объекты. В-третьих, поиском и обнаружением уникальных физических свойств двумерных объектов, предсказанных многочисленными теоретическими исследованиями.

С другой стороны, в природе существует весьма ограниченное число магнетиков с естественной идеальной слоистой кристаллической структурой, в которой магнитные атомы образуют слои, чередующиеся в строгой последовательности. В отличие от тонких пленок в объемных соединениях отсутствуют граничные эффекты, что делает их перспективными с точки зрения низкоразмерного магнетизма. Такие материалы являются уникальными модельными объектами для изучения физических свойств на базе реальных квазидвумерных систем.

В настоящей работе представлен краткий обзор нейтронографических исследований, выпол-

ненных авторами на квазидвумерных магнетиках. В качестве объектов исследования были выбраны квазидвумерные оксиды переходных металлов $A_3M_2SbO_6$, где $A = Li, Na$, $M = Co, Ni$, и интерметаллические соединения с мультислойной структурой $R'R''(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$. На конкретных примерах продемонстрированы современные методы математической обработки экспериментальных нейтронных дифракционных данных с применением теоретико-группового и представленического анализа, показаны пути и этапы решения магнитной структуры.

1. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1.1. Слоистые оксиды с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев

Ярким примером квазидвумерных систем являются слоистые соединения с сотообразной (“*honeycomb*” в англоязычной литературе) сверхструктурой магнитных слоев, изолированных друг от друга слоями, содержащими немагнитные атомы щелочных металлов. В отличие от треугольной решетки или решетки кагоме, где присутствуют геометрические фрустрации, в сотовой геометрии фрустрация возникает за счет конкуренции ферромагнитных (ФМ) и/или антиферромагнитных (АФМ) взаимодействий, соотношения между которыми определяют конечное спиновое состояние.

Были изучены особенности формирования дальнего магнитного порядка в слоистых квазидвумерных оксидах $A_3^+M_2^{2+}Sb^{5+}O_6$ ($A = Li, Na, K, \dots$; $M = Mn, Fe, Co, Ni, \dots$) с сотообразной сверхструктурой магнитных слоев. Подробно представлены результаты нейтронографического исследования $Na_3Co_2SbO_6$, которые затем сравнивали с двумя родственными составами: $Li_3Ni_2SbO_6$ и $Li_3Co_2SbO_6$ [2, 3], т.е. отличающимися типом щелочного металла с минимальными катионными радиусами (Li и Na) и переходного металла (Ni и Co).

Слоистые сотообразные кобальтаты представляются важными и интересными материалами для исследования, так как являются вероятными кандидатами на реализацию состояния квантовой спиновой жидкости Китаева [4], одной из самых актуальных проблем современного магнетизма. Предполагается, что модель Китаева может быть реализована в материалах на основе d^7 -ионов с конфигурацией $t_{2g}^5e_g$ ($S = 3/2$, $L = 1$), таких как Co^{2+} , в которых присутствует магнетизм псевдоспина-1/2 [5, 6]. Гамильтониан такой системы содержит связезависимые изотропные взаимодействия Китаева K и Гейзенберга J , как и в наиболее исследованных соединениях A_2IrO_3 и α - $RuCl_3$ с участием магнитных d^5 -ионов. Было обнаружено, что наличие дополнительных спин-

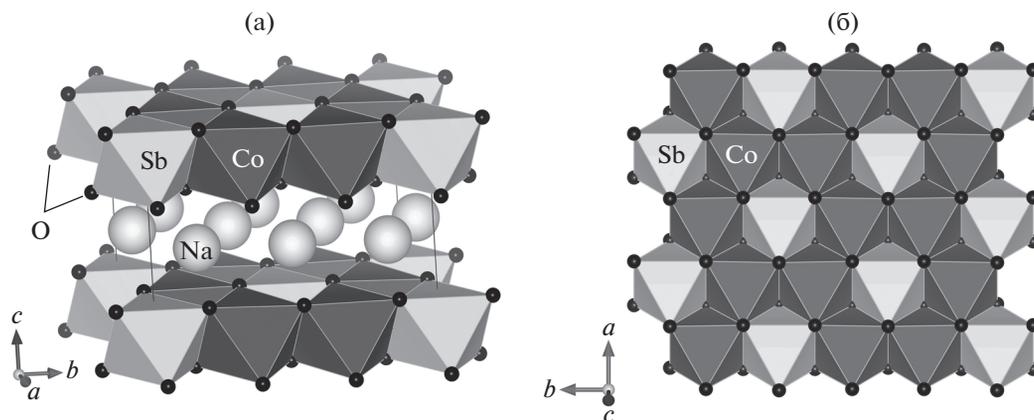


Рис. 1. Полиэдрическая структура $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$: кислородные октаэдры, содержащие в центре атомы Co и Sb, обозначены разными цветами (а). Фрагмент магнито-активного слоя (ab -плоскость), показывающий сопряженность октаэдров по ребрам и сотовое строение (б).

активных e_g -электронов радикально меняет баланс между связями Китаева и Гейзенберга. Авторы [7, 8] находят, что $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ -соединение является ближайшим к фазе спиновой жидкости Китаева, которая может быть реализована только путем небольшого уменьшения величины тригонального кристаллического поля Δ на ~ 20 мэВ, например, посредством управления давлением [7].

Нейтроннографическое исследование двух других родственных составов $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ в дополнение к $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и совместный анализ данных позволяют получить важнейшую информацию о магнетизме сотообразных слоистых магнетиков. В случае классической Гейзенберговской модели с учетом исключительно обменного взаимодействия J_1 между ближайшими соседями реализуется неелевское АФМ-состояние. Дальнейшее рассмотрение магнитных взаимодействий между вторыми J_2 и третьими J_3 соседями, реализованных за счет совместного упорядочения электронных орбиталей как магнитных, так и немагнитных атомов, приводит, во-первых, к наличию фрустрации в магнитных обменах, а во-вторых, значительно усложняет природу основного состояния. В зависимости от знака и величины отношений J_2/J_1 и J_3/J_1 могут реализовываться разные нетривиальные спиновые конфигурации, как, например, упорядочения типа зигзаг, страйп, разнообразные спиральные структуры и т.д. [9, 10].

В результате полнопрофильного анализа данных дифракции высокого разрешения синхротронного излучения (ID31 в ESRF) впервые по экспериментально зарегистрированному расщеплению дифракционных линий (например, Fig. 1 в [3]) было однозначно установлено, что кристаллическая структура соединений $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ описывается в рамках

моноклинной пр. гр. $C2/m$. В литературе не было однозначного вывода о кристаллической структуре этих оксидов. Такой тип кристаллического упорядочения был ранее предложен исходя из данных рентгеновской дифракции на лабораторном источнике, однако ввиду недостаточного разрешения отсутствие моноклинного расщепления рефлексов не позволяло однозначно установить истинную пространственную группу соединения [11]. В результате совместного полнопрофильного анализа данных дифракции синхротронного излучения и нейтронов при 293 К удалось определить тонкие детали атомного упорядочения и построить модель кристаллической структуры $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, которая аналогичным образом выглядит для родственных $A_3M_2\text{SbO}_6$ -составов (рис. 1).

В магнитоактивных слоях сопряженные по ребрам $(\text{Co/Sb})\text{O}_6$ -октаэдры формируют сотообразное упорядочение атомов Co, где в центре каждой соты находится атом Sb. Отметим, что если рассмотреть кристаллическую организацию за пределами одного гексагона, образованного CoO_6 -октаэдрами, то можно увидеть, что октаэдр с магнитным ионом в центре всегда в одном направлении имеет такой же октаэдр с магнитным ионом, а в другом — с немагнитной сурьмой. Таким образом наглядно показана анизотропия магнитных взаимодействий в слое.

Эксперименты по нейтронной дифракции, начатые на порошковом нейтронном дифрактометре SSPD на девятом канале реактора ВВР-М в Гатчине, были продолжены на нейтронных дифрактометрах в европейских научных центрах, в частности 3T2 и G4.1 в LLB, Сакле, Франция. Обработка всех дифракционных данных осуществлялась с использованием полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, реализованного в программном пакете FullProf [12].

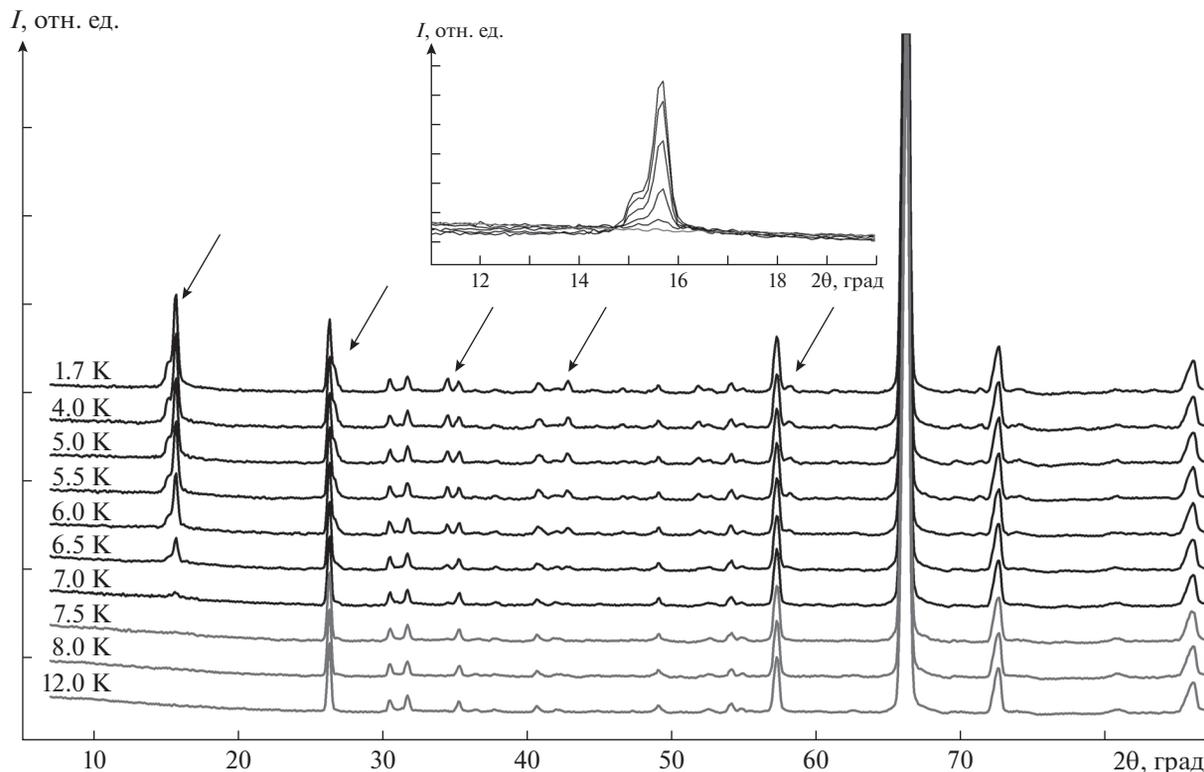


Рис. 2. Температурная эволюция данных дифракции нейтронов на $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ (G4.1, $\lambda = 0.2428$ нм). Стрелками отмечены наиболее интенсивные дополнительные отражения, связанные с образованием дальнего магнитного порядка. Вставка: малоугловая область нейтронограмм, включающая в себя первый магнитный пик, объединяющий два рефлекса, интенсивность которых понижается с повышением температуры.

Нейтронограммы, полученные при охлаждении образца ниже температуры Нееля T_N , демонстрируют появление магнитных рефлексов дополнительно к ядерным пикам (рис. 2). Наличие брэгговских отражений на новых позициях, особенно при углах, меньших, чем угловое положение первого (001) ядерного отражения ($2\theta \approx 26.3^\circ$), указывает на АФМ-природу спинового упорядочения. Благодаря высокому разрешению прибора в области малых углов удалось обнаружить, что первый магнитный пик состоит из двух наложенных брэгговских рефлексов (вставка на рис. 2). Оба рефлекса появляются при одной и той же температуре и показывают подобные температурные зависимости интегральной интенсивности. Благодаря довольно значительной величине магнитного момента иона Co^{2+} ($S = 3/2$) на нейтронограмме присутствует большое число разрешенных магнитных рефлексов, что позволило получить однозначную информацию об особенностях магнитного упорядочения.

Вопрос о магнитной структуре оксида $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ рассматривался также в работе [13]. На основе нейтронограмм, полученных на порошковом дифрактометре Echidna, там была предложена модель спинового упорядочения в $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, ко-

торая представляет собой магнитную структуру типа зигзаг с магнитными моментами, преимущественно направленными вдоль кристаллографического направления c . Однако отметим, что первый магнитный пик на нейтронограмме в [13] ассиметричен и уширен по сравнению с другими рефлексами. Возможно, это указывает на особенность функции разрешения дифрактометра Echidna в малых углах. Возможно также, что уширение обусловлено вкладом от второго магнитного рефлекса, не разрешенного в этом эксперименте. Модель магнитной структуры с одним волновым вектором затем была использована для интерпретации данных монокристалльной нейтронной дифракции [14].

Благодаря высокому качеству полученных данных удалось существенно уточнить эту модель. Для определения магнитной структуры была использована разностная нейтронограмма, представляющая чистое магнитное рассеяние, которая получена методом прямого вычитания данных, измеренных при 1.7 и 12 К (рис. 3). Характерные особенности, наблюдаемые при $2\theta \approx 65^\circ$, связаны с наличием небольшого теплового расширения кристаллической решетки, которое приводит к неполному вычитанию наиболее ин-

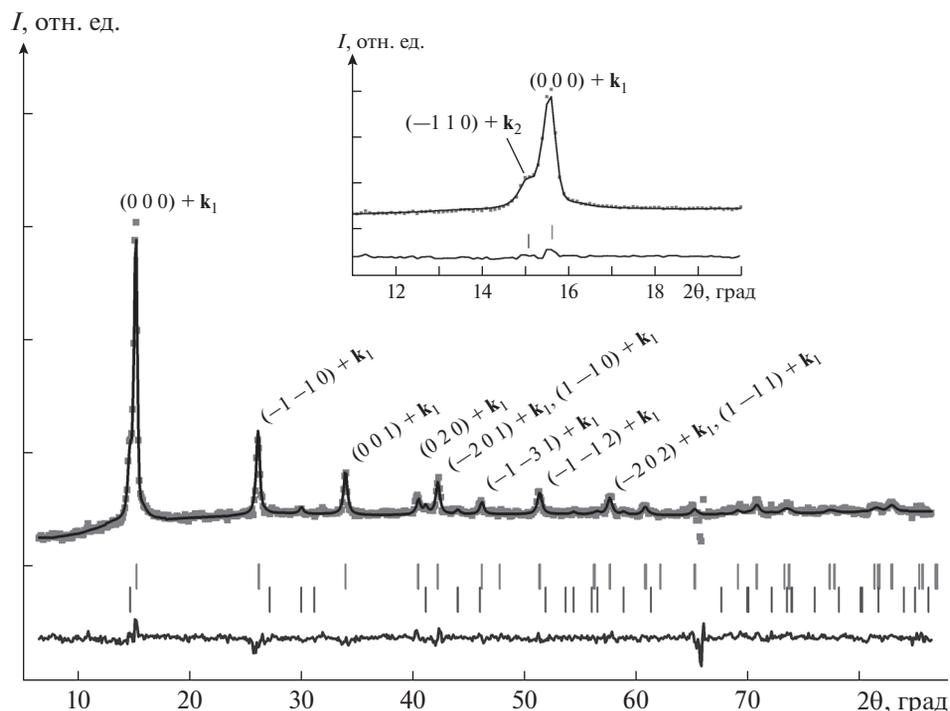


Рис. 3. Результат уточнения разностной нейтронограммы, полученной вычитанием данных, измеренных при 1.7 и 12 К (чистое магнитное рассеяние без ядерного вклада). Верхний и нижний ряд вертикальных рисок указывают положения магнитных отражений, наиболее интенсивные из которых подписаны индексами, для двух фаз с волновыми векторами $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$ и $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ соответственно. На вставке: результат подгонки сдвоенного магнитного пика.

тенсивных ядерных отражений. Все дифракционные линии, как ядерные, так и магнитные, описывались функцией псевдо-Войта, как самой универсальной, представляющей собой линейную комбинацию функций Гаусса и Лоренца. Для нейтронного рассеяния с монохроматическим излучением, где в отличие от рентгена дифракционная линия одна и нет вклада дублетов и тем более других рентгеновских серий, применение функции псевдо-Войта представляется опти-

Таблица 1. Базисные функции двух неприводимых представлений для пр. гр. $C2/m$ и волнового вектора $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$

Неприводимое представление	Базисные векторы		Магнитная структура	
	Co1	Co2		
Γ_1	Ψ_1	(100)	(-100)	зигзаг
	Ψ_2	(010)	(0 -10)	
	Ψ_3	(001)	(00 -1)	
Γ_2	Ψ_1	(100)	(100)	страйп
	Ψ_2	(010)	(010)	
	Ψ_3	(001)	(001)	

Примечание. Два симметрично-независимых положения Co1 и Co2 с координатами $(0, 1/3, 0)$ и $(0, -1/3, 0)$ соответствуют 4g-позиции атома кобальта в кристаллической структуре.

мальным. Установлено, что для индирования всех магнитных пиков необходимо использовать два волновых вектора. Первый найденный вектор $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$ в точности равен установленному в [13]. Соответствующая магнитная элементарная ячейка удвоена вдоль кристаллографических осей a и b по сравнению с моноклинной элементарной ячейкой кристаллической фазы $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, в то время как ее размер вдоль направления c не изменяется. В структуре имеются четыре атома кобальта в 4g-позиции, попарно связанные ввиду центрировки решетки. Позиции симметрично-независимых магнитных атомов указаны в заголовке табл. 1. Их магнитные моменты связаны операторами симметрии, накладывающими определенные ограничения на направления и величины моментов.

Теоретико-групповой и представленийский анализ были использованы для определения базисных функций неприводимых представлений, совместимых с магнитной структурой на основе идентифицированного волнового вектора \mathbf{k}_1 и пр. гр. $C2/m$. Они приводят к наличию двух одномерных неприводимых представлений. Приводимое магнитное представление может быть записано следующим образом:

$$\Gamma_{mag} = 3\Gamma_1^1 + 3\Gamma_2^1. \quad (2)$$

Базисные функции соответствующих неприводимых представлений (или фурье-компоненты намагниченности) приведены в табл. 1. Они рассчитаны с использованием программы BasIreps, входящей в пакет Fullprof. Таким образом, оба неприводимых представления Γ_1 и Γ_2 имеют по три базисных функции, позволяющие независимо варьировать компоненты магнитного момента Co^{2+} вдоль всех кристаллографических осей a , b и c . Кроме того, спиновое упорядочение в сотовых плоскостях зависит от симметрии неприводимых представлений: Γ_1 соответствует магнитному порядку типа зигзаг, а Γ_2 – полосчатой (страйповой) спиновой структуре.

Магнитная структура при низкой температуре была решена методом Ритвельда через добавление базисных функций и информации о симметрии магнитной решетки во входной файл Fullprof (так называемый prg-файл).

Наилучшее соответствие с экспериментом достигается на основе модели магнитной структуры с использованием неприводимого представления Γ_1 . Эта модель структуры представлена на рис. 4а и характеризуется как спиновое упорядочение типа зигзаг. Взаимодействие между соседними сотовыми слоями имеет ФМ-природу. Примечательным фактом является то, что магнитные моменты ионов Co^{2+} лежат полностью в ab -слоях и направлены вдоль распространения зигзага. Величина полного магнитного момента в упорядоченном состоянии составляет $M = 1.9 \mu_B/\text{Co}$, что соответствует записи в векторной форме $\mathbf{M} = (-0.8 \ 1.7 \ 0) \mu_B/\text{Co}$ относительно трех основных кристаллографических направлений.

Отметим еще раз, что использование только одной магнитной фазы не позволяет полностью описать экспериментальные данные, в частности интенсивность первого сдвоенного рефлекса. Для этой цели в рассмотрение был добавлен второй волновой вектор, для которого получено несколько возможных решений. Ввиду наличия только одного отчетливого магнитного рефлекса (но не исключая наложения на другие магнитные пики) получение точного решения затруднено, что существенно увеличивает область поисков. При дальнейшем анализе было использовано следующее допущение: в качестве решения магнитной структуры выбирался самый тривиальный вариант, для описания которого необходимо использовать минимум свободных параметров, но такой, который в то же время приводил бы к максимально правдоподобию согласию с экспериментальными данными. В результате наиболее подходящими оказались два волновых вектора $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ или $(0, 1, 0)$, симметрично эквивалентные друг другу. Наличие “единицы” приводит к добавлению дополнительной фазы $e^{2\pi i \cdot \mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_n}$ у магнитного атома, образованной за счет

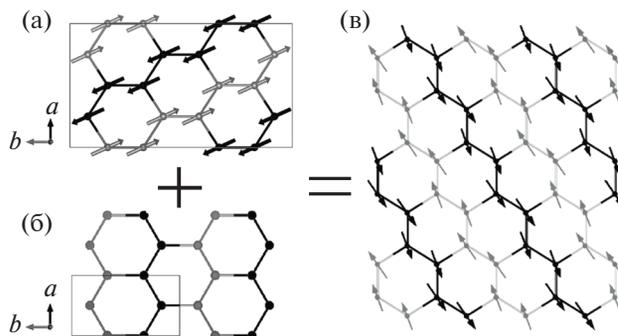


Рис. 4. Модель магнитной структуры $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ при $T = 1.7 \text{ K}$ для неприводимого представления Γ_1 и волнового вектора $\mathbf{k}_1 = (1/2, 1/2, 0)$ (а), для неприводимого представления Γ_4 и $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ (б). Противоположные направления спинов на каждом рисунке обозначены разными оттенками. Результирующая неколлинеарная магнитная структура $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ в предположении нулевой фазы между \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 (в).

вектора трансляции $\mathbf{t}_n = (1/2, 1/2, 0)$. В ходе теоретико-группового анализа установлено, что для волнового вектора \mathbf{k}_2 имеются четыре неприводимых представления, базисные функции которых указаны в табл. 2. Все возможные варианты спинового упорядочения были протестированы на предмет соответствия экспериментальным данным. Установлено, что лучший результат достигается при использовании неприводимого представления Γ_4 . Соответствующая аппроксимация сдвоенного магнитного пика двумя магнитными фазами представлена на вставке рис. 3.

Модель спиновой структуры типа зигзаг, описываемой вторым волновым вектором, представлена на рис. 4б. Взаимодействие между соседними слоями является ФМ, как и для волнового

Таблица 2. Базисные функции неприводимых представлений для пр. гр. $C2/m$ и волнового вектора $\mathbf{k}_2 = (1, 0, 0)$ или $(0, 1, 0)$

Неприводимое представление	Базисные функции			Магнитная структура
		Co1	Co2	
Γ_1	Ψ_1	(010)	(010)	страйп
Γ_2	Ψ_1	(010)	(0 -10)	зигзаг
Γ_3	Ψ_1	(100)	(100)	страйп
	Ψ_2	(001)	(001)	
Γ_4	Ψ_1	(100)	(-100)	зигзаг
	Ψ_2	(001)	(00 -1)	

Примечание. Два симметрично-независимых положения Co1 и Co2 с координатами $(0, 2/3, 0)$ и $(0, -2/3, 0)$ соответствуют 4g-позиции атома Co.

Таблица 3. Сравнение полученных результатов для соединений $A_3M_2SbO_6$

Соединение	T_N , К	θ , К	μ_n , μ_B/M^{2+}	Преимущественное направление магнитного момента	Вектор \mathbf{k}	Магнитная структура
$Li_3Ni_2SbO_6$	15	8	1.62	Перпендикулярно магнитным слоям	$(1/2, 1/2, 0)$	Зигзаг
$Li_3Co_2SbO_6$	9.9	15	3.74	Внутри слоя ab	$(0, 0, 1/2)$	Ферромагнитные слои
$Na_3Co_2SbO_6$	6.7	-10	2.2	Внутри слоя ab	$(1/2, 1/2, 0)$ и $(1, 0, 0)$	Зигзаг

Примечание. T_N – температура Нееля из магнитной восприимчивости, θ – температура Вейсса из аппроксимации парамагнитной восприимчивости $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$, μ_n – магнитный момент, определенный из нейтронограммы, измеренной при минимальной экспериментальной температуре (~ 1.5 К).

вектора \mathbf{k}_1 , но в этом случае зигзаг распространяется вдоль оси a . При этом магнитный момент иона Co^{2+} принимает значение $0.8 \mu_B/Co$ и направлен вдоль c , т.е. перпендикулярно сотовым плоскостям. Так как магнитный форм-фактор резко затухает с увеличением угла рассеяния, наличие только одного отчетливого магнитного пика второй фазы объясняется малым значением магнитного момента.

Отметим, что все магнитные отражения появляются при одной и той же температуре. Это свидетельствует об установлении дальнего магнитного порядка в единой системе и противоречит гипотезе о присутствии какой-либо дополнительной магнитной примеси в соединении.

Наличие двух независимых волновых векторов приводит к некоторой двусмысленности описания спиновой упорядоченности, потому что фазовый фактор между соответствующими коэффициентами Фурье не доступен для эксперимента. Предполагая нулевую фазу между ними, можем предложить магнитную структуру, самую простую из возможных, которая полностью соответствует порошковым дифракционным экспериментальным данным. Итак, спиновая структура $Na_3Co_2SbO_6$ может быть представлена как суперпозиция двух магнитных волновых векторов, что в литературе известно как неколлинеарная магнитная структура. Результирующая спиновая структура $Na_3Co_2SbO_6$ при $T = 1.7$ К изображена на рис. 4в. Она имеет общую зигзагообразную тенденцию с дополнительным наклоном магнитных моментов относительно сотовой плоскости, но при этом общее ФМ-упорядочение между соседними магнитными слоями сохраняется. В результате уточнения магнитной структуры установлено, что магнитный момент принимает максимальное значение, по модулю равное $2.2 \mu_B/Co$.

Сравним результаты нейтронографического исследования магнетизма $Na_3Co_2SbO_6$ с результатами для родственных соединений $Li_3Ni_2SbO_6$ и $Li_3Co_2SbO_6$, обладающих сходной упаковкой жестких сотообразных магнитоактивных слоев.

Низкотемпературная дифракция нейтронов подтвердила для всех составов наличие дальнего магнитного порядка ниже температур Нееля, определенного из температурных зависимостей магнитной восприимчивости и теплоемкости. Появление дополнительных магнитных пиков на новых позициях однозначно указывает на АФМ-характер магнитного упорядочения. В результате полнопрофильного анализа нейтронограмм были предложены модели спиновой структуры для всех изученных соединений. Важно отметить, что $Li_3Ni_2SbO_6$ [2] и $Na_3Co_2SbO_6$ демонстрируют наличие магнитной структуры типа зигзаг, но с существенными различиями. Магнитная структура типа зигзаг неоднократно упоминалась в литературе для соединений с сотообразной решеткой, по сути она означает, что для каждого спина в упорядоченном состоянии существуют два сопоставленных соседа и третий антипараллельный им. Такое упорядочение является результатом сложной конкуренции обменных взаимодействий на гексагональной решетке магнитных атомов. Для магнитной структуры $Li_3Co_2SbO_6$ получен кардинально отличающийся результат, который заключается в формировании ФМ-сотовых слоев, связанных АФМ-образом друг с другом, т.е. так называемой магнитной структуры А-типа [3]. Этот результат, насколько известно, для сотообразных соединений получен нами впервые и впоследствии подтвержден в [15]. Отметим, что все полученные в нейтронных дифракционных экспериментах значения магнитных моментов в насыщении несколько меньше по сравнению с теоретическим значением для спинов $S = 3/2$ и $S = 1$, что естественно ввиду фрустрации обменных взаимодействий в исследуемых системах. Также уменьшение величины магнитного момента может быть связано с наличием дефектов упаковки. В этом случае происходит частичное нарушение дальнего магнитного упорядочения между магнитными слоями, в результате чего интенсивность магнитных пиков уменьшается. Сравнение основных полученных результатов для соединений $A_3M_2SbO_6$ представлено в табл. 3.

Подводя итоги раздела, можно сказать, что на примере трех соединений $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, которые упорядочиваются в моноклинной пр. гр. $C2/m$ и обладают одинаковой сотообразной структурой магнитоактивных слоев, показаны схожесть и различие их основного магнитного состояния. Все соединения демонстрируют похожие магнитные свойства, несмотря на некоторые различия в температурах Нееля и Вейсса. Низкотемпературная дифракция нейтронов подтвердила наличие дальнего магнитного порядка ниже T_N . Появление магнитных пиков на новых позициях однозначно указывает на АФМ-характер фазового перехода у всех исследуемых образцов.

В результате полнопрофильного анализа нейтронограмм были предложены модели спинового порядка в соединениях $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, демонстрирующие магнитную структуру типа зигзаг, но с существенными различиями. В частности, основное состояние магнитной подсистемы в $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ описывается суперпозицией двух волновых векторов, т.е. является неколлинеарной магнитной структурой в отличие от коллинеарной структуры в $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. Для магнитной структуры $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ получен кардинально отличающийся результат, который заключается в формировании сотообразных ФМ-слоев, связанных АФМ-образом друг с другом. В этом случае положительная температура Вейсса может быть объяснена преобладанием внутрислойных обменных ФМ-взаимодействий, доминирующих над межслойными обменами.

Преимущественное направление магнитных моментов в структуре существенным образом зависит от типа магнитного иона. В соединениях $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ и $\text{Na}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ спины Co^{2+} лежат в плоскости ab . В то же время магнитные моменты ионов Ni^{2+} в $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ направлены практически перпендикулярно сотообразным слоям.

1.2. Интерметаллические соединения с мультислойной структурой

Особенностью интерметаллидов RM_2X_2 (R – редкоземельный ион; M – $3d$ -, $4d$ -, $5d$ -переходный металл; $X = \text{Si}$ или Ge) с кристаллической структурой типа ThCr_2Si_2 (пр. гр. $I4/mmm$) является наличие одноименных атомов в несмешивающихся атомных слоях, чередующихся в строгой последовательности вдоль тетрагональной c -оси: $-R-X-M-X-R-$ (рис. 5) [16]. Редкоземельные ионы занимают в этой структуре позицию $2a(0, 0, 0)$, атомы M металла находятся в позиции $4d(0, 0, 0.5)$,

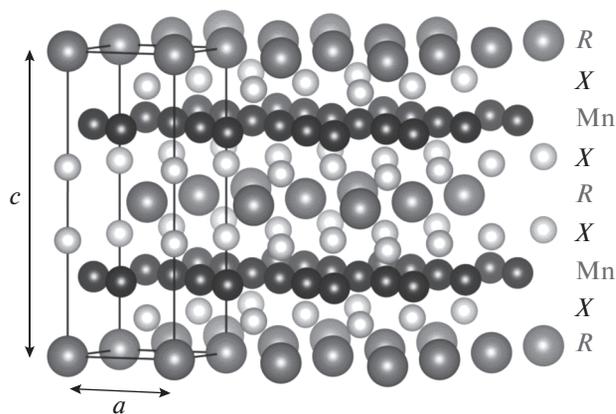


Рис. 5. Слоевая структура редкоземельных соединений RM_2X_2 : $-R-X-Mn-X-R-X = \text{Si, Ge}$.

а X – атомы кремния или германия – локализованы в узлах $4e(0, 0, z \approx 0.38)$. Слоистая кристаллическая структура соединений RM_2X_2 , в которой сочетаются атомные слои из разных групп Периодической таблицы, приводит к существованию в этих соединениях чрезвычайно широкого спектра физических явлений, включающих в себя сверхпроводимость, тяжелые фермионы, эффекты кристаллических полей, многочисленные магнитные структуры и магнитные фазовые переходы.

Среди $3d$ -переходных металлов магнитный момент в RM_2X_2 несут только атомы Mn [16–19]. Изучая соединения RM_2X_2 с “немагнитными” металлами, в частности с $M = \text{Ni}$, можно получить информацию о внутри- и межслойных обменных взаимодействиях редкоземельных ионов. Поэтому исследовали квазитройные соединения $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ при малых концентрациях Mn .

На рис. 6 показана нейтронограмма соединения $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{Si}_2$ при 4.2 К. Нейтронограмма получена на дифрактометре Д-2 с длиной волны нейтронов $\lambda = 0.18$ нм (реактор ИВВ-2М, Институт физики металлов, Заречный, Россия). Чтобы получить полный набор магнитных структур, которые могут реализоваться в соединениях типа $R(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$, выполнили симметричный анализ, следуя методу, изложенному в [20]. Анализ угловых положений рефлексов на нейтронограмме $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{Si}_2$ позволил установить звезду волнового вектора магнитной структуры: $\{\mathbf{k}_8\} = \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) + \mathbf{b}_3/2 = 2\pi/a((1 - 2\mu)/2, (1 + 2\mu)/2, 0)$. Затем были выписаны элементы симметрии в ви-

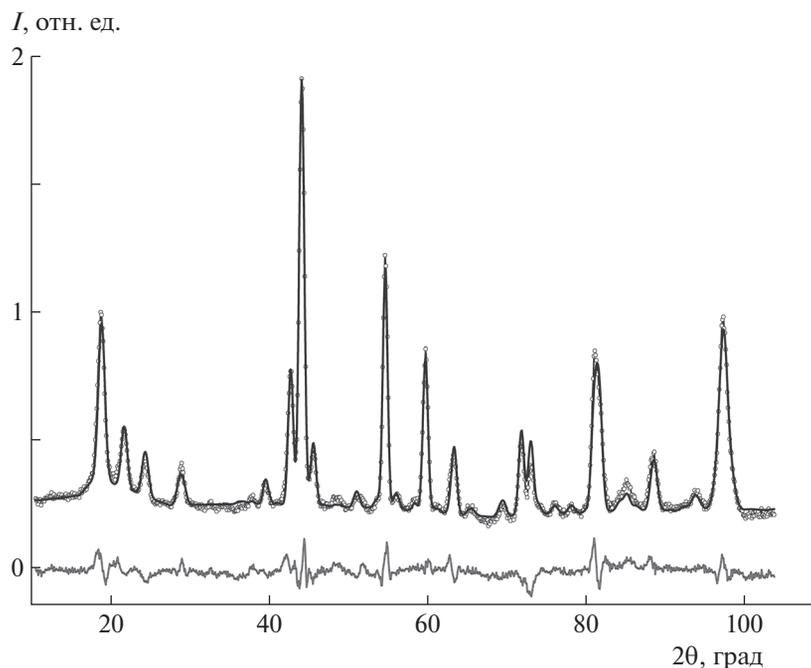


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и расчетная (линия) нейтронограммы $\text{Tb}(\text{Ni}_{0.9}\text{Mn}_{0.1})_2\text{Si}_2$ при 4.2 К; внизу – разность.

де матриц вращения. Все сопровождающие трансляции равны нулю. Далее были выписаны из [21] проективные представления для указанного волнового вектора, ошестствлены неприводимые представления и получен состав приводимого магнитного представления. Используя соотношение (9.15) из [20], рассчитали компоненты базисных функций для каждого неприводимого представления. Базисные функции неприводимых представлений Γ_2 , Γ_3 и Γ_4 для звезды волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\}$ и позиции $1a$ показаны в табл. 4. В пределах элементарной ячейки Tb ионы 1 и 2

Таблица 4. Базисные функции неприводимых представлений пр. гр. $I4/mmm$, входящих в состав магнитного представления с $\{\mathbf{k}_8\} = \mu(\mathbf{b}_1 - \mathbf{b}_2) + \mathbf{b}_3/2 = 2\pi/a((1 - 2\mu)/2, (1 + 2\mu)/2, 0)$

Неприводимое представление	Ионы Tb, позиция $2a$	
	1(0, 0, 0)	2(0.5, 0.5, 0.5)
Γ_2	1 – 10	– 110
Γ_3	001	00 – 1
Γ_4	110	– 1 – 10

формируют АФМ-структуру, которая в кристалле будет представлять собой амплитудно-модулированную магнитную структуру. Спин в i -й ячейке связан со спином в нулевой ячейке соотношением

$$\mathbf{S}_{ni} = \mathbf{S}_{0i} \cos(\mathbf{k}\mathbf{t}_n), \quad (3)$$

где \mathbf{t}_n – вектор трансляции из нулевой ячейки в n -ю ячейку. Подробное описание расчета базисных функций приведено в [22].

Расчетная линия на рис. 6 получена с помощью базисных функций (001) и (00 – 1) для звезды волнового вектора $\{\mathbf{k}_8\} = (0.416, 0.584, 0)$. Магнитный момент ионов Tb равен $7.4(1) \mu_B$, атомы Mn/Ni немагнитны. Магнитная структура $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9})_2\text{Si}_2$ приведена на рис. 7. Формирование амплитудно-модулированной магнитной структуры в $\text{Tb}(\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9})_2\text{Si}_2$ обусловлено одноосной магнитной анизотропией ионов Tb и конкуренцией внутри- и межслойных РККИ-взаимодействий (Рудермана–Киттеля–Касуя–Иосиды) между ионами Tb. На кривых намагничивания такой структуры наблюдаются множественные скачки (так называемая Devil's Staircase), обусловленные существованием целого ряда промежуточных магнитных структур при приложении внешнего магнитного поля.

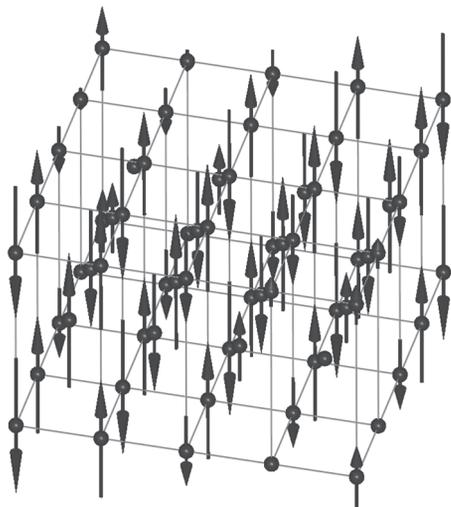


Рис. 7. Магнитная структура $Tb(Ni_{0.9}Mn_{0.1})_2Si_2$ при 4.2 К.

Соединения RM_2X_2 с магнитным $3d$ -металлом ($M = Mn$) проявляют чрезвычайно большое разнообразие магнитных структур и фазовых переходов. Например, в [17] была введена классификация магнитных структур в подрешетке Mn, включающая в себя девять базовых типов магнитных структур. При этом еще не были описаны магнитные структуры, возникающие в соединениях с магнитными редкоземельными ионами.

Квазидвумерный характер магнитного упорядочения в интерметаллидах RMn_2Si_2 проявляется в существовании зависимости ФМ- или АФМ-типа межслойного Mn–Mn-порядка от межатомного расстояния Mn–Mn внутри слоя d_{Mn-Mn} . Смена знака обменного интеграла происходит при $d_{Mn-Mn} = d_{cr} \approx 0.285-287$ нм [16, 23–26]. Кроме критического расстояния d_{cr} принято выделять еще одно критическое расстояние между атомами марганца, равное $d_{c2} \approx 0.284$ нм. Считается, что в соединениях RMn_2X_2 с $d_{c2} < d_{Mn-Mn} < d_{cr}$ реализуется угловая магнитная структура внутри слоев Mn и межслойное АФМ-упорядочение. В соединениях с $d_{Mn-Mn} < d_{c2}$ реализуется коллинеарное ФМ-упорядочение внутри слоев марганца и межслойное АФМ-упорядочение. Изменяя межатомное расстояние d_{Mn-Mn} с помощью замещений или приложением давления, можно управлять магнитными структурами и фазовыми переходами в квазитройных соединениях типа $R'_{1-x}R''_xMn_2X_2$ или $RMn_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ [24–31]. Поэтому ожидали, что в системе соединений $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ с ростом x

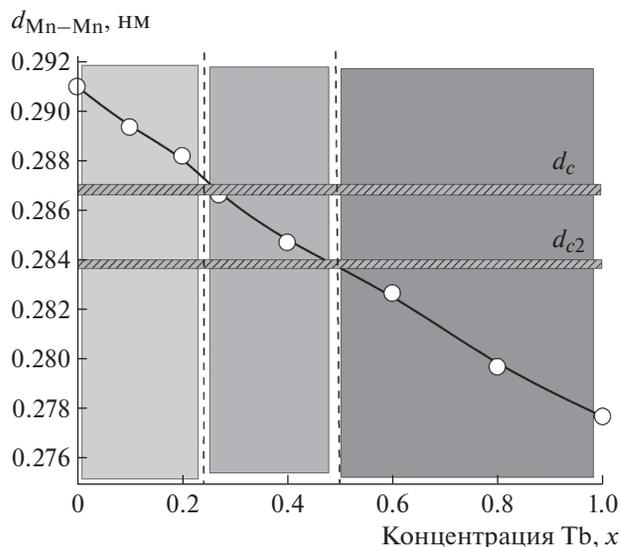


Рис. 8. Концентрационная зависимость межатомного внутрислойного Mn–Mn-расстояния в соединениях $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ при 293 К.

будет происходить смена ФМ-упорядочения Mn-моментов на АФМ, так как замещение ионов лантана ионами тербия вызывает уменьшение расстояния d_{Mn-Mn} до значения ниже d_{cr} (рис. 8).

Спонтанное и индуцированное внешним магнитным полем изменение типа межслойного Mn–Mn магнитного упорядочения в соединениях с $d_{Mn-Mn} \approx d_{cr}$ сопровождается большими объемными, анизотропными и практически безгистерезисными изменениями кристаллической решетки [28, 30]. Это позволяет рассматривать интерметаллиды RMn_2X_2 как перспективные высокомагнитострикционные материалы. Изучение магнитных фазовых переходов в RMn_2X_2 представляет интерес и с точки зрения поиска материалов, обладающих большим магнитокалорическим эффектом [31].

На рис. 9 и 10 показаны экспериментальные и расчетные нейтронограммы соединений $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ с $x = 0, 0.1, 0.2, 0.27, 0.4$ и 1.0 при 4.2 и 293 К. Нейтронограммы получены на дифрактометре Д-3 (реактор ИВВ-2М). Все нейтронограммы указывают на волновой вектор магнитной структуры $\mathbf{k} = (001)$. При расчете нейтронограмм учитывали результаты выполненного в [22] симметричного анализа магнитных структур, которые могут реализоваться в соединениях $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ для вектора $\mathbf{k} = (001)$.

При 4.2 К в образце с $x = 0$ реализуется межслойное ФМ-упорядочение магнитных моментов

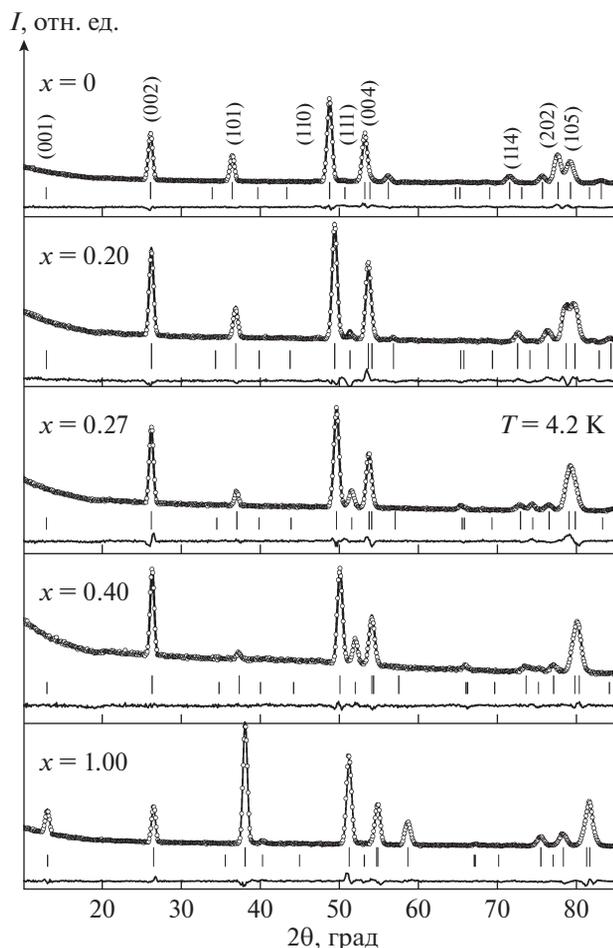


Рис. 9. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) нейтронограммы $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 К; внизу – разность.

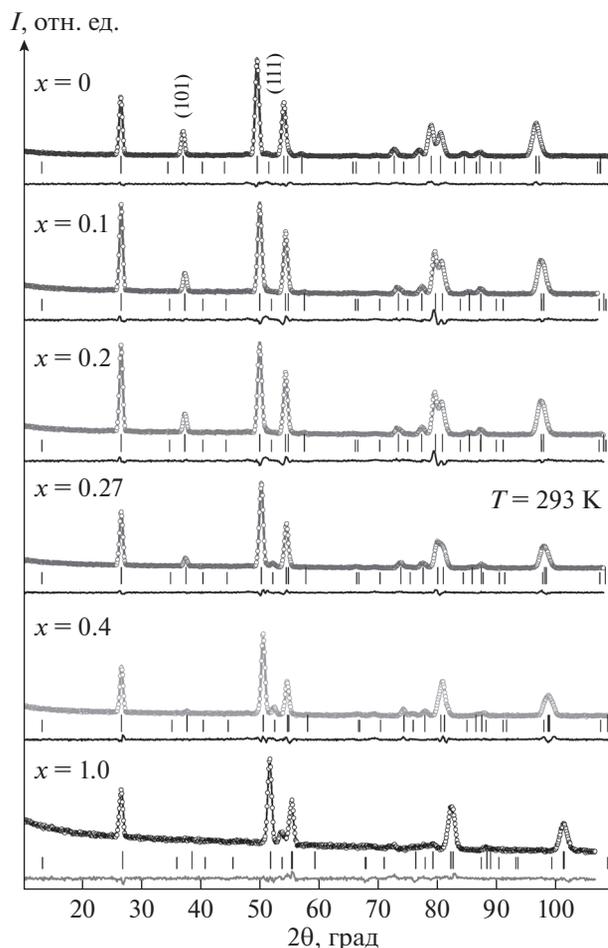


Рис. 10. Экспериментальная (точки) и расчетная (линии) нейтронограммы $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 293 К; внизу – разность.

марганца (F) (рис. 11) [32]. При $x = 0.2$ наблюдается смешанное состояние с межслойным Mn–Mn магнитным ФМ- и АФМ-упорядочением. При $x = 0.27$ и 0.4 формируется межслойное АФМ-упорядочение магнитных моментов атомов марганца (AF). В образце с $x = 1.0$ межслойное упорядочение Mn–Mn вновь становится ферромагнитным (F'); при этом формируется ФМ-упорядочение проекций магнитного момента атомов Mn в базисной плоскости. Для всех остальных составов внутри Mn-слоев реализуются угловые структуры с АФМ-упорядочением проекций спинов Mn-атомов на базисную плоскость.

Существование межслойного ФМ-упорядочения Mn-моментов наиболее ярко проявляется на нейтронограммах в наличии магнитного вклада в рефлекс (112). Вклад от АФМ-порядка проявляется в изменении интенсивности магнитного рефлекса (111) с концентрацией x .

При 4.2 К магнитный рефлекс (111) присутствует на нейтронограммах для $x \leq 0.2$ и $x = 1.0$, т.е. с ростом концентрации Tb изменение типа

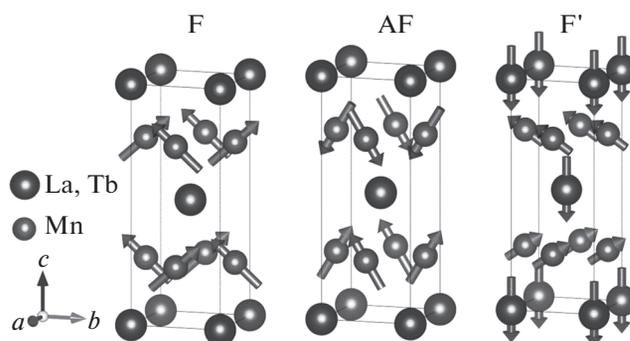


Рис. 11. Магнитные структуры в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 К. F для $x = 0, 0.2$; AF для $x = 0.2, 0.27, 0.4$; F' для $x = 1.0$.

Таблица 5. Параметры кристаллической и магнитной структуры соединений $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 К

x	Магнитная структура	μ_{Mn}^x, μ_B	μ_{Mn}^z, μ_B	μ_{Mn}, μ_B	μ_{Tb}, μ_B	R_{Brag}	R_{mag}	χ^2
0	F	2.06(2)	1.81(3)	2.74(3)		5.41	5.21	4.10
0.2	F + AF	1.09(1)	0.91(2)	1.42(2)	0.3(5)	6.58	16.0	7.20
0.27	AF	1.15(3)	1.84(3)	2.18(3)	1.0(8)	4.81	10.8	4.90
0.4	AF	0.66(5)	2.08(3)	2.18(3)	0.7(6)	5.56	16.1	2.46
1.0	F'	1.27(2)	0.85(5)	1.53(3)	8.9(1)	4.44	5.24	5.64

Примечание. μ_{Mn}^x и μ_{Mn}^z – проекции магнитного момента тома Mn на оси x и z ; μ_{Mn} и μ_{Tb} – полные моменты атомов Mn и Tb; R_{Brag} , R_{mag} и χ^2 – параметры соответствия.

межслойного Mn–Mn-упорядочения происходит дважды: при критических концентрациях тербия $x_{cr} \approx 0.2$ и $x_{c2} \approx 0.5$. В образце с $x = 0.2$ присутствует как рефлекс (111), так и (112), что указывает на наличие в этом образце областей с межслойным АФМ- и ФМ-упорядочением Mn-моментов. Такое сосуществование АФМ- и ФМ-фаз ранее наблюдалось в интерметаллиде $\text{La}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{Mn}_2\text{Si}_2$ и в $\text{CeMn}_2\text{Ge}_{2-x}\text{Si}_x$ в интервале концентраций $0.6 < x < 1.25$ [24, 26]. Как в случае указанных интерметаллидов, так и в рассматриваемом случае сосуществование АФМ- и ФМ-фаз имеет место, когда расстояния между Mn-атомами в базисной плоскости близки к критическому $d_{\text{Mn-Mn}} \approx d_c$. При d_c происходит концентрационный АФМ–ФМ-переход. В таких соединениях магнитное состояние оказывается крайне чувствительно к значениям параметров решетки, и даже их небольшие различия, вызванные нестатистическим распределением атомов разного сорта в плоскостях или магнитострикционными искажениями, могут приводить к появлению областей с магнитным АФМ- и ФМ-упорядочением, несмотря на то, что по рентгеноструктурным данным соединения являются структурно однофазными. По видимому, только структурные исследования с использованием синхротронного излучения позволяют определить сосуществование областей с очень близкими параметрами решетки a [24].

В TbMn_2Si_2 при 4.2 К реализуется межслойное Mn–Mn ФМ-упорядочение, характеризующееся наличием коллинеарного внутрислойного ФМ-упорядочения проекций Mn-моментов в базисной плоскости и АФМ-порядка в соседних слоях F'.

Такое изменение внутрислойного магнитного упорядочения Mn-моментов приводит к появлению на нейтронограмме интенсивного магнитного рефлекса (001).

Установлено, что интенсивность рефлекса (101) уменьшается с ростом концентрации x вместо ожидаемого увеличения и достижения максимальной интенсивности при концентрации $x = 1.0$. Такую зависимость интенсивности (101) следовало ожидать, так как магнитный структурный фактор для отражения (101) определяется в основном вкладом от рассеяния нейтронов на Tb-моментах. Следовательно, в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ магнитные моменты Tb-ионов разупорядочены, по крайней мере в составах с $0.2 < x < 0.5$.

Численные значения проекций и полных магнитных моментов ионов Tb и атомов Mn при 4.2 К приведены в табл. 5. Видно, что полный момент атома Ni уменьшается от 2.73 до 1.53 μ_B с ростом концентрации x .

При 293 К на нейтронограммах образцов с $x < 0.27$ отсутствует рефлекс (111) и присутствует рефлекс (112), что указывает на межслойное ФМ-упорядочение магнитных Mn-моментов. В составах с $x \geq 0.27$, где реализуется межслойное АФМ-упорядочение Mn-моментов, появляется рефлекс (111) и исчезает рефлекс (112). При 293 К спины ионов Tb разупорядочены, следовательно, величина магнитного вклада в интенсивность рефлекса (101) отражает только величину проекции магнитных Mn-моментов на базисную плоскость μ_x в состояниях ФМ и АФМ. С ростом концентрации тербия на нейтронограммах происходит умень-

Таблица 6. Параметры кристаллической и магнитной структуры соединений $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 293 К

x	Магнитная структура	$\mu_{\text{Mn}}^x, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Mn}}^z, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Mn}}, \mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Tb}}, \mu_{\text{B}}$	$R_{\text{Brag}}, \%$	$R_{\text{mag}}, \%$	χ^2
0	F	1.70(1)	0.90(4)	1.92(3)		3.13	5.58	3.75
0.1	F	1.41(2)	0.54(9)	1.51(4)	0	4.29	5.62	6.11
0.2	F	1.42(2)	0.60(8)	1.54(4)	0	4.18	6.88	5.81
0.27	AF	0.95(2)	1.02(2)	1.39(2)	0	1.5	8.81	2.51
0.4	AF	0.31(9)	1.47(3)	1.50(4)	0	4.01	11.0	3.52
1.0	AFi	0.00(0)	1.83(3)	1.83(3)	0	8.01	19.1	2.82

Примечание. μ_{Mn}^x и μ_{Mn}^z – проекции магнитного момента атома Mn на оси x и z ; μ_{Mn} и μ_{Tb} – полные моменты атомов Mn и Tb; R_{Brag} , R_{mag} и χ^2 – параметры соответствия.

шение интенсивности рефлекса (101), что соответствует уменьшению угла отклонения магнитных Mn-моментов от c -оси.

При 293 К изменение магнитной структуры в $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ с ростом концентрации x согласуется с представлениями о существовании критических расстояний между атомами марганца в слое (рис. 8, рентгенографические данные получены В.И. Гавико в совместной работе). Из-за лантаноидного сжатия увеличение концентрации x в $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ приводит к монотонному уменьшению расстояния $d_{\text{Mn-Mn}}$ от $d_{\text{Mn-Mn}} > d_{cr}$ при $x < 0.27$ до $d_{c1} < d_{\text{Mn-Mn}} < d_{cr}$ в соединениях с $0.27 < x < 0.5$ и до $d_{\text{Mn-Mn}} < d_{c1}$ при $x > 0.5$. В соединениях, в которых $d_{\text{Mn-Mn}} > d_{cr}$ реализуется межслойное Mn–Mn ФМ-упорядочение, в образцах, где $d_{c1} < d_{\text{Mn-Mn}} < d_{cr}$, имеет место АФМ, и в соединениях с $d_{\text{Mn-Mn}} < d_{c1}$ наблюдается АФМ-порядок с коллинеарным упорядочением Mn-моментов в плоскости.

С ростом концентрации x происходит усиление внутрислойных Tb–Tb и межслойных Tb–Mn обменных взаимодействий. Это приводит к фрустрированному состоянию, в котором обменные Tb–Mn-взаимодействия стремятся выстроить Tb-моменты антипараллельно каждому из антипараллельно связанных Mn-моментов из соседних слоев. Так как обе (Tb и Mn) подрешетки обладают сильной одноосной анизотропией, то в результате конкуренции взаимодействий магнитные моменты ионов Tb становятся неупорядоченными. Фрустрированное состояние сохраняется до тех пор, пока обменные межслойные

Tb–Mn-взаимодействия ($\lambda_{\text{Tb-Mn}}$) меньше, чем обменные межслойные Mn–Mn-взаимодействия ($\lambda_{\text{Mn-Mn}}$). С ростом концентрации x при $x > 0.5$ выполняется условие $\lambda_{\text{Mn-Mn}} < \lambda_{\text{Tb-Mn}}$, что сопровождается формированием “возвратного” межслойного Mn–Mn ФМ F'. При этом существование сильного АФМ Mn–Mn межслойного обменного взаимодействия приводит к отклонению магнитных моментов Mn в слое от c -оси. Конкуренция обменных взаимодействий и существование сильной одноосной анизотропии препятствуют возникновению дальнего магнитного порядка в подрешетке Tb.

Итак, на основании дифракции нейтронов установлены магнитные структуры, реализующиеся в соединениях $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ при 4.2 и 293 К.

При 293 К с ростом концентрации x и уменьшением расстояния $d_{\text{Mn-Mn}}$ происходит смена типа межслойного Mn–Mn магнитного упорядочения от ФМ к АФМ при $d_{\text{Mn-Mn}} = d_c = 0.287$ нм ($x = 0.2$), что согласуется с представлениями о существовании критического расстояния между атомами марганца, расположенными в одном слое кристалла типа RMn_2X_2 .

При 4.2 К тип межслойного магнитного Mn–Mn упорядочения изменяется дважды с ростом концентрации x . В промежуточной области концентраций $0.2 < x \leq 0.5$ реализуется фрустрированное состояние в Tb-подрешетке.

В соединениях $\text{Tb}(\text{Ni}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{Si}_2$ с малой концентрацией x , где атомы $3d$ -переходных металлов немагнитны, спины Tb-ионов упорядочены АФМ, а в составах $\text{La}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Mn}_2\text{Si}_2$ с магнитными

Mn-атомами имеет место ФМ-упорядочение спинов ионов тербия. Это свидетельствует о сильном влиянии обменного Tb–Mn-взаимодействия на формирование магнитного упорядочения в Tb-подрешетке при 4.2 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Слоистые оксиды с сотообразной сверхструктурой $A_3M_2SbO_6$ (где $A = Li, Na, M = Co, Ni$) и редкоземельные интерметаллиды $La_{1-x}Tb_x(Ni_{1-x}Mn_x)_2Si_2$ исследованы методом магнитной нейтронографии. Изученные соединения можно рассматривать как природные квазидвумерные магнетики. Показано, как расшифрованы соизмеримые и несоизмеримые, коллинеарные и скошенные магнитные структуры, реализующиеся в указанных соединениях. На основе полученной информации о магнитной структуре сделаны выводы о механизмах формирования магнитных свойств и происхождении различных магнитных фазовых переходов в данных соединениях.

Слоистые оксиды $A_3M_2SbO_6$ и интерметаллиды $La_{1-x}Tb_xMn_2Si_2$ характеризуются общим свойством – существованием фрустрированного магнитного состояния, возникающего из-за конкуренции ФМ- и АФМ-взаимодействий при наличии сильной анизотропии.

Теоретические предсказания необычных магнитных явлений, в частности поиска и реализации новых экзотических магнитных состояний вещества, стимулируют быстрое развитие экспериментальной техники для магнитной нейтронографии, новых подходов к расшифровке магнитных структур и их программного воплощения.

Полученные результаты демонстрируют, что магнитная нейтронография была и остается единственным прямым методом, позволяющим получать данные о сложных спиновых структурах.

Авторы выражают благодарность А.Е. Теплых за помощь в нейтронографических измерениях на интерметаллиде $Tb(Ni_{0.9}Mn_{0.1})_2Si_2$.

Результаты нейтронографических исследований, представленные в разд. 1.1., получены при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-12-00375), в разд. 1.2. – получены в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (темы “Поток”, № АААА-А18-118020190112-8, и “Магнит” № АААА-А18-118020290129-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Реакторный комплекс ПИК / Под ред. Аксенова В.Л., Ковальчука М.В. Т. 2. Научное обоснование комплекса экспериментальных станций на реакторе ПИК. 196 с.; Т. 4. Концепция инвестиционного проекта “Создание приборной базы реакторного комплекса ПИК. 79 с. М.: ФГБУ “ПИЯФ” НИЦ “Курчатовский институт”, 2014.
2. *Kurbakov A.I., Korshunov A.N., Podchezertsev S.Yu. et al.* // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. P. 024417.
3. *Stratan M.I., Shukaev I.L., Vasilchikova T.M. et al.* // New J. Chem. 2019. V. 43. P. 13545.
4. *Kitaev A.* // Ann. Phys. 2006. V. 321. P. 2.
5. *Liu H., Khaliullin G.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 014407.
6. *Sano R., Kato Y., Motome Y.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 97. P. 014408.
7. *Liu H., Chaloupka J., Khaliullin G.* // Phys. Rev. Lett. 2020. V. 125. P. 047201.
8. *Motome Y., Sano R., Jang S. et al.* // J. Phys. Condens. Matter. 2020. V. 32. P. 404001.
9. *Fouet J.B., Sindzingre P., Lhuillier C.* // Eur. Phys. J. B. 2001. V. 20. P. 241.
10. *Li P.H.Y., Bishop R.F., Farnell D.J.J., Campbell C.E.* // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 144404.
11. *Politaev V.V., Nalbandyan V.B., Petrenko A.A. et al.* // J. Solid State Chem. 2010. V. 183. P. 684.
12. *Rodríguez-Carvajal J.* // FullProf_suite. <http://www.ill.eu/sites/fullprof/>
13. *Wong C., Avdeev M., Ling C.D.* // J. Solid State Chem. 2016. V. 243. P. 18.
14. *Yan J.-Q., Okamoto S., Wu Y. et al.* // Phys. Rev. Mater. 2019. V. 3. P. 074405.
15. *Brown A.J., Xia Q., Avdeev M., Kennedy B.J., Ling C.D.* // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 13881.
16. *Szytula A.* // Handbook of Magnetic Materials // Ed. Buschow K.H.J. Amsterdam: Elsevier, 1991. P. 85.
17. *Venturini G., Welter R., Ressouche E. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 1995. V. 150. P. 197.
18. *Герасимов Е.Г., Гавико В.С., Зайков Н.К. и др.* // Физика металлов и металловедение. 2000. Т. 90. № 3. С. 23.
19. *Герасимов Е.Г., Дорофеев Ю.А., Пак Дж.-Г. и др.* // Физика металлов и металловедение. 2004. Т. 97. № 3. С. 24.
20. *Изюмов Ю.А., Найш В.Е., Озеров Р.П.* Нейтронография магнетиков. М.: Атомиздат, 1981. 311 с.
21. *Ковалев О.В.* Неприводимые и индуцированные представления и коопредставления Федоровских групп. М.: Наука, 1986. 368 с.
22. *Вохмянин А.П., Пирогов А.Н.* // Физика металлов и металловедение. 2014. Т. 115. № 5. С. 487.

23. *Dorofeev Yu.A., Gerasimov E.G., Pirogov A.N. et al.* // Physica B. 2004. V. 350. P. 175.
24. *Md Din M.F., Wang J.L., Cheng Z.X. et al.* // Compounds. Sci. Rep. 2015.V. 5. P. 11288.
25. *Wang J.L., Kennedy S.J., Campbell S. et al.* // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 104401.
26. *Мушников Н.В., Герасимов Е.Г., Гавико В.С. и др.* // ФТТ. 2018. Т. 60. С. 1071.
27. *Wang J.L., Caron L., Campbell S.J. et al.* // Phys. Rev. Lett. 2013. V. 110. P. 217211.
28. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Goto T.* // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 064446.
29. *Kaštil J., Arnold Z., Isnard O. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2017. V. 424. P. 416.
30. *Mushnikov N.V., Gerasimov E.G.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 676. P. 74.
31. *Duraj M., Szytuła A.* // Acta Phys. Pol. A. 2010. V. 117. № 4. P. 603.
32. *Gerasimov E.G., Mushnikov N.V., Terentev P.B. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 731. P. 397.

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В МАТЕРИАЛАХ И ИЗДЕЛИЯХ

© 2021 г. В. Т. Эм^{1,*}

¹ *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

**E-mail: Em_VT@nrcki.ru*

Поступила в редакцию 15.06.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 30.09.2020 г.

Рассмотрены развитие и современное состояние приборной базы исследований внутренних напряжений методом дифракции нейтронов. За последние 15 лет достигнут значительный прогресс в методике эксперимента на стационарных и импульсных источниках нейтронов. Были созданы специализированные стресс-дифрактометры, которые позволяют решать широкий круг инженерных и технологических задач и задач фундаментального материаловедения. Рассмотрены действующие в России два нейтронных стресс-дифрактометра: ФСД на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ и СТРЕСС на реакторе ИР-8 в НИЦ “Курчатовский институт”. Приведены примеры исследований на этих приборах.

DOI: 10.31857/S002347612102003X

ОГЛАВЛЕНИЕ

- Введение
1. Нейтрон-дифракционный метод исследования внутренних напряжений
 2. Развитие стресс-дифрактометрии на стационарных реакторах
 - 2.1. Выбор монохроматора и длины волны нейтронов
 - 2.2. Позиционно-чувствительный детектор
 - 2.3. Система позиционирования образца
 - 2.4. Выделение пробного объема
 3. Развитие стресс-дифрактометрии на импульсных источниках нейтронов
 - 3.1. Дифрактометры по времени пролета
 - 3.2. Оптимизация TOF стресс-дифрактометров
 - 3.3. Режимы работ TOF стресс-дифрактометров
 4. Исследование напряжений на импульсном реакторе ИБР-2
 - 4.1. Фурье-стресс-дифрактометр ФСД
 - 4.2. Примеры исследований
 5. Исследование напряжений на реакторе ИР-8
 - 5.1. Дифрактометр СТРЕСС
 - 5.2. Примеры исследований
- Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Внутренние или остаточные напряжения — это напряжения, которые уравновешены в неподвижном теле в отсутствие приложенных к нему внешних сил. Они возникают при неоднородной деформации в объеме тела и в большинстве случаев образуются в деталях в процессе их изготовления (механическая обработка, термообработка, сварка и т.д.) или эксплуатации. Внутренние напряжения, складываясь с напряжениями, прилагаемыми при эксплуатации детали, могут стать причиной ее преждевременного разрушения. Кроме того, остаточные напряжения могут значительно ухудшить коррозионную стойкость, стойкость к образованию трещин, усталостную прочность материала. С другой стороны, остаточные напряжения могут быть полезными и специально внесены в деталь (например, при поверхностной обработке), чтобы увеличить срок ее службы. Поэтому количественная информация об остаточных напряжениях важна для выбора оптимальной технологии изготовления и конструкции детали.

После открытия рентгеновских лучей в 1896 г. начиная с 20-х годов прошлого столетия начал развиваться метод измерения остаточных напряжений, основанный на дифракции рентгеновских лучей. В настоящее время рентгеновский метод хорошо развит и широко применяется в науке и технике. Однако из-за малой проникающей способности рентгеновских лучей (в стали не-

скольких десятков микрон) рентгеновский метод дает информацию о напряжениях на поверхности или приповерхностных слоях материала. Проникающая способность нейтронов в большинстве материалов значительно выше (в стали несколько десятков миллиметров), поэтому с появлением интенсивных источников нейтронов, с 80-х годов прошлого столетия, начал развиваться нейтрон-дифракционный метод измерения остаточных напряжений.

На начальном этапе нейтронная стресс-дифрактометрия развивалась как единственный прямой и неразрушающий метод определения микро- и макронапряжений внутри материалов для решения прикладных инженерных и технологических задач. Однако поскольку дифракционные методы основаны на измерении упругих деформаций в кристаллической решетке отдельных зерен, составляющих материал, нейтронный метод дает информацию о реакции зерен на напряжения в зависимости от их ориентации, состава, окружения другими зернами или аморфной матрицей, внешних условий и т.д. То есть нейтронный метод позволяет “заглянуть” внутрь поликристаллического материала и на микроскопическом уровне изучить формирование напряженно-деформированного состояния в нем. Поэтому в последнее десятилетие стресс-дифрактометрия стала мощным инструментом в изучении фундаментальных вопросов материаловедения. В частности, в последнее время интенсивно развиваются работы, связанные с изучением распределения напряжений между упрочняющими добавками и матрицей в сплавах, изучением концентрации дислокаций и связанных с ними напряжениями в сильно деформированных сплавах с повышенной пластичностью, изучением напряжений, возникающих при фазовых переходах, изучением процессов развития трещин и их связи с напряжениями; интенсивно проводятся работы с целью верификации различных теоретических моделей формирования напряжений.

Недостатком нейтронного метода является относительно слабая яркость нейтронных источников. Даже современные источники нейтронов имеют яркость на 3 порядка меньше, чем яркость лабораторной рентгеновской трубки. Первые нейтронные эксперименты по исследованию внутренних напряжений были проведены на порошковых нейтронных дифрактометрах. При этом максимальная толщина стальной пластины, в которой можно было измерить напряжения за разумное время, была около 20 мм. Как только была показана возможность измерения напряжений нейтронным методом, были разработаны специализированные стресс-дифрактометры. Благодаря оптимизации компонент и оптических схем установок максимальная толщина была доведена до 40 мм в стали, чего вполне достаточно

для исследования большинства промышленных образцов. В настоящее время нейтронный метод является единственным неразрушающим методом, который позволяет изучить распределение всех компонент тензора напряжений в объеме массивных материалов [1, 2]. Метод имеет международный стандарт ISO/TS 21432 [3].

В связи с важностью стресс-дифрактометрии для решения прикладных и фундаментальных задач практически во всех ведущих центрах, имеющих источники нейтронов для экспериментов на выведенных пучках, были созданы специализированные стресс-дифрактометры (табл. 1). Показательным является то, что на всех источниках нейтронов, построенных в последние годы (OPAL, Австралия, SNS, США, JSNS, Япония, CARR, КНР), стресс-дифрактометры входили в список приборов, запускаемых в первую очередь.

В настоящее время в России активно функционируют два стресс-дифрактометра. Первый стресс-дифрактометр, работающий по методике времени пролета ФСД, был запущен около 20 лет назад в ОИЯИ (Объединенный институт ядерных исследований, Дубна) на импульсном реакторе ИБР-2 [4, 5]. Стресс-дифрактометр EPSILON на том же реакторе из-за худших характеристик [5] использовался мало и в данном обзоре не рассматривается. В 2016 г. в НИЦ “Курчатовский институт” на реакторе ИР-8 был введен в строй первый стресс-дифрактометр на монохроматических нейтронах СТРЕСС [6, 7].

1. НЕЙТРОН-ДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Нейтронный метод измерения напряжений основан на законе Вульфа–Брэгга:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda, \quad (1)$$

где d_{hkl} – расстояние между атомными плоскостями кристаллической решетки с миллеровскими индексами hkl , θ_{hkl} – брэгговский угол рассеяния от плоскостей hkl , λ – длина волны нейтронов (далее для простоты индексы hkl опущены).

Из закона следует, что если известны длина волны нейтронов λ и Брэгговский угол рассеяния θ , то можно определить межплоскостное расстояние d . Из сравнения межплоскостных расстояний в напряженном образце d и образце без напряжений d_0 можно определить относительную деформацию ϵ в направлении нормали к этим плоскостям (в направлении вектора рассеяния \mathbf{Q}):

$$\epsilon = \Delta d / d = (d - d_0) / d_0. \quad (2)$$

Таким образом, кристаллическую решетку, или вернее межплоскостное расстояние, можно ис-

Таблица 1. Наиболее часто упоминаемые в литературе стресс-дифрактометры на стационарных (СИ) и импульсных (ИИ) источниках нейтронов

Тип источника	Стресс-дифрактометр	Реактор, год запуска или модернизации	Мощность, МВт	Месторасположение
СИ	SALSA	HFR ILL, 1995	57	Франция, Гренобль
	STRESS-SPEC	FRM II, 2005	20	Германия, Мюнхен
	SS	LVR – 15, 1965	15	Чехия, Ржеж
	HRSD			
	СТРЕСС	ИР-8, 1981	8	Россия, Москва
	NRSF	HFIR, 1966	85	США, Ок-Ридж
	RSD	NBSR-NIST, 1985	20	США, Гейтерсберг
	RSI	HANARO, 1995	30	Южная Корея, Даеджон
	KOWARI	OPAL, 2007	20	Австралия, Сидней
	RESA-1	JRR-3M, 1991	20	Япония, Токай
	RSND	CMRR, 2012	20	Китай, Мьян-Янг
	RSD	CARR, 2010	60	Китай, Пекин
	MPISI	SAFARI-1, 2012	20	ЮАР, Пелиндаба
	ИИ	ENGIN X	ISIS I, 1985	0.2
ФСД		ИБР-2, 2012	2	Россия, Дубна
SMARTS		LANSCE, 1985	0.1	США, Лос-Аламос
VULCAN		SNS, 2006	1	США, Ок-Ридж
TAKUMI		JSNS, 2009	1	Япония, Ибараки

Примечание. SALSA – Strain Analyzer for Large and Small scale engineering Applications, SS – Strain Scanner, HRSD – High Resolution Stress Diffractometer, NRSF – Neutron Residual Stress Facility, RSD – Residual Stress Diffractometer, RSI – Residual Stress Instrument, RESA – Residual Stress Analyzer, RSND – Residual Stress Neutron Diffractometer, MPISI – Materials Probe for Internal Strain Investigations, ФСД – фурье-стресс-дифрактометр, SMARTS – Spectrometer for Materials Research at Temperature and Stress; HFR ILL – High Flux Reactor at the Institut Laue Langevin, FRM II – Forschungsreaktor Munchen II, LVR – Легководный исследовательский реактор, HFIR – High Flux Isotope Reactor, NBSR-NIST – Neutron Beam Split-core Reactor at the National Institute of Standards and Technology, HANARO – High-Flux Advanced Neutron Application Reactor, OPAL – Open Pool Australian Light-water reactor, JRR-3M – Japan Research Reactor 3M, CMRR – China Mianyang Research Reactor, CARR – China Advanced Research Reactor, SAFARI-1 – South Africa Fundamental Atomic Research Installation-1, ИБР-2 – Импульсный Быстрый Реактор-2, LANSCE – Los-Alamos Neutron Scattering Center, SNS – Spallation Neutron Source, JSNS – Japan Spallation Neutron Source.

пользовать как встроенный датчик относительной деформации.

На дифрактометре с постоянной длиной волны λ межплоскостному расстоянию d соответствует дифракционный пик на угле рассеяния 2θ так, что относительную деформацию вдоль вектора рассеяния Q можно определить по сдвигу Брэгговского угла рассеяния для напряженного образца относительно ненапряженного:

$$\varepsilon = (d - d_0)/d_0 = -(2\theta - 2\theta_0)/2 \operatorname{ctg} \theta_0. \quad (3)$$

На рис. 1 показана принципиальная схема измерения внутренних напряжений нейтрон-дифракционным методом. С помощью щелей в кадмиевых экранях (кадмий сильно поглощает тепловые нейтроны), установленных в падающем и отраженном пучках нейтронов, выделяется пробный объем (ПО) на оси дифрактометра и измеряется дифракционный пик от маленькой части образца, находящейся в ПО. Обычно в ПО со-

держится большое число кристаллитов ($\sim 10^7$), которые статистически ориентированы по направлению. Поэтому при любой ориентации образца в ПО найдутся кристаллиты, ориентированные так, что плоскости (hkl) перпендикулярны вектору рассеяния и удовлетворяют условиям закона Вульфа–Брэгга. Поскольку измеряется дифракционный пик нейтронов, отраженных ПО, то определяется деформация, усредненная по этому объему. Совмещая точки образца, в которых нужно измерить напряжения, с центром ПО, можно измерить распределение деформаций по образцу.

Деформация, как и напряжение, является тензором второго ранга. Поэтому чтобы определить тензор деформации, необходимо измерить три компоненты тензора деформации $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$ вдоль трех взаимно-перпендикулярных главных направлений x, y, z в образце. Для этого, поворачивая образец на 90° вокруг вертикальной и гори-

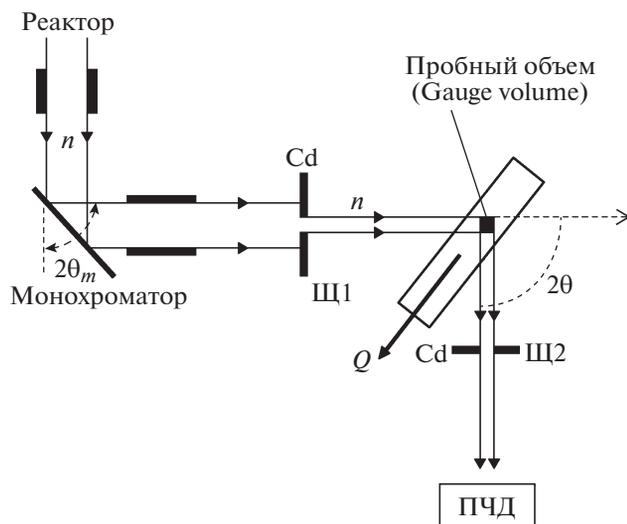


Рис. 1. Принципиальная схема измерения внутренних напряжений на дифрактометре с постоянной длиной волны нейтронов на стационарном реакторе: Щ1, Щ2 – щели, ПЧД – позиционно-чувствительный детектор.

зонтальной осей, проходящих через центр ПО, и совмещающей соответствующую ось x , y , z с направлением вектора рассеяния, измерения проводят в трех положениях образца. Чтобы минимизировать изменение объема образца, находящегося в ПО, при измерении различных компонент деформации, угол рассеяния 2θ должен быть равен 90° . Поэтому для измерения напряжений подбирают отражение и длину волны нейтронов, чтобы угол рассеяния был близок к 90° . Отметим, что при разных положениях образца нейтроны отражаются разными кристаллитами, находящимися в ПО.

По измеренным значениям компонент тензора деформаций ϵ_x , ϵ_y , ϵ_z , пользуясь обобщенным законом Гука, можно вычислить компоненты тензора напряжений σ_x , σ_y , σ_z вдоль трех главных направлений [1]:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= E[(1 - 2\nu)\epsilon_x + \nu(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z)] / (1 + \nu)(1 - 2\nu), \\ \sigma_y &= E[(1 - 2\nu)\epsilon_y + \nu(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z)] / (1 + \nu)(1 - 2\nu), \\ \sigma_z &= E[(1 - 2\nu)\epsilon_z + \nu(\epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z)] / (1 + \nu)(1 - 2\nu), \end{aligned} \quad (4)$$

где E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона.

Отметим, что для расчетов нужно использовать дифракционные упругие постоянные E_{hkl} и ν_{hkl} для тех плоскостей (hkl), которые использовались при измерении деформаций. Рассчитанные или определенные экспериментально значения E_{hkl} и ν_{hkl} приведены в литературе.

В стресс-дифрактометрах на импульсных источниках нейтронов (рис. 2) используется метод времени пролета, **TOF**-метод (Time-of-Flight) [1].

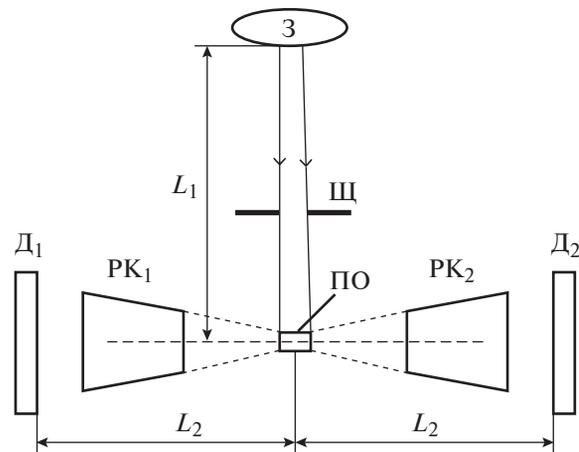


Рис. 2. Принципиальная схема измерения напряжений по времени пролета на импульсном источнике нейтронов: 3 – замедлитель; Щ – щель; ПО – пробный объем; РК1, РК2 – радиальные коллиматоры; Д1, Д2 – детекторы; L_1 – расстояние от 3 до ПО; L_2 – расстояние от ПО до Д1, Д2.

Используется фиксированный угол рассеяния $2\theta = 90^\circ$, зависимость интенсивности рассеянных нейтронов от длины волны нейтронов измеряется как зависимость интенсивности от времени пролета рассеянными нейтронами одного и того же расстояния. Положение дифракционного пика, соответствующее межплоскостному расстоянию отражающих плоскостей, d , на шкале времени определяется условием

$$t = L/v = \lambda m L / h = 2m L d \sin \theta / h, \quad (5)$$

где L – полное пролетное расстояние от источника нейтронов до детектора, v – скорость нейтрона, λ – длина волны нейтрона, m – масса нейтрона, h – постоянная Планка, d – межплоскостное расстояние, θ – угол Брэгга.

Деформация определяется по сдвигу дифракционного пика на шкале времени:

$$\epsilon = (d - d_0) / d_0 = (t - t_0) / t_0. \quad (6)$$

В дифрактометрах по времени пролета в равной степени можно использовать угол рассеяния $2\theta = +90^\circ$ или $2\theta = -90^\circ$. Обычно используют два детектора для регистрации нейтронов, рассеянных под углами $2\theta = \pm 90^\circ$ (рис. 2), что позволяет одновременно измерять компоненты деформации в двух взаимно перпендикулярных главных направлениях. Для выделения ПО на отраженных пучках перед детекторами вместо щелей необходимо устанавливать радиальные соллеровские коллиматоры.

Измерения напряжений на стационарных и импульсных источниках нейтронов основаны на одном и том же принципе – измерении упругих деформаций кристаллической решетки. Однако методически дифрактометры на этих источниках

сильно различаются. В настоящее время успешно используются как дифрактометры на монохроматических нейтронах на стационарных реакторах, так и дифрактометры по времени пролета (ТОФ-дифрактометры) на импульсных источниках нейтронов. Основным достоинством первых является высокая светосила и, соответственно, возможность исследования образцов большой толщины или сканирования с высоким пространственным разрешением. Во втором случае легко реализуется наиболее оптимальная 90°-ная геометрия эксперимента и в отличие от первого случая одновременно измеряются несколько дифракционных пиков. Это значительно упрощает проведение исследований образцов под нагрузкой в нагрузочной машине и позволяет провести анализ анизотропии напряжений и изучить микронапряжения.

2. РАЗВИТИЕ СТРЕСС-ДИФРАКТОМЕТРИИ НА СТАЦИОНАРНЫХ РЕАКТОРАХ

Из соотношения (3) следует, что точность определения деформации зависит от точности измерения угловых положений дифракционных пиков θ и θ_0 . Если дифракционный пик имеет форму распределения Гаусса, что обычно справедливо в случае прибора на стационарном реакторе, то ошибка в определении положения дифракционного пика определяется соотношением [8]:

$$\Delta\theta \approx u/I^{1/2}, \quad (7)$$

где u – стандартное отклонение профиля пика по θ , I – интегральная интенсивность пика. Отсюда следует, что время, необходимое для измерения положения пика с заданной точностью $\Delta\theta$, будет определяться выражением

$$t = u^2/[I_C(\Delta\theta)^2], \quad (8)$$

где I_C – интегральная интенсивность в единицу времени. Для оценки возможностей различных приборов или различных конфигураций одного и того же прибора для измерения внутренних деформаций был предложен фактор качества, FOM (figure of merit), определяемый как величина, обратно пропорциональная времени, которое необходимо для измерения деформации с заданной погрешностью [9]:

$$FOM = I/W^2 \cot^2 \theta, \quad (9)$$

где W – ширина дифракционного пика по 2θ на половине высоты.

Геометрия эксперимента в стресс-дифрактометрии сильно отличается от геометрии эксперимента в порошковой дифрактометрии: измеряется один дифракционный пик на угле рассеяния вблизи 90°. Поэтому развитие данных методик шло разными путями. Оптимальные для стресс-

Таблица 2. Длины волн нейтронов, соответствующих углу рассеяния $2\theta = 90^\circ$, для отражающих плоскостей, рекомендованных при измерении напряжений в материалах, широко применяемых в промышленности и технике

Металл	hkl	$d, \text{Å}$	$\lambda_1, \text{Å}$	$\lambda_2, \text{Å}$
Fe (ОЦК)	110	2.022	1.65	2.86
	112	1.168		
Fe (ГЦК)	111	2.084	1.54	2.94
	311	1.088		
Cu (ГЦК)	111	2.088	1.54	2.95
	311	1.090		
Ni (ГЦК)	111	2.035	1.5	2.88
	311	1.063		
Al (ГЦК)	220	1.432	1.73	2.02
	311	1.221		
Ti (ГПУ)	10 $\bar{1}$ 2	1.726	1.9	2.4
	10 $\bar{1}$ 3	1.332		

дифрактометрии монохроматоры и детекторы, в основном определяющие светосилу и разрешение, оказались не эффективными в порошковой дифрактометрии.

2.1. Выбор монохроматора и длины волны нейтронов

В различных материалах есть отражающие плоскости (hkl), которые наименее чувствительны к микронапряжениям и рекомендованы для измерения напряжений нейтронным методом [1]. В табл. 2 приведены отражающие плоскости, рекомендованные для измерения напряжений в материалах, наиболее используемых в промышленности и технике, и длины волн нейтронов, соответствующие углам рассеяния $2\theta \approx 90^\circ$. Из таблицы видно, что измерение напряжений в перечисленных материалах можно проводить, либо используя монохроматические нейтроны с “короткими” длинами волн λ_1 в интервале 1.5–1.9 Å (для d в интервале 1–1.3 Å), либо нейтроны с “длинными” длинами волн λ_2 в интервале 1.9–3 Å (для d в интервале 1.3–1.7 Å). Обычно используют длины волн λ_1 , поскольку они находятся вблизи максимума (~ 1.5 Å) спектра тепловых нейтронов реактора. Если использовать нейтроны в интервале длин волн 1.5–3 Å, то напряжения можно измерить, используя все отражения, приведенные в табл. 2.

На начальном этапе развития стресс-дифрактометрии в качестве монохроматоров использовались мозаичные монокристаллы германия, оптимальные для порошковых дифрактометров. Позднее, в работах [10–14] было предложено использовать для стресс-дифрактометрии фокусирующие в горизонтальной плоскости изогнутые совершенные кристаллы (ИСК) кремния. Иссле-

Таблица 3. Возможные плоскости отражения монокристалла кремния (Si) и длины волн монокроматических нейтронов, λ , при углах монохроматора $2\theta_m$

Si ($a = 5.4312 \text{ \AA}$)		θ_m , град/ λ , \AA					
hkl	d	40°	50°	60°	70°	80°	90°
(111)	3.14	2.15	2.65	3.13	3.6	4.03	4.44
(220)	1.92	1.31	1.62	1.92	2.2	3.47	2.71
(311)	1.64	1.12	1.38	1.64	1.88	2.1	2.32
(004)	1.36	0.92	1.15	1.36	1.56	1.75	1.92

дования показали, что, подобрав оптимальную геометрию отражения, радиус кривизны и толщину кристалла, можно почти на порядок повысить интенсивность дифракционного пика при том же разрешении по сравнению с плоским мозаичным кристаллом. Оптимальный радиус кривизны зависит от угла рассеяния дифракционного пика, и разрешение резко ухудшается при отклонении от угла рассеяния, для которого оптимизировался радиус кривизны. В отличие от порошкового дифрактометра для стресс-дифрактометра такое поведение разрешения вполне допустимо, поскольку измеряется один дифракционный пик в узком диапазоне углов рассеяния. В отличие от мозаичных кристаллов перед ИСК-монохроматором нет необходимости устанавливать соллеровский коллиматор для получения высокого разрешения.

В табл. 3 приведены возможные плоскости отражения (hkl) монокристалла кремния и соответствующие им длины волн монокроматических нейтронов λ в зависимости от угла монохроматора $2\theta_m$. Из табл. 3 видно, что одну и ту же длину волны нейтронов можно получить, используя разные отражающие плоскости (hkl) монохроматора под разными углами $2\theta_m$. С увеличением угла монохроматора $2\theta_m$ разрешение улучшается, а интенсивность падает. В [15, 16] было показано, что для одной и той же длины волны нейтронов $\lambda = 1.64 \text{ \AA}$ фактор FOM для монохроматора Si(220) (угол монохроматора $2\theta_m = 50.6^\circ$) в 1.7 раза выше, чем для Si(113) (угол монохроматора $2\theta_m = 60^\circ$). Поэтому для получения монокроматических нейтронов с длинами волн в интервале $1.5\text{--}2 \text{ \AA}$ оптимальным является монохроматор Si(220) [16]. Плоскость (220) не используется в порошковой дифрактометрии, поскольку она отражает нейтроны второго порядка. В случае стресс-дифрактометрии второй порядок не вреден, а наоборот, полезен, поскольку дает вклад в интенсивность дифракционного пика. Из табл. 3 видно, что, поскольку интенсивность резко падает с углом монохроматора, а разрешение при угле монохроматора $2\theta_m \approx 50^\circ$ вполне приемлемо ($\sim 3 \times 10^{-3}$) [6, 16] для измерения макронапряжений, оптималь-

ным является использование двух монохроматоров Si(111) и Si(220) с углом монохроматора в интервале $40^\circ \leq 2\theta_m \leq 70^\circ$. При этом можно подобрать длину волны нейтронов и угол монохроматора так, чтобы для межплоскостных расстояний d в интервале $1\text{--}2.5 \text{ \AA}$ на углах рассеяния, близких к 90° , фактор качества был максимален.

Интенсивность потока нейтронов на образце можно увеличить в несколько раз без ухудшения разрешения за счет использования фокусировки монохроматора в вертикальной плоскости. Вертикальная фокусировка часто используется в порошковых дифрактометрах. Однако отметим, что при вертикальной фокусировке увеличивается расходимость пучка и ухудшается пространственное разрешение в вертикальном направлении. Поэтому когда требуется хорошее вертикальное разрешение, монохроматор необходимо выпрямить (дефокусировать) в вертикальном направлении и использовать коллиматор, ограничивающий вертикальную расходимость пучка.

В табл. 4 приведены данные о монохроматорах на некоторых действующих стресс-дифрактометрах [17–23]. Видно, что в большинстве случаев используются несколько плоскостей ИСК-монохроматоров из кремния. Используется двойная фокусировка в горизонтальной и вертикальной плоскости и имеет возможность изменять угол монохроматора $2\theta_m$. Отметим, что использование монохроматоров Si(220) и Si(111) в большинстве приборов не предусмотрено.

В [24] предложен метод, позволяющий значительно (на ~ 15 мм) увеличить возможную глубину измерения напряжений в сталях, что эквивалентно увеличению мощности реактора на порядок. Метод основан на использовании нейтронов с длинами волн вблизи минимумов полного сечения взаимодействия нейтронов в сталях, соответствующих брэгговским скачкам. Идея метода проста, но ее реализация стала возможной благодаря использованию оптимизированных ИСК-монохроматоров Si(111) и Si(220). С помощью этого метода впервые было измерено распределение напряжений в стальных сварных швах толщиной 50 мм [25]. Развитие метода [26, 27] позволило изучить распределение напряжений в стальных сварных швах толщиной 70 [28] и 80 мм [29].

2.2. Позиционно-чувствительный детектор

Для измерения деформации нет необходимости в точном измерении абсолютных значений положений дифракционных пиков θ и θ_0 , достаточно точно измерить сдвиг $\theta - \theta_0$. Поэтому удобно использование позиционно-чувствительного детектора (ПЧД). Поскольку сдвиг можно измерить в неподвижном ПЧД, исключается ошибка, связанная с углом поворота детектора.

Таблица 4. Монохроматоры и позиционно-чувствительные детекторы (ПЧД) на некоторых действующих стресс-дифрактометрах

Дифрактометр	Реактор	Монохроматор	$2\theta_m$, град	λ , Å	ПЧД $B \times Ш$, мм ²
RSD	NBSR 20 МВт	ДФ Si(400), (311), (511); Cu(200), (220)	40°–120°	0.8–3.2	50 × 100
NRSF	HFIR 85 МВт	ДФ Si(400), (311), (511), (331)	88°	1.45, 1.73 1.89, 2.28	500 × 500
SALSA	HFR 57 МВт	ДФ Si(400), (111), (311), (511)	55°–125°	1.3–3	80 × 80
STRESS-SPEC	FRM II 20 МВт	ДФ Si(400); ПГ(002); Ge(511)	35°–110°	1–2.4	300 × 300
RSND	CMRR 20 МВт	ДФ Si(311)	31°–119°	0.9–2.82	200 × 200
RSD	CARR 60 МВт	ДФ Si(311)	41°–109°	1.14–2.5	50 × 128
MPISI	SAFARI-1 20 МВт	ДФ Si(220), (551), (331), (553)	83.5°	2.53, 1.01 1.65, 0.93	300 × 300
KOWARI	OPAL 20 МВт	ДФ Si(400), (111), (311), (511)	55°–165°	1.2–2.85	300 × 300
RSI	HANARO 30 МВт	ГФ Si(220), ГФ Si(111)	0°–54°	1.3–2.6	200 × 100
СТРЕСС	ИР-8 8 МВт	ПГ(002) + ГФ Si(220)	$2\theta_{m1} = 26.9^\circ$ $2\theta_{m2} = 47.9^\circ$	1.56	250 × 150

Примечание. ДФ – двойная фокусировка, ГФ – горизонтальная фокусировка; В – высота, Ш – ширина; расшифровка других аббревиатур дана в табл. 1 и тексте выше.

Позиционно-чувствительные детекторы с гелиевым наполнением, используемые в современных приборах, имеют пространственное разрешение ~2 мм. Поэтому так же, как и в порошковых дифрактометрах, между образцом и детектором выбирается расстояние $L_{SD} \sim 1$ м, чтобы эквивалентная расходимость третьего коллиматора между образцом и детектором была $\alpha_3 \approx \pm 0.1^\circ$, чего вполне достаточно для дифрактометра высокого разрешения.

Специфика стресс-дифрактометрии, связанная с измерением одного дифракционного пика на угле рассеяния, близком к 90° , привела к необходимости создания ПЧД с увеличенной эффективностью и высотой рабочего объема [30] по сравнению с ПЧД для порошковых дифрактометров. При угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$ дифракционный конус вырождается в плоскость. Поэтому увеличение высоты рабочего объема детектора пропорционально увеличивает интенсивность регистрируемых нейтронов [20, 30] без заметного ухудшения разрешения прибора. Однако высоту детектора нельзя делать слишком большой. С увеличением высоты детектора увеличивается неопределенность в направлении измеряемой компоненты деформации (направлении вектора рассеяния), поскольку детектор стягивает боль-

ший угол в вертикальном направлении. Эксперименты показали, что деформации слабо изменяются при изменении направления в пределах $\pm 10^\circ$. Поэтому оптимальными для стресс-дифрактометрии являются ПЧД высотой ~300 мм, что для расстояния $L_{SD} \sim 1$ м дает неопределенность в направлении компоненты деформации $\pm 8^\circ$.

В табл. 4 представлены данные о ПЧД в некоторых действующих стресс-дифрактометрах.

2.3. Система позиционирования образца

Для измерения напряжений в объеме образца необходимо перемещать образец и совмещать каждую измеряемую точку внутри образца с центром ПО на оси дифрактометра. Для этого на стол дифрактометра устанавливается XYZ-позиционер для перемещения образца вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений X, Y, Z. В большинстве случаев XYZ-позиционер – это сборка из трех взаимно перпендикулярных линейных позиционеров. В некоторых случаях перемещение вдоль вертикальной оси Z осуществляется путем изменения высоты стола дифрактометра. На верхней платформе XYZ-позиционера устанавливается гониометр образца с тремя взаимно пер-

пендикулярными осями вращения. Гониометр образца необходим, чтобы оси координат x , y , z в образце совместить с осями X , Y , Z позиционера. Система позиционирования обычно обеспечивает точность ± 5 мкм линейных перемещений и $\pm 0.01^\circ$ угловых перемещений. Максимальный вес образца на приборах с XYZ-позиционерами ~ 150 кг, а на приборах с переменной высотой стола дифрактометра ~ 1000 кг.

В дифрактометре SALSА в Институте Лауэ–Ланжевена (Гренобль, Франция) вместо позиционера с гониометром образца используется гексапод, обеспечивающий шестикоординатное позиционирование образца (весом до 500 кг): три линейных перемещения и три вращения [16]. По сравнению с традиционной схемой позиционирования образца гексапод значительно компактнее, обеспечивает большее рабочее пространство для образца и более эффективен при исследовании образцов сложной формы.

2.4. Выделение пробного объема

Вопросы выделения ПО в стресс-дифрактометрах на стационарных и импульсных источниках подробно рассмотрены в [32]. Размеры ПО определяются размерами щелей и расходимостью нейтронных пучков, падающего на образец и отраженного от образца.

На дифрактометрах с постоянной длиной волны расходимость нейтронного пучка, отраженного от образца, определяется разрешением прибора. Ширина отражающего объема, w , больше, чем ширина кадмиевой щели, s , в отраженном пучке. Разница зависит от расстояния между щелью и пробным объемом, l_{SG} , и шириной дифракционного пика на полувысоте, W [30]. Расчеты, сделанные по результатам [32], показали, что разница между s и w в 20% ($w/s = 1.2$) для типичной в измерениях ширины $s = 2$ мм и расстояния $l_{SG} = 100$ мм получается при ширине дифракционного пика $W = 0.4^\circ$, что при угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$ соответствует разрешению $\Delta d/d \approx 3 \times 10^{-3}$. Таким образом, при использовании щелей можно считать приемлемым разрешение $\Delta d/d \approx 3 \times 10^{-3}$. Эксперименты показали [6, 15], что такое разрешение на угле рассеяния 90° достигается при угле монохроматора из изогнутого монокристалла кремния $2\theta_m \approx 50^\circ$. В последние годы разработаны конструкции с переменной шириной щели (0.5–10 мм) [31].

Для выделения ПО вместо щели в отраженном пучке часто используется радиальный соллеровский коллиматор, состоящий из радиально направленных тонких (~ 50 мкм) пленок, хорошо поглощающих нейтроны. В случае использования радиального соллеровского коллиматора между образцом и детектором ширина ПО вдоль

падающего пучка определяется параметрами коллиматора и не зависит от расходимости рассеянного пучка. Каждый элемент широкого детектора “видит” один и тот же ПО, определяемый угловой расходимостью щели между соседними пленками. Параметры коллиматоров могут быть рассчитаны методом моделирования [33]. Большое преимущество радиального коллиматора в том, что расстояние от него до измеряемой точки l_{SG} может быть сравнительно большим (до ~ 500 мм), что облегчает исследование крупных образцов. Использование радиальных коллиматоров особенно необходимо при исследовании приповерхностных слоев, когда ПО погружен в материал не полностью [32]. Отметим, что радиальный коллиматор ослабляет интенсивность проходящего нейтронного пучка, особенно при малой (≤ 1 мм) ширине ПО [31]. При использовании радиального коллиматора изменение ширины ПО требует замены коллиматора. В современных стресс-дифрактометрах предусмотрена возможность заменить щель на радиальный коллиматор [17–19].

Отметим, что из-за большой расходимости рассеянного пучка, падающего на детектор, выделение ПО с помощью щели в отраженном пучке в ТОФ-дифрактометрах неудобно из-за необходимости придвигать щель вплотную к образцу, что потенциально ограничивает диапазон перемещений при сканировании образца. Поэтому в ТОФ-стресс-дифрактометрах между образцом и детектором, как правило, используются радиальные коллиматоры, которые располагаются на довольно большом фиксированном расстоянии (обычно 150–450 мм) от образца.

Высота ПО определяется высотой щели в падающем пучке, поэтому вертикальная расходимость пучка, падающего на образец, не может быть очень большой. В типичных экспериментах вертикальная расходимость около $\pm 0.5^\circ$.

Для проведения исследований под нагрузкой были разработаны специальные нагрузочные машины (± 100 кН) для нейтронных исследований, в том числе с циклической нагрузкой, с нагревом образца (до 1000°C).

3. РАЗВИТИЕ СТРЕСС-ДИФРАКТОМЕТРИИ НА ИМПУЛЬСНЫХ ИСТОЧНИКАХ НЕЙТРОНОВ

3.1. Дифрактометры по времени пролета

В обзорах [35, 36] проведен подробный анализ развития и перспектив времяпролетной дифрактометрии, в том числе фурье-дифрактометрии, на импульсных источниках нейтронов. Поэтому здесь отметим лишь основные моменты.

В методическом плане можно выделить два направления в развитии времяпролетной ди-

фрактотметрии: создание дифрактометров на импульсных источниках с коротким (до 40 мкс) и длинным (более 300 мкс) импульсом.

Разрешение TOF-дифрактометра улучшается при уменьшении длины импульса и увеличении пролетного расстояния [37]. На реакторах с коротким импульсом высокое разрешение достигается за счет уменьшения длительности импульса и увеличения пролетного расстояния (более 50 м). Например, в порошковом дифрактометре высокого разрешения **HRPD** (High Resolution Powder Diffractometer) на импульсном источнике **ISIS** (Англия) [38] за счет уменьшения толщины замедлителя длительность импульса тепловых нейтронов была уменьшена до 15 мкс \AA^{-1} и при пролетном расстоянии $L \approx 100$ м было достигнуто разрешение $\Delta d/d \approx 6 \times 10^{-4}$. При этом светосила упала примерно в 15–20 раз. Потеря в светосиле складывается из неполного замедления нейтронов в тонком замедлителе, потерь в телесном угле и потерь, связанных с необходимостью удаления части импульсов источника (в **HRPD** четырех из пяти), чтобы предотвратить перекрытие импульсов на большом пролетном расстоянии.

В дифрактометрах на источниках с длинным импульсом получение высокого разрешения за счет увеличения длины пролетного расстояния практически невозможно, так как требуется значительно увеличить пролетное расстояние (до 1000 м для реактора **ИБР-2** с длительностью импульса 320 мкс). Поэтому длительность импульса уменьшается с помощью механического прерывателя. Эффективным оказалось использование так называемого фурье-прерывателя, представляющего собой диск с большим количеством регулярно расположенных по периметру щелей одинаковой ширины для прохождения нейтронов. Для получения дифракционного спектра проводится корреляционный анализ сигналов от источника, прерывателя и детектора, что осуществляется либо онлайн с помощью специальной электроники, либо посредством компьютерных вычислений после накопления исходных данных. Фурье-дифрактометрия, основанная на использовании фурье-прерывателя и корреляционного анализа, наиболее успешно развивалась на реакторе **ИБР-2** в ОИЯИ. В фурье-дифрактометре высокого разрешения (**ФДВР**) на реакторе **ИБР-2** [39–41] за счет уменьшения длительности импульса можно достичь исключительно высокого разрешения (5×10^{-4}) при сравнительно небольшом (~ 20 м) пролетном расстоянии, что способствует увеличению потока на образце ($\sim 10^7$ н см^{-2} с^{-1}). Недостатком фурье-дифрактометров является присутствующий им корреляционный фон.

Увеличение светосилы времяпролетных дифрактометров в основном достигается за счет улучшения покрытий и конструкции нейтроно-

водов, проводящих нейтронный пучок от замедлителя до образца, и увеличения телесного угла детекторных систем. Последнее становится возможным благодаря использованию временной геометрической и электронной фокусировки. Например, в дифрактометре **WISH** на реакторе **ISIS** детектор охватывает интервал углов рассеяния от 10° до 175° [36].

Отметим, что поскольку во времяпролетной методике не используется монохроматор, нет дисперсионного уширения дифракционного пика. Поэтому в отличие от дифрактометров с монохроматорами разрешение TOF-дифрактометров слабо зависит от межплоскостного расстояния. Другим серьезным преимуществом метода является фиксированная геометрия эксперимента.

3.2. Оптимизация TOF-стресс-дифрактометров

TOF-дифрактометры в основном создавались для исследования структуры поликристаллов. Для успешного решения структурных задач необходимо в эксперименте одновременно точно измерить угловое положение, интенсивность и ширину как можно большего числа дифракционных пиков. Поэтому очень важно высокое разрешение.

В случае стресс-дифрактометрии нужно точно измерить один параметр — межплоскостное расстояние или параметр кристаллической решетки. Поэтому характеристики специализированных стресс-дифрактометров оптимизировались для решения этой узкой задачи. Вопросы оптимизации TOF-стресс-дифрактометров на примере создания дифрактометра третьего поколения **ENGIN-X** на **ISIS** подробно рассмотрены в [9, 42].

Как указывалось выше, в качестве критерия оптимизации дифрактометра для измерения напряжений выбирается минимальное время, необходимое для измерения деформации с заданной точностью [9]. Погрешность в определении деформации пропорциональна погрешности в определении положения дифракционного пика. В [8] показано, что время T , необходимое для измерения положения дифракционного пика произвольной формы с точностью $\delta\epsilon$ при нулевом уровне фона, определяется выражением

$$T = \frac{1}{I_{hkl}} \left(\frac{\delta t_{hkl}}{t_{hkl} \delta \epsilon} \right)^2 = \frac{1}{I_{hkl}} \left(\frac{\delta \epsilon t_{hkl}}{\delta \epsilon} \right)^2, \quad (9)$$

где I_{hkl} — интегральная интенсивность пика в единицу времени, t_{hkl} — положение пика, δt_{hkl} — ширина пика. В правой части уравнения введено обозначение относительной ширины пика $\delta \epsilon t_{hkl} = \delta t_{hkl}/t_{hkl}$, безразмерного параметра, позволяющего сравнивать пики с разным временем пролета при погрешности $\delta\epsilon$. Обратная величина T может быть использована как фактор качества при оптимизации стресс-дифрактометра [9].

Относительная ширина пика или разрешение TOF-дифрактометра определяется выражением [37]:

$$(\delta_\varepsilon t_{hkl})^2 = (\delta_\varepsilon t)_{\text{mod}}^2 + \frac{\cot^2 \theta_B}{4} [(\alpha_{\text{in}}^x)^2 + (\alpha_{\text{det}}^z)^2] + (\delta_\varepsilon d_{hkl})^2, \quad (10)$$

где $(\delta_\varepsilon)_{\text{mod}}$ — вклад замедлителя в разрешение, α_{in}^x и α_{det}^z — соответственно расходимость пучков, падающих на образец и детектор в горизонтальной плоскости дифракции, $\delta_\varepsilon d_{hkl}$ — уширение, вносимое образцом из-за микронапряжений или градиентов концентраций.

Вклад в разрешение от замедлителя определяется выражением [43]:

$$(\delta_\varepsilon t)_{\text{mod}}^2 = \left[\frac{h \Delta t_0}{(L_1 + L_2) m \lambda} \right]^2, \quad (11)$$

где Δt_0 — длина импульса тепловых нейтронов (мера времени, которое нейтрон провел в замедлителе); L_1, L_2 — пролетные расстояния от замедлителя до образца и от образца до детектора. Для замедлителя из метана на реакторе ISIS справедливо соотношение [9]: Δt [мкс] $\approx 7\lambda$ [Å].

Результаты оптимизации [9] показали, что в диапазоне длин волн 1–3 Å, который в основном используется в стресс-дифрактометрии, для замедлителя ISIS оптимальными являются пролетное расстояние $L_1 \approx 50$ м и расходимость падающего на образец пучка $\alpha_{\text{in}}^x \approx 0.002$.

Анализ выражения (9), полученного с учетом расчета интегральной интенсивности I , показал [42], что минимум времени измерения T получается при условии

$$\frac{\cot^2 \theta_B}{4} [(\alpha_{\text{in}}^x)^2 + (\alpha_{\text{det}}^z)^2] = (\delta_\varepsilon t)_{\text{mod}}^2 + (\delta_\varepsilon d_{hkl})^2. \quad (12)$$

Таким образом, в оптимизированном стресс-дифрактометре вклад в разрешение, связанный с расходимостью пучков, должен быть равен суммарному вкладу от замедлителя и образца. Это означает, что при малом вкладе от образца разрешение в основном определяется замедлителем (длиной импульса) и пролетной базой. Это также означает, что необходимо иметь возможность изменять расходимость пучков. В стресс-дифрактометре ENGIN-X настройка расходимости пучка, падающего на образец, осуществляется с помощью двух щелей с переменными шириной и высотой, установленных на расстоянии 1.5 и 4 м от образца.

Светосила времяпролетных стресс-дифрактометров существенно увеличивается за счет увеличения телесного угла, охватываемого детектором. При угле рассеяния, близком к 90°, вертикаль-

ный и горизонтальный размеры детектора ограничены допустимой неопределенностью в направлении измеряемой компоненты деформации (направлении вектора рассеяния). В ENGIN-X расстояние от образца до детектора $L_2 = 1.5$ м, и используется детектор, охватывающий угловой интервал $\sim 30^\circ$ по вертикали и горизонтали.

Как указывалось выше, для выделения пробного объема в TOF-стресс-дифрактометрах на отраженном пучке необходимо использовать радиальные коллиматоры. На дифрактометре ENGIN-X имеется набор радиальных коллиматоров с горизонтальным размером ПО 0.5, 1, 2, 3 и 4 мм. Таким образом, в зависимости от решаемой задачи с помощью щели с регулируемой высотой и шириной на падающем пучке и набором коллиматоров на отраженном пучке можно выбрать оптимальный ПО.

В случае определения деформации по нескольким дифракционным пикам или по всем наблюдаемым пикам методом Ритвельда [44, 45] необходимое время измерения уменьшается [9]. В некоторых случаях, например при исследовании анизотропии, необходимо измерить с хорошей точностью положение нескольких дифракционных пиков. Параметры дифрактометра, оптимальные для этих измерений, могут различаться [42].

3.3. Режимы работ TOF-стресс-дифрактометров

Можно выделить два типичных режима измерений на TOF-стресс-дифрактометрах. Первый — это сканирование напряжений в объеме образцов различной формы и размеров. Второй — исследование деформации в образце стандартной формы *in situ* в нагрузочной машине, как правило, по нескольким дифракционным пикам.

За счет оптимизации нейтронотода, оптики прибора, детектора и набора сменных коллиматоров фактор качества дифрактометра ENGIN-X увеличился в ~ 25 раз по сравнению со своим предшественником, дифрактометром ENGIN. Отметим, что ENGIN имел только один радиальный коллиматор с шириной ПО 2 мм. В табл. 5 даны типичные времена измерений на ENGIN-X.

В настоящее время на новых, самых мощных ($\sim 10^{16}$ н см $^{-2}$ с $^{-1}$) источниках нейтронов с коротким импульсом SNS (Ок-Ридж, США, 2006 г.) и JSNS (Ибараки, Япония, 2009 г.) введены в строй соответственно стресс-дифрактометры VULCAN и TAKUMI (табл. 1). Источники имеют примерно одинаковые характеристики [2]. В табл. 6 даны типичные времена измерений на TAKUMI [46]. Из сравнения табл. 5 и 6 видно, что время измерения в режиме *in situ* стали с ПО 125 мм 3 ($5 \times 5 \times 5$ мм 3) на TAKUMI (~ 30 с) в 3 раза меньше, чем время измерения на ENGIN X (1.5 мин) с почти тем же ПО 128 мм 3 ($4 \times 8 \times 4$ мм 3). Однако время

Таблица 5. Типичные времена измерений на дифрактометре ENGIN-X при работе в режиме *in situ* и при сканировании деформаций [42]

Режим измерения	Материал	Пробный объем, мм ³	Длина пути нейтронов, мм	Время измерения ENGIN-X
Сканирование	Al	2 × 2 × 2	50	5 мин
	Fe	2 × 2 × 2	14	5 мин
	Fe	2 × 2 × 2	30	20 мин
	Fe	4 × 4 × 4	60	1 ч
<i>In situ</i>	Fe	4 × 8 × 4		1.5 мин
	Ti	4 × 8 × 4		7 мин

Примечание. В случае сканирования обрабатывались все пики методом Ритвельда. При измерении *in situ* указано время, необходимое для определения положения каждого из пяти самых интенсивных пиков, с погрешностью 50 мс (1 мс = 10⁻⁶).

Таблица 6. Типичные времена измерения на стресс-дифрактометре TAKUMI при работе в режиме *in situ* и при сканировании деформаций [46]

Режим измерения	Материал	Пробный объем, мм ³	Длина пути нейтронов, мм	Разрешение, %	Время измерения
Сканирование	Fe	2 × 2 × 2	5	0.2	>5 мин
	Fe	2 × 2 × 2	10	0.2	>10 мин
	Fe	2 × 2 × 2	15	0.2	>20 мин
<i>In situ</i>	Fe	5 × 5 × 5		0.3	>30 с
	Ti	5 × 5 × 5		0.3	>3 мин
	Mg	5 × 5 × 5		0.3	>1 мин

измерения в режиме сканирования с одним и тем же ПО 8 мм³ (2 × 2 × 2 мм³) при длине пути 15 мм в стали на ENGIN-X (5 мин) примерно в 4 раза меньше, чем на TAKUMI (~20 мин).

Отметим, что в режиме сканирования оба прибора значительно уступают дифрактометрам на стационарных средне-поточных реакторах. Например, на TAKUMI для измерения ПО стали объемом 8 мм³ с погрешностью 50 мс (1 мс = 10⁻⁶) нужно 5 мин, т.е. для измерения 1 мм³ потребуются минимум 40 мин. В то же время на дифрактометре KOWARI (OPAL, Австралия) для измерения 1 мм³ стали с той же погрешностью 50 мс достаточно 1 мин [23]. Максимальная длина пути нейтронов в стали для измерения напряжений на ENGIN-X равна 60 мм, а на СТРЕСС (ИР-8, НИЦ КИ) [7] и RSI (HANARO, Южная Корея) [24] на 15 мм больше, что равносильно увеличению светосилы примерно на порядок.

Таким образом, для измерений *in situ*, где можно использовать большой (~100 мм³) ПО, слабое ослабление пучка нейтронов материалом образца (малая длина пути), удобна фиксированная геометрия, а с другой стороны, при необходимости можно измерить несколько дифракционных пиков одновременно, неоспоримое преимущество имеют времяпролетные стресс-дифрактометры.

Для работы в режиме сканирования напряжений, где часто необходимо высокое пространственное разрешение или измерение на большой глубине и достаточно измерять один дифракционный пик, преимущество имеют более светосильные стресс-дифрактометры на стационарных реакторах.

Среди фурье-дифрактометров, предназначенных для исследования внутренних напряжений, лучшим является фурье-стресс-дифрактометр ФСД на пульсирующем реакторе ИБР-2 в ОИЯИ (Дубна), который описан ниже.

4. ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2

4.1. Фурье-стресс-дифрактометр ФСД

Первые в России работы по исследованию напряжений нейтронным методом [47–51] были выполнены в середине 1990-х годов на фурье-дифрактометре высокого разрешения ФДВР на импульсном реакторе ИБР-2. Накопленный опыт был использован при создании и модернизации фурье-стресс-дифрактометра ФСД [52–55]. В обзорах [56, 57] дано подробное описание современного состояния дифрактометра ФСД и исследований на нем. Поэтому для полноты картины состояния исследований напряжений в России отметим лишь основные моменты из этих работ.

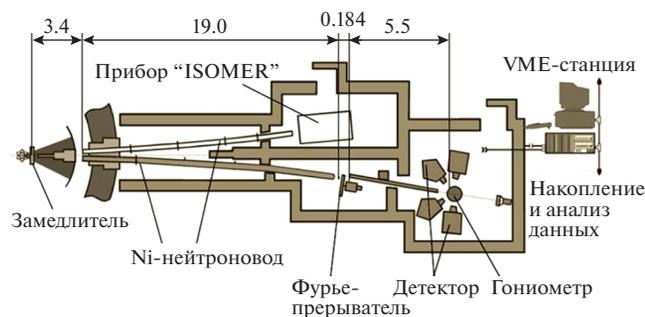


Рис. 3. Схема фурье-дифрактометра ФСД на импульсном реакторе ИБР-2 [55].

Схема фурье-дифрактометра ФСД показана на рис. 3 [55].

Зеркальный нейтроновод и фурье-прерыватель. Нейтроновод состоит из двух участков: изогнутого с радиусом кривизны $R = 2864.8$ м и длиной 19 м и прямого длиной 5.01 м. Нейтроновод сделан сходящимся в вертикальной плоскости с поперечными сечениями: на входе изогнутого участка — 10×155 мм, на выходе изогнутого и на входе прямого участков — 10×91.8 мм, на выходе прямого участка — 10×75 мм. Расстояние от прерывателя до образца ~ 5.5 м, расстояние от образца до детектора ~ 1.2 м. Полный поток тепловых нейтронов на месте образца составляет около 1.8×10^6 н см $^{-2}$ с $^{-1}$ (без фурье-прерывателя).

Фурье-прерыватель состоит из диска ротора диаметром 540 мм, закрепленного на оси двигателя, и пластины статора, установленной на платформе неподвижно. Диск и пластина изготовлены из высокопрочного алюминиевого сплава. На периферии диска имеются 1024 радиальные щели длиной 60 мм и шириной 0.7026 мм на радиусе 229 мм, заполненные слоем Gd_2O_3 толщиной 0.8 мм. Аналогичные щели сделаны на пластине статора.

Детекторная система и радиальный коллиматор. В качестве детектора используется оригинальный, разработанный для ФСД, многоэлементный детектор ASTRA с комбинированной электронно-геометрической фокусировкой [58]. Каждый элемент детектора представляет собой счетчик на базе сцинтиллятора $ZnS(Ag)$ с конвертором $6LiF$ в оптической матрице, экране из полиметилметакрилата толщиной 0.42 мм. Расстояние от образца до экрана 1.2 м. В финальном варианте детекторная система ФСД будет состоять из двух детекторов ASTRA при углах рассеяния $2\theta = \pm 90^\circ$, каждый из детекторов включает в себя семь независимых, т.е. с отдельным выводом электронного сигнала, элементов [59]. В настоящее время в каждый детектор установлено по четыре элемента. Эффективность детектора составляет около 60%. Телесный угол каждого из детекторов ASTRA ~ 0.16 ср. Перед каждым детектором

установлен радиальный коллиматор с шириной ПО 1.8 мм.

Окружение образца. Позиционирование образца осуществляется с помощью четырехосного (X, Y, Z, Ω) гониометра HUBER с точностью 0.1 мм и выше. Предельная нагрузка на гониометр 300 кг.

Имеется нагрузочная машина LM-29 (максимальная нагрузка — до ± 29 кН) для одноосного растяжения/сжатия образцов в нейтронном пучке при температурах от комнатной до $800^\circ C$.

Для исследования маленьких (~ 1 см 3) образцов при высоких (до $1000^\circ C$) температурах используется зеркальная печь MF2000 на основе галогенных ламп.

Тестовые эксперименты. Анализ нейтронограмм стандартного образца Fe показал, что параметры дифрактометра позволяют достичь разрешения $\Delta d/d \approx 4 \times 10^{-3}$ и оно может варьироваться путем изменения скорости вращения фурье-прерывателя. Разрешение практически не зависит от межплоскостного расстояния. Эксперименты с радиальным коллиматором показали, что он обеспечивает заявленное пространственное разрешение 1.8 мм. Исследование международного стандартного образца VAMAS (Versailles Project on Advanced Material and Standards) [60] подтвердило чувствительность дифрактометра к градиентам напряжений и высокую точность измеряемых деформаций [57].

4.2. Примеры исследований

Сварные швы. В [61, 62] исследовали восстановленные различными методами сварки образцы-свидетели корпуса реактора. Нейтронные измерения показали, что наименьший уровень остаточных напряжений наблюдается в образцах, восстановленных методом электронно-лучевой сварки. Анализ уширения дифракционных пиков показал, что в области сварных швов и зон теплового воздействия наблюдается сильное изменение размеров областей когерентного рассеяния и плотности дислокаций по сравнению с исходным материалом, что может оказать значительное влияние на изменение предела текучести материала.

В [63, 64] проведено подробное изучение остаточных напряжений в пластине толщиной 2.5 мм из конструкционной стали С45 со сварным швом, полученным методом лазерной сварки. Исследование (ПО $2 \times 2 \times 10$ мм 3) распределения деформаций/напряжений поперек сварного шва (координата X) показало, что распределение имеет типичный для сварных швов в тонких пластине знакопеременный характер (рис. 4а). Экспериментальные результаты хорошо согласуются с рассчитанными методом конечных элементов,

что указывает на достоверность разработанной теоретической модели процесса лазерной сварки.

Анализ поведения ширины дифракционных пиков показал, что уширение пиков носит анизотропный характер и зависит от направления $[hkl]$ в кристалле. Данное поведение является характерным проявлением фактора ориентации дислокаций по отношению к вектору рассеяния, что позволяет количественно оценить плотность дислокаций в исследуемом материале. Максимальный уровень микродеформации 4.8×10^{-3} наблюдался в центре сварного шва. Из полученных данных о микродеформациях были оценены значения плотности дислокаций в материале (рис. 4б), которые достигают довольно больших значений $\sim 5.4 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$, характерных для сильно деформированных материалов сварных швов.

Исследование свойств материалов под нагрузкой. В [56] исследовалось поведение сталей и алюминиевого сплава Д16 *in situ* в нагрузочной машине при различных приложенных растягивающих напряжениях σ . По линейным участкам нагрузочных кривых $\epsilon_{hkl}(\sigma)$ для разных отражающих плоскостей (рис. 5а) были определены модули Юнга для различных направлений в кристаллической решетке ферритной стали. Обратная величина модуля Юнга линейно зависит от фактора анизотропии $\Gamma_{hkl} = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$, где h, k, l – индексы Миллера. Из полученных зависимостей $E_{hkl}^{-1}(\Gamma_{hkl})$ (рис. 5б) можно определить модуль Юнга для любого кристаллографического направления $[hkl]$. Можно также оценить константы упругой жесткости C_{11}, C_{12} и C_{44} материала в рамках выбранной модели упругости (Reuss, Hill, Kröner) и рассчитать коэффициент Пуассона для любого кристаллографического направления $[hkl]$.

В области пластической деформации наблюдалось заметное уширение дифракционных пиков, увеличивающееся с ростом внешней нагрузки. Было установлено, что наблюдаемое уширение дифракционных пиков носит сильно анизотропный характер и обусловлено вариацией фактора контраста дислокаций. Для ферритной стали уровень плотности дислокаций при максимальной нагрузке около 570 МПа достигает $\sim 2.1 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Вклада в уширение пиков из-за размерных эффектов не наблюдалось.

В аналогичном эксперименте с аустенитной сталью 12Х18Н10Т проведено несколько десятков циклов пластической деформации материала при максимальной нагрузке ~ 650 МПа. Дифракционные пики от исходной аустенитной фазы соответствовали кубической ГЦК-решетке. С увеличением степени циклической усталости материала в спектрах появлялись дифракционные пики, характерные для кубической мартенситной ОЦК-

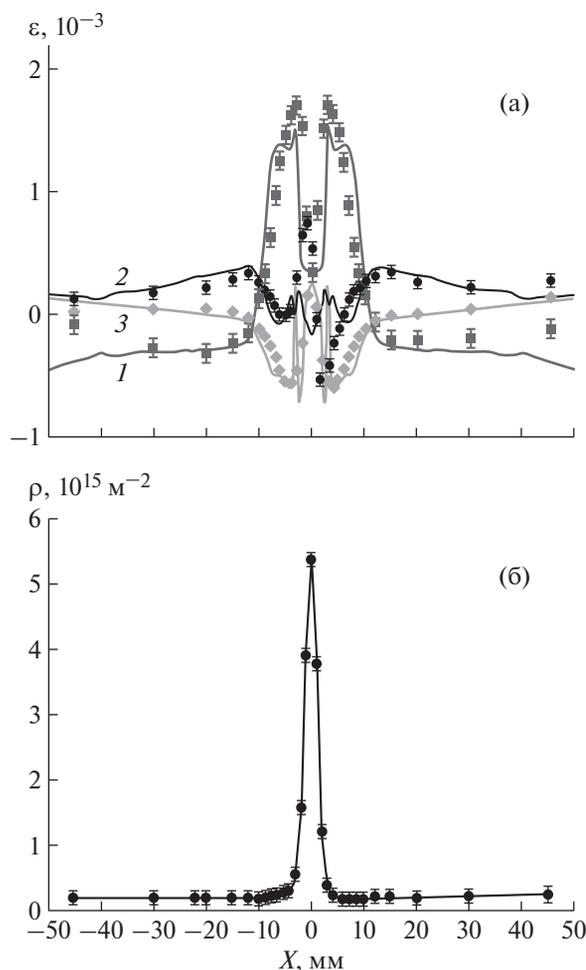


Рис. 4. Зависимость от координаты X для стальной пластины со сварным швом, полученным лазерной сваркой: а – компонент тензора остаточных деформаций ϵ_x (1), ϵ_y (2), ϵ_z (3): символы – результаты экспериментов по дифракции нейтронов, сплошные линии – расчет методом конечных элементов; б – плотности дислокаций, оцененные по уширению дифракционных пиков [56].

решетки. По результатам анализа анизотропных ширины дифракционных пиков установлено, что плотность дислокаций в аустенитной фазе достигает значительно уровня $\sim 7.2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$, размерные эффекты отсутствуют. Напротив, фаза мартенсита демонстрирует характерное уширение дифракционных пиков из-за малых размеров кристаллитов, по результатам анализа которых их размер был оценен как $\langle D \rangle \approx 650 \text{ \AA}$.

Была изучена деградация упругих характеристик алюминиевого сплава Д16 при одноосном растяжении при различных температурах образца (рис. 6а). По результатам экспериментов было установлено, что в диапазоне температур 13–150°C модуль упругости материала монотонно уменьшается от 76 до 62 ГПа (рис. 6б). Аналогич-

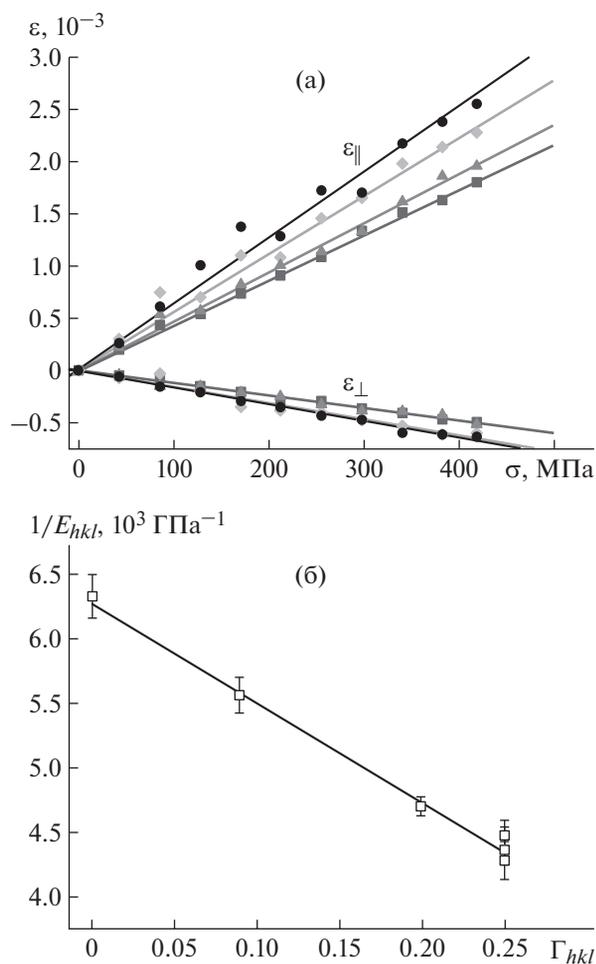


Рис. 5. Продольная и поперечная деформации кристаллической решетки ферритной стали для плоскостей (200) (кружки), (310) (ромбы), (110) (квадраты), а также деформации, усредненные по всем плоскостям (hkl) по результатам обработки методом Ритвельда (треугольники), в зависимости от нагрузки (а); обратная величина модуля Юнга E_{hkl} для плоскостей (110), (200), (211), (220), (310), (321), а также величина, усредненная по всем плоскостям (hkl) по результатам обработки методом Ритвельда, в зависимости от фактора анизотропии (ориентации) Γ_{hkl} (б); символы – экспериментальные значения, сплошная линия – результат подгонки методом наименьших квадратов [56].

ная температурная зависимость наблюдалась для предела прочности материала.

В работах, посвященных градиентным композиционным материалам W/Cu [65, 66], было изучено перераспределение нагрузки при одноосном сжатии между “твердой” и “мягкой” фазами и анизотропия деформаций кристаллической решетки в гомогенном (без градиента) композиционном материале W/Cu, изготовленном методом инфильтрации. Анализ интенсивностей дифракционных рефлексов показал, что фаза меди демонстрирует умеренную текстуру, в то время

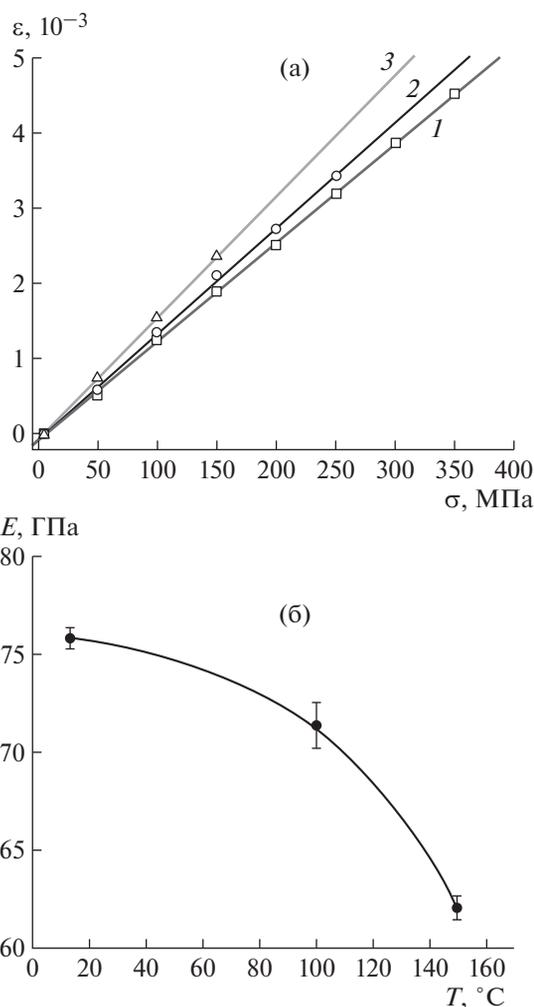


Рис. 6. Деформация кристаллической решетки для пика 111 в алюминиевом сплаве Д16 в зависимости от приложенной нагрузки, измеренная при различных температурах: 13 (1), 100 (2), 150°C (3) (а). Зависимость модуля упругости сплава Д16 от температуры $E = E_0 - BT_{\text{exp}}(-T_0/T)$: точки – эксперимент, сплошная линия – подгонка [56] (б).

как в фазе вольфрама текстура практически отсутствует. По результатам экспериментов установлено, что в фазе вольфрама до ~ 350 МПа деформация носит упругий характер, в то время как в фазе меди пластическая деформация начинается от ~ 85 МПа (рис. 7). Таким образом, при слабом росте напряжений в вольфраме происходит перераспределение основной нагрузки в пластически деформированную медную фазу.

В [67] исследовалось влияние пластической деформации на микроструктуру и механические свойства TRIP (transformation induced plasticity – пластичность, наведенная превращением) материала на основе аустенитной матрицы с упрочняющей добавкой из диоксида циркония ZrO_2 . Методом порошковой металлургии были подготов-

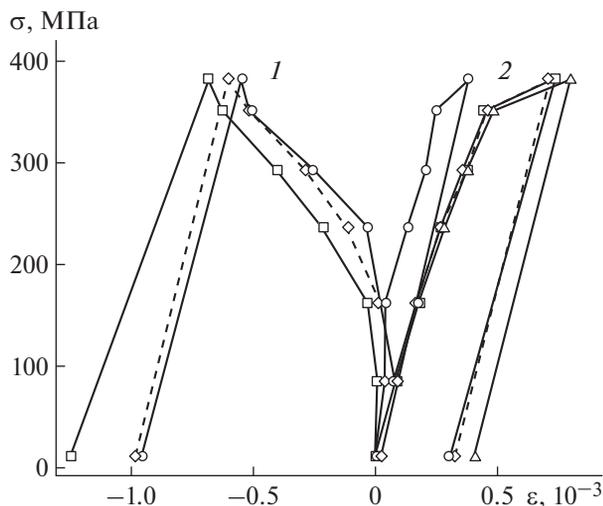


Рис. 7. Зависимость деформации в поперечном направлении кристаллических решеток меди (1) и вольфрама (2) в композите W/Cu от внешней нагрузки (σ) для различных плоскостей (hkl): (200) (квадраты), (220) (кружки), определенной методом Ритвельда (пунктир) для меди; (110) (квадраты), (200) (кружки), (211) (треугольники), определенной методом Ритвельда (пунктир) для вольфрама [56].

лены две серии образцов. В каждой серии содержание керамической фазы ZrO_2 было 0, 10, 20, 30 и 100 мас. %, образцы обозначены как S1, S2, S3, S4 и S5 соответственно.

С образцами серии 1 были проведены эксперименты *ex-situ*, в ходе которых образцы подвергались пластической деформации с помощью одноосного сжатия при различных нагрузках: $\sigma = 0, 500, 650, 800, 950, 1100, 1250, 1400, 1580$ МПа. После каждого цикла деформации нагрузку снимали и измеряли дифракционные спектры деформированного образца. Для серии 2 были проведены эксперименты *in-situ*, в ходе которых образцы подвергались одноосному растяжению/сжатию до разрушения в нагрузочном устройстве LM-29 непосредственно в нейтронном пучке.

В области пластических деформаций при нагрузке свыше 650 МПа в аустенитной матрице наблюдалось образование двух фаз: кубического α' -мартенсита (пр. гр. $Im\bar{3}m$) и гексагонального ϵ -мартенсита (пр. гр. $P6_3/mmc$) (рис. 8а). Содержание фаз в образцах, полученное в результате обработки измеренных спектров методом Ритвельда, показано на рис. 8б.

В керамическом образце S5 из чистого диоксида циркония (100% ZrO_2) наблюдались две фазы: кубическая ($f \approx 55\%$) и тетрагональная ($f \approx 45\%$). Соотношение между фазами практически не менялось от степени деформации. В области деформации наблюдалось значительное уширение дифракционных пиков. Было установлено, что

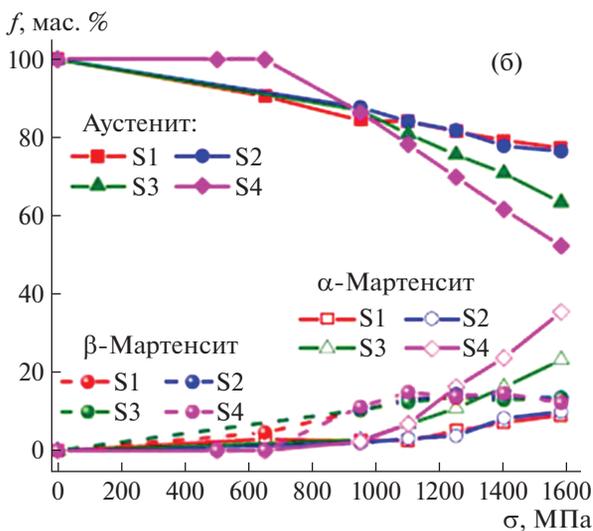
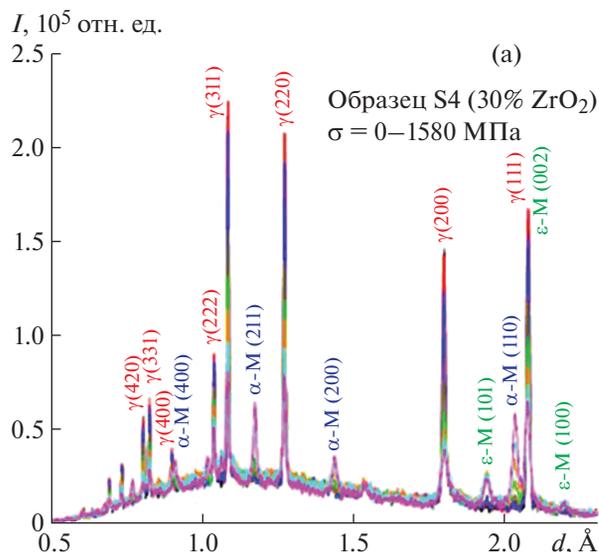


Рис. 8. Изменение дифракционного спектра TRIP-композита в зависимости от пластической деформации (образец S4, $\sigma = 0-1580$ МПа). Указаны миллеровские индексы основных пиков аустенитной и мартенситной фаз (а); массовое содержание наблюдаемых фаз в зависимости от степени деформации для всех исследованных образцов [57] (б).

наблюдаемое уширение носит сложный анизотропный характер, обусловленный упругими полями дислокаций в материале и, соответственно, вариацией фактора контраста дислокаций при рассеянии нейтронов или рентгеновских лучей. Для аустенитной матрицы из уширения дифракционных пиков были оценены плотности дислокаций. Все образцы демонстрируют похожие зависимости — максимальные значения в диапазоне $(12-20) \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ в зависимости от содержания диоксида циркония в композите.

Результаты экспериментов, проведенных *in situ* с образцами серии 2, приведены на рис. 9а. Модуль

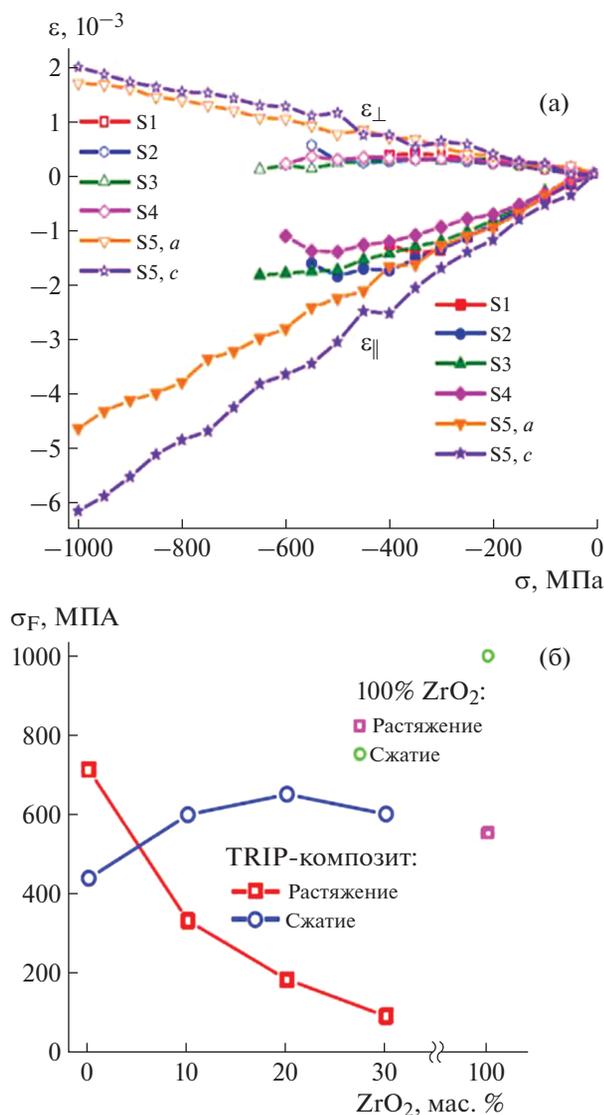


Рис. 9. Продольные и поперечные решеточные деформации аустенитной матрицы TRIP-композиата в образцах S1–S4 и образце керамики S5 (100% ZrO₂) (а). Зависимость предела прочности TRIP-композиата от содержания ZrO₂ [67] (б).

ли Юнга и коэффициенты Пуассона, полученные по результатам экспериментов, сильно зависели от содержания диоксида циркония и различались для экспериментов на сжатие и растяжение. Предел прочности материала также демонстрировал зависимость от содержания диоксида циркония (рис. 9б).

По-видимому, основной фактор, объясняющий такое поведение материала, — образование микротрещин по межфазным границам в процессе деформации, признаком которого является внешний вид поверхности излома образцов, характерный для хрупкого разрушения. В пользу

этого предположения свидетельствуют наблюдаемые на кривых деформации $\varepsilon(\sigma)$ небольшие скачки напряжений вследствие микрорастрескивания. Вероятнее всего микротрещины локализируются в остаточных порах керамической фазы, что приводит к дальнейшему упругому деформированию композита.

Поведение аустенитной матрицы в области пластической деформации в целом аналогично поведению, наблюдаемому в образцах серии I с приблизительно таким же уровнем плотности дислокаций в материале. Образование мартенситной фазы в образце S1 (чистая аустенитная матрица) начинается при напряжении 350 МПа и выше, в то время как в образцах S2–S4 мартенситная фаза не образуется. Очевидно, причинами такого поведения являются перераспределение напряжений между аустенитной фазой и керамикой ZrO₂ и образование микротрещин в межфазных границах, в результате чего напряжение в аустенитной фазе не достигает уровня, достаточного для мартенситного превращения.

Таким образом, результаты регулярных экспериментов по изучению остаточных напряжений в промышленных изделиях и свойств новых перспективных материалов показали, что нейтронный фурье-дифрактометр по времени пролета ФСД является уникальным инструментом, а его основные характеристики — светосила, разрешающая способность, диапазон межплоскостных расстояний, дополнительное оборудование для создания условий на образце — находятся на лучшем мировом уровне.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ НА РЕАКТОРЕ ИР-8

5.1. Дифрактометр СТРЕСС

В 2016 г. на горизонтальном экспериментальном канале № 3 (ГЭК-3) реактора ИР-8 (максимальная мощность 8 МВт) НИЦ “Курчатовский институт” был запущен дифрактометр СТРЕСС для исследования внутренних напряжений в поликристаллических материалах [6, 7]. Анализ показал, что из-за ограниченного места разместить на ГЭК-3 традиционный стресс-дифрактометр с одним кристаллом-монохроматором не удастся. Поэтому была предложена схема монохроматизации нейтронного пучка с двойным (двухкристалльным) монохроматором. Схема установки показана на рис. 10.

Монохроматор. В качестве первого монохроматора был выбран пиролитический графит с отражающей плоскостью (002) под углом монохроматора $2\theta_{m1} = 27^\circ$ ($\lambda = 1.56 \text{ \AA}$), поскольку плоскости (002) графита имеют максимальный коэффициент отражения нейтронов. В качестве

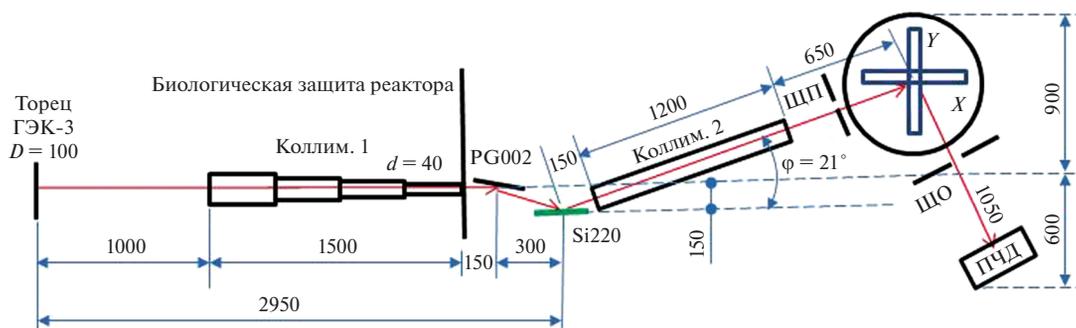


Рис. 10. Схема дифрактометра СТРЕСС [7]: ЩП – щель в падающем пучке, ЩО – щель в отраженном пучке, D – диаметр торца канала, d – диаметр выходного отверстия первого коллиматора. Размеры даны в миллиметрах.

второго монохроматора был выбран оптимальный для стресс-дифрактометрии [15, 16] фокусирующий монохроматор Si (220) под углом $2\theta_{m2} = 48^\circ$ ($\lambda = 1.56 \text{ \AA}$). При такой схеме монохроматизации угол между выходящим монохроматическим пучком нейтронов и осью канала составил $\varphi = 21^\circ$, что позволило компактно разместить прибор на канале и установить его близко ($\sim 3 \text{ м}$) к торцу канала. По сравнению с традиционным однокристалльным монохроматором выигрыш в интенсивности (~ 4 раза) за счет уменьшения расстояния между монохроматором и торцом горизонтального канала больше, чем потеря интенсивности (~ 2 раза), связанная с использованием двойного монохроматора.

Была выбрана длина волны $\lambda = 1.56 \text{ \AA}$, для которой угол рассеяния для металлов, широко используемых в промышленности, находится вблизи 90° . Эта длина волны лежит вблизи локального минимума полного сечения нейтронов в ферритной стали, соответствующего брэгговскому скачку (321) при $\lambda = 1.53 \text{ \AA}$ [24], и позволяет измерить напряжения в ферритной стали на значительно большей глубине. Измерения показали [7], что максимальный фактор качества достигается при радиусе кривизны кристалла $R \approx 8.5 \text{ м}$ и разрешении $\Delta d/d \approx 0.3\%$.

Детектор. Двухкоординатный ПЧД с гелиевым наполнением имеет рабочее окно размером $250 \text{ (в)} \times 150 \text{ (ш)} \text{ мм}^2$, пространственное разрешение 2 мм по горизонтали и 3 мм по вертикали. Эффективность регистрации нейтронов – 60% при $\lambda = 1.6 \text{ \AA}$. Естественная коллимация пучка нейтронов, падающего на ПЧД, равна $7'$, чего вполне достаточно для дифрактометра высокого разрешения. Позиционно-чувствительный детектор покрывает угловой интервал $\pm 7^\circ$ по вертикали и $\pm 3.5^\circ$ по горизонтали, а также может вращаться вокруг оси дифрактометра в интервале углов рассеяния $20^\circ - 110^\circ$ с точностью $\pm 20''$.

Система позиционирования. Стол образца имеет диаметр 400 мм и может вращаться вокруг вертикальной оси в интервале углов $0^\circ - 360^\circ$ с точностью $20''$. Максимальная нагрузка на стол образца – 665 кг . На столе образца установлен XYZ-позиционер ($\pm 150, \pm 150, \pm 45 \text{ мм}$) с точностью перемещения $\pm 5 \text{ мкм}$ и допустимой нагрузкой 150 кг . На Z-платформе может быть установлен трехосный гониометр с вращением вокруг вертикальной ($0^\circ - 360^\circ$) и горизонтальных ($\pm 14^\circ$) осей гониометра с точностью $\pm 20''$. Прибор снабжен двумя гониометрами с допустимой нагрузкой 50 и 100 кг .

Щели. Выделение ПО осуществляется с помощью кадмиевых диафрагм со щелями в падающем и отраженном пучках нейтронов. Для уменьшения фона кадмиевые диафрагмы устанавливаются на торцах (со стороны образца) подвижных коллиматоров, которые могут перемещаться соответственно вдоль падающего и отраженного пучков.

Тестовые эксперименты. Для оценки возможностей дифрактометра СТРЕСС и сравнения с другими приборами были проведены тестовые эксперименты.

Измеренный за один час дифракционный пик Fe112 от ферритной стали с $\text{ПО} = 120 \text{ мм}^3$ при длине пути нейтронов в материале $l_m = 80 \text{ мм}$ показан на рис. 11. Отношение высоты пика к фону ($H_0/y_0 = 2.3$) несколько лучше, чем отношение ($H_0/y_0 = 1$), полученное при тех же условиях на стресс-дифрактометре RSD на реакторе NBSR-NIST (США) мощностью 20 МВт [22].

Измерение дифракционного пика от ферритной стали объемом 1 мм^3 в течение одной минуты дало ошибку в измерении деформации (80×10^{-6}), сравнимую с ошибкой (50×10^{-6}) для стресс-дифрактометра KOWARI на реакторе OPAL (Австралия) мощностью 20 МВт [19].

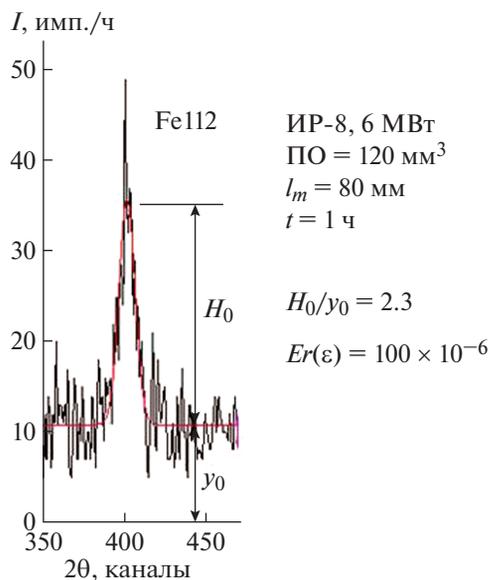


Рис. 11. Отражение Fe 112 от ферритной стали объемом 120 мм^3 при длине пути в материале $l_m = 80 \text{ мм}$, измеренное за 1 ч. Отношение высоты пика к фону $H_0/y_0 = 2.3$, ошибка в определении деформации $Er(\varepsilon) = 100 \times 10^{-6}$ [6].

На рис. 12 представлена зависимость ошибки в определении деформации от длины пути l_m в ферритной стали, полученная при измерении с $ПО = 80 \text{ мм}^3$, и времени измерения 1 ч. Видно, что ошибке деформации $\pm 100 \times 10^{-6}$ соответствует длина пути $l_m = 76 \text{ мм}$, очень близкая к длине пути (77 мм), полученной при тех же условиях измерения на стресс-дифрактометре RSI на реакторе HANARO (Южная Корея) мощностью 30 МВт. Отметим, что возможная длина пути $l_m = 76 \text{ мм}$ означает, что с ошибкой $\pm 100 \times 10^{-6}$ можно измерить деформации в пластине из ферритной стали толщиной 50 мм.

С целью тестирования прибора были измерены напряжения в международном стандартном образце VAMAS [68]. Время измерения было сравнимо со временем измерения этого же образца на стресс-дифрактометре RSI на реакторе HANARO [69].

Таким образом, несмотря на сравнительно малую мощность реактора ИР-8, дифрактометр СТРЕСС по светосиле и разрешению сравним с современными стресс-дифрактометрами на более мощных реакторах.

5.2. Примеры исследований

Сварные швы. Растягивающие напряжения могут существенно ухудшить прочностные и эксплуатационные характеристики сварных соеди-

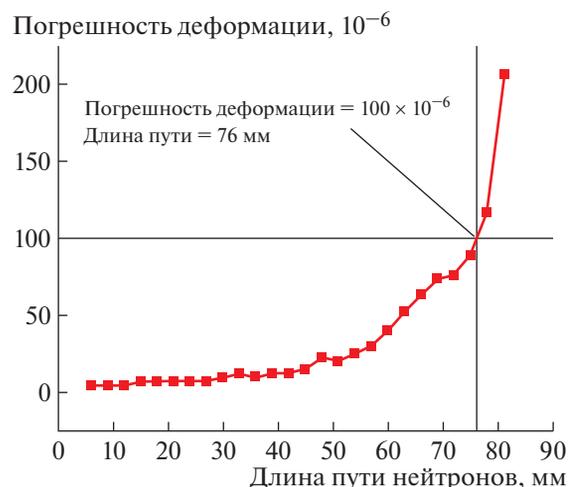


Рис. 12. Зависимость погрешности в определении деформации от пути нейтронов в ферритной стали. В эксперименте проводилось сканирование по глубине в геометрии на отражение (время измерения в каждой точке – 1 ч, ПО – 80 мм^3) рефлекса 112. Ошибка 100×10^{-6} соответствует длине пути 76 мм [7] © 2018 с разрешения Elsevier.

нений. Напряжения в сварном шве можно значительно уменьшить, если использовать в качестве материала-наполнителя металл, испытывающий низкотемпературный фазовый переход с увеличением объема. В случае сталей это обычно низкотемпературный переход аустенита в мартенсит. В последние годы появилось много публикаций на эту тему. Результаты этих работ показывают, что, подбирая материал наполнителя и режим сварки, можно значительно изменить картину распределения напряжений в сварном соединении.

В [70] изучалась возможность изменения распределения напряжений в сварном шве с помощью двух наполнителей с высокотемпературным и низкотемпературным фазовым переходом.

Исследовалось распределение напряжений в пластине из ферритной стали толщиной 25 мм с V-образным сварным швом Ш2, в котором при сварке использовались два материала наполнителя: первые три прохода выполнялись с использованием электродов из обычной ферритной стали с высокой ($\sim 670^\circ\text{C}$) температурой фазового перехода, а с четвертого по двенадцатый проходы выполнялись с использованием аустенитной стали (10.2 Ni – 9.6 Cr) с низкой ($\sim 100^\circ\text{C}$) температурой перехода в мартенсит (рис. 13). Образец размером $300 \times 300 \times 25 \text{ мм}^3$ со сварным швом в середине исследовался нейтронным методом на установке СТРЕСС. Для сравнения с обычной сваркой аналогичным образом были приготовлены образцы со сварным швом Ш1, в котором все семь проходов

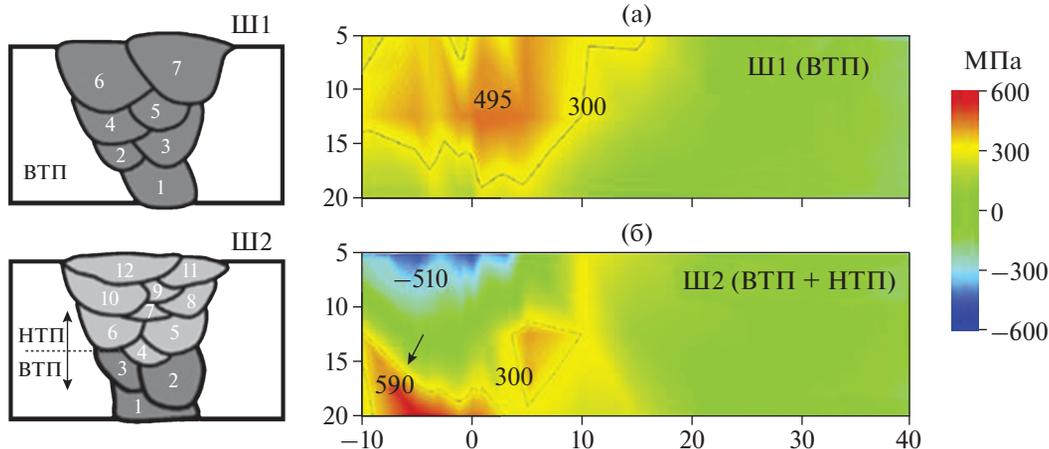


Рис. 13. Распределение напряжений в сварном шве: а – Ш1 – наполнитель – ферритная сталь с высокотемпературным фазовым переходом (ВТП); б – Ш2 – наполнитель – ВТП + НТП (аустенитная сталь с низкотемпературным фазовым переходом). Слева показана схема заполнения сварочного шва валиками [70].

были выполнены с использованием обычного материала-наполнителя из ферритной стали (рис. 13).

Результаты экспериментов свидетельствуют о том, что использование наполнителя из аустенитной стали кардинально изменяет картину распределения напряжений, наблюдаемую в шве с наполнителем из ферритной стали (рис. 13). Например, растягивающие продольные напряжения вблизи верхней поверхности шва (430 МПа) изменились на сжимающие напряжения (–500 МПа). В центре шва продольные напряжения уменьшились от 490 до –80 МПа. Однако вблизи нижней поверхности шва напряжения значительно увеличились: от 200 до 600 МПа. По интенсивности дифракционных отражений 311 аустенитной фазы и отражений 112 ферритной и мартенситной фаз была построена картограмма распределения объемного содержания остаточного аустенита. Выявлена корреляция между объемным содержанием остаточного аустенита и напряжениями.

Полученные нейтронные данные о распределении остаточных напряжений были использованы для верификации различных расчетных моделей остаточных напряжений в сварных швах с металлом наполнителя, испытывающим низкотемпературный фазовый переход [71].

Изделия аддитивных производств. Одной из проблем аддитивных технологий является образование в получаемых материалах больших остаточных напряжений, которые даже в небольших деталях размером в несколько сантиметров могут достигать предела текучести. Поэтому изучение напряжений в материалах аддитивных производств является одним из основных направлений исследований на дифрактометре СТРЕСС. В [72]

проведено исследование остаточных напряжений в призме из стали CL20ES, выращенной методом селективного лазерного сплавления (СЛС). Образец в виде призмы (рис. 14) был изготовлен из металлического порошка аустенитной стали CL20ES. Слои наносились в плоскости x – y , а образец выращивался вдоль оси z .

Компоненты деформаций вдоль главных направлений x , y , z были измерены в точках, расположенных вдоль семи линий, параллельных оси z (рис. 14а). Координаты x , y линий показаны на рис. 14б. Измерялся дифракционный пик (311) на угле рассеяния 2θ около 91° с ПО $2 \times 2 \times 2$ мм³.

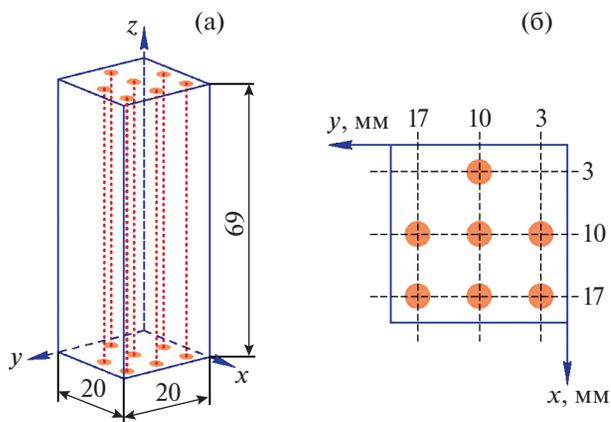


Рис. 14. Схема призмы и линии точек, в которых измерялись напряжения (а); координаты линий точек, в которых измерялись напряжения (X , Y – координата измеренных точек) [72] (б).

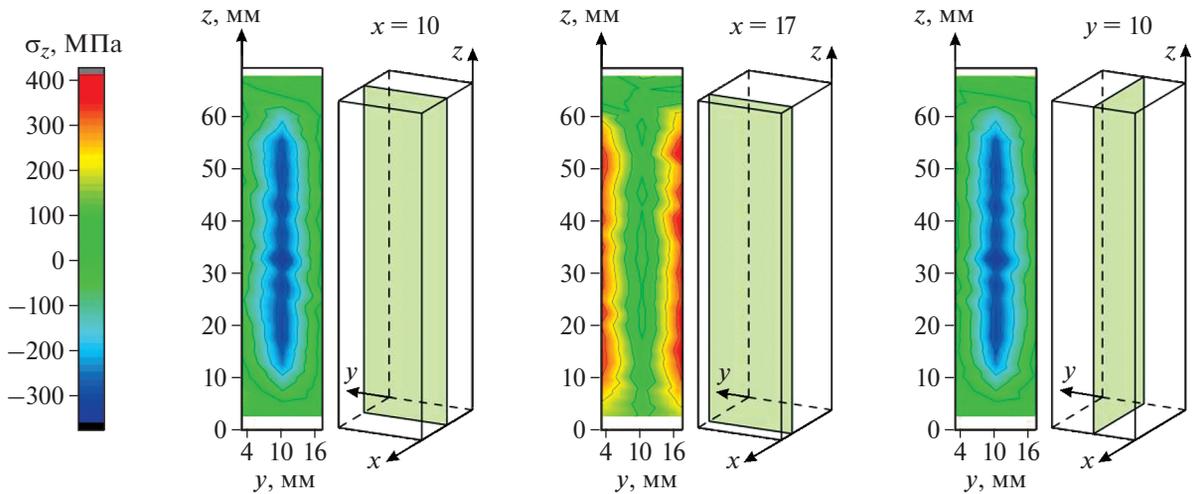


Рис. 15. Картограммы распределения продольных напряжений вдоль направления σ_z в вертикальных $z-x$ и $z-y$ -сечениях [72].

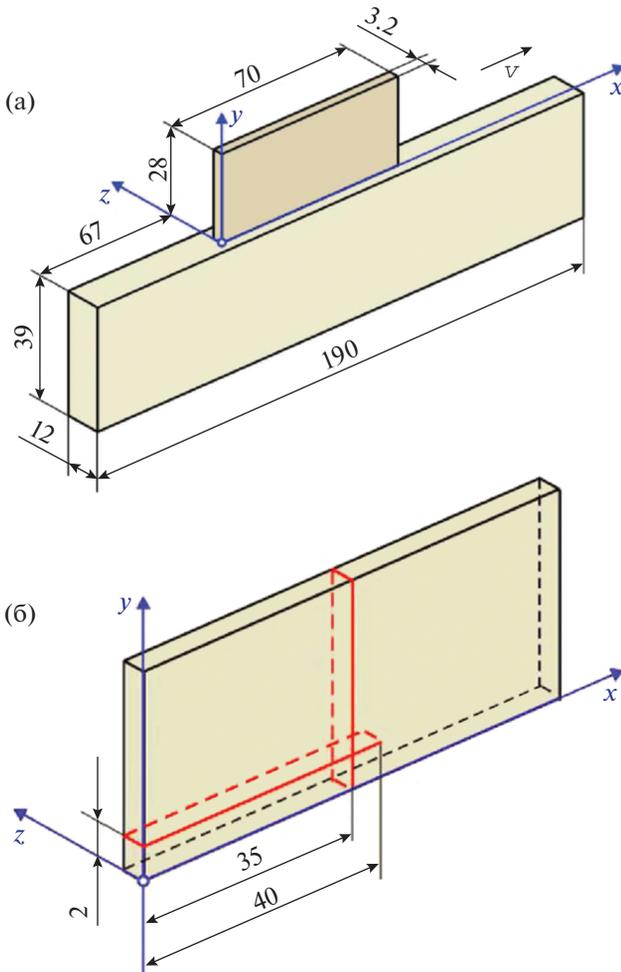


Рис. 16. Схема образцов пластин из сплава Ti-6Al-4V, выращенных методом прямого лазерного выращивания на жесткой подложке (а); схема сечений, в которых измерялись напряжения. Размеры даны в миллиметрах [73, 74] (б).

Расчеты по измеренным деформациям показали, что компоненты напряжений σ_x и σ_y близки к нулю. Карты распределений продольных напряжений σ_z , направленных вдоль высоты (длины) призмы в вертикальных сечениях $z-x$ и $z-y$, показаны на рис. 15. Видно, что в средней части высоты призмы ($18 \leq z \leq 55$ мм) максимальные растягивающие напряжения (~ 320 МПа) вблизи ребер призмы, которые несколько ниже предела текучести этой стали (470 МПа), компенсируются сжимающими напряжениями (~ -300 МПа) вблизи центральной линии призмы. При приближении к нижней и верхней граням призмы напряжения уменьшаются. На расстоянии 3 мм от центральных осей боковых граней напряжения малы. Таким образом, при выращивании прямоугольной призмы методом СЛС в большей ее части формируется одноосное напряженное состояние вдоль направления выращивания. Максимальные растягивающие напряжения образуются у ребер призмы, где наиболее вероятно разрушение детали при приложенной нагрузке.

В [73, 74] было изучено распределение напряжений в модельных образцах тонких пластин из сплава Ti-6Al-4V, выращенных методом прямого лазерного выращивания. Пластины размером 28×70 мм, имеющие толщину 3.2 и 8.4 мм, выращивались на жесткой подложке из того же сплава (рис. 16а). Тонкие (3.2 мм) пластины были выращены путем одного прохода в слое, а толстые (8.4 мм) путем четырех проходов в слое. При выращивании между проходами делался перерыв, чтобы смоделировать технологию изготовления

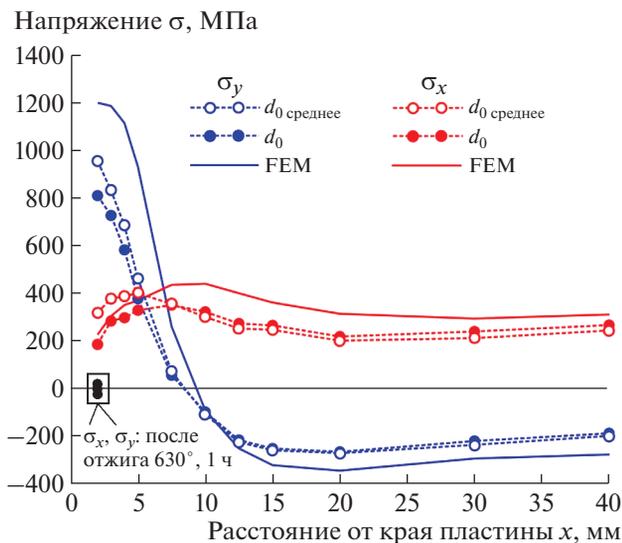


Рис. 17. Распределение продольной (σ_x) и нормальной (σ_y) компонент напряжений на высоте 2 мм от подложки в пластине толщиной 3.4 мм [73].

крупногабаритных деталей, когда лазеру необходимо пройти некоторый путь, чтобы вернуться в ту же точку. Так же, как и в реальном производстве, пластины были выращены на жесткой подложке, которая сохранялась при нейтронных измерениях и термообработке. Отметим, что исследование титановых сплавов нейтронным методом затруднено из-за слабой рассеивающей способности титана. Однако светосила дифрактометра СТРЕСС была достаточной, чтобы просканировать образец толщиной 3.2 мм с ПО $\sim 7 \text{ мм}^3$ ($1.5 \times 1.5 \times 3 \text{ мм}^3$). Для увеличения статистики зерен в ПО, дающих вклад в дифракционный пик, при измерении тонкой пластины использовалась “осцилляция” образца в пределах $\pm 4^\circ$ вокруг вертикальной оси дифрактометра. Референсные значения межплоскостных расстояний d_0 определялись в каждой измеряемой точке из условия равенства нулю компоненты напряжения σ_z , перпендикулярной плоскости пластины, что справедливо для тонких пластин.

Исследовалось распределение напряжений вдоль горизонтальной линии на расстоянии 2 мм от подложки и вдоль вертикальной линии в середине пластины (рис. 16б).

На рис. 17, 18 представлены результаты измерений и результаты расчетов напряжений, полученных методом конечных элементов. Видно, что в целом расчетные кривые распределения напряжений удовлетворительно согласуются с экспериментальными кривыми. В обеих пластинах

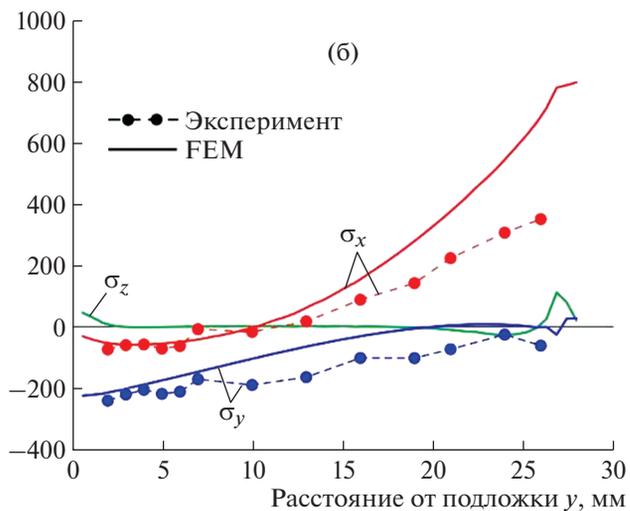
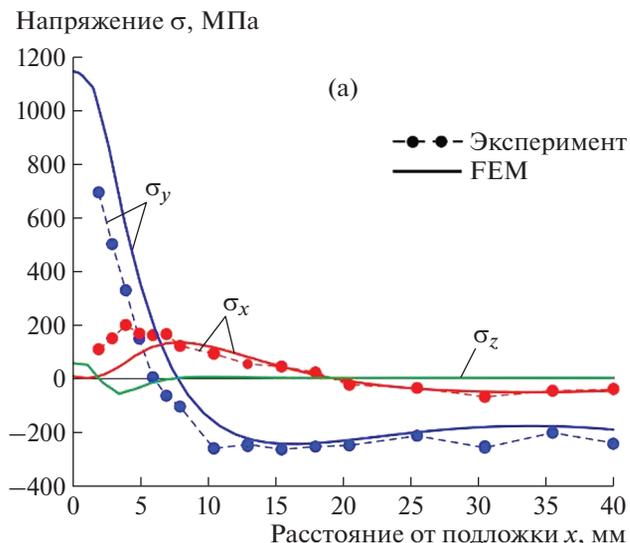


Рис. 18. Распределение остаточных напряжений в пластине толщиной 8.4 мм: а – вдоль горизонтальной оси x на высоте 2 мм от подложки, б – вдоль вертикальной оси y в середине пластины при $x = 35$ мм [74]; FEM – finite element method.

максимальные растягивающие напряжения (нормальные) формируются у бокового ребра пластины вблизи подложки (рис. 17, 18а). Максимальные расчетные напряжения примерно на 15–20% выше предела текучести сплава при комнатной температуре ($\sigma_{0.2} = 1070 \text{ МПа}$). Максимальные измеренные напряжения близки (в тонкой пластине) или немного ниже (в толстой пластине) предела текучести. Поэтому стык бокового ребра с подложкой – это место, где с наибольшей вероятностью может произойти разрушение пластины, ее отрыв от подложки. Видно также, что в це-

лом напряжения в толстой пластине ниже, чем в тонкой пластине.

Расчетные напряжения вдоль вертикальной линии в середине пластины почти линейно растут с расстоянием от подложки и максимальны у верхнего ребра пластины в последнем слое (рис. 18б). Расчетные напряжения также растут с расстоянием от подложки, однако в верхней половине пластины наблюдается расхождение между расчетными и экспериментальными напряжениями, которое увеличивается с расстоянием от подложки и максимально вблизи верхнего ребра.

Отметим, что наблюдаемое расхождение между экспериментальными и расчетными напряжениями нельзя объяснить разницей в объемах, по которым усреднялись напряжения, потому что расчетные напряжения усреднялись по ПО, который использовался при нейтронных измерениях. Одной из причин расхождений может быть то, что в расчетах использовались значения механических свойств литого сплава, которые могут значительно отличаться от значений для сплава, полученного методом прямого лазерного выращивания. Другой причиной может быть то, что образцы имели сильную текстуру, которая не учитывалась при обработке экспериментальных данных и проведении расчетов методом конечных элементов.

Исследование образцов после различных термообработок показало, что отжиг при температуре 630°C в течение одного часа приводит к полному отпуску остаточных напряжений (рис. 17).

Таким образом, тестовые эксперименты и первые результаты исследований напряжений в промышленных образцах большой и малой толщины показали, что дифрактометр СТРЕСС является высоко-светосильным прибором, который по светосиле и разрешению сравним с лучшими стресс-дифрактометрами на стационарных реакторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нейтрон-дифракционный метод измерения внутренних напряжений является единственным неразрушающим методом, позволяющим измерить напряжения в объеме материала. Благодаря развитию методики эксперимента и созданию специализированных нейтронных дифрактометров на стационарных и импульсных источниках нейтронов в последние 15 лет стали возможными регулярные исследования в этом направлении. Начали интенсивно развиваться работы по исследованию остаточных напряжений в промышлен-

ных изделиях и работы по исследованию свойств материалов под нагрузкой.

В настоящее время стресс-дифрактометры по времени пролета на импульсных источниках нейтронов имеют преимущества для исследования свойств материалов под нагрузкой. Стресс-дифрактометры с фиксированной длиной волны нейтронов на стационарных реакторах имеют преимущество при исследовании распределения остаточных напряжений в образцах большой толщины или в приповерхностных слоях материала.

В России имеются оба типа стресс-дифрактометров: ФСД на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ и СТРЕСС на реакторе ИР-8 в НИЦ “Курчатовский институт”. Поэтому российские исследователи имеют экспериментальные возможности для решения широкого круга научных и прикладных задач.

Автор выражает благодарность Г.Д. Бокучаве за обсуждение и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ № 1886 от 22.08.2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hutchings M.T., Withers P.J., Holden T.M., Lorentzen T.* Introduction to the characterization of residual stress by neutron diffraction. 1st ed. Boca Raton London; New York; Singapore: CRC Press Taylor and Francis Group, 2005. 420 p.
2. *Withers P.J., Bhadeshia H.K.* // Mater. Sci. Technol. 2001. V. 17. P. 366.
3. Non-destructive testing – Standard test method for determining residual stress by neutron diffraction. Technical Specification. 1st ed. ISO/TS 21432:2005. 2005. 40 p.
4. *Bokuchava G.D., Aksenov V.L., Balagurov A.M. et al.* // Appl. Phys. A. 2002. V. 74. Suppl. 1. P. s86.
5. <http://flnph.jinr.ru/ru/facilities/ibr-2/instruments>
6. *Эм В.Т., Балагуров А.М., Глазков В.П. и др.* // Приборы и техника эксперимента. 2017. № 4. С. 75.
7. *Em V.T., Karpov I.D., Somenkov V.A. et al.* // J. Physica B. 2018. V. 551 P. 413. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2018.02.042>
8. *Withers P.J., Daymond M.R., Johnson M.W.* // J. Appl. Cryst. 2001. V. 34. P. 737.
9. *Johnson M.W., Daymond M.R.* // J. Appl. Cryst. 2002. V. 35. P. 49.
10. *Mikula P., Kulda J., Lukáš P. et al.* // Nucl. Instrum. Methods A. 1994. V. 338. P. 18.
11. *Mikula P., Kulda J., Lukas P. et al.* // Physica B. 2000. V. 174. P. 276.

12. *Stoica A.D., Popovici M., Hubbard C.R., Spooner S.* // Proc. Intern. Conf. Residual Stresses (ICRS-6). Oxford. UK. 2000. P. 1264.
13. *Popovici M., Yelon W.B., Berliner R. et al.* // Nucl. Instrum. Methods A. 1994. V. 338. P. 99.
14. *Popovici M., Stoica A.D.* // J. Appl. Phys. A. 2000. V. 74. P. 273.
15. *Moon M.K., Lee C.H., Em V.T. et al.* // Physica B. 2005. V. 369. P. 1.
16. *Moon M.K., Em V.T., Lee C.H. et al.* // Physica B. 2005. V. 368. P. 70.
17. *Pirling T., Bruno G., Withers P.J.* // Mater. Sci. Eng. A. 2006. V. 437. P. 139.
18. *Hofmann M., Schneider R., Seidl G.A. et al.* // Physica B. 2006. V. 385–386. P. 1035.
19. *Kirstein O., Garbe U., Luzin V.* // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 652. P. 86.
20. *Lee C.H., Moon M.K., Em V.T. et al.* // Nucl. Instrum. Methods A. 2005. V. 545. P. 480.
21. *Seong B.S., Em V., Mikula P. et al.* // J. Appl. Cryst. 2010. V. 43. P. 654.
22. <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt8/19>
23. <http://www.ansto.gov.au/ResearchHub/Bragg/Facilities/Instruments/>
24. *Woo W., Em V.T., Seong B.S. et al.* // J. Appl. Cryst. 2011. V. 44. P. 747.
25. *Woo W., Em V.T., Mikula P. et al.* // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 528. P. 4120.
26. *Em V., Woo W., Seong B. S. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 340. P. 012025.
27. *Woo W., Em V.T., Seong B.S. et al.* // J. Mater. Sci. 2012. V. 47. P. 5617.
28. *Woo W., An G.B., Kingston E. et al.* // Acta Mater. 2013. V. 61. P. 3564.
29. *Woo W., An G.B., Em V.T. et al.* // J. Mater. Sci. 2015. V. 50. P. 784.
30. *Moon M.K., Lee C.H., Em V.T. et al.* // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2002 V. 49. № 5. P. 2411.
31. *Rebelo Kornmeier R., Hofman M., Gan W.M. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2017. V. 905. P. 151.
32. *Withers P.J., Johnson M.W., Wright J.S.* // Physica B. 2000. V. 292. P. 273.
33. *Reid M., Olsen S., Luzin V. et al.* // Mater. Res. Proceedings. 2016 V. 2. P. 371.
34. *Wang D.Q., Wang X.L., Robertson J.L. et al.* // J. Appl. Cryst. 200. V. 33. P. 334.
35. *Аксенов В.Л., Балагуров А.М.* // Успехи физ. наук. 1996. Т. 166. № 9. С. 955.
36. *Аксенов В.Л., Балагуров А.М.* // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 3. С. 293.
37. *Ундзор К.* Рассеяние тепловых нейтронов от импульсных источников. М.: Энерго-атомиздат, 1985. 351 с.
38. *David W.I.F., Harrison W.T.A., Johnson M.W.* // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 9. P. 89.
39. *Aksenov V.L., Balagurov A.M., Simkin V.G. et al.* // Communications of JINR. 1992. № E13-92-456. (Dubna: JINR)
40. *Aksenov V.L., Balagurov A.M., Simkin V.G. et al.* // RAL Report, ICANS-XII Proc. (Abingdon: RAL) 1993. V. I. № 94-025. P. 124.
41. *Balagurov A.M.* // Mater. Sci. Forum. 1994. V. 166–169. P. 261.
42. *Santisteban J.R., Daymond M.R., James J.A., Edwards L.* // J. Appl. Cryst. 2006. V. 39. P. 812.
43. *Ikeda S., Carpenter J.M.* // Nucl. Instrum. Methods A. 1985. V. 239. P. 536.
44. *Daymond M.R., Bourke M.A.M., Von Dreele R.B. et al.* // J. Appl. Phys. 1997. V. 82. P. 1554.
45. *Daymond M.R., Edwards L.* // Neutron News. 2004. V. 15. P. 24.
46. <https://j-parc.jp/c/en/facilities/mlf/index.html>
47. *Аксенов В.Л., Балагуров А.М., Бокучава Г.Д. и др.* // Матер. нац. конф. РСНЭ'97, Дубна, 1997. Т. 1. С. 69.
48. *Bokuchava G.D., Schreiber J., Shamsutdinov N. et al.* // Physica B. 2000. V. 276–278. P. 884.
49. *Bokuchava G.D., Tamonov A.V., Shamsutdinov N.R. et al.* // J. Neutron Res. 2001. V. 9. P. 255.
50. *Schreiber J., Richter V., Bokuchava G. et al.* // Proc. Eur. Conf. “Hard Materials and Diamond Tooling”. Eur. Powder Metallurgy Associ. 2002. P. 114.
51. *Tamonov A.V., Sumin V.V.* // J. Neutron Res. 2004. V. 12 (1–3). P. 69.
52. *Аксенов В.Л., Балагуров А.М., Бокучава Г.Д. и др.* // Сообщения ОИЯИ. 2001. № P13-2001-30.
53. *Bokuchava G.D., Papushkin I.V., Tamonov A.V. et al.* // Rom. J. Phys. 2016. V. 61. № 3–4. P. 491.
54. *Bokuchava G.* // Nucl. Instrum. Methods. A. 2020. V. 964. 163770.
55. *Бокучава Г.Д., Балагуров А.М., Сумин В.В. и др.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2010. № 11. С. 9.
56. *Бокучава Г.Д., Папушкин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2018. № 2. С. 25.
57. *Bokuchava G.D.* // Crystals. 2018. № 8. 318.
58. *Kudryashev V.A., Trounov V.A., Mouratov V.G.* // Physica B. 1997. V. 234–236. P. 1138.
59. *Kuzmin E.S., Balagurov A.M., Bokuchava G.D. et al.* // J. Neutron Res. 2002. V. 10. № 1. P. 31.
60. *Webster G.A.* // Neutron Diffraction Measurements of Residual Stress in A Shrink-Fit Ring and Plug; VAMAS Report № 38; National Physical Laboratory: Middlesex, UK, 2000. P. 65.
61. *Бокучава Г.Д., Петров П., Папушкин И.В.* // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования. 2016. № 11. С. 22.
62. *Bokuchava G., Petrov P.* // Metals. 2020. V. 10. № 5. P. 632.
<https://doi.org/10.3390/met10050632>

63. *Petrov P., Bokuchava G., Papushkin I. et al.* // *Proceed. SPIE*. 2017. V. 10226. P. 102260D.
64. *Bokuchava G.D.* // *Rom. J. Phys.* 2016. V. 61. № 5–6. P. 903.
65. *Bokuchava G.D., Schreiber J., Shamsutdinov N. et al.* // *Physica B*. 2000. V. 276–278. P. 884.
66. *Bokuchava G.D., Schreiber J., Shamsutdinov N.R. et al.* // *Mater. Sci. Forum*. 1999. V. 308–311. P. 1018.
67. *Бокучава Г.Д., Горшкова Ю.Е., Папушкин И.В. и др.* // *Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтр. исследования*. 2018. № 3. С. 11.
68. *Карпов И.Д., Эм В.Т., Сумин В.В.* // *Дефектоскопия*. 2019. № 4. С. 62.
69. *Em V.T., Moon M.K., Lee C.H.* // *Neutron News*. 2006. V. 12. № 4. P. 28.
70. *Wang H., Woo W., Kim D.K., Em V. et al.* // *Mater. Charact.* 2018. V. 144. P. 345.
71. *Wang H., Woo W., Kim D.K. et al.* // *Mater. Des.* 2018. V. 160. P. 384.
72. *Karpov I.D., Em V.T., Mazalov P.B. et al.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1109. P. 012046.
73. *Em V.T., Ivanov S.Y., Karpov I.D. et al.* // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2018. V. 1109. P. 012049.
74. *Ivanov S., Zemlyakov E., Babkin K. et al.* // *Procedia Manufacturing*. 2019. 36. P. 240.

УДК 538.91

НЕЙТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ИМПУЛЬСНОМ РЕАКТОРЕ ИБР-2: СОВРЕМЕННЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

© 2021 г. Д. П. Козленко¹, С. Е. Кичанов^{1,*}, Е. В. Лукин¹, Б. Н. Савенко¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

*E-mail: ekich@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 15.06.2020 г.

Представлен обзор экспериментальных возможностей и результатов недавних исследований кристаллической и магнитной структуры функциональных материалов в широком диапазоне высоких давлений и температур на дифрактометрах ДН-12 и ДН-6 модернизированного импульсного высокоточного реактора ИБР-2. Сочетание высокого потока нейтронов на образце, широкоапертурных мультidetекторных систем в комбинации с фокусирующими устройствами позволило реализовать дифракционные эксперименты с рекордно малыми объемами исследуемых образцов при сверхвысоких давлениях до 35 ГПа в диапазоне температур 5–300 К. Среди результатов недавних исследований – структурные и магнитные фазовые переходы в сегнетоэлектриках, мультиферроиках, низкоразмерных магнетиках и др.

DOI: 10.31857/S0023476121020077

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Конструкция и основные параметры нейтронных дифрактометров ДН-12 и ДН-6 для исследований при высоких давлениях

1.1. Специальный нейтронный спектрометр ДН-12 для исследования микрообразцов

1.2. Нейтронный дифрактометр ДН-6 для исследований при экстремальных условиях

1.3. Камеры высокого давления с сапфировыми и алмазными наковальнями для нейтронных дифракционных экспериментов

2. Исследования кристаллической и магнитной структуры функциональных материалов при высоких давлениях на установках ДН-12 и ДН-6

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается значительный прогресс в исследованиях материалов при воздействии экстремальных условий [1]. Воздействие высокого давления зачастую приводит к возникновению новых физических явлений в материалах, среди которых индуцированная давлением сверхпроводимость, разнообразные изменения магнитных состояний, переходы диэлек-

трик–металл, спиновый кроссовер, структурные и электронные фазовые переходы [1, 2]. Кроме того, исследования при высоких давлениях открывают уникальные возможности изучения микроскопических механизмов формирования физических явлений в функциональных материалах в результате анализа отклика различных свойств на изменение структурных параметров при сжатии кристаллической решетки [3–7]. Также в условиях воздействия высоких давлений и температур возможен синтез новых метастабильных форм материалов с необычными свойствами [8, 9].

Природа взаимодействия нейтронов с веществом определяет ряд преимуществ нейтронной дифракции перед соответствующими рентгеновскими методами в структурных исследованиях: высокая чувствительность к положениям в кристаллической структуре легких атомов, таких как водород и кислород, особенно в условиях структурного беспорядка; возможность исследования магнитных структур материалов; высокая проникающая способность [10, 11]. На источниках синхротронного излучения третьего поколения уже реализуются структурные исследования при сверхвысоких давлениях более 1 ТПа (1000 ГПа) [12]. Однако развитие методов нейтронной дифракции при высоких давлениях до сих пор сдер-

живается низкими интенсивностями источников нейтронов, на несколько порядков уступающими источникам синхротронного излучения [10, 13–17]. Поэтому методики для исследования кристаллической и магнитной структуры материалов с помощью нейтронной дифракции при достаточно высоких давлениях порядка 10 ГПа и выше получили значительное развитие лишь в течение нескольких последних десятилетий.

В середине 1980-х годов в НИЦ “Курчатовский институт” сотрудниками лаборатории проф. В.А. Соменкова на передовом по тем временам дифрактометре ДИСК [18], установленном на стационарном реакторе ИР-8, были проведены пионерские эксперименты по нейтронной дифракции с камерами высокого давления с алмазными наковальнями. Уравнение состояния монокристаллического молекулярного дейтерия D_2 исследовалось в диапазоне давлений до 31 ГПа [19], структурные изменения в поликристаллическом дейтериде $^{164}DyD_2$ – до 37 ГПа [20]. В начале 1990-х годов в этой же лаборатории была разработана техника камер высокого давления с сапфировыми наковальнями для исследований в диапазоне давлений до 12 ГПа [21], которая была реализована в исследованиях на дифрактометре ДИСК, а также на дифрактометрах ДН-12 (ЛНФ им. И.М. Франка ОИЯИ, Дубна) и G6.1 (LLB, Сакле, Франция). Примерно в это же время коллаборацией исследователей из Университета Пьера и Марии Кюри (Париж, Франция) и Университета Эдинбурга (Великобритания) была разработана техника камер высокого давления с наковальнями из карбида вольфрама с тороидальным профилем [22]. Подобный профиль наковален был ранее предложен для исследований при воздействии высоких давлений Л.Г. Хвостанцевым (ИФВД РАН) [23]. С наковальнями из карбида вольфрама камеры высокого давления могут использоваться для проведения экспериментов в диапазоне до 10 ГПа, а с наковальнями из спеченного алмаза – до 30 ГПа [24]. Такие камеры высокого давления широко используются в экспериментах на зарубежных импульсных и стационарных нейтронных источниках, в том числе на дифрактометрах PEARL [25], ISIS RAL (Великобритания); PLANET [26] J-PARC (Япония); SNAP [27, 28], SNS (ORNL, США); HRPT [29], SINQ (PSI, Швейцария); D20 [30], HFR (ILL France); HiPPPO [31], LANSCE (LANL, США).

В последние годы развитие техники нейтронного эксперимента, в частности создание фокусирующих нейтронотводов, разработка высокоэффективных мультidetекторных систем регистрации нейтронов, развитие методов и техники создания высоких давлений, позволило как расширить диапазон достижимых в эксперименте давлений, так и существенно сократить время

проведения нейтронных экспериментов со сверхмалыми объемами исследуемых образцов. Так, недавно на дифрактометре SNAP (SNS ORNL, USA) была показана возможность проведения нейтронных дифракционных экспериментов с использованием камер с алмазными наковальнями с поддержкой в диапазоне свыше 90 ГПа [28]. Отметим, что до сих пор проведение большинства экспериментов по нейтронной дифракции при сверхвысоких давлениях выше 20 ГПа было осуществлено только для ограниченного числа модельных систем с большими длинами рассеяния нейтронов или значениями упорядоченного магнитного момента [14, 19, 20, 32, 33].

В Лаборатории нейтронной физики им. И.М. Франка Объединенного института ядерных исследований (Дубна, Россия) на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 [34] уже более четверти века успешно развиваются экспериментальные методы и техника нейтронных исследований при высоких давлениях [16, 35, 36]. В середине 1990-х годов совместно с сотрудниками НИЦ “Курчатовский институт” на ИБР-2 был создан специализированный спектрометр ДН-12 для проведения исследований с помощью методов нейтронной дифракции, неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и камер высокого давления с сапфировыми наковальнями в диапазоне до 7 ГПа [35, 36]. Недавно с учетом многолетнего опыта проведения экспериментальных работ на ДН-12 был создан новый светосильный нейтронный дифрактометр ДН-6 [16], сочетающий в себе более высокий поток нейтронов на образце, широкоапертурную мультidetекторную систему, а также возможность использовать камеры высокого давления с алмазными наковальнями. В настоящее время в экспериментах на ДН-12 достигнуты давления 35 ГПа, а потенциал дальнейшего развития методики позволяет расширить доступный диапазон давлений до 50 ГПа [16]. Ниже представлен обзор экспериментальных возможностей и недавних исследований, проведенных на данных установках.

1. КОНСТРУКЦИЯ И ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НЕЙТРОННЫХ ДИФРАКТОМЕТРОВ ДН-12 И ДН-6 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

1.1. Специальный нейтронный спектрометр ДН-12 для исследования микрообразцов

Принципиальная схема времяпролетного спектрометра ДН-12 [35, 36], установленного на 12-м канале импульсного реактора ИБР-2, представлена на рис. 1. Он состоит из следующих основных компонентов: барабанный прерыватель пучка нейтронов для улучшения фоновых усло-

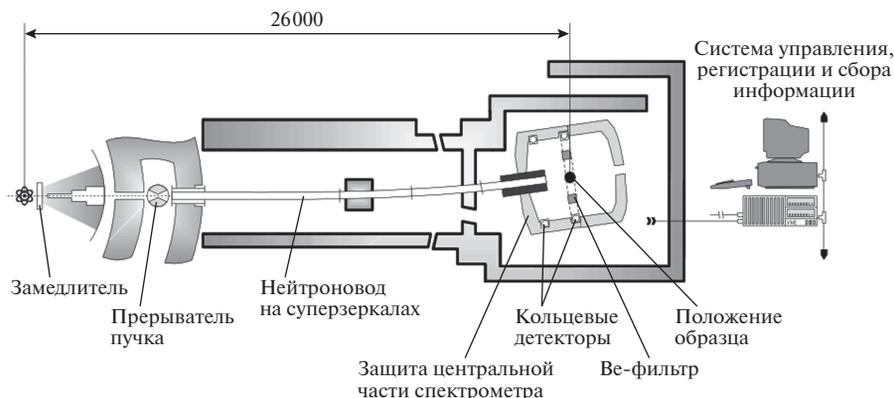


Рис. 1. Принципиальная схема нейтронного спектрометра ДН-12 [35, 36] на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2.

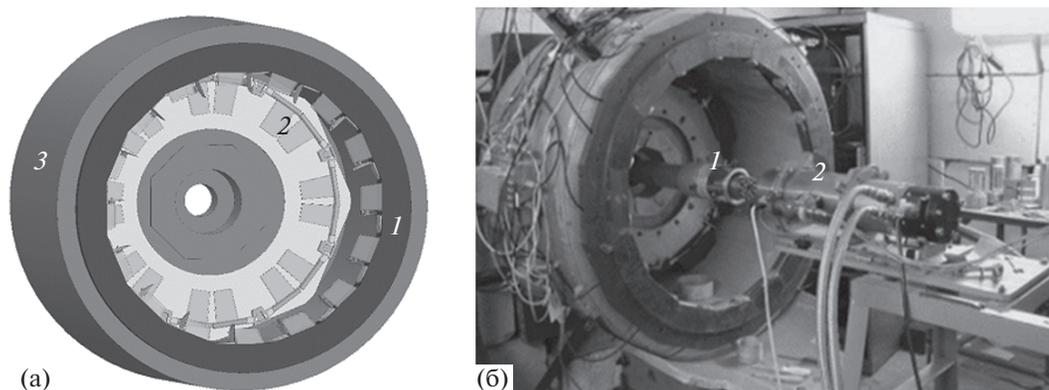


Рис. 2. Схематическая модель подвижной детекторной системы дифрактометра ДН-12 [35, 36] с детекторными кольцами, регистрирующей нейтроны на угле рассеяния $2\theta = 45.5^\circ$ (1) и $2\theta = 90^\circ$ (2) в общем защитном кожухе (3) (а). Фотография детекторной системы дифрактометра ДН-12 [35] с установленными для нейтронного эксперимента камерой высокого давления (1) и горизонтальным криостатом на базе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла (2) (б).

вий на исследуемом образце; изогнутый нейтронновод на суперзеркала в вакуумированном кожухе длиной 26 м; система коллимации пучка; кольцевая детекторная система в защитном кожухе; электронная система управления, регистрации и обработки нейтронных данных.

Детекторная система ДН-12 (рис. 2) состоит из двух колец радиусом 393 и 342 мм, расположенных на расстоянии 386 мм друг от друга. Каждое детекторное кольцо состоит из 16 ^3He -счетчиков СНМ-12 с индивидуальным кадмиевым коллиматором, независимо регистрирующих нейтроны. Защитный кожух с двумя детекторными кольцами может перемещаться вдоль оси нейтронного пучка, что обеспечивает диапазон углов рассеяния нейтронов 2θ от 45.5° до 138.4° . Электронный модуль МРД32 [37] обеспечивает накопление данных с детекторной системы. С помощью программного комплекса SONIX+ [38] реализуются процедуры и алгоритмы автоматизации экспе-

риментов и визуализации экспериментальных данных.

Для создания низких температур на образце используется гелиевый рефрижератор замкнутого цикла, позволяющий проводить нейтронные эксперименты в диапазоне температур 10–300 К [39]. В настоящее время для спектрометра ДН-12 разрабатывается система охлаждающихся магнитов на сверхпроводящих обмотках [40]. Эта система позволит проводить эксперименты при магнитных полях до 5 Тл и низких температурах до 10 К с камерами высокого давления с сапфировыми наковальнями. Основные параметры дифрактометра ДН-12 представлены в табл. 1.

1.2. Нейтронный дифрактометр ДН-6 для исследований при экстремальных условиях

Создание нового высокоинтенсивного дифрактометра ДН-6 на 6Б-канале реактора ИБР-2 стало логическим продолжением многолетнего

Таблица 1. Основные характеристические параметры дифрактометров ДН-12 и ДН-6

	ДН-12	ДН-6
Поток тепловых нейтронов на образце, н/см ² /с	1.5×10^6	3.5×10^7
Пролетные базы, м:		
замедлитель—образец	26.0	30.0
образец—детектор	0.4	0.5
Экспериментальный диапазон:		
по углу рассеяния 2θ	45.5°–138°	40°–90°
по d_{hkl} , Å	0.5–12	0.8–11.2
Разрешение дифрактометра $\Delta d/d$ при $d = 2$ Å:		
при угле рассеяния $2\theta = 45^\circ$ (42°)	0.022	0.030
при угле рассеяния $2\theta = 90^\circ$	0.018	0.025
при угле рассеяния $2\theta = 138^\circ$	0.012	—
Телесный угол детекторной системы, ср	0.125	0.75
Характерные объемы исследуемых образцов, мм ³	0.2–5	0.001–5
Диапазон достижимых давлений, ГПа	0–8	0–50
Характерное время измерения одного дифракционного спектра, ч:		
Образцы с типичным объемом $V \sim 50$ мм ³	0.2	0.2
Образцы с малым объемом, $V \sim 1$ мм ³	12–48	2–4
Образцы со сверхмалым объемом, $V \sim 0.01$ мм ³	—	20–40
Температурный диапазон	10–320 К	5–320 К

опыта работ на спектрометре ДН-12 и было направлено на значительное увеличение светосилы инструмента и расширения достижимых давлений в эксперименте [16].

Нейтронный пучок на дифрактометре ДН-6 (рис. 3) формируется с помощью трехсекционного нейтроновода общей длиной 30.5 м. Первая секция нейтроновода представляет собой специ-

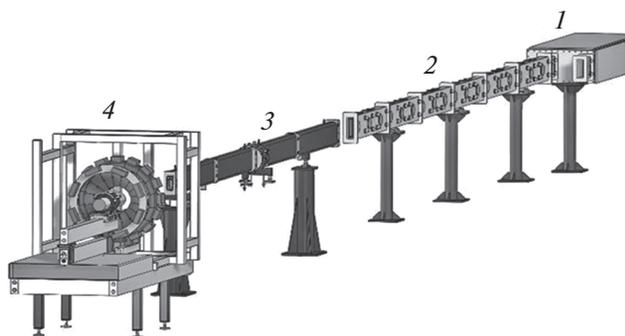


Рис. 3. Общая схема расположения основных компонентов дифрактометра ДН-6 [16] на 6Б-канале импульсного высокопоточного реактора ИБР-2: 1 – “сплиттер” нейтронного пучка, 2 – изогнутая часть нейтроновода в вакуумированном кожухе, 3 – параболическая фокусирующая секция нейтроновода в вакуумированном кожухе, 4 – детекторная система и система окружения образца в механической системе крепежа.

альное нейтронно-оптическое устройство – “сплиттер”, который разделяет падающий нейтронный пучок шестого канала на две части: для ДН-6 и соседнего дифрактометра RTD для исследования процессов в реальном времени. Следующей секцией нейтроновода является изогнутая часть с радиусом кривизны 1860 м, $m = 1$ и длиной 20 м. Последней секцией нейтроновода выступает параболическая нейтронная оптическая система с вертикальной фокусировкой и $m = 3$, изготовленная компанией SwissNeutronics (Швейцария). Сфокусированный нейтронный пучок размером 10×10 мм формируется на расстоянии 870 мм от выхода нейтроновода. Эта фокусирующая секция нейтроновода дифрактометра ДН-6 [41] увеличивает суммарный поток нейтронов на образце в среднем в 6 раз [16].

Для регистрации рассеянных нейтронов на дифрактометре ДН-6 установлены два кольцевых детектора. Первый детектор состоит из 96 отдельных нейтронных счетчиков, независимо регистрирующих нейтроны из расположенных в виде шести колец по 16 счетчиков в каждом. Радиус одного детекторного кольца составляет 350 мм. Схематическое представление и фотография детекторного кольца показаны на рис. 4. Детекторная система обеспечивает регистрацию нейтронов в диапазоне углов рассеяния 2θ от 87° до 93° . Нейтронные дифракционные спектры исследуемого образца получают суммированием спектров от

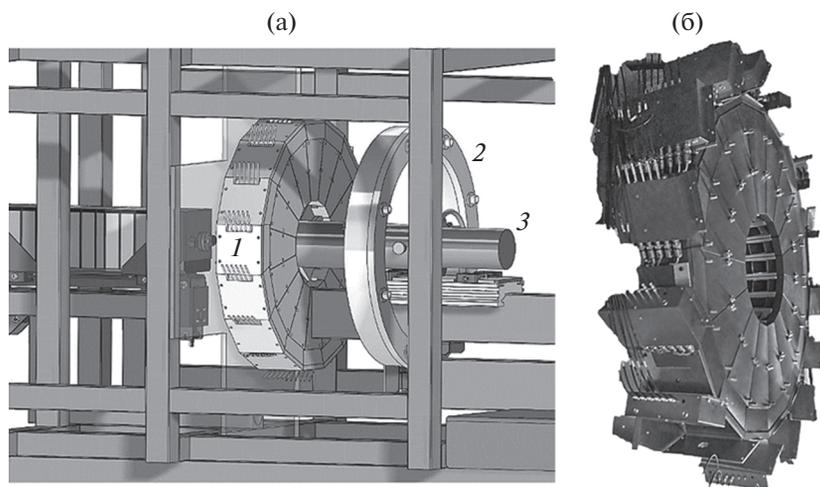


Рис. 4. Принципиальная схема расположения детекторных колец дифрактометра ДН-6 [16] на 6Б-канале импульсного высокопоточного реактора ИБР-2 в системе крепежа: 1 – кольцевой детектор для регистрации рассеянных нейтронов для $2\theta \sim 90^\circ$, 2 – система кольцевого детектора для регистрации рассеянных нейтронов для углов $2\theta \sim 40^\circ$; 3 – положение горизонтального криостата на основе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла (а). Фотография кольцевого детектора для регистрации рассеянных нейтронов в диапазоне углов $2\theta 87^\circ\text{--}93^\circ$ [16]. Представлены предусилители нейтронных счетчиков, защита из борированного полиэтилена, секторальные радиальные коллиматоры для набора нейтронных счетчиков (б).

каждого детекторного элемента с соответствующей поправкой на угол рассеяния для каждого детектора. Второй кольцевой детектор имеет другую техническую конструкцию и содержит 96 детекторных элементов в одном общем заполненном гелием объеме [42]. Он служит для регистрации рассеянных нейтронов в диапазоне углов 2θ от 35° до 43° . Оба детекторных кольца помещены в бор-полиэтиленовые кожухи для улучшения фоновых условий на образце. Так же, как и для дифрактометра ДН-12, электроника детекторного модуля основана на платах МРD32, которые могут обеспечить сбор данных от 240 независимых детекторных элементов [37]. Программные модули SONIX+ [38] обеспечивают процедуры управления и автоматизации эксперимента. Основные параметры дифрактометра ДН-6 представлены в табл. 1.

Горизонтальный криостат [39] на основе гелиевого рефрижератора замкнутого цикла используется для низкотемпературных экспериментов в диапазоне 5–320 К. Конструкция криостата обеспечивает возможность охлаждения камер высокого давления как с сапфировыми, так и с алмазными наковальнями.

Сочетание более интенсивного нейтронного канала, детекторной системы с большим телесным углом и использование фокусирующего устройства позволили увеличить интенсивность регистрируемых в экспериментах нейтронов более чем на порядок и значительно расширить диапазон достижимых давлений.

1.3. Камеры высокого давления с сапфировыми и алмазными наковальнями для нейтронных дифракционных экспериментов

Для проведения экспериментов при высоких давлениях на установках ДН-12 и ДН-6 используются различные типы компактных камер высокого давления с наковальнями из монокристаллического сапфира или алмаза (рис. 5а, 5б).

Камеры высокого давления с сапфировыми наковальнями [16, 20, 21, 44] применяются для исследований в диапазоне давлений до 7 ГПа (ДН-12) или 10–12 ГПа (ДН-6) в широком диапазоне температур. Их конструкция характеризуется широкоапертурными боковыми окнами для беспрепятственного прохождения рассеянных нейтронов. Расположение этих окон соответствует геометрии детекторной системы обоих дифрактометров. Накováльни для камер высокого давления изготавливаются из монокристаллов лейкосапфира, верхние торцевые поверхности которых полируются до оптической чистоты. Для достижения квазигидростатического распределения давления в центре рабочей площадки наковальни высверливаются полусферическое отверстие. Неравномерность распределения давлений по поверхности исследуемого образца в наковальнях с такими лунками обычно не превышает 10–15%. Типичный объем образца в камере высокого давления с сапфировыми наковальнями составляет около 2 мм^3 . Уменьшение рабочей площади наковальни и соответствующего объема образца до 0.5 мм^3 позволяет достичь максимального давления до 11–12 ГПа.

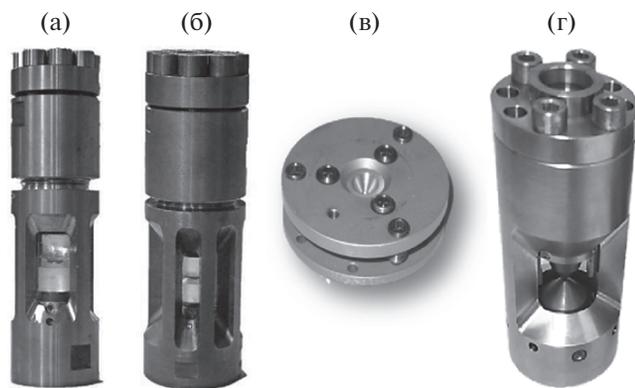


Рис. 5. Камеры высокого давления, используемые для проведения экспериментов на нейтронных дифрактометрах ДН-6 и ДН-12 [16, 35]: а – компактная камера с сапфировыми наковальнями из высокопрочной стали; б – камера с сапфировыми наковальнями из бериллиевого бронзового сплава; в – миниатюрная камера Almax-Plate с алмазными наковальнями; г – с алмазными наковальнями с широкоапертурными боковыми окнами.

Для значительного расширения диапазона давлений на более светосильном дифрактометре ДН-6 применяются камеры высокого давления с алмазными наковальнями (diamond anvils cells – DAC). В экспериментах используются несколько различных типов камер высокого давления: стандартные камеры высокого давления Almax-Plate DAC производства Almax EasyLab (Бельгия) и широкоапертурные камеры, разработанные совместно с сотрудниками НИЦ “Курчатовский институт” (рис. 5в, 5г). Камеры с алмазными наковальнями с диаметром рабочей площадки 0.5–0.6 мм и объемом исследуемого образца около 0.01 мм³ технически позволяют достичь давлений до 50 ГПа [43, 45].

Сапфировые и алмазные наковальни оптически прозрачны, поэтому для определения давления в камерах используется метод, основанный на измерении сдвига линии флуоресценции рубина [46].

2. ИССЛЕДОВАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ НА УСТАНОВКАХ ДН-12 И ДН-6

За довольно продолжительное время проведения экспериментальных работ на спектрометре ДН-12 и дифрактометре ДН-6 было фактически сформировано новое научное направление, заключающееся в систематическом исследовании взаимосвязи между изменениями кристаллической и магнитной структуры и физических свойств целых классов материалов [16, 17, 36, 46].

Такой экспериментальный подход позволяет выявить микроскопические механизмы формирования наблюдаемых физических явлений, эффективно разделить вклады конкурирующих взаимодействий в следствие их различной зависимости от давления [16, 46, 47]. Ниже приведен обзор ряда недавних результатов исследований индуцированных давлением изменений кристаллической и магнитной структуры различных функциональных материалов.

На спектрометре ДН-12 проведена серия исследований структурных фазовых переходов и *P–T*-фазовых диаграмм органических сегнетоэлектриков на основе пиридина [48–50]. Исследованы структурные и магнитные фазовые диаграммы объемных и наноструктурированных перовскитоподобных манганитов с эффектом колоссального магнетосопротивления $R_{1-x}A_xMnO_3$ ($R = La, Pr, A = Ca, Sr$) в широком диапазоне концентраций x , обнаружен ряд индуцированных давлением новых магнитных фазовых переходов, в частности переходы из ферромагнитного состояния (**ФМ**) или псевдо-СЕ АФМ-состояния в антиферромагнитное состояние (**АФМ**) А-типа [46, 51–54] в составах с концентрацией $x \sim 0.25–0.3$. В последних работах исследовались структурные аспекты формирования магнитных состояний в наноструктурированных манганитах $La_{0.63}Sr_{0.37}MnO_3$ и $La_{0.72}Sr_{0.28}MnO_3$ при воздействии высоких давлений [55, 56]. В то время как объемные аналоги этих соединений являются ферромагнетиками, в их наноструктурированной форме при атмосферном давлении наблюдается появление АФМ-фазы [55], а при увеличении давления обнаружено увеличение доли этой магнитной фазы с одновременным подавлением исходной ФМ-фазы (рис. 6). На основе полученных экспериментальных данных предложена структурная модель, описывающая магнитное фазовое расслоение в наноструктурированных манганитах [56]. В зависимости от условий синтеза наночастица оксида марганца представляет собой сложную структуру типа “ядро–оболочка”, состоящую из ФМ-ядра с ромбоэдрической кристаллической структурой, окруженного слоем АФМ-фазы с А-типом магнитного упорядочения и орторомбической кристаллической структурой (рис. 6б). При повышении давления размер ФМ-ядра уменьшается, а доля АФМ-фазы увеличивается [55]. Это сопровождается резким уменьшением температуры Кюри и слабым ростом температуры Нееля магнитной компоненты наноструктурированной системы.

Проведена серия работ по исследованию индуцированных давлением эффектов спинового кроссовера на магнитные состояния и свойства сложных оксидов кобальта различного состава [58–65]. Оксиды кобальта обладают уникальной

особенностью – возможностью изменения спинового состояния ионов Co^{3+} при вариации температуры или давления. В зависимости от баланса сопоставимых по величине обменной энергии J_H и энергии расщепления кристаллического поля Δ_{CF} могут быть реализованы диамагнитное низкоспиновое LS ($t_{2g}^6, S = 0$) и магнитные промежуточно-спиновое IS ($t_{2g}^5 e_g^1, S = 1$) и высоко-спиновое HS ($t_{2g}^4 e_g^2, S = 2$) состояния [59, 60]. В частности, в слоистом соединении LaSrCoO_4 с тетрагональной кристаллической структурой симметрии $I4/mmm$ в диапазоне давлений до 5.8 ГПа обнаружено аномальное поведение объемного теплового расширения, свидетельствующего об индуцированном давлением спиновом кроссовере ионов Co^{3+} [62]. Сделана оценка энергетического расщепления между основным (LS) и возбужденным (HS) спиновыми состояниями, $\Delta = 550$ К при $P = 2.2$ ГПа.

В сложном нестехиометрическом слоистом оксиде кобальта $\text{TbBaCo}_{1.91}\text{Fe}_{0.09}\text{O}_{5.5}$ с орторомбической структурой при приложении высоких давлений наблюдалось подавление ФМ-компоненты сложного магнитного состояния, а также заметное уменьшение температуры Нееля для АФМ-фазы G-типа с барическим коэффициентом $dT_N/dP = -4$ К/ГПа [63].

Проведено исследование влияния высокого давления на структурные и магнитные свойства мультиферроиков $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, RMn_2O_5 ($R = \text{Y}, \text{Bi}$) [65–67]. Соединение $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ является необычным примером мультиферроика – релаксора с выраженной магнитоэлектрической связью. При нормальных условиях $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ имеет ромбоэдрическую структуру симметрии $R3m$, а с понижением температуры в данном соединении ниже $T_N = 155$ К формируется АФМ-упорядочение G-типа, которое остается стабильным при воздействии высоких давлений до 6.4 ГПа. При этом температура Нееля возрастает с барическим коэффициентом $dT_N/dP = 1.9$ К/ГПа. Существование моноклинных полярных фаз высокого давления, выявленное из дополнительных экспериментов по рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии, 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 под давлением.

В соединениях RMn_2O_5 с орторомбической структурой симметрии $Pbam$ из-за сильной конкуренции магнитных взаимодействий между разновалентными ионами Mn^{4+} и Mn^{3+} с октаэдрическим и пирамидальным кислородным окружением формируются сложные модулированные магнитные состояния, индуцирующие возникно-

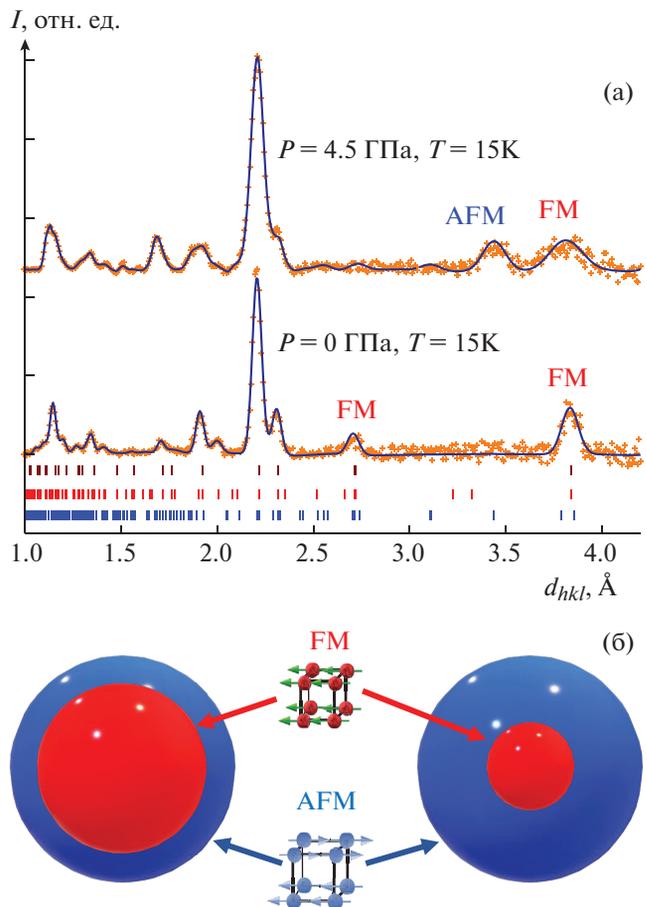


Рис. 6. Нейтронные дифракционные спектры наноструктурированного манганита $\text{La}_{0.63}\text{Sr}_{0.37}\text{MnO}_3$ [55], полученные при различных давлениях и при низкой температуре $T = 4$ К. Представлены экспериментальные данные и вычисленный методом Ритвелда [57] профиль. Дифракционные пики, соответствующие антиферромагнитной (AFM) и ферромагнитной (FM) фазе наноструктурированного манганита (а). Графическое представление магнитного фазового расслоения в наночастицах манганита, при котором FM-ядро окружено АФМ-фазой [55, 56]. При приложении высокого давления доля FM-фазы уменьшается, а АФМ – увеличивается. Представлено схематическое представление соответствующих магнитных структур (б).

вание сегнетоэлектрической поляризации ниже температуры магнитного упорядочения $T_N \sim 45$ К. В частности, в соединении YMn_2O_5 под давлением выше 1 ГПа [65] наблюдались подавление соразмерных и несоизмерных модулированных АФМ-состояний с вектором распространения $q = (1/2, 0, q_z \sim 1/4)$ и появление нового АФМ-состояния с вектором распространения $q_1 = (1/2, 0, 1/2)$ (рис. 7). Такое поведение сильно контрастирует с рядом других систем RMn_2O_5 ($R = \text{Ho}, \text{Tb}, \text{Dy}$), в которых под давлением наблюдается противоположное поведение – стабилизация соразмерной АФМ-фазы с вектором распространения

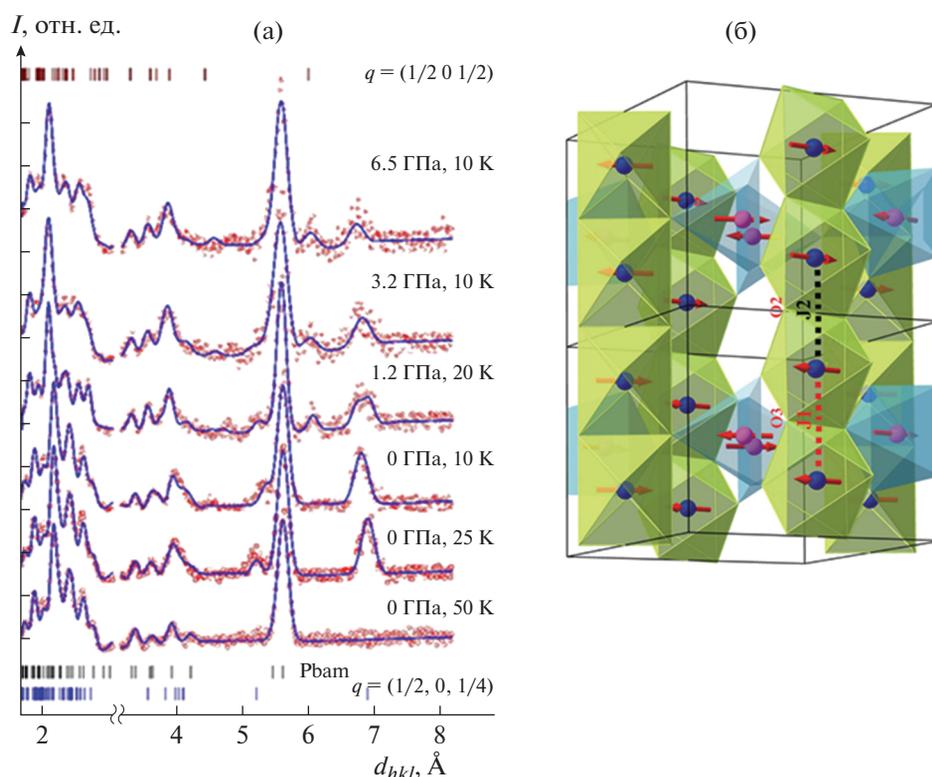


Рис. 7. Нейтронные дифракционные спектры мультиферроика YMn_2O_5 [65], измеренные при различных давлениях и температурах и обработанные по методу Ритвельда. Показаны положения дифракционных пиков от орторомбической кристаллической структуры симметрии $Pbam$, исходной и индуцированной давлением АФМ-фаз с различными векторами распространения (а). Схематическое представление модулированной АФМ-структуры с вектором распространения $q_1 = (1/2, 0, 1/2)$. Показаны магнитные взаимодействия внутри цепочек ионов Mn^{4+} с октаэдрическим окружением (б).

$q = (1/2, 0, 1/4)$. Отметим, что в соединении BiMn_2O_5 , имеющем основное АФМ-состояние с вектором распространения $q = (1/2, 0, 1/2)$, при атмосферном давлении индуцированных давлением магнитных фазовых переходов не наблюдается.

Проведено систематическое исследование влияния высокого давления на кристаллические и магнитные структуры интерметаллидов редкоземельных металлов и кобальта $R\text{-Co}$ [68–71]. Данные материалы демонстрируют широкий спектр интересных физических явлений, перспективных для их использования в качестве постоянных магнитов, элементов устройств электроники и охлаждающей техники. Возможности управления свойствами данных материалов (например, магнитным полем) определяются корреляцией между намагниченностями R - и Co -подрешеток, которую традиционно объясняют в рамках концепции зонного электронного метамагнетизма (ЗЭМ). Согласно этой концепции спонтанная намагниченность подрешетки кобальта возникает за счет воздействия намагниченности редкоземельной подрешетки. На про-

тяжении долгого времени соединения $R\text{Co}_2$ считались классической модельной системой для изучения и объяснения свойств интерметаллидов, проявляющих ЗЭМ.

Выше температуры Кюри соединения $R\text{Co}_2$ ($R = \text{Tb}–\text{Er}$) кристаллизуются в кубической фазе Лавеса симметрии $Fd\bar{3}m$. Возникновение ферромагнитного упорядочения редкоземельной и кобальтовой подрешеток приводит к понижению симметрии кристаллической структуры до тетрагональной $I4_1/amd$ ($R = \text{Dy}, \text{Ho}$) или ромбоэдрической $R\bar{3}m$ ($R = \text{Tb}, \text{Er}$). Систематические исследования атомной и магнитной структуры соединений $R\text{Co}_2$ при вариации температуры в диапазоне 10–300 К и давления в диапазоне 0–5 ГПа методом нейтронной дифракции показали, что традиционная концепция ЗЭМ не позволяет адекватно описать поведение магнитных свойств всего класса данных материалов. Так, в соединениях TbCo_2 [68], HoCo_2 [69] и DyCo_2 [70] с относительно высокой температурой Кюри T_C реализуется высокая степень корреляции между редкоземельными и кобальтовыми магнитными подрешетками, что прояв-

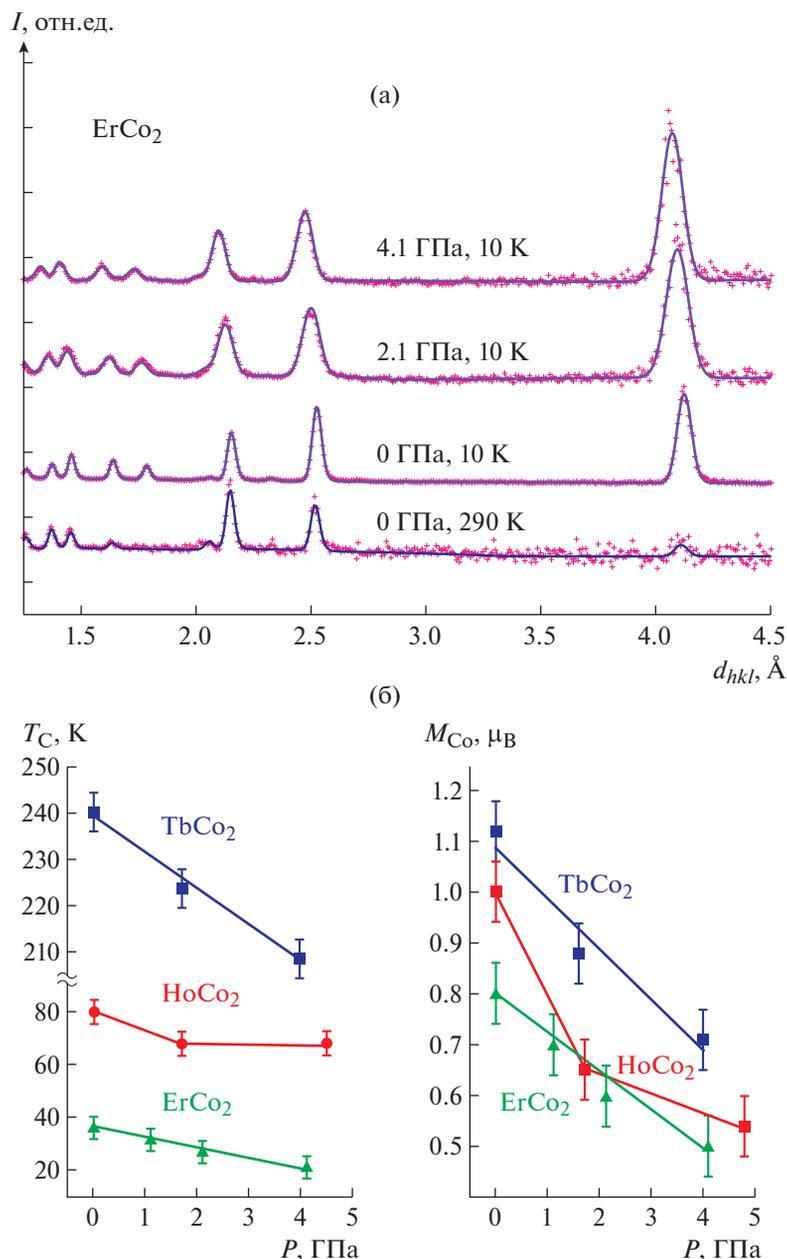


Рис. 8. Нейтронные дифракционные спектры интерметаллида ErCo_2 [71], полученные при различных давлениях и температурах. Представлены экспериментальные данные и вычисленный методом Ритвельда профиль (а). Барические зависимости температуры Кюри и упорядоченного магнитного момента на кобальтовой подрешетке в $R\text{Co}_2$ (б).

ляется в согласованном уменьшении температур Кюри подрешеток, связанном с индуцированным давлением коллапсом магнитных моментов на подрешетке Co. В соединении ErCo_2 [71] с меньшей T_C наблюдались индуцированный давлением коллапс магнитных моментов и заметное уменьшение температуры Кюри подрешетки Co на фоне слабо изменяющейся температуры Кюри подрешетки Er. Для изучения взаимосвязи наблюдаемых магнитных явлений и изменений электронной структуры также были проведены

теоретические расчеты из первых принципов [68–71]. Наибольшее по абсолютной величине значение барического коэффициента температуры Кюри, $dT_N/dP = -9$ К/ГПа, наблюдалось в TbCo_2 , наименьшее, $dT_N/dP = -2$ К/ГПа, – в HoCo_2 для области давлений $P > 2$ ГПа (рис. 8). Отметим, что во всех исследуемых соединениях барический коэффициент изменения упорядоченного магнитного момента ионов Co оставался примерно одинаковым, $dM_{\text{Co}}/dP \approx -0.1$ μ_B /ГПа.

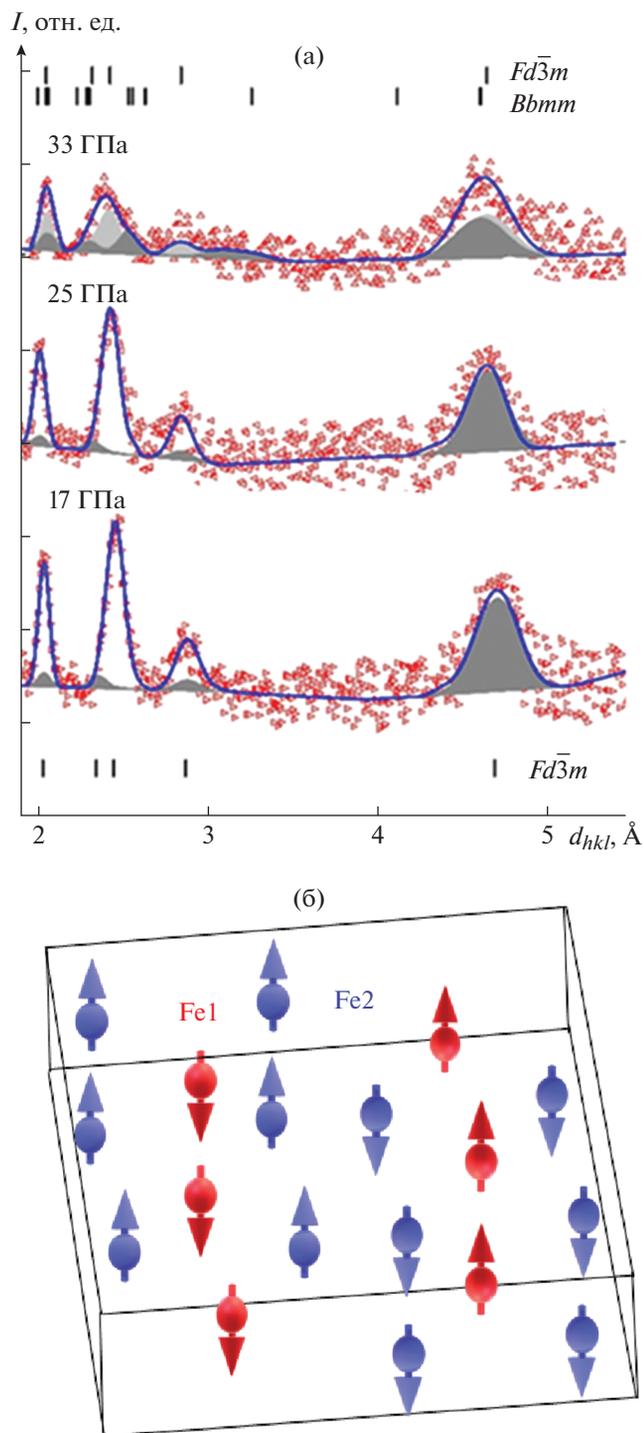


Рис. 9. Нейтронные дифракционные спектры магнетита при сверхвысоких давлениях [72], полученных в камерах с алмазными наковальнями. Обозначены положения дифракционных пиков, соответствующих исходной кубической ($Fd\bar{3}m$) и индуцированной давлением орторомбической ($Bbmm$) фазам магнетита. Обозначены вклады в дифракционные пики от кристаллической и магнитной структуры Fe_3O_4 (а). Модель АФМ-структуры орторомбической фазы высокого давления магнетита, полученная из данных нейтронной дифракции при высоком давлении (б).

На дифрактометре ДН-6 проведен ряд исследований кристаллической и магнитной структуры материалов в расширенном диапазоне давлений до 35 ГПа с использованием камер высокого давления с алмазными наковальнями. Определена магнитная структура орторомбической фазы высокого давления магнетита Fe_3O_4 [72], формирующейся при $P > 25$ ГПа при комнатной температуре (рис. 9).

Проведено исследование влияния высокого давления в диапазоне давлений до 35 ГПа и низких температур в интервале 5–300 К на магнитную структуру оксида хрома Cr_2O_3 (эсколаита) [73]. Установлено, что основное АФМ-состояние эсколаита стабильно во всем исследуемом диапазоне давлений и температур, а существование магнитного фазового перехода, ранее предположенное на основе экспериментов по генерации второй оптической гармоники [74], не подтверждено.

Отметим, что ранние нейтронные эксперименты при сверхвысоких давлениях с использованием камер высокого давления с алмазными наковальнями проводились в основном для ограниченного числа модельных систем, либо содержащих атомы с большими значениями длин когерентного рассеяния нейтронов [19, 20, 75, 76], либо с большими магнитными моментами [32, 77]. Преимущество дифрактометра ДН-6 заключается в том, что его можно использовать для исследования эффектов влияния высокого давления на широкий спектр материалов со средними длинами рассеяния нейтронов или магнитными моментами в диапазоне сверхвысоких давлений. Например, значение упорядоченного магнитного момента ионов Cr^{3+} в Cr_2O_3 при низкой температуре составляет около $3 \mu_B$ [73], что характерно и для многих других оксидов переходных металлов.

В настоящее время ведутся работы по развитию дифрактометра ДН-6, включающие в себя замену секций изогнутой части нейтронновода с индексом зеркального покрытия $m = 1$ на секции с более высоким индексом $m = 3$ и усовершенствование детекторной системы. Завершение этих работ позволит расширить диапазон достижимых давлений в экспериментах на ДН-6 до 50 ГПа и более.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассмотрены конструкционные особенности, техника проведения экспериментов и экспериментальные возможности использования нейтронных спектрометров и дифрактометров ДН-12 и ДН-6 для исследований кристаллической и магнитной структуры широкого круга функциональных материалов при воздействии высоких давлений и температур. Показано, что

данные установки обеспечивают возможность эффективного исследования физических явлений широкого круга материалов, в том числе содержащих элементы с типичными средними длинами когерентного рассеяния нейтронов и магнитного момента, включая сложные оксиды, интерметаллиды, органические материалы, в расширенном диапазоне высоких давлений до 35 ГПа и низких температур до 5 К.

Авторы выражают благодарность В.П. Глазкову (НИЦ “Курчатовский институт”) за многолетнее плодотворное сотрудничество, связанное с созданием установок ДН-12, ДН-6 и развитием техники высоких давлений для нейтронных экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-52-45009_ИНД_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mao H.-K., Chen B., Chen J. et al. // *Matter Radiat. Extrem.* 2016. V. 1. P. 59.
2. *Frontiers of High Pressure Research* / Eds. Hochheimer H.D., Eters R.E. NY: Elsevier, 2005. 500 p.
3. Kornev I.A., Bellaiche L., Bouvier P. et al. // *Phys. Rev. Lett.* 2005. V. 95. P. 196804.
4. Orgzall I., Emmerling F., Schulz B. et al. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2008. V. 20. P. 295206.
5. *High-Pressure Crystallography* / Eds. Katrusiak A., McMillan P. Netherlands: Springer, 2004. 567 p.
6. Giliolia E., Ehm L. // *IUCrJ.* 2014. V. 1. P. 590.
7. Kozlenko D.P., Belik A.A., Belushkin A.V. et al. // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 094108.
8. Walsh J.P.S., Freedman D.E. // *Acc. Chem. Res.* 2018. V. 51. P. 1315.
9. Le Godec Y., Courac A., Solozhenko V.L. // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. P. 151102.
10. Mirebeau I. // *Comptes Rendus Physique.* 2007. V. 7. P. 737.
11. Izyumov Y.A. *Magnetic Neutron Diffraction.* USA: Springer, 1970. 598 p.
12. Dubrovinskaja N., Dubrovinsky L., Solopova N.A. et al. // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. P. e1600341.
13. Aksenov V.L., Balagurov A.M. // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk.* 2016. V. 186. P. 293.
14. Guthrie M. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2016. V. 27. P. 153201.
15. Klotz S. *Techniques in High Pressure Neutron Scattering.* USA: CRC Press, 2016. 276 p.
16. Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V., Savenko B.N. // *Crystals.* 2018. V. 8 (8). P. 331.
17. Belushkin A.V., Kozlenko D.P., Rogachev A.V. // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2011. V. 5. P. 828.
18. Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A., Shilshstein S.Sh. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1988. V. 264. P. 367.
19. Глазков В.П., Беседин С.П., Гончаренко И.Н. и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 1988. Т. 47. С. 661.
20. Somenkov V.A. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2005. V. 17. P. S2991.
21. Глазков В.П., Гончаренко И.Н. // *Физика и техника высоких давлений.* 1991. Т. 1. С. 56.
22. Besson J.M., Nelmes R.J., Hamel G. et al. // *Physica B.* 1992. V. 180–181. P. 907.
23. Khvostantsev L.G. // *High Temp. High Press.* 1984. V. 16. P. 171.
24. Loveday J.S., Nelmes R.J., Marshall W.G. et al. // *High Pressure Research.* 1996. V. 14. P. 303.
25. Bull C.L., Funnell N.P., Tucker M.G. et al. // *High Pressure Research.* 2016. V. 36. P. 493.
26. Arima H., Hattori T., Komatsu K. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2010. V. 215. P. 012025.
27. Iizuka R., Yagi T., Gotou H. et al. // *High Pressure Research.* 2012. V. 32. P. 430.
28. Boehler R., Molaison J.J., Haberl B. // *Rev. Sci. Instrum.* 2017. V. 88 (8). P. 083905.
29. Klotz S., Strässle Th., Rouse G. et al. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 86. P. 031917.
30. Klotz S., Strässle Th., Lebert B. et al. // *High Pressure Research.* 2016. V. 36. P. 73.
31. Zhao Y., Zhang J., Xu H. et al. // *Appl. Phys. A.* 2010. V. 99. P. 585.
32. Goncharenko I.N., Mirebeau I., Ochiai A. // *Hyperfine Interact.* 2000. V. 128. P. 225.
33. Goncharenko I.N., Mirebeau I. // *Europhys. Lett.* 1997. V. 37. P. 633.
34. Shvetsov V.N. // *Quantum Beam Sci.* 2017. V. 1. P. 6.
35. Aksenov V.L., Balagurov A.M., Glazkov V.P. et al. // *Physica B.* 1999. V. 265. P. 258.
36. Kozlenko D.P., Savenko B.N., Glazkov V.P., Somenkov V.A. // *Neutron News.* 2005. V. 16. P. 13.
37. Levchanovskiy F.V., Murashkevich S.M. // *Proceedings of the XXIV International Symposium Nuclear Electronics and Computing 2013.* Dubna, Russia: JINR, 2013. P. 176.
38. Kulikov S.A., Prikhodko V.I. // *Physics of Particles and Nuclei Letters.* 2016. V. 47. P. 702.
39. Chernikov A.N., Trofimov V.N. // *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2014. V. 8. P. 956.
40. Chernikov A.N., Buzdavin A.P. // *Physics of Particles and Nuclei Letters.* 2019. V. 16. P. 112.
41. Belushkin A.V., Manoshin S.A., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2018. V. 892. P. 48.
42. Belushkin A.V., Buzdavin A.P., Veleshki S.I. et al. // *Physics of Particle and Nuclei Letters.* 2013. V. 10. P. 436.
43. Goncharenko I.N. // *High Pressure Research.* 2004. V. 24. P. 193.
44. Boehler R., De Hantsetters K. // *High Pressure Research.* 2004. V. 24. P. 391.
45. Mao H.K., Xu J., Bell P.M. // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91. P. 4673.
46. Козленко Д.П., Савенко Б.Н. // *Физика элементарных частиц и атомного ядра.* 2006. Т. 37. С. 5.

47. *Boldyreva E.V.* // Acta Cryst. B. 2019. V. 75. P. 916.
48. *Kozlenko D.P., Wasicki J., Glazkov V.P. et al.* // Crystallography Reports. 2004. V. 50. № 1. P. 78.
49. *Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Wasicki J. et al.* // J. Mol. Struct. 2009. V. 921. P. 68.
50. *Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Вонсицки Я.В. др.* // Кристаллография. 2007. Т. 52. С. 468.
51. *Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Voronin V.I. et al.* // JETP Lett. 2005. V. 82. P. 501.
52. *Kozlenko D.P., Chan T.A., Kichanov S.E. et al.* // JETP Lett. 2010. V. 92. P. 590.
53. *Vu M.T., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2016. V. 681. P. 527.
54. *Kichanov S.E., Kozlenko D.P., Khiem L.H. et al.* // Chem. Phys. 2020. V. 528. P. 110541.
55. *Belozerova N.M., Kichanov S.E., Jiráček Z. et al.* // J. Alloys Compd. 2015. V. 646. P. 998.
56. *Belozerova N.M., Kichanov S.E., Kozlenko D.P. et al.* // IEEE Transactions on Magnetics. 2017. V. 53. P. 1.
57. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. P. 65.
58. *Rutkauskas A.V., Kozlenko D.P., Troyanchuk I.O. et al.* // JETP letters. 2015. V. 101. P. 820.
59. *Kozlenko D.P., Rutkauskas A.V., Dang N.T. et al.* // JETP Lett. 2014. V. 100. P. 380.
60. *Голосова Н.О., Козленко Д.П., Воронин В.И. др.* // ФТТ. 2006. Т. 48. С. 90.
61. *Golosova N.O., Kozlenko D.P., Nicheva D. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 508. P. 166874.
62. *Lis O.N., Kichanov S.E., Kozlenko D.P. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 487. P. 165360.
63. *Golosova N.O., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 494. P. 165801.
64. *Kozlenko D.P., Dang N.T., Golosova N.O. et al.* // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 134435.
65. *Kozlenko D.P., Kichanov S.E., Lukin E.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2014. V. 89. P. 174107.
66. *Kozlenko D.P., Dang N.T., Kichanov S.E. et al.* // Phys. Rev. B. 2015. V. 92. P. 134409.
67. *Dang N.T., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al.* // J. Electron. Mater. 2017. V. 46. P. 3373.
68. *Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 551. P. 702.
69. *Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2014. V. 584. P. 393.
70. *Burzo E., Vlaic P., Kozlenko D.P. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 724. P. 1184.
71. *Kozlenko D.P., Burzo E., Vlaic P. et al.* // Scientific Reports. 2015. V. 5. P. 8620.
72. *Kozlenko D.P., Dubrovinsky L.S., Kichanov S.E. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. P. 1.
73. *Golosova N.O., Kozlenko D.P., Kichanov S.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2017. V. 722. P. 593.
74. *Bayarjargal L., Winkler B.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. P. 182403.
75. *Sadykov R.A., Gruzina L., Suhoparov V.A.* // High Pressure Research. 1995. V. 14. P. 199.
76. *Besson J.M., Pruzan Ph., Klotz S. et al.* // AIP Conf. Proc. 1994. V. 309. P. 409.
77. *Salamatina D.A., Sidorov V.A., Kichanov S.E. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 755. P. 10.

УДК 538.9

НЕЙТРОНОГРАФИЯ ОБЛУЧЕННЫХ РЕАКТОРНЫХ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

© 2021 г. В. И. Воронин^{1,*}¹ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: voronin@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 01.06.2020 г.

После доработки 07.10.2020 г.

Принята к публикации 20.10.2020 г.

Представлены нейтронно-дифракционные исследования образцов оболочек тепловыделяющих элементов, изготовленных из аустенитных сталей ЭК-164 и ЧС-68 в исходном состоянии и после эксплуатации в зоне реактора на быстрых нейтронах БН-600. Образцы исследованы в широком диапазоне доз быстрых нейтронов и температуры облучения, достигающих ~80 смещений на атом (сна) и температуры до 628°C. Различные микроструктурные характеристики, такие как микронапряжения, плотность дислокаций, кристаллографическая текстура, определены с использованием полно-профильного анализа данных нейтронной дифракции. При высоких дозах, изученных в работе, температура облучения является преобладающим фактором в величине плотности дислокаций. Методика анализа и выявление типов дефектов были предварительно отработаны на специально приготовленных образцах никеля и аустенитных сплавах после облучения в активной зоне реактора ИВВ-2М при температуре около 80°C, что обеспечило низкую тепловую подвижность дефектов решетки. Результаты, представляющие некоторые из первых работ по дифракции, выполненных на образцах после эксплуатации в зоне реактора, демонстрируют, как нейтронные данные могут использоваться для характеристики микроструктуры, вызванной облучением, и, по меньшей мере, оценки механических свойств в облученных материалах без их разрушения и не подвергая работников радиационной опасности.

DOI: 10.31857/S0023476121020120

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Экспериментальные результаты

1.1. Никель интерметаллические ГЦК-сплавы

1.2. Исходные образцы ТВЭЛ

1.3. Облученные образцы ТВЭЛ

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Заключение

ВВЕДЕНИЕ

Интенсивное развитие современной энергетики связано с созданием ядерных реакторов и проектированием термоядерных установок. Однако в процессе эксплуатации ядерных реакторов из-за наличия мощного нейтронного излучения меняется внутреннее состояние материалов, вызывающее развитие достаточно сложных процессов в их объеме, снижающих их технические характеристики и ограничивающих время безопасной эксплуатации. Для увеличения срока эксплуатации реактора необходимы материалы, способные

выдерживать очень высокие дозы (более 120 смещений на атом (сна)) при работе в условиях высокой температуры $\geq 350\text{--}700^\circ\text{C}$ при контакте с охладителем и топливом. В нашей стране используются, например, в реакторе на быстрых нейтронах БН-600, оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) из аустенитных сталей ЧС-68И и ЭК-164И. Они обладают необходимыми свойствами, включая повышенную стойкость к ползучести и набуханию при нейтронном облучении в дополнение к адекватной высокотемпературной прочности. К настоящему времени на лучших отечественных аустенитных сталях ЧС68-ИД х.д. (холодное деформирование) и ЭК164-ИД х.д. в реакторе БН-600 достигнуты повреждающие дозы до ~90 сна. Поэтому по-прежнему актуальна проблема повышения радиационной стойкости материалов.

Считается, что на величину радиационного набухания аустенитных сталей оказывают влияние несколько основных факторов:

– твердорастворный фактор, определяемый концентрацией легирующих и примесных элементов и их распределением в объеме;

- фазовая нестабильность при облучении;
- дислокационный.

Именно этому способствует предварительная подготовка материалов, например легирование различными элементами и термомеханические обработки, холодная деформация, т.е. преднамеренно вводятся дефекты, такие как мелкодисперсные включения, системы дислокаций и пр. Многочисленную информацию о процессах, происходящих при облучении, дали традиционные методы исследования, такие как электронная микроскопия (ЭМ) и рентгеновская дифракция.

Характеристика и количественная оценка дислокаций в облученных материалах ядерных реакторов традиционно ограничивались анализом с помощью ЭМ, поскольку она позволяет непосредственно визуализировать дефекты линии. В то же время сложно отличить дислокационные петли от других источников контраста в облученных высокими дозами наиболее интересных образцах. Поэтому количественные оценки плотности дислокаций из измерений ЭМ практически отсутствуют, особенно при высоких флюенсах. Однако в настоящее время разработаны методы и программы для оценки плотности дислокаций из дифракционных экспериментов [1–5]. Они начали применяться и для облученных материалов с использованием нейтронной дифракции [6–8]. При этом важно отметить значительно сниженные требования к приготовлению образцов, вплоть до исследования готовых изделий, что значительно снижает дозовую нагрузку на оперативный персонал.

На Урале на базе атомного исследовательского реактора ИВВ-2М Института реакторных материалов в Институте физики металлов УрО РАН функционирует Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН [9, 10]. Одной из основных его целей является исследование структурного состояния оболочек ТВЭЛ реактора на быстрых нейтронах БН-600 после эксплуатации. Возможности оборудования, методика выявления и расчета концентрации дефектов, возникающих под облучением, и оценка плотности дислокаций были предварительно отработаны на специально приготовленных сплавах. Далее были исследованы ТВЭЛ, приготовленные из аустенитной стали марки ЧС-68И, отработавшие в реакторе [11, 12]. В работе приведены новые данные, полученные на облученных образцах ТВЭЛ из сплава ЭК-164И.

Целью выполненных исследований было дополнить информацию о явлениях, которые развиваются в материалах реакторов в процессе их эксплуатации, полученных другими методами, и могут быть очень полезными как для разработки перспективных материалов, так и для определе-

ния ожидаемого срока службы существующих изделий.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1.1. Никель и интерметаллические ГЦК-сплавы

Аустенитные стали ЧС68-ИД и ЭК164-ИД – это многокомпонентные сплавы. Повышение ресурса данных материалов для тепловыделяющих сборок достигается оптимизацией состава и микроструктуры при их выплавке и последующем трубном переделе. В процессе прокатки при изготовлении оболочек ТВЭЛ в их объеме реализовывалась система дислокаций, возникала преимущественная ориентировка зерен (текстура). В литературе довольно мало информации о дефектах, возникающих в облученном материале, полученной именно с помощью нейтронной дифракции. Поэтому первая цель данной работы заключалась в отработке методики и анализа экспериментальных нейтрограмм и сравнении результатов с известными, полученными ранее другими традиционными методами, такими как ЭМ, рентген и др.

Поскольку при облучении быстрыми нейтронами материалы сильно активируются и требуется достаточно большое время высвечивания для возможности работы с ними, методические вопросы были отработаны на реакторе меньшей мощности и при невысоких уровнях облучения. Была выбрана достаточно невысокая температура облучения, что обеспечило низкую тепловую подвижность атомов. Образцы облучали быстрыми нейтронами в реакторе ИВВ-2М при температуре $\sim 80^\circ\text{C}$ в “мокром” облучательном канале в зоне с плотностью потока быстрых нейтронов энергией $E_n \geq 0.1$ МэВ, равной $2.23 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для исследования кристаллической структуры облученных материалов использовали нейтронную дифракцию. Нейтрограммы получены на нейтронном дифрактометре высокого разрешения Д7а [9, 10]. Обработка экспериментальных данных и анализ структурного состояния выполнены с помощью программы FullProf [11] методом полнопрофильного анализа Ритвельда [12].

Основными, начальными эффектами при облучении быстрыми нейтронами являются первично выбитый атом и возникновение дефектов Френкеля [13]. Дальнейшее развитие событий зависит уже от многого: от химического состава и предыстории получения образцов, т.е. структурного состояния, плотности потока нейтронов, суммарной дозы и температуры облучения. Поэтому для исключения влияния части параметров предварительно были проведены тестовые эксперименты на более простых системах с ГЦК-решеткой в условиях постоянной плотности потока быстрых нейтронов и температуры облучения.

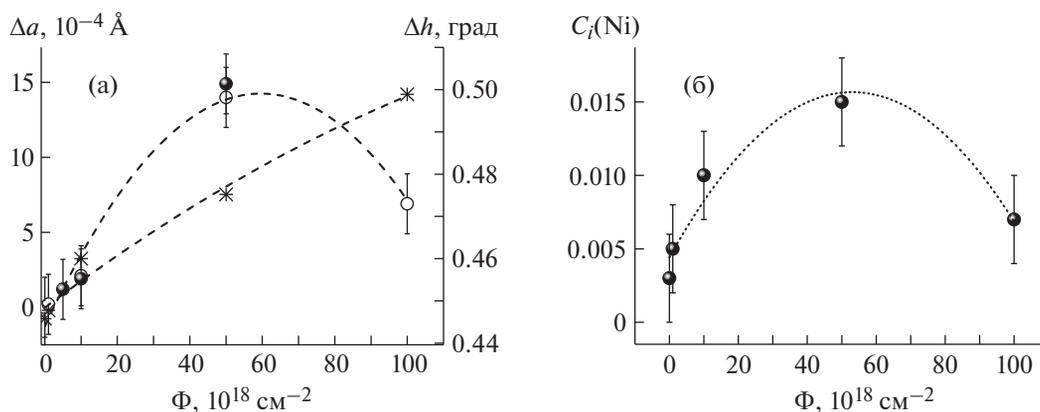


Рис. 1. Зависимость изменений параметра решетки (Δa), полуширины рефлекса (Δh) (а) и концентрации межузельных атомов $C_i(\text{Ni})$ (б) в образце никеля от флюенса быстрых нейтронов.

На примере облучения никеля с использованием анализа экспериментальных данных нейтронной дифракции путем построения карт ядерной плотности и моделирования картины дифракции рассчитаны места локализации смещенных атомов никеля и их концентрация [14]. Найдена корреляция между количеством дефектов (внедренных в междоузлия атомов никеля) и параметром решетки (рис. 1).

Показано, что уменьшение параметра решетки после достижения максимума при увеличении флюенса вызвано образованием небольших кластеров атомов из-за уменьшения концентрации отдельных межузельных атомов и вклада вакансий. Такие процессы отражаются на нейтронограммах, уширяя рефлексы (рис. 1а) и меняя их форму.

Более сложные процессы реализуются при облучении сплава состава $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{35}\text{Ti}_3$, состаренного при 650°C в течение получаса [15]. Как показали нейтронографические исследования [16], в матрице этого образца образовалось небольшое количество мелкодисперсной γ' -фазы Ni_3Ti с размером частиц $\sim 130 \text{ \AA}$. В потоке быстрых нейтронов наблюдался индуцированный облучением рост размеров частиц γ' -фазы Ni_3Ti до $\sim 160 \text{ \AA}$ и их количества. Это сопровождалось увеличением микронапряжений в объеме матрицы. Из-за смещения больших атомов титана из законных узлов твердого раствора не только в междоузлия, но и их частичного перераспределения в область фазы Ni_3Ti параметр решетки уменьшился. Это связано с преобладающим вкладом атомов титана в уменьшение параметра решетки при их смещении из твердого раствора матрицы в объем частиц Ni_3Ti , а не в междоузлия. Под действием температуры (изохронный отжиг) частицы γ' -фазы Ni_3Ti растворяются, и восстанавливается исходное состояние решетки.

При облучении сплава H26X5T3 ($26\text{Ni}-5\text{Cr}-3\text{Ti}$), состаренного при двух температурах $T = 600^\circ\text{C}$ и $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 1, 6, 12 ч [17, 18], обнаружено два конкурирующих процесса. В сплавах с небольшим количеством выпавшей γ' -фазы Ni_3Ti ($T = 600^\circ\text{C}$) при облучении продолжился рост объема этой фазы без изменения размера частиц ($\sim 35 \text{ \AA}$). В то же время в образцах после старения при $T = 700^\circ\text{C}$ наблюдали уменьшение больших по размеру частиц γ' -фазы Ni_3Ti ($\sim 160 \text{ \AA}$) до $\sim 100 \text{ \AA}$. Общий объем данной фазы в матрице при этом увеличился. Подобные процессы наблюдали в облученных образцах 40X4Г18Ф2 с карбидным типом старения [19].

На специально приготовленных образцах из сплава состава X16H15M3T1 , предварительно деформированных, методом нейтронографии была исследована микроструктура после облучения быстрыми нейтронами. Анализ нейтронограмм выполнили с использованием методики с применением “модифицированного” уравнения Уильямсона–Холла (**MWH**, *modified* Williamson–Hall plot) [1–5] для расчета плотности дислокаций, отработанной на “эталонном” образце меди, деформированной методом равноканального углового прессования, предоставленного профессором Р.З. Валиевым [8]. Было выявлено, что облучение быстрыми нейтронами понижает плотность дислокаций, причем более существенно в образцах с исходной большей степенью деформации. При этом изменяется тип дислокаций. Винтовые дислокации замещаются краевыми.

Как показано выше, имеющийся в распоряжении математический аппарат позволяет определить одновременно комплекс дефектов (наличие точечных дефектов, выделений, дислокаций) в облученных материалах из экспериментов по рассеянию тепловых нейтронов. Это позволило перейти к изучению реальных реакторных материалов оболочек ТВЭЛ из аустенитной стали.

Таблица 1. Параметр решетки исходных образцов ТВЭЛ

a , Å (ЭК-164)	3.5844(1)	3.5854(2)	3.5842(1)
a , Å (ЧС-68)	3.5896(2)	3.5893(2)	3.5881(2)

Таблица 2. Численные коэффициенты текстуры в исходных образцах ТВЭЛ из стали ЭК-164 и ЧС-68

	ЭК-164			ЧС-68		
$T_{C_{111}}$	0.28	0.39	0.45	0.26	0.14	0.43
$T_{C_{200}}$	1.36	0.97	0.87	1.16	0.65	1.28
$T_{C_{220}}$	2.22	2.45	2.39	2.67	1.63	2.37

1.2. Исходные образцы ТВЭЛ

В качестве штатного материала оболочек ТВЭЛ реактора БН-600 используются стали аустенитного класса ЧС-68И и ЭК-164 в х.д.-состоянии. Одним из важных требований к оболочкам ТВЭЛ быстрых реакторов на этапе изготовления является обеспечение стабильности и однородности микроструктуры и высоких характеристик прочности и пластичности. Предпосылкой для такого подхода являлось то, что повышенная стабильность исходной дислокационной структуры и замедленные процессы эволюции фаз коррелируют с повышенной радиационной стойкостью материала. Поэтому было проведено исследование однородности структурного состояния образцов ТВЭЛ до загрузки в реактор БН-600 методом нейтронографии. Контрольные образцы были вырезаны из

оболочечных труб ТВЭЛ различных партий, по три образца из одной стали.

Выявлено, что все исходные образцы являются твердыми растворами с ГЦК-решеткой. Параметры решетки близки друг другу для одной стали, чуть выше в образцах ЭК-164 (табл. 1).

Существенно различаются интенсивности рефлексов на нейтронограммах образцов из-за присутствия текстуры в объеме материала (рис. 2, табл. 2). Этот вывод может быть важен, так как известно о влиянии анизотропии на физические (жаропрочность и механические) свойства сталей. На рис. 2 и из табл. 2 хорошо видно, что состояние материалов образцов ТВЭЛ достаточно неоднородно, в большей степени из стали ЧС-68, и с точки зрения текстуры зависит от партии изготовления.

В процессе изготовления изделий в объем вносятся и другие типы искажений, которые отражаются на нейтронограммах и влияют на физические свойства и процессы при облучении быстрыми нейтронами. Так, рефлексы на нейтронограммах всех образцов уширены по сравнению с эталоном (рис. 3).

Усредненные по объему величины микронапряжений приведены в табл. 3. Уширение рефлексов носит анизотропный характер, что видно на рис. 4, где представлена зависимость ширины ΔK от волнового вектора K ($K = 2 \sin \theta / \lambda$, $\Delta K = 2 \cos \theta (\Delta \theta) / \lambda$; $\Delta \theta$, θ и λ – физическое уширение, дифракционный угол, длина волны нейтронов соответственно) для ТВЭЛ из стали ЧС-68.

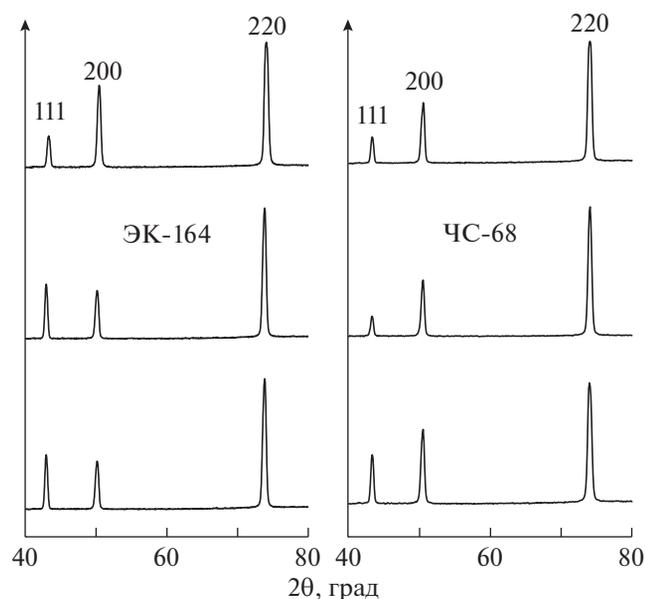
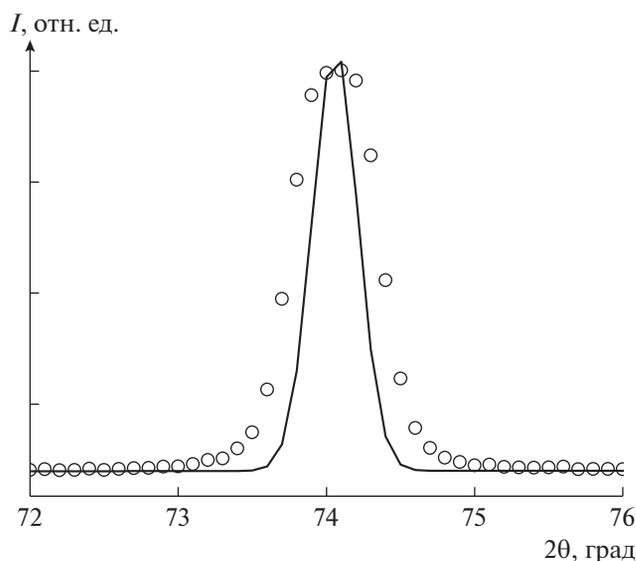
**Рис. 2.** Фрагменты экспериментальных нейтронограмм исходных образцов ТВЭЛ из стали ЭК-164 и ЧС-68.**Рис. 3.** Экспериментальный (кружки) и эталонный (сплошная линия) рефлекс (220) образца ТВЭЛ из стали ЧС-68.

Таблица 3. Экспериментальные плотности дислокаций образцов ТВЭЛ

	ЭК-164			ЧС-68		
$\rho, 10^{10} \text{ см}^{-2}$	1.14	0.88	0.71	1.04	0.69	1.05
$\langle \Delta d/d \rangle, 10^{-4}$	35.2(3)	32.1(4)	29.3(3)	33.1(4)	30.1(5)	34.8(5)

Подобные эффекты присущи всем исследованным образцам. Такая анизотропия уширения рефлексов на нейтронограммах вызвана развитой дислокационной структурой, созданной в процессе изготовления труб холодной прокаткой [20, 21]. В [8, 22, 23] была отработана методика расчетов плотности дислокаций из данных нейтронной дифракции, основанной на использовании формулы MWH [1–5] анизотропного уширения рефлексов. С помощью программы FullProf [11], позволяющей анализировать полный профиль нейтронограммы с учетом анизотропии уширения рефлексов, были построены зависимости ширины рефлексов для всех исследованных образцов ТВЭЛ из обоих типов стали ЧС-68 и ЭК-164. Экспериментальные плотности дислокаций, полученные из этих зависимостей, приведены в табл. 3.

Видно, что дислокации и микронапряжения присутствуют в ТВЭЛ, изготовленных из обоих видов стали ЧС-68 и ЭК-164. Однако как величина текстуры, так и данные характеристики различаются в разных партиях изготовленных ТВЭЛ. В [21] описан метод повышения радиационной стойкости оболочечных труб из стали ЧС-68 в ре-

акторе БН-600 путем оптимизации химического состава и структуры исходного материала. Полученные результаты показывают, что возможен отбор готовых оболочечных труб при дополнительном тестировании структурного состояния методом нейтронографии.

1.3. Облученные образцы ТВЭЛ

Далее были исследованы радиоактивные образцы оболочки ТВЭЛ, извлеченные из реактора БН-600 после отработки ими нескольких циклов. На рис. 5 представлена примерная схема распределения температуры и потока нейтронов в оболочке ТВЭЛ по высоте активной зоны БН-600. Образцы были выбраны из разных частей ТВЭЛ по высоте и поэтому при одинаковом времени эксплуатации были облучены различной дозой при разных температурах.

Таким образом, исследование реальных ТВЭЛ представляет определенные трудности с точки зрения получения зависимостей структурных данных. Нет однозначного параметра, от которого можно строить зависимости. Рисунок 5 показывает, что в любом месте по длине ТВЭЛ у материала разная температура, и он подвергается воздействию быстрыми нейтронами потоком разной плотности. Поэтому можно условно выделить три

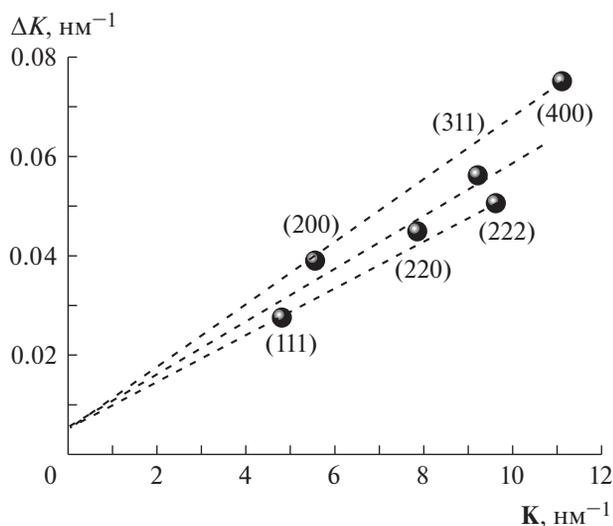


Рис. 4. Зависимость ширины рефлексов (ΔK) от волнового вектора (K) для ТВЭЛ из стали ЧС-68.

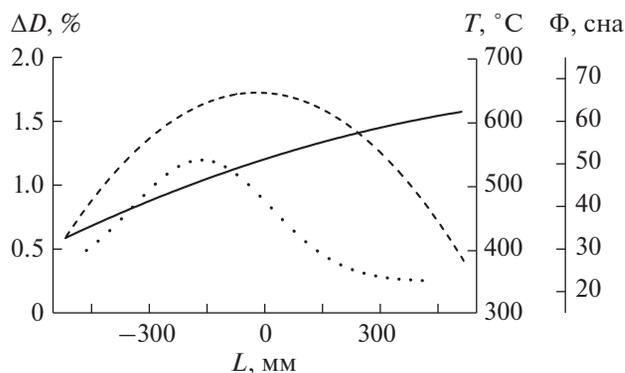


Рис. 5. Условная схема величины распухания (ΔD – эффективное изменение диаметра ТВЭЛ, точки), температуры (T , сплошная линия) и повреждающей дозы (Φ , штриховая) от расстояния от центра активной зоны (L).

Таблица 4. Повреждающая доза и температура облучения ТВЭЛ из стали ЭК-164

Доза, сна	$T_{\text{обл}}, ^\circ\text{C}$
49.1	628
72.3	528
70.8	463
48.0	419
32.8	407
14.5	389
0.6	370

Примечание. Жирным шрифтом выделены образцы первой партии.

зоны: нижняя с температурой $<450^\circ\text{C}$ и небольшой плотностью потока нейтронов, средняя — $450 < T < 550^\circ\text{C}$ со средним уровнем потока нейтронов и высокая с $T > 550^\circ\text{C}$ с высоким уровнем потока.

Полученные новые данные о поведении ТВЭЛ из стали ЭК-164 сопоставлены с данными для стали ЧС-68 [22, 23]. Были изучены образцы двух партий, условия облучения приведены в табл. 4.

На нейтронограммах практически всех образцов обнаружена однофазная ГЦК-структура, качественный вид картин не изменился (в том числе соотношение пиковых интенсивностей), несмотря на достаточно большие дозы быстрых нейтронов. Материал успешно сохранил свою ГЦК-структуру, однако существенно изменились ширина и форма пиков.

На рис. 6 показаны дифракционные пики (111) и (200), полученные от образцов, облученных быстрыми нейтронами флюенсами 14.5 сна при $T = 389^\circ\text{C}$ и 72.3 сна при $T = 528^\circ\text{C}$ (рис. 6). Кроме того, показан тот же самый пик для исходного ТВЭЛ до облучения, чтобы сравнить влияние облучения и деформации на профиль дифракционной линии. Отметим, что угловое положение и высота пиков нормированы, чтобы четко иллюстрировать уширение при разных флюенсах.

Рефлексы уширяются дополнительно при облучении 14.5 сна. Но вот при 72.5 сна ширина рефлекса (111) почти не изменилась, тогда как для (200) явно видно уменьшение его ширины.

Поведение полуширин рефлексов для двух партий ТВЭЛ из стали ЭК-164 в широком интервале флюенсов и температур показано на рис. 7. Видно, что максимальное уширение рефлексов наблюдается при относительно низких температурах облучения, ниже 400°C , и дозах менее 15 сна. Эти результаты хорошо согласуются с представлениями об образовании в этих условиях большого количества межзельных дислокационных петель и небольших вакансионных пустот и о плохой релаксационной способности, связанной с низкой подвижностью атомов замещения при этих температурах. Также видно (рис. 7а), что с увеличением флюенса до 14.5 сна быстрее увеличивается ширина рефлексов $h(111)$, чем $h(200)$. При более высоких флюенсах $h(111)$ практически не меняется, тогда как $h(200)$ слегка уменьшается. Отчетливое влияние температуры демонстрируют выпавшие из зависимости точки, соответствующие наивысшей температуре облучения 628°C . Влияние температуры еще лучше отражено на

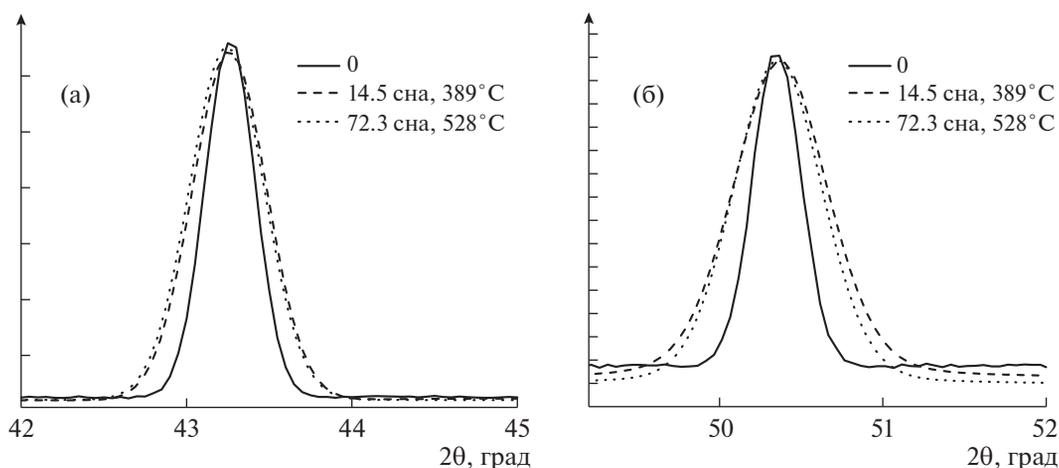


Рис. 6. Рефлексы (111) (а) и (200) (б) при различном состоянии, деформации и облучения.

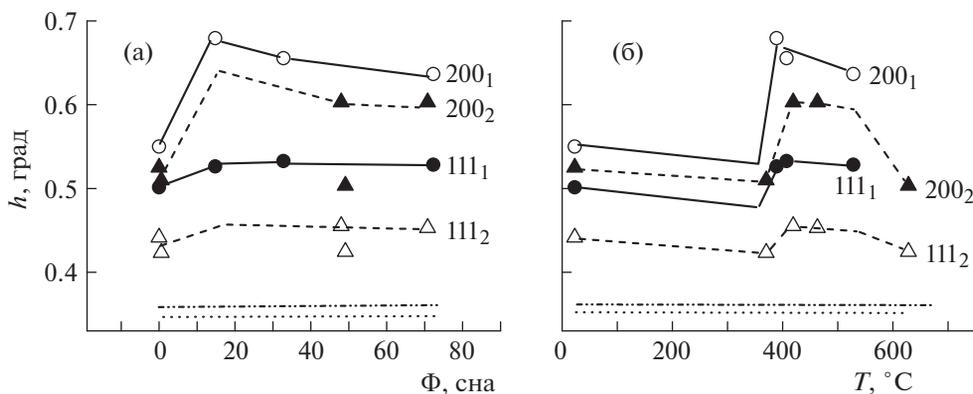


Рис. 7. Зависимости полуширин пиков (111) и (200) образцов от флюенса быстрых нейтронов (а) и от температуры облучения (б) для двух партий ТВЭЛ из стали ЭК-164. Нижние пунктирные линии соответствуют эталонной ширине рефлексов.

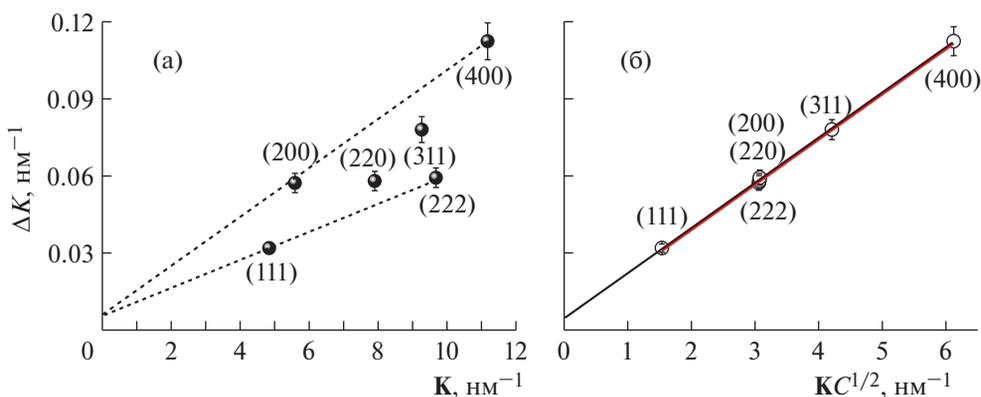


Рис. 8. Стандартная (а) и модифицированная (б) Уильямсона–Холла (WH) зависимости полуширины рефлексов ΔK от волнового вектора K для образца, облученного флюенсом 14.5 сна при $T = 389^\circ\text{C}$.

рис. 7б, где показаны ширины пиков при разной температуре облучения.

На рис. 8а показан стандартный график Уильямсона–Холла (WH) зависимости полуширины рефлексов ΔK от волнового вектора K для образца ЭК-164, облученного флюенсом 14.5 сна при $T = 389^\circ\text{C}$. Уширение пиков зависит от K , что указывает на то, что оно обусловлено прежде всего увеличением плотности дислокаций. Это результат явления анизотропии деформации, который можно интерпретировать с помощью дислокационных контрастных факторов [3, 5]. На рис. 8б показан модифицированный график WH, скорректированный с использованием коэффициентов контрастности дислокаций. После коррекции все данные легли на прямую. Для всех облученных материалов получены аналогичные зависимости. Это дало дополнительную уверенность в предпо-

ложении, что уширение связано с увеличением плотности дислокаций.

На рис. 9 показаны плотности дислокаций, определенные из экспериментальных данных нейтронной дифракции для всех образцов в зависимости от флюенса и температуры. Для сравнения нанесены данные для стали ЧС-68 [22, 23].

Видно, что плотность дислокаций быстро нарастает с ростом флюенса до $\Phi = 32.8$ сна, выше которого немного падает (рис. 9а). Отчетливое влияние температуры демонстрирует выпавшая из зависимости точка, соответствующая наивысшей температуре облучения 628°C . Влияние температуры еще лучше отражено на рис. 9б, где показана плотность дислокаций при разной температуре облучения, т.е. плотность дислокаций, по-видимому, контролируется температурой облучения.

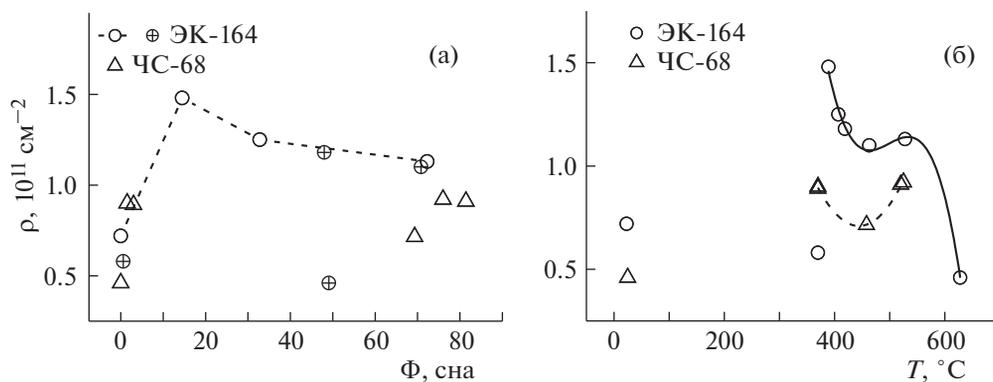


Рис. 9. Дислокационная плотность (ρ) как функция флюенса быстрых нейтронов (а) или температуры облучения (б) ТВЭЛ из стали ЭК-164 (○, ⊕—первая и вторая партия) и ЧС-68 (△).

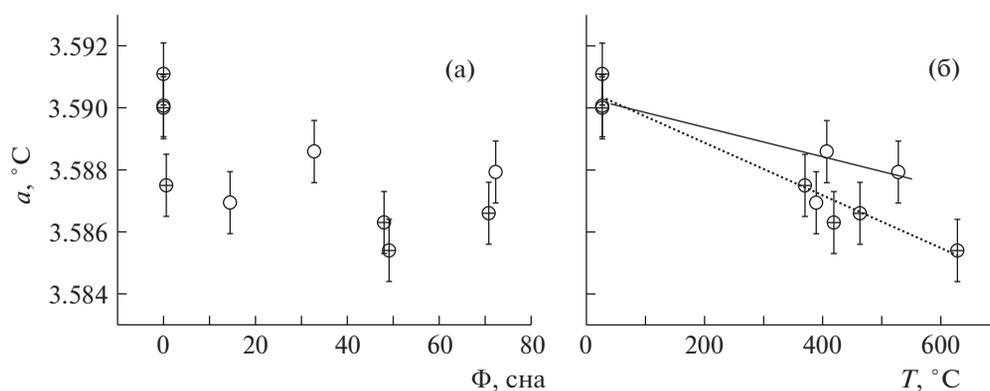


Рис. 10. Зависимость параметра решетки ЭК-164 от флюенса (а) и температуры (б). Открытые и закрытые кружки — первая и вторая партия образцов соответственно.

Отметим, что плотность дислокаций выше в образцах, где изначально более высокая степень текстуры ТС_{200} (сравните табл. 2 и 3). Эта тенденция сохраняется во всем диапазоне флюенсов, а сама величина текстуры не изменяется.

Также одним из основных факторов является стабильность твердого раствора, т.е. концентрация легирующего и примесных элементов в твердом растворе матрицы. Информативной характеристикой, отражающей состояние твердого раствора, является параметр кристаллической решетки. На рис. 10 показаны значения параметров решетки твердого раствора аустенитной стали ЭК-164 после облучения.

2. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Считается, что основными факторами, оказывающими влияние на величину механических

свойств и набухания аустенитных нержавеющих сталей, являются твердорастворный фактор, определяемый концентрацией легирующих и примесных элементов; фактор фазовой неустойчивости, проявляющийся в образовании мелкодисперсных выделений; дислокационный фактор. На рис. 10 наблюдается изменение параметра решетки в зависимости от температуры облучения. Величина изменения зависит также от партии образцов. Такие изменения, как показано в предварительных исследованиях [14, 15, 19], обусловлены возникновением межузельных атомов и вакансий, образованием кластеров небольших размеров. Все это также приводит к возникновению внутренних микронапряжений и отражается на увеличении прочности материала. Наиболее чувствительным параметром к таким процессам является ширина рефлексов, которая определяется величиной микронапряжений. Зависимость микронапряжений от флюенса быст-

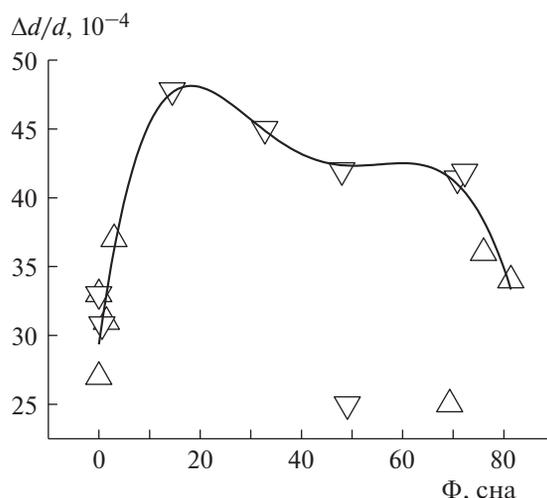


Рис. 11. Зависимость средних по направлениям величин микродеформаций образцов стали ЧС-68 (Δ) и ЭК164 (▽) от дозы облучения. Линия приведена для наглядности.

рых нейтронов показана на рис. 11 для обеих сталей ЧС-68 [22, 23].

Видно, что при увеличении флюенса до 14.5 сна наблюдается быстрый рост микронапряжений до максимума (рис. 11), который также коррелирует с быстрым увеличением плотности дислокаций (рис. 9). В [24] были собраны экспериментальные данные о дефектах при облучении и обсуждалось влияние температуры и величины дозы на микроструктуру. Утверждается, что установлены механизмы влияния многих типов радиационных дефектов (дислокационные петли, выделения, вакансионные кластеры, дислокации и пр.) на движение дислокаций и получены выражения, связывающие параметры дефектной структуры с величиной радиационного упрочнения, или с соответствующей зависимостью механических свойств. Аналогичный вывод был получен в [7] — изменение плотности дислокаций является движущей силой эволюции механической прочности. Было использовано выражение для уравнения Тейлера [25], связывающее напряжения пластического течения с квадратным корнем от плотности дислокаций:

$$\sigma = \sigma_0 + M\alpha Gb\sqrt{\rho},$$

где σ — напряжение, коэффициент Тейлера M равен 3, G — напряжение сдвига стали, b — длина вектора Бюргера для системы скольжения $\langle 111 \rangle \{110\}$, ρ — плотность дислокаций, α — коэффициент, описывающий силу препятствий, которые должна преодолевать движущаяся дислока-

ция во время пластической деформации; для металлов значение α обычно составляет 0.3. Была получена линейная зависимость предела смещения текучести на образцах облученной стали НТ-9 от квадратного корня от плотности дислокаций. Плотность дислокаций преимущественно контролируется температурой облучения, по крайней мере при высоких дозах. Это согласуется с полученными результатами для сталей ЧС-68 и ЭК-164 (рис. 96). Следовательно, при больших дозах порядка 14.5 сна количество повреждений “насыщено”, а плотность дислокаций контролируется подвижностью дефектов, которая увеличивается с увеличением температуры.

При этом во всем интервале флюенсов и температур наблюдается эволюция других дефектов. Так, при облучении ЧС-68 на нейтронограммах отчетливо наблюдается дополнительный широкий пик на подошве основного [23]. Эволюцию этих выделений в исследовании ЧС-68 и ЭК-164 контролировали расчетом микродеформаций. Например, роль температуры облучения отчетливо прослеживается при повреждающей дозе 48–49 сна (рис. 11): при повышении температуры от 419 до 628°С значения $\langle \Delta d/d \rangle$ снижаются с 40 до 25, т.е. в 1.6 раза. Это указывает на конкурирующие процессы, происходящие при облучении материала быстрыми нейтронами и нагреве. При низких температурах атомы примеси не могут интенсивно покидать твердый раствор. Образование межузельных дислокационных петель приводит к росту микронапряжений. Повышение температуры интенсифицирует процессы миграции

как межузельных примесных атомов, так и атомов замещения по вакансиям, концентрация которых намного выше термически равновесной концентрации, что приводит к выходу концентраторов напряжений из решетки и образованию вторичных фаз. В результате микронапряжения в решетке уменьшаются, что регистрируется в нейтронографических экспериментах.

Основная проблема использования оболочек ТВЭЛ из аустенитных сталей – склонность материала к набуханию. Интересно, что максимальное набухание ТВЭЛ в реакторе БН-600 наблюдается в области температур 400–450°C [26]. Максимальная плотность дислокаций, определенная из измерений дифракции нейтронов, соответствует именно этому диапазону (рис. 9). Также данные плотности дислокаций согласуются с выводом [27], где показано, что механические свойства стали ЭК-164 выше, чем ЧС-68.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью нейтронной дифракции изучены микроструктуры образцов ТВЭЛ из аустенитных сталей ЧС-68 и ЭК-164 после облучения быстрыми нейтронами в широком интервале флюенсов и температур. Полнопрофильный анализ Ритвельда использовался для получения данных о ширине и форме рефлексов, текстуре, параметре решетки и микровыделений. Модифицированный метод Вильямса–Холла применен для вычисления плотности дислокаций.

Показано, что плотность дислокаций в облученных образцах преимущественно контролируется температурой облучения и коррелирует с механическими свойствами и набуханием образцов. При этом плотность дислокаций выше в стали ЭК-164 по сравнению с ЧС-68, что согласуется с литературными данными. Дополнительный вклад вносят микродеформации из-за радиационных дефектов и микровыделений.

Нейтроннографический анализ показал, что различия в структурном состоянии оболочек ТВЭЛ наблюдаются на стадии изготовления даже в тех трубках, которые соответствуют техническим требованиям.

Это показывает, что анализ профиля дифракционной линии нейтронной дифракции может использоваться в качестве альтернативного, неразрушающего метода, по меньшей мере, для оценки индуцированного облучением упрочнения в образцах и характеристики механических свойств. Также может способствовать отбору ТВЭЛ перед началом эксплуатации на стадии изготовления.

Исследования дифракции нейтронов способствуют пониманию явлений, которые развиваются в материалах реакторов в процессе их эксплуатации, и могут быть очень полезными как для разработки перспективных материалов, так и для определения ожидаемого срока службы существующих изделий.

Работа выполнена с использованием УНУ “Нейтронный материаловедческий комплекс Института физики металлов УрО РАН” в рамках государственного задания Минобрнауки России по теме “Нейтрон” (№ АААА-А19-119112590082-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Williamson G.K., Hall W.H.* // Acta Metall. 1953. V. 1. P. 22.
2. *Wilkins M.* // Phys. Status Solidi. A. 1970. V. 2. № 2. P. 359.
3. *Ungar T., Dragomir I., Revesz A., Borbely A.* // J. Appl. Cryst. 1999. V. 32. P. 992.
4. *Kimmel G., Dayan D.* // Proceedings in International Conference, X-ray Powder Diffraction Anal. Real Str. Matter, Bull. Czech and Slovak Cryst. Assoc. August. 1995. P. 23.
5. *Ungar T., Borbely A.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. № 21. P. 3173.
6. *Balogh L., Brown D.W., Mosbrucker P. et al.* // Acta Mater. 2012. V. 60. № 5. P. 5567.
7. *Mosbrucker P.L., Brown D.W., Anderoglu O. et al.* // J. Nucl. Mater. 2013. V. 443. № 1. P. 522.
8. *Voronin V.I., Valiev E.Z., Berger I.F. et al.* // J. Nucl. Mater. 2015. V. 459. P. 97.
9. *Goshchitskii B., Menshikov A.* // Neutron News. 1996. V. 7. № 8. P. 12.
10. Уникальная научная установка “Нейтронный материаловедческий комплекс ИФМ УрО РАН на реакторе ИВВ-2М”, Екатеринбург 2017. <http://imp.uran.ru/?q=ru/content/neytronnyy-materialovedcheskiy-kompleksinstituta-fiziki-metallov-uran-na>.
11. *Rodriguez-Carvajal J.* // Physica B. 1993. V. 192. P. 55.
12. *Rietveld H.M.* // J. Appl. Cryst. 1969. V. 2. № 2. P. 65.
13. *Gary S. Was* Fundamentals of Radiation Materials Science, Metals and Alloys. New York: Springer Science+Business Media, 2017. 1002 p.
14. *Воронин В.И., Бергер И.Ф., Проскурнина Н.В., Гощицкий Б.Н.* // Физика металлов и металловедение. 2016. Т. 117. № 4. С. 362.
15. *Воронин В.И., Бергер И.Ф., Гощицкий Б.Н.* // Физика металлов и металловедение. 2012. Т. 113. № 9. С. 925.
16. *Алябьев В.М., Вологин В.Г., Дубинин С.Ф. и др.* // Физика металлов и металловедение. 1990. Т. 8. С. 142.

17. Сагарадзе В.В., Воронин В.И., Бергер И.Ф. и др. // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 112. Вып. 5. С. 543.
18. Воронин В.И., Бергер И.Ф., Сагарадзе В.В., Гощицкий Б.Н. // Изв. вузов. Физика. 2011. № 1/2. С. 153.
19. Сагарадзе В.В., Гощицкий Б.Н., Волкова Е.Г. // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 1. С. 82.
20. Неклюдов И.М., Воеводин В.Н. // Изв. вузов. Физика. 2008. № 4. С. 62.
21. Баканов М.В., Чуев В.В., Крюков О.В. и др. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2005. № 1. С. 139.
22. Воронин В.И., Валиев Э.З., Гощицкий Б.Н. и др. // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 2. С. 209.
23. Voronin V.I., Berger I.F., Proskurnina N.V., Goshchitskii B.N. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 509. P. 218.
24. Пархоменко А.А., Неклюдов И.М., Азаренков Н.А., Литовченко С.В. // Структурные аспекты радиационного упрочнения и охрупчивания материалов. Харьков: Министерство образования и науки Украины, 2008. 34 с.
25. Taylor G.I. // J. Inst. Mater. 1938. V. 62. P. 307.
26. Чуев В.В., Росляков В.Ф., Мальцев В.В. // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2005. № 1. С. 113.
27. Барсанова С.В., Козлов А.В., Шило О.Б. // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2018. Т. 5(96). С. 4.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Редакция журнала “Кристаллография” просит авторов при направлении статей в редакцию руководствоваться изложенными правилами.

Статьи, оформленные без соблюдения этих правил, к рассмотрению редакцией приниматься не будут.

1. Журнал публикует результаты оригинальных исследований, оформленные в виде статей, обзоры по всем разделам кристаллографии, а также сообщения о конференциях и рецензии на книги. Статьи должны содержать не опубликованные ранее результаты и не быть отправлены для публикации одновременно в какое-либо иное издание.

2. К статье должны быть приложены акт экспертизы и направление от учреждения, в котором выполнена работа, подписанное уполномоченным лицом, чья должность не ниже ученого секретаря, и имеющее гербовую печать.

3. **Авторские договоры.** Бланки договоров размещаются на <http://kohnvict.ucoz.ru/redcryst/pravila.htm>. **Договоры должны подписать все авторы!** В начале договора нужно указать **всех авторов** и название статьи. В английском договоре заполняются обе колонки. **Лучше всего присылать договоры, заполненные на компьютере с проставлением подписей без фона в формате doc.**

4. **Заемствованные материалы.** На любой материал (фрагменты текста, таблицы, рисунки, схемы, графика, фотографии и прочее), который автор заимствует из других работ, должно быть получено разрешение, которое автор должен приложить к рукописи, направляемой на рассмотрение в редакцию. Редакция прикладывает копии этих разрешений к рукописи статьи, направляемой издателю для публикации. <https://www.pleiades.online/ru/authors/permission/>

Если автор берет свои данные и помещает их на один график с чужими, делая совершенно новый график, то это цитирование. Разрешения не нужно. Ссылка нужна.

Если автор компилирует много всяких чужих данных из разных источников и помещает их на один график, то это фактически уже новая информация и тоже считается цитированием. Разрешения не нужно. Ссылка нужна.

Можно представить табличные данные рисунком, а рисунки табличными данными — это новый способ представления информации. Заимствованием не считается. Разрешения не нужно. Ссылка нужна.

Можно вообще словами описать то, что было на графике. Разрешения не нужно. Ссылка нужна.

Можно полностью убрать рисунок.

Если рисунки заимствованы из нашего же журнала, разрешения не нужны (при заимствовании из любых журналов, которые публикует Pleiades на английском языке).

5. Статьи должны быть набраны 14 шрифтом с интервалом — 1.5 по всей статье. Поля: слева — 3, справа — 1.5, сверху и снизу — 2 см. Все страницы должны быть пронумерованы в верхнем правом углу. Порядок в файле: текст статьи, таблицы, подписи к рисункам, список литературы, рисунки, сведения об авторах, информация для переводчика. Статья предоставляется **только в формате doc или RTF**, рисунки в формате TIF. **Таблицы и рисунки в текст не вставляются.**

При наборе используйте стандартные Windows TrueType шрифты (Times New Roman — для текста, Symbol — для греческих букв, MathematicalPi2 — для рукописных и готических символов).

6. Статья со всеми сопроводительными документами направляется на адрес редакции redcryst@crys.gas.ru. Также необходимо предоставить отдельные файлы рисунков в формате TIF с разрешением **не менее 300 dpi**. Требования к рисункам <https://www.pleiades.online/ru/authors/guidelines/prepare-electronic-version/images/>

7. Первая страница статьи оформляется следующим образом: рубрика (рубрикатор приведен в конце правил), индекс по Универсальной десятичной классификации (УДК), заголовок статьи, инициалы и фамилии авторов, названия учреждений, в которых выполнялось исследование, E-mail, дата поступления. Рубрика и заголовки набираются прописными буквами по центру строки.

Например:

РОСТ КРИСТАЛЛОВ

УДК 548.55

**ПРИРОДА ПРИМЕСЕЙ
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БЕЛКОВ**

© 2021 г. А. К. Иванов*, Г. Н. Петров¹,
Е. С. Сидорова

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
Москва*

¹*Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова*

*E-mail: ivanov@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.

Аннотация (не более 100 слов) размещается перед Введением.

В обзорах перед введением приводится оглавление с нумерацией разделов, за исключением Введения и Заключения. Для больших по объему статей обязательно разбивать текст на озаглавленные разделы и избегать очень длинных абзацев.

Аббревиатуры следует разъяснять при первом их включении в текст. Аббревиатура приводится в скобках жирным шрифтом при первом появлении. Далее по тексту без скобок и светлым шрифтом.

Таблицы нумеруются по порядку упоминания их в тексте арабскими цифрами. После номера должно следовать название таблицы. Все графы в таблице должны иметь заголовки и быть разделены вертикальными линиями. Сокращение слов в таблицах не допускается. Создавайте таблицы, используя возможности Word (Таблица – Добавить таблицу) или MS Excel. Таблицы, набранные вручную (с помощью большого числа пробелов, без использования ячеек), не могут быть использованы.

Рисунки должны быть четкими. Под рисунком необходимо указать номер рисунка фамилию первого автора (**рис. 1, Иванов**). Надписи на рисунке следует, по возможности, заменять цифрами или буквенными обозначениями, которые должны быть разъяснены в тексте или в подписи к рисунку. На фотографиях в нижнем правом углу необходимо указать масштаб (а не увеличение). Если рисунок разбит на части а, б, в и т.д., то все части рисунка необходимо разместить на одной странице.

Объем статьи не должен превышать 20 страниц, количество рисунков – не более шести, таблиц – не более четырех. Объем обзора не должен превышать 50–55 страниц.

8. Набор текста и формул.

<https://www.pleiades.online/ru/authors/guidelines/prepare-electronic-version/text/>

Греческие буквы набираются прямо, векторы – жирным шрифтом без стрелки над буквой.

Используются только “кавычки”, но не «кавычки».

Буква “ë” везде заменяется на “e”, кроме фамилий и особых случаев.

Знаки *, ‘, ±, одиночные буквы греческого алфавита, одиночные наклонные или полужирные буквы, одиночные переменные или обозначения, у которых есть только верхний или только нижний индекс, единицы измерения, цифры в тексте, а также простые математические или химические

формулы (например, $a^2 + b^2 = c^2$; H_2SO_4) должны набираться в текстовом режиме без использования внедренных рамок (без использования программ Equation, MathType и т.д.).

Десятичные цифры набираются только через точку, а не через запятую (0.25 вместо 0,25).

Математические символы типа sin, sh, lim, lg, max, exp, а также химические элементы набираются прямым шрифтом. Математические знаки с двух сторон отбиваются пробелами.

В формулах подстрочные и надстрочные буквенные индексы (x, y, z и др.), латинские буквы, обозначающие, например, скорость (V), температуру (T), набираются *курсивом*.

Аббревиатуры или формулы химических соединений, употребляемые как прилагательные, пишутся через дефис: ИК-спектроскопия, ПЭ-пленка, ЖК-состояние, Na⁺-форма, OH-группа, но группа OH.

9. Список литературы приводится в конце статьи на отдельной странице и оформляется следующим образом.

1. Овчинников И.В., Петров Ю.Г., Иванов Г.И. и др. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 126.

2. Williams D.E., Houpt D.J. // Acta Cryst. B. 1986. V. 42. P. 286.

3. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 201 с.

4. Сидоров И.И. «Определение акустических свойств кристаллов» Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М., МГУ, 2000.

5. Субботин К.А., Лавриков С.В. Тез. докл. II Всерос. симп. “Процессы теплопереноса”, Обнинск, 22–24 сентября 1997. С. 155.

В случае цитирования статей, опубликованных в “Кристаллографии” и других российских журналах, которые переводятся на английский язык, необходимо приводить ссылки на русскоязычную и англоязычную версию. Кроме того, просим указывают DOI статей, что позволяет избежать ошибок при распознавании цитирования.

10. Для статей, содержащих структурную информацию, авторам необходимо отправить в Кембриджский банк структурных данных или Банк данных о строении неорганических соединений через совместный сервис <https://www.ccdc.cam.ac.uk/deposit/> свои CIF-файлы и указать в тексте статьи номер депонента в виде “CCDC №...” или “ICSD № ...”. Авторы также должны представить в редакцию стандартный CIF-файл. В указанном файле должны быть предварительно исправлены все возможные “предупреждения категории А и В”, обнаруженные в автоматическом режиме через CheckCIF сервис по адресу checkcif.iucr.org/ или в программе PLATON (<http://www.platonsoft.nl>), или в текстовом виде объяснено их появление.

11. **Сведения об авторах** включают в себя: фамилия, имя, отчество, точные адреса учреждений, домашние адреса, номера служебного, домашнего, мобильного телефонов и электронные адреса, с пометкой, с кем следует вести переписку.

12. **Страница для переводчика** должна содержать следующую информацию: написание фамилий и инициалов всех авторов на английском языке (для зарубежных авторов на языке оригинала), перевод на английский язык заглавия статьи, названий учреждений и их полных почтовых адресов, специфических терминов и имен собственных, используемых в статье.

13. Все статьи подвергаются рецензированию и в случае необходимости направляются авторам на доработку. Все соответствующие изменения должны вноситься автором в электронную версию статьи. Если статья возвращается в редакцию более чем через три месяца, то она получает новую дату поступления.

14. Издатель рассылает авторам корректуру по электронной почте с просьбой срочно прислать свои замечания. **Изменения и дополнения** в тексте и на рисунках **против авторского оригинала не допускаются.**

15. Редакция оставляет за собой право проводить сокращение и редакторскую правку рукописи.

РУБРИКАТОР

1. Дифракция и рассеяние ионизирующих излучений
2. Кристаллохимия
3. Кристаллографическая симметрия
4. Теория кристаллических структур
5. Кристаллография и когнитивные исследования
6. Реальная структура кристаллов
7. Структура неорганических соединений
8. Структура органических соединений
9. Структура макромолекулярных соединений
10. Кристаллография в биологии и медицине
11. Динамика решетки и фазовые переходы
12. Физические свойства кристаллов
13. Метаматериалы и фотонные кристаллы
14. Жидкие кристаллы
15. Поверхность, тонкие пленки
16. Наноматериалы, керамика
17. Рост кристаллов
18. Кристаллографические методы в гуманитарных науках
19. Программное обеспечение
20. Приборы, аппаратура
21. История кристаллографии
22. Юбилеи
23. Мемориальные даты
24. Некрологи
25. Информация