

P13-2009-68

А. И. Куклин<sup>1,\*</sup>, А. Х. Исламов<sup>1</sup>, Ю. С. Ковалев<sup>1</sup>,  
П. К. Утробин<sup>1,3</sup>, С. А. Кутузов<sup>1</sup>, О. И. Иваньков<sup>1,4</sup>,  
Т. Н. Муругова<sup>1</sup>, А. В. Рогачев<sup>1,2</sup>, В. И. Горделий<sup>1,3,5</sup>

**СПЕКТРОМЕТР МАЛОУГЛОВОГО  
РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ ЮМО.  
МОДЕРНИЗАЦИЯ И НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

---

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д. В. Скобелыцина Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

<sup>3</sup>Центр биологических исследований, МФТИ, Долгопрудный, Московская обл.

<sup>4</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

<sup>5</sup>Institute for Structural Biology, Гренобль, Франция

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

Куклин А. И. и др.

P13-2009-68

Спектрометр малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО.  
Модернизация и научные результаты

Представлен обзор результатов модернизации малоуглового нейтронного спектрометра ЮМО. Основой модернизации является двухдетекторная система. В результате расширен диапазон доступных векторов рассеяния, удвоены динамический диапазон и скорость накопления экспериментальных данных. Дано детальное описание спектрометра ЮМО.

Приведен краткий обзор реализованных на спектрометре исследований в области полимеров, биологии, материаловедения, физической химии. Представленные исследования имеют и методический аспект. Показано, что модернизированная установка обеспечивает мировой уровень исследований при изучении надмолекулярных структур.

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

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2009

Kuklin A. I. et al.

P13-2009-68

The Small-Angle Neutron Scattering Spectrometer YuMO.  
Modernization and Scientific Results

The short review of results of small angle neutron scattering spectrometer YuMO modernization is presented. The base of modernization is a two detector system. As a result the dynamical  $q$ -range is twice increased and the data acquisition time has been reduced at least twice. Detail description of YuMO spectrometer has been given.

The short review of realized investigations on spectrometers in the field of biology, polymers, material science and physical chemistry is given. These investigations have the methodical aspect. It was shown that spectrometer had the world level of submolecular structure investigations.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2009

## **ВВЕДЕНИЕ**

Исследование надмолекулярных объектов приобретает особую актуальность в связи с активным развитием нанотехнологий и соответствующих научных задач [1, 2]. Возрастают требования к методам исследования веществ на наномасштабах.

Безусловно, использование известных способов получения информации методами малоуглового рассеяния по-прежнему дает важные результаты, но качественный скачок, связанный, в первую очередь, со сканирующей туннельной микроскопией и дальнейшим развитием электронной микроскопии, требует соответствующего развития метода малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния.

Малоугловое рассеяние тепловых нейтронов — один из основных методов определения структурных характеристик конденсированных сред в диапазоне 2–100 нм. Малоугловой спектрометр ЮМО, расположенный на 4-м канале реактора ИБР-2 в ОИЯИ, Дубна, является практически единственным спектрометром такого типа, систематически и эффективно используемым для исследования конденсированных сред различными научными организациями Российской Федерации. Как правило, в ведущих мировых центрах на нейтронных источниках установлены два и более спектрометров такого типа. Такое количество спектрометров связано с большими запросами на использование метода малоуглового рассеяния нейтронов. Это определяется как важностью получаемой с помощью этого метода структурной информации, так и широтой круга решаемых им задач — от материаловедения до биологии [3]. Запросы на измерительное время на малоугловом спектрометре ЮМО также велики. В последние годы существенно расширился круг исследовательских задач. Кроме того, открытие доступа на спектрометр для всех научных учреждений РФ и мира (создание так называемого пользовательского режима) привело к тому, что спрос на время превышал возможности установки уже в несколько раз. Таким образом, расширение малоугловых исследований надмолекулярных структур, включающее привлечение соответствующих ведущих научных центров, сильно ограничивалось до недавнего времени возможностями установки ЮМО (МУРН).

## **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕРНИЗАЦИИ**

**Необходимость и концепция модернизации.** К началу модернизации спектрометра в 1999 г. установка устарела морально и физически. В 2003 г.

малоугловой спектрометр на 4-м канале ИБР-2 отметил свое двадцатилетие [4, 5]. За столь почтенный для инструмента возраст установка впервые претерпела в 1990 г. существенные изменения, связанные с развитием персональных компьютеров, что позволило осуществить значительную (даже по нынешним масштабам) автоматизацию управления спектрометром. Тогда в основу идеологии установки был заложен комплексный подход, в котором все подчинено главной задаче — измерению кривой рассеяния в абсолютных единицах, по возможности, за более короткий промежуток времени. Это позволило получить интересные результаты в различных областях физики конденсированного состояния вещества [6–16]. Однако требования к спектрометру со стороны экспериментаторов стали существенно выше. Морально устарело практически все: и основные узлы, и детекторы, и программное обеспечение. Поэтому возникла необходимость качественно улучшить основные параметры спектрометра. Новая концепция установки предусматривала гибкость при совершенствовании установки и сохранение существующих достоинств инструмента.

Основными задачами модернизации и требованиями, предъявляемыми к установке, были: расширение диапазона векторов рассеяния; расширение динамического диапазона векторов рассеяния (диапазон векторов рассеяния  $q$ , доступный одновременно, характеризуется значением отношения  $q_{\max}/q_{\min}$ ); снижение фона; адаптация установки к холодному замедлителю; расширение возможностей для изучения образца под давлением, во внешнем магнитном поле, при облучении светом; оптимизация конфигурации спектрометра; создание так называемого дружественного для пользователей установки программного обеспечения по управлению спектрометром и обработке экспериментальных данных.

Первым качественным изменением в 1999 г. была замена модульного блока персональный компьютер — КАМАК на VME. Следующими этапами стали регулярные изменения отдельных узлов спектрометра и ввод в эксплуатацию нового оборудования.

На момент написания данной статьи работы по модернизации еще продолжаются, но переход спектрометра в новое качество уже состоялся. В работах [17, 18] приведено описание нового программного обеспечения, а в [19] — деталей узлов автоматизированной установки ЮМО. Современные методы сглаживания при обработке экспериментальных данных для получения кривой рассеяния нейтронов с учетом разрешения установки даны в работе [20]. Вместе с непотерявшими актуальность методическими работами [21, 22], недавно вышедшей публикацией о программе аппроксимации экспериментальных данных «Fitter» [23], обзором работ и направлений исследований на спектрометре МУРН [3] появился солидный комплект статей, позволяющий найти нужные разделы об интересующих деталях при проведении эксперимента.

Ключевым моментом модернизации стало применение двухдетекторной системы, являющейся сейчас, по существу, основой установки ЮМО [24, 25]. Эта система позволяет не только увеличить динамический диапазон и уменьшить время накопления экспериментальных спектров вдвое, но и проводить измерения для уникальных образцов в широком диапазоне векторов рассеяния  $q$  одновременно. В свою очередь, увеличение динамического диапазона приводит к увеличению достоверности получаемого результата, а для модельного описания объекта это — нередко, единственный способ однозначности восстановления формы и пространственного расположения изучаемых объектов [26]. Увеличение динамического диапазона важно для измерения короткоживущих объектов или при изучении кинетики процессов.

Другой особенностью спектрометра ЮМО, сохраненной в новой схеме установки, является получение кривой рассеяния в абсолютных единицах уже в процессе проведения эксперимента [27]. Это дает возможность получить больше информации о структуре и взаимодействии объекта, например, с растворителем [28].

Малоугловой спектрометр адекватен импульсному быстрому реактору ИБР-2 с существующей длиной стартовой «вспышки» (около 300 мкс). Модернизация установки (прежде всего использование двухдетекторной схемы установки) базировалась на максимальном использовании преимуществ методики регистрации нейтронов по времени пролета на импульсном источнике нейтронов. Именно использование полного спектра длин волн тепловых нейтронов обеспечивает перекрытие спектров малоуглового рассеяния нейтронов, полученных от двух детекторов.

Известно, что малоугловые спектрометры относятся к так называемым приборам низкого разрешения. Из-за малости углов рассеяния основной вклад в разрешение, как правило, дает не временная компонента (которая лимитируется шириной вспышки нейтронов), а угловое разрешение, которое определяется коллимацией и размером минимального чувствительного элемента детекторной части спектрометра. Данное утверждение справедливо для импульсных источников. Для стационарных реакторов, работающих практически с одной длиной волны (более точно — с очень узким интервалом длин волн нейтронов) и использующих механический селектор скоростей для монохроматизации нейтронов, ситуация другая. Чтобы иметь приемлемое разрешение по длине волны, приходится в этом случае жертвовать потоком нейтронов на исследуемом объекте. Обычно не удается сделать разрешение по длине волны лучше 5% (при разумном уменьшении потока), если не использовать совершенный кристалл (типичное разрешение для волновых селекторов составляет порядка 10% [28]). В результате при одинаковых разрешениях потоки нейтронов на исследуемом объекте на стационарных реакторах и импульсных источниках становятся сравнимыми, а на нашем реакторе при весьма скромной средней мощности (2 МВт) потоки нейтронов на образце

высокие [29]. Соответственно, может быть высокой и скорость накопления экспериментальных данных.

Следует упомянуть о перспективах развития ЮМО. В последнее время в связи с развитием принципиально новых методов обработки данных, осознанием важности диапазона больших векторов рассеяния и хорошего разрешения для извлечения максимальной информации о структуре исследуемых объектов планируется дальнейшая реализация потенциальных достоинств метода времени пролета. Для этого создан уникальный позиционно-чувствительный детектор, обладающий высоким позиционным разрешением. Этот детектор уже успешно прошел тестовые испытания и установлен в штатное положение на установке. Детектор позволит исследовать структуру и свойства анизотропных объектов и обеспечит уникальное разрешение малоуглового спектрометра ЮМО [30, 31].

**Описание модернизированной установки.** Основой установки до модернизации являлись детектор с центральным отверстием и ванадиевым стандартом перед ним, а также детектор прямого пучка. Две стойки электроники на основе модуля КАМАК — персональный компьютер управляли перемещением второго коллиматора и стола образцов. Общая длина спектрометра составляет более 40 м. Большой воздушный зазор между выходным окном перед образцом и входным окном вакуумной детекторной части нейтронвода составлял более метра, что давало возможность менять размер второго коллиматора автоматически.

Схема установки после модернизации представлена на рис. 1. За защитой, находящейся после зоны реактора с водяным замедлителем 2, расположен прерыватель 3, частично уменьшающий фон и сателлитные импульсы мощности нейтронов, сформированные дополнительным отражателем 1.

До модернизации поток тепловых нейтронов формировался коллиматорной системой 4, 6, так, что попадающие на образец нейтроны образовывали пучок нейтронов с максимальным сечением 22 мм и с интенсивностью до  $3 \cdot 10^7$  нейтронов/с [29].

После модернизации первый коллиматор 4 совместно с юстируемым коллиматором 7, имеющим выдвижной «нос», и два диска 5, 8 с дискретным набором кадмиевых колец, имеющих различные размеры внутренних отверстий, составляют новую систему формирования пучка нейтронов. Система автоматически управляется с помощью компьютера.

Ванадиевые окна на выдвижной части юстируемого коллиматора и на вакуумированной трубе детекторов заменены на кварцевые стекла фирмы «Heraeus».

Гониометрический узел с тремя степенями свободы 9 размещается на столе образцов 11. Стол образцов имеет возможность перемещаться в горизонтальном и вертикальном направлениях. Образцы помещаются в бокс из алюминиевого сплава, внутри которого расположены каналы для протока

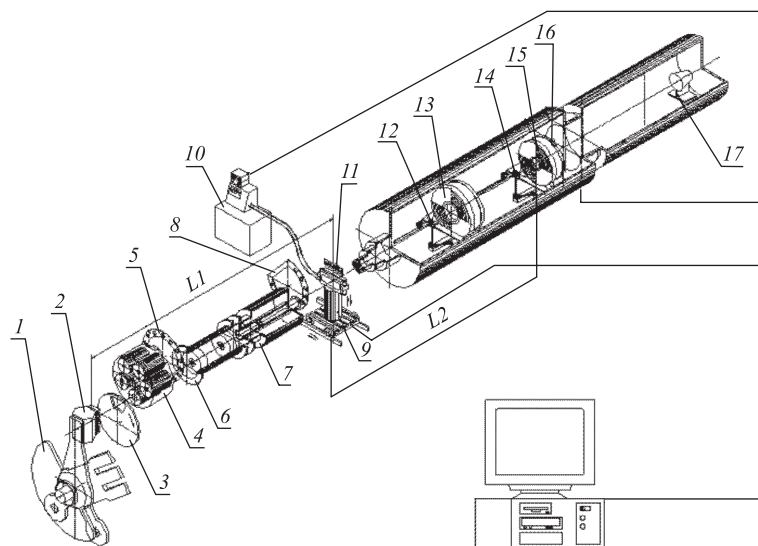


Рис. 1. Вид основных узлов малоуглового спектрометра ЮМО на реакторе ИБР-2 после модернизации

теплоносителя. Бокс соединен с компьютерно-управляемым термостатом 10. Рабочий диапазон температур термостата: от  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $+200^{\circ}\text{C}$ . Окна бокса выполнены из алюминиевой фольги (0,1 мм). Одновременно в бокс может помещаться до 14 кювет прямоугольного сечения  $24 \times 47 \times 7$  мм фирмы «Hellma». Стол образцов находится на воздухе, что позволяет легко монтировать и удалять различные устройства, например: источник света, камеру давления, термостатируемый объем (температурный бокс), магнитную установку и т. п.

Сменный коллиматор имеет пять кадмиевых диафрагм с диаметрами отверстий от 100 до 25 мм. На выдвижной трубе юстируемого коллиматора имеется сменный вкладыш с отверстием заданного диаметра. Сменный вкладыш изготовлен из борированного полиэтилена с кадмиевыми кольцами.

Поток нейтронов, рассеянный на образце, попадает в ступенчатый вакуумный объем, где расположены кольцевые детекторы нейтронов 13, 16, а также детектор прямого пучка 17. Расположенные непосредственно перед каждым детектором ванадиевые стандарты 12, 14 во время эксперимента периодически вводятся в пучок и выводятся из пучка нейтронов, что позволяет избежать нежелательных эффектов длиннопериодных колебаний мощности и получить кривую рассеяния в абсолютных единицах сечения рассеяния. Кроме того, подобная процедура позволяет параллельно эксперименту (с от-

ставанием обычно на 10 мин) вести обработку данных. Ванадиевые стандарты предварительно юстируются относительно оси спектрометра с помощью лазера. Перед вторым (NEW) детектором расположена компьютерно-управляемая маска 15 для проверки наличия анизотропной картины рассеяния. Основные электронные модули выполнены в стандарте VME. Оба детектора могут перемещаться с помощью шаговых двигателей, управляемых компьютером, внутри вакуумной трубы длиной около 10 м. Программное обеспечение для управления установкой представляет собой систему, управляющую температурой, моторами, накоплением данных [17]. В процессе эксперимента осуществляется контроль над основными параметрами спектрометра. Управление и слежение за экспериментом может производиться с удаленного терминала.

Мониторный счетчик, находящийся перед образцом, может использоваться для нормировки спектров, проверки работы ванадиевых стандартов и одновременного отслеживания наличия и интенсивности потока нейтронов.

Детектор прямого пучка используется для нормировки в случае сильно рассеивающих или сильно поглощающих образцов, когда стандартная процедура работает с недостаточной точностью [22].

**Двухдетекторная система.** Основой модернизации спектрометра ЮМО стали разработка, создание и использование двухдетекторной системы [24, 25] на основе кольцевых детекторов рассеяния [32, 33]. В подавляющем большинстве экспериментов при использовании медленных нейтронов требуется как можно более широкий диапазон векторов рассеяния. Стандартным решением этой проблемы является перемещение детектора по базе образец-детектор и/или создание детектора большой площади. Недостатком перемещения детектора является увеличение времени накопления, по крайней мере, вдвое и невозможность проведения эксперимента с тем же образцом, имеющим необратимый фазовый переход или ограниченное время существования. Создание же детектора большой площади ограничивается техническими возможностями и большой стоимостью подобного детектора. Двухдетекторная система лишена подобных недостатков. Принцип действия многодетекторной системы состоит в следующем. Часть рассеянных на образце нейтронов регистрируется ближайшим (первым) к образцу детектором, другая часть (под меньшими углами) проходит через центральное отверстие этого детектора и регистрируется следующим (вторым) по удаленности от образца детектором (рис. 1) [25]. Прошедшая через центральное отверстие второго детектора часть нейтронов попадает на третий детектор и так далее. Перекрытие спектров от двух детекторов обеспечивается методикой времени пролета. На момент написания статьи установка работала с двумя детекторами для регистрации рассеянных нейтронов и одним детектором прямого пучка.

В случае двухдетекторной системы необходимо учитывать дополнительное рассеяние от ванадиевого стандарта первого детектора в поднятом состоя-



нии на картину рассеяния второго детектора (для первого детектора формулы остаются, как и для случая однодетекторного варианта) [25]:

$$\frac{(d\Sigma/d\Omega)_s}{(d\Sigma/d\Omega)_v} = \frac{I_s^n T_v^o}{I_{s+v}^n - I_s^n} \frac{d_v^n \Omega_v^n T_v^n}{d_s \Omega_s^n} \left(1 + \frac{d_v^o \Omega_v^{on}}{d_v^n \Omega_v^n T_v^n}\right), \quad (1)$$

где  $I_s^n$  и  $I_{s+v}^n$  — интенсивность рассеяния от образца, регистрируемая на втором детекторе, и интенсивность рассеяния от образца и ванадиевого стандарта, регистрируемая на втором детекторе одновременно;  $\Omega_s^n$  — телесный угол, образуемый из позиции образца до второго детектора;  $\Omega_v^n$  — телесный угол, образуемый из позиции ванадиевого стандарта второго детектора до второго детектора;  $\Omega_v^{on}$  — телесный угол, образуемый из позиции ванадиевого стандарта первого детектора до второго детектора;  $(d\Sigma/d\Omega)_v$  — дифференциальное сечение ванадиевых стандартов;  $d_s$  — толщина образца,  $d_v^n$ ,  $d_v^o$  и  $T_v^n$ ,  $T_v^o$  — толщины и пропускания для ванадиевых стандартов второго и первого детекторов соответственно. В правой части выражения (1) находятся константы или измеренные величины, следовательно, можно сохранить шкалу по интенсивности рассеяния (сечение рассеяния) в абсолютных единицах.

## УЛУЧШЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СПЕКТРОМЕТРА И НЕКОТОРЫЕ НАУЧНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Описанная выше схема эксперимента позволяет расширить угловой диапазон регистрируемых на детекторах рассеянных образцом медленных нейтронов и, соответственно, диапазон по переданному импульсу, по меньшей мере, вдвое по сравнению со схемой перемещения детектора по базе образец-детектор при одном и том же времени эксперимента.

На рис. 2 сравниваются два спектра — до и после модернизации. Для некоторых образцов минимально возможное значение  $q$  сейчас достигает  $4 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ .

Благодаря использованию двух детекторов одновременно сократилось вдвое время на эксперимент и вдвое же расширен динамический диапазон по вектору рассеяния  $q$ . Рис. 3 демонстрирует возможности спектрометра для слабоссеивающего образца с малым временем измерения и величину динамического диапазона, который ограничивается, конечно, и сечением образца. На рис. 4 приведена кривая, интенсивность рассеяния нейтронов согласно которой меняется на пять порядков. Отношение  $q_{\min}/q_{\max}$  (динамический диапазон) в этом случае больше 90.

Проведена оптимизация параметров спектрометра. Исследованы вопросы согласования данных в области наложения экспериментальных точек от двух детекторов [24]. Созданы установки для изучения образца под давлением, с внешним магнитным полем. Расширен доступный диапазон температур на

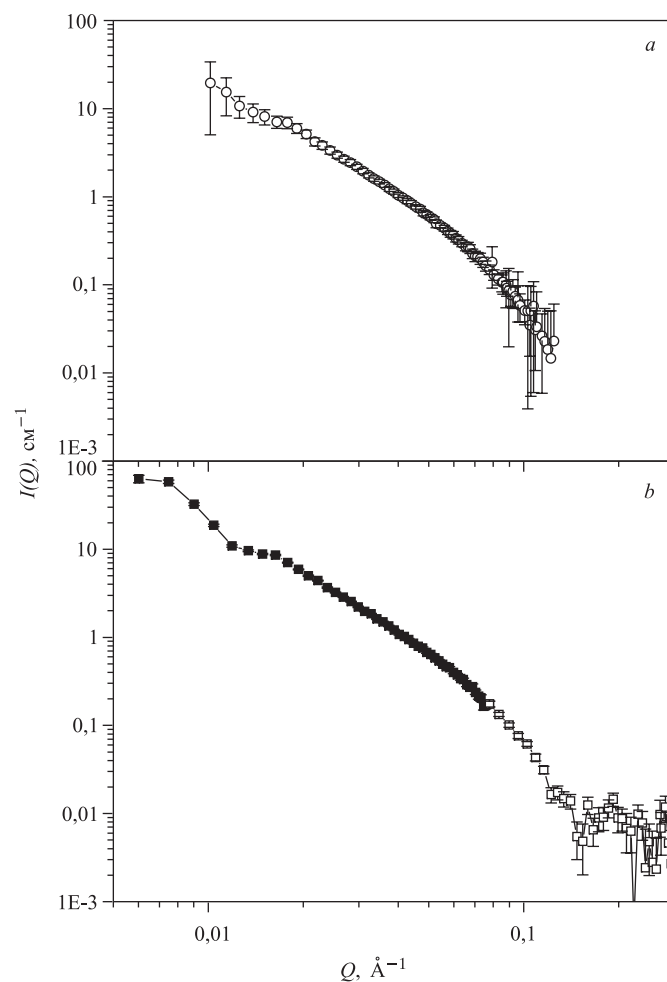


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для одиночных липидных мембран, построенные по измерениям с помощью одного детектора в 1999 г. (а) и с помощью двухдетекторной системы (б) в 2000 г. за 20 мин

образце. Появление установки высокого давления позволяет открыть новое направление в исследовании конденсированных сред [34–36] на спектрометре ЮМО.

В процессе проведения эксперимента происходит слежение за состоянием параметров и всех двигателей спектрометра, ведется протокол. В ре-

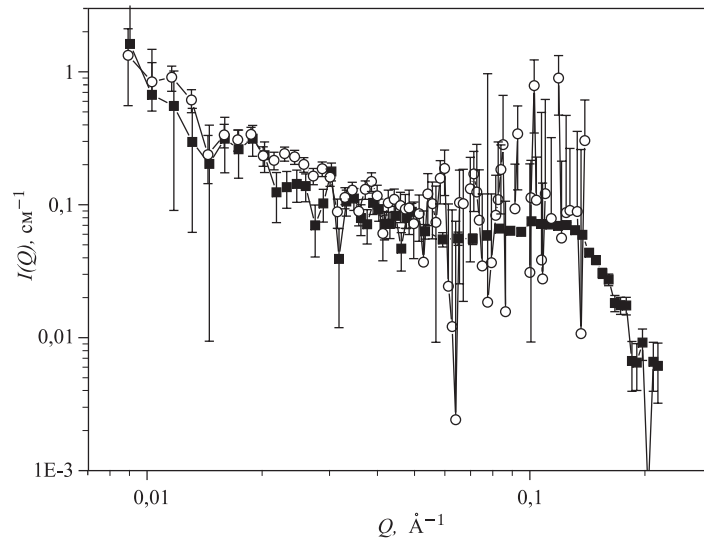


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния нейтронов для полиэлектролитных мембран Нафийон 105, построенные по измерениям с помощью одного детектора (открытые символы) 1999 г. и с помощью двухдетекторной системы (закрытые символы) в 2000 г.

зультате исключены систематические ошибки, существует возможность получить информацию о том, что было со спектрометром, в случае указания на сбой в его работе. Таким образом, возросла достоверность получаемых экспериментальных данных.

Качественно другой уровень управления экспериментом обеспечивают автоматизированные узлы спектрометра.

И, наконец, о результатах модернизации можно судить по публикациям, реализованным благодаря изменениям спектрометра, часть которых представлена в работах [26, 27, 35–66]. Так, изучение влияния интересных с научной и фармацевтической точек зрения веществ на липидные мембраны представлено в [37, 38], а фрактальной организации в биологических объектах в [39] и в почвах [40–45].

Авторы работы [39] 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 и приблизительно равна 2,5, в то время как организация ДНК двухфазна — с фрактальной размерностью чуть больше 2 для шкалы меньше 300 нм и

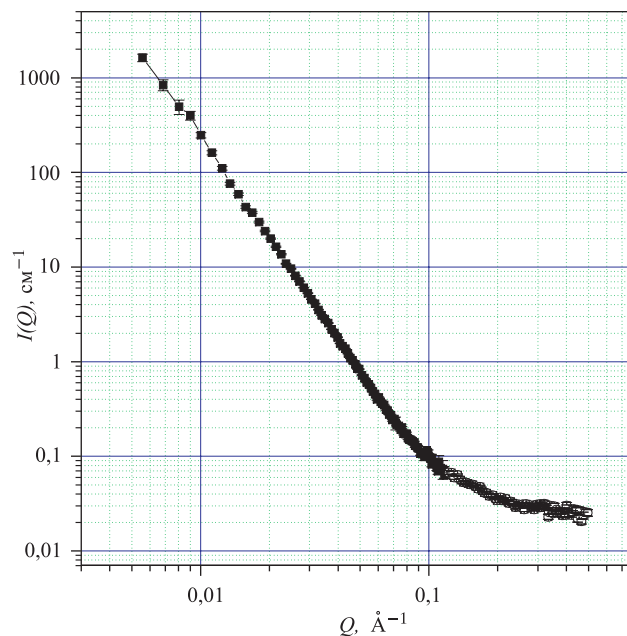


Рис. 4. Малоугловое рассеяние нейтронов от образца цемента. Динамический диапазон по вектору рассеяния  $Q$  составляет 90

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 Юлиха, Германия). Полученные прямые в двойном логарифмическом масштабе совпадают в области перекрывающихся диапазонов по переданному импульсу.

Фрактальная организация коллоидных составляющих почв рассмотрена в [40–45]. Кривые измерений данных образцов получены при динамическом диапазоне 90 (диапазон векторов рассеяния — от 0,007 до 0,6  $\text{\AA}^{-1}$ ). Рассмотрено свыше 20 типов почв и горизонтов. Показано, что фрактальная размерность зависит от типа почвы и почвенного горизонта, степени насыщения водой, температуры.

С работой по изучению кинетики механизма кристаллизации бактериородопсина в кубической липидной фазе можно ознакомиться в [46]. Начало кристаллизационного процесса при добавлении соли приводит к существенному уменьшению параметров решетки. Определен тип симметрии, параметры решетки и изучена кинетика изменения параметров. В методическом от-

ношении в работе продемонстрировано хорошее разрешение установки. При изучении кинетики время измерения на одну экспериментальную кривую составляло 3 мин.

Вопросы фазового распада в висмутовом сверхпроводнике рассмотрены в [47], а в [48] проведено изучение распада азотистого аустенита. В работе продемонстрирован большой динамический диапазон.

Предметом исследования в полиэлектролитных гидрогелях было явление зарядово-индуцированного микрофазного разделения в [49–51]. Определено агрегационное число. Показано, что размер гидрофобной области уменьшается с увеличением содержания заряда. При добавлении соли микрофазное разделение исчезает. Построена модель для такого поведения полиэлектролитных гидрогелей. В работе используется широкий динамический диапазон, поскольку существует структурная упорядоченность полиэлектролитных гидрогелей на разных уровнях шкалы размеров.

Одно из направлений физико-химии полимеров — поиск и создание управляемых гелей. В рамках этого направления была выполнена работа по изучению жестких полиэлектролитных стержней в полиакриламидном геле [52]. Показано, что и внутри геля, и в водном растворе полиэлектролитные стержни самоорганизуются в цилиндрические агрегаты, содержащие 8–9 одиночных полимерных цепей. Сами цепочки выстраиваются вдоль оси такого агрегата. В присутствии цилиндрических агрегатов гель становится более гомогенным на больших масштабах. Выводы сделаны на основе систематического изучения стержней, помещенных в гель или раствор при вариации процентного соотношения раствора (геля) относительно стержней, а также изучения влияния добавления соли на структурную организацию системы в целом.

Эффект встраивания антибиотика AmB в мембраны яичного фосфатилхолина в диапазоне концентраций от 0,01 до 5 мольных процентов на структуру и динамические свойства липидных бислоев был изучен сразу тремя методами — малоугловым нейтронным рассеянием (спектрометр ЮМО), рентгеновской дифракцией (ДРОН-4) и инфракрасной спектроскопией (FTIR) [53]. 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.

Начатые еще в начале 90-х работы по изучению магнитных жидкостей [11] нашли свое продолжение уже на модернизированной установке ЮМО [54–56]. В обзоре [55] рассмотрены вопросы соотношения магнитной и ядерной составляющих и влияния типа внешнего растворителя на характер поведения кривой рассеяния. Приведены размеры как магнитной частицы, так и внешней сурфактантной оболочки для нескольких типов дейтерированных растворителей и сурфактантов. В частности, отмечено, что в водных растворах (что важно для практических применений) частицы с сурфактантной оболочкой

ассоциируют в агрегаты. Вывод сделан на основе степенного закона кривой малоуглового рассеяния для водных растворов. В работе представлена таблица сравнения четырех установок малоуглового рассеяния, где проводились измерения: ЮМО, ИБР-2, Дубна; Yellow Submarine, KFKI, Будапешт, Венгрия; SANS, PSI, Виллиген, Швейцария; SANS-1, FRG-1, GKSS, Геслахт, Германия. При примерно одинаковом диапазоне по вектору рассеяния спектрометр ЮМО измеряет кривую рассеяния за один раз, в то время как другие спектрометры требуют проведения трех-четырех независимых измерений (и, соответственно, во столько же раз большего времени измерения). Вместе с тем отмечено, что все зарубежные спектрометры оснащены магнитными установками (поля от 1,2 до 2,5 Тл). Проект установки для создания магнитного поля (до 2.6 Тл) успешно реализован, и в Дубне на малоугловом спектрометре ЮМО проведены первые эксперименты [57].

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 [58–60], 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 было выявлено, что при помещении митохондрий печени в гипотонические условия происходит переход крист от неупорядоченной упаковки к упорядоченной двухмембранной 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 и быстрые нейтроны и гамма-кванты [29]. 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-поток и 49,9 Зв по быстрым и тепловым нейтронам.

Разработка и инсталляция на спектрометре установки по созданию на образце высокого гидростатического давления позволили изучить фазовые переходы в мицеллярных растворах тетрадецил-триметил-аммоний бромида/тяжелой воды (ТТАВ/D<sub>2</sub>O) в широком диапазоне температур, давления и концентрации сурфактанта [35, 36]. Была изучена кинетика фазового перехода мицеллы — твердая фаза. Определена фазовая диаграмма растворов и показана зависимость скорости перехода от температуры, давления и концен-

трации сурфактанта. Было обнаружено двухфазное сосуществование мицелл и преципитатов (твердая фаза) при определенных условиях на концентрацию, давление и температуру.

В цикле работ [26, 27, 61–63], 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 генераций и средняя рассеивающая плотность. Применение современных методов анализа данных с использованием хорошего разрешения модернизированного малоуглового спектрометра ЮМО, позволило охарактеризовать форму дендримеров нескольких генераций для 3- и 4-функционального 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<sup>-1</sup>) 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 [26]. Методом вариации контраста малоуглового нейтронного рассеяния доказано, что молекулы дендримеров в растворах не содержат закрытых внутренних полостей большого размера, не доступных растворителю. Из интенсивности малоуглового нейтронного рассеяния, 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. Показанная анизотричность формы макромолекул дендримеров, противоречащая данным атомно-силовой микроскопии [64], нашла свое подтверждение в результатах, полученных методом молекулярной динамики [65].

Исследование структуры и сольубилизационного поведения трехслойных наночастиц, полученных с использованием радиационной полимеризации из метил-метакрилата, было проведено двумя методами — ЯМР и малоуглового рассеяния нейтронов [66]. Малоугловые измерения реализованы на двух установках — ЮМО, ИБР-2, Дубна; и Yellow Submarine, KFKI, Будапешт, Венгрия. Была изучена кинетика абсорбции и уравнивания двух низкомолекулярных компаундов (бензола и хлороформа). Кривые рассеяния, полученные на ЮМО в двухдетекторном варианте, находились в полном согласии с кривыми, полученными в нейтронном центре в Будапеште.

Изучение агрегации в водных растворах бинарных смесей разветвленного полиэтиленimina и катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) проводилось также несколькими методами [67]. В этой работе была получена зависимость формы и размеров полимер-коллоидных агрегатов, а также

их каталитическая активность от концентрации полимера, структуры ПАВ и субстратов. Выяснено, что в некоторых водных композициях можно достичь значительного ускорения (до  $10^4$  раз) разложения эфиров кислот тетракоординированного фосфора по сравнению с реакцией их гидролиза в воде при одинаковом значении рН в обоих случаях. Методической особенностью данного эксперимента является сочетание методов кондуктометрии, динамического светорассеяния и МУРН, которые в данном случае являются взаимодополняющими и дают самосогласованные данные о структуре образца.

Приведенные выше несколько примеров исследований от материаловедения до биологии свидетельствуют о новом качественном состоянии спектрометра после модернизации.

Дальнейшее развитие инструмента связано прежде всего с методом детектирования тепловых нейтронов. С марта 2002 г. начато осуществление проекта по созданию современного двухмерного позиционно-чувствительного детектора (ПЧД). Детектор создан, проведены тестовые испытания в ЛЛБ (Франция) [30] и детектор испытан на установке ЮМО [31]. ПЧД позволит начать работы по использованию серьезного преимущества импульсного реактора по сравнению со стационарным — хорошего разрешения по переданному импульсу. С введением в строй позиционно-чувствительного детектора возможно получение дополнительной информации о структуре, а, следовательно, и свойствах и процессах, происходящих в образцах под действием температуры, давления, освещения и влажности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отметим основные преимущества модернизированной установки ЮМО по отношению к старому инструменту и достоинства новых узлов и устройств спектрометра. Во-первых, это новое, современное оборудование, обеспечивающее экспериментатору высокий уровень сервиса и управления. Во-вторых, гибкое управление дает возможность вмешаться в эксперимент и корректировать во время эксперимента позиции узлов спектрометра, температуру и давление на образце. В-третьих, существует возможность управления спектрометром из любого места, где есть сеть Internet. В-четвертых, появилась возможность быстрого ввода в эксплуатацию практически любых новых устройств на спектрометре и включение их в существующую программу управления. Ведется протоколирование и контроль состояния основных программно-управляемых узлов и устройств спектрометра. Есть потенциальная возможность для автоматической обработки данных в полном соответствии с реальной конфигурацией установки.

И, наконец, главное достоинство — широкий динамический диапазон по вектору рассеяния  $q$  за счет использования двухдетекторной системы.



Таким образом, модернизированная установка ЮМО отличается от спектрометра МУРН прежде всего высокой скоростью накопления экспериментальных данных, широким  $q$ -диапазоном и широким динамическим диапазоном. Сохранена схема эксперимента, позволяющая получать кривую интенсивности в абсолютных единицах сразу по завершении эксперимента и в процессе эксперимента. Это дает неоспоримое преимущество и дополнительную информацию при изучении молекулярных и надмолекулярных структур перед обычно используемой схемой (после эксперимента производятся дополнительные измерения воды, углерода или других нормирователей). Переход на другой тип электронного модуля расширил возможности по автоматизации и модернизации установки. Полученная гибкость при проведении эксперимента при высокой степени компьютерного управления расширила возможности и привела к увеличению числа и качества осуществляемых экспериментов, что подтверждается значительным объемом и качеством соответствующих научных публикаций. Выгодно отличают спектрометр также и программы управления спектрометра. Обновлены, переработаны и созданы новые программы первичной обработки экспериментальных данных и фитирования полученных кривых.

Суммируя вышесказанное, можно сделать вывод, что основным результатом модернизации стало появление малоуглового спектрометра нейтронов мирового уровня как по конкретной реализации, так и по значимости для научного сообщества.

Мы посвящаем эту работу памяти Ю. М. Останевича, нашего выдающегося коллеги и создателя уникальной малоугловой нейтронной установки на реакторе ИБР-2, 70-летие со дня рождения которого недавно отмечалось [68].

Авторы благодарят А. С. Кирилова, Т. Б. Петухову, С. М. Мурашкевич, А. П. Сиротина, А. А. Богдзеля за практическую реализацию и помощь в работе, сотрудников группы малоуглового рассеяния за терпение и поддержку. Модернизация установки была бы невозможна без серьезной финансовой поддержки. Поэтому авторы благодарят Г. Экольда, М. Балашою, А. Раевску, Й. Плештила, П. Балгави за поддержку в получении грантов от ВМБФ (Германия), полномочных представителей стран-участниц: Румынии, Польши, Чехии и Словакии.

Мы благодарны также руководителям отдела и лаборатории, Программно-консультативному комитету за постоянное внимание и помощь в реализации программы модернизации установки, а Е. Л. Ядровскому и А. М. Балагурову за внимательное чтение черновика статьи и сделанные ценные замечания.

Работы по высокому гидростатическому давлению и созданию нового уникального позиционно-чувствительного детектора были поддержаны грантом №03DU03G2 Федерального министерства по образованию и науке Германии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Роко М. К., Уильямс Р. С., Аливисатос П.* // Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002.
2. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. М.: Изд-во Московского университета, 2003.
3. *Горделий В. И., Куклин А. И.* Малоугловое рассеяние нейтронов на реакторе ИБР-2. Сообщение ОИЯИ Р13-2002-250. Дубна, 2002.
4. *Вагов В. В., Кунченко А. Б., Останевич Ю. М. и др.* Установка малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2. Сообщение ОИЯИ Р14-83-898. Дубна, 1983.
5. *Вагов В. В., Жуков Г. П., Козлова Е. П. и др.* Измерительный модуль спектрометра малоуглового рассеяния нейтронов на импульсном реакторе ИБР. Сообщение ОИЯИ Р10-80-826. Дубна, 1980.
6. *Gorski N., Ostanovich Y. M.* // Journal De Physique IV. 1993. V. 3. P. 149.
7. *Pavlov M. Yu., Rublevskaya I. N., Serdyuk I. N. et al.* // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. P. 243.
8. *Bezzabotnov V. Yu., Cser L., Grosz T. et al.* // J. of Physical Chemistry. 1992. V. 96. P. 976.
9. *Bezzabotnov V. Yu., Gordely V. I., Kornyshev et al.* // On the Fractal Nature of Carbonate and Apatite Rocks. JINR Preprint E14-89-336. Dubna. 1980.
10. *Borbely S., Smirnov L. S., Kovneristii Yu. K. et al.* // J. Phys. Stat. sol. 1991. V. 164. P. 343.
11. *Grabcev B., Balasoiu M., Bica D. et al.* // J. of Magnetohydrodynamics. 1994. V. 30. P. 156.
12. *Birkholz W., Apel P. Yu., Danziger M. et al.* // Radiation Measurements 1995. V. 25, № 1. P. 57.
13. *Plestil J., Ostanovich Yu. M., Bezzabotnov V. Yu. et al.* // Polymer. 1986. V. 27. P. 1241.
14. *Kalus J., Kostromin S. G., Shibaev V. P. et al.* // J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1988. P. 347.
15. *Gordely V. I., Ivkov V. G., Ostanovich Yu. M. et al.* // Bioch. et Biophys. Acta. 1991. V. 1061. P. 39.
16. *Merta J., Garamus V. M., Kuklin A. I. et al.* // Langmuir. 2000. 16. P. 10061.
17. *Kirilov A. S., Litvinenko E. I., Astakhova N. V. et al.* // Instruments and Experimental Techniques. 2004. V. 47. P. 334.

18. Соловьев А. Г., Соловьева Т. М., Стадник А. В. и др. SAS. Программа для первичной обработки спектров малоуглового рассеяния. Версия 2.4. Описание и руководство пользователя. Сообщение ОИЯИ Р10-2003-86. Дубна, 2003.
19. Куклин А. И., Сиротин А. П., Кирилов А. С. и др. Автоматизация и окружение образца модернизированной установки ЮМО. Препринт ОИЯИ Р13-2004-77. Дубна, 2004.
20. Soloviev A. G., Litvinenko E. I., Ososkov G. A. et al. // NIM A. 2003. V. 502/2-3. P. 498.
21. Bezzabotnov V. Yu., Ostanovich Yu. M. // Physica B. 1989. V. 156–157. P. 595.
22. Ostanovich Yu. M. // J. Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1988. V. 15. P. 91.
23. Soloviev A. G., Stadnik A. V., Islamov A. H., Kuklin A. I. // Fitter. The Package for Fitting a Chosen Theoretical Multi-Parameter Function through a Set of Data Points. Application to Experimental Data of the YuMO Spectrometer. Version 2.1.0. Long Write-Up and User's Guide. JINR Commun. E10-2008-2. Dubna, 2008.
24. Kuklin A. I., Islamov A. Kh., Gordeliy V. I. // Neutron News. 2005. V. 1. No. 3. P. 16.
25. Куклин А. И., Исламов А. Х., Ковалев Ю. С. и др. // Поверхность. 2006. Т. 6. С. 74.
26. Ozerin A. N., Svergun D. I., Volkov V. V. et al. // J. Appl. Cryst. 2005. V. 38. P. 996.
27. Kuklin A. I., Ignat'eva G. M., Ozerina L. A. et al. // Polym. Sci. 2002. V. 44, No. 12. P. 1.
28. May R. // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 298.
29. Куклин А. И., Бобарыкина Г. Н., Богдзель А. А. и др. Измерение и расчет методом Монте-Карло спектра пучка нейтронов. Параметры пучка малоугловой установки ЮМО на 4-м канале реактора ИБР-2. Препринт ОИЯИ Р13-2002-249. Дубна, 2002.
30. Kuklin A., Eckold G., Gordeliy V. et al. // LLB Scientific Report 2003-2004. <http://www-llb.cea.fr/activ03-04/p165.pdf>.
31. Kuklin A. I., Kutuzov S. A., Gabriel A. et al. // Book of Abstracts. 4th European Conference on Neutron Scattering, 25–29 June 2007, Lund, Sweden, P. 530.
32. Ананьев Б. Н., Останевич Ю. М., Пикельнер Е. Я. Нитяной детектор медленных нейтронов // Бюл. ОИПОТЗ. 1980. № 44. С. 298; А. С. № 690959 от 14.06.1979.
33. Ананьев Б. Н., Кунченко А. Б., Лазин В. И. и др. Кольцевой многокритической детектор медленных нейтронов с гелием-3. Сообщение ОИЯИ 3-11502. Дубна, 1978.
34. Gorski N. I., Ivanov A. N., Kuklin A. I. et al. // J. of High Pressure Research. 1995. V. 14. P. 215.

35. *Islamov A., Haramagatti C.R., Gibhardt H. et al. // Physica B.* 2006. V. 385–386. P. 791–794.
36. *Haramagatti C.R., Islamov A., Gibhardt H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. P. 994.
37. *Uhrikova D., Kucerka N., Islamov A. et al. // Biochim. Biophys. Acta.* 2003. V. 78411. P. 1.
38. *Gallova J., Uhrikova D., Islamov A. et al. // Gen. Physiol. Biophys.* 2004. V. 23. P. 113.
39. *Lebedev D.V., Filatov M.V., Kuklin A.I. et al. // FEBS Letters.* 2005. V. 579. P. 1465.
40. *Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Иванов В.К. и др. // Доклады Академии наук.* 2005. Т. 404, №5. С. 638.
41. *Федотов Г.Н., Третьяков Ю.Д., Иванов В.К. и др. // Доклады Академии наук.* 2005. Т. 405, №3. С. 351.
42. *Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Pakhomov E.I. et al. // Doklady Chemistry,* 2006. V. 409, Part 1. P. 117–119.
43. *Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Pakhomov E.I. et al. // Doklady Chemistry,* 2006. V. 407, Part 2. P. 51–53.
44. *Fedotov G.N., Tret'yakov Yu.D., Pakhomov E.I. et al. // Doklady Chemistry,* 2006. V. 408, Part 1. P. 73–75.
45. *Федотов Г.Н., Пахомов Е.И., Поздняков А.И. и др. // Почвоведение.* 2007. No. 9, P. 1071–1077.
46. *Efremov R., Shiryayeva G., Bueldt G. et al. // Journal of Crystal Growth.* 2005. V. 275. P. 1453.
47. *Кнотько А.В., Гаршев А.В., Макарова М.В. и др. // Материаловедение.* 2004. №2. С. 2.
48. *Баннх О.А., Блинов В.М., Куклин А.И. и др. // Металлы.* 2002. №5. С. 55.
49. *Philippova O.E., Andreeva A.S., Khokhlov A.R. et al. // Langmuir.* 2003. V. 19. P. 7240.
50. *Андреева А.С., Фоменков А.И., Исламов А.Х. et al. // Высокомолек. соед. Сер. А.* 2005. Т. 47, №2. С. 338.
51. *Andreeva A.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R. et al. // The ACS Journal of Surfaces and Colloids.* 2005. V. 21. I. 4. P. 1216.
52. *Zaroslav Yu.D., Gordeliy V.I., Kuklin A.I. et al. // Macromolecules.* 2002. V. 35. P. 4466.

53. Here M., Islamov A., Kuklin A. et al. // Chemistry and Physics of Lipids. 2007. V. 147. P. 78–86.
54. Grabcev B., Balasoiu M., Tarziu A. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 201. P. 140–143.
55. Balasoiu M., Avdeev M. V., Kuklin A. I. et al. // Magnetohydrodynamics, 2004. V. 40, No. 4. P. 359–368.
56. Balasoiu M., Avdeev M. V., Aksenov V. L. et al. // Romanian Reports in Physics. 2004. V. 56, No. 4. P. 601–607.
57. Balasoiu M., Kappel W., Cios M. et al. // Book of Abstracts. 4th European Conference on Neutron Scattering, 25–29 June 2007, Lund, Sweden. P. 484.
58. Murugova T. N., Gordeliy V. I., Kuklin A. I. et al. // Crystallography Reports, 2007. V. 52. P. 521–524.
59. Murugova T. N., Gordeliy V. I., Islamov A. Kh. et al. // Biochim. Biophys. Acta, 2006. V. 14. P. 524–525.
60. Murugova T. N., Gordeliy V. I., Kuklin A. I. et al. // Biofizika, 2006. V. 51. P. 1001–1007.
61. Ozerin A. N., Muzafarov A. M., Gordeliy V. I. et al. // Macromol. Symp. 2003. V. 195. P. 171.
62. Ozerin A. N., Muzafarov A. M., Kuklin A. I. et al. // Doklady Chemistry. 2004. V. 395, I. 2. P. 59. Translated from: Doklady Akademii Nauk. 2004. V. 395, No. 4. P. 487.
63. Kuklin A. I., Ozerin A. N., Islamov A. Kh. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 679–683.
64. Татаринова Е. А., Ребров Е. А., Мякушев В. Д. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2004. № 11. С. 6.
65. Prabal K. Maiti, William A. et al. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 25628–25.
66. Kriz J., Plestil J., Pospěsil H. et al. // Langmuir. 2004. V. 20, No. 25. P. 11255–11263.
67. Косачева Э. М., Кудрявцев Д. Б., Бакеева Р. Ф. и др. // Коллоидный журнал. 2006. Т. 68, № 6. С. 784–791.
68. Программа и тезисы докладов Международного совещания по малоугловому рассеянию, посвященного 70-летию со дня рождения Ю. М. Останевича. Дубна: ОИЯИ, 2007. 60 с.

Получено 7 мая 2009 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 10.06.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 1,37. Уч.-изд. л. 1,68. Тираж 320 экз. Заказ № 56627.

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

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)