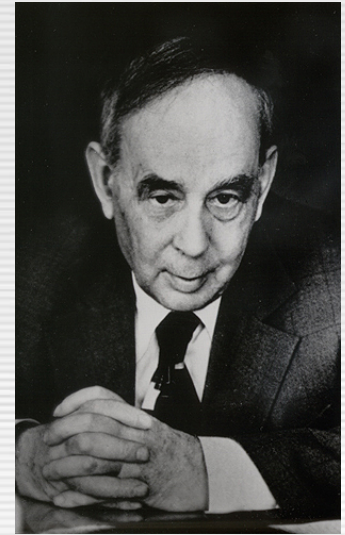


Нейтронный структурный анализ кристаллов (структурная нейтронография)

Анатолий Михайлович БАЛАГУРОВ

*Лаборатория нейтронной физики имени И.М.Франка
Объединенный институт ядерных исследований*



**Илья Михайлович
Франк, 1908 - 1990**

- I. Свойства нейтронов и их взаимодействие с веществом**
- II. Дифракция излучения (нейтронов) на кристалле**
- III. Экспериментальная техника (нейтронные дифрактометры)**
- IV. Нейтронная дифрактометрия**
- V. Структурный анализ моно- и поликристаллов**
- VI. Магнитная нейтронография**
- VII. Дифракция нейтронов и наноструктуры**
- VIII. Нейтронография в России**



VII. Дифракция нейтронов и наноструктуры

Новые темы для нейтронографических исследований

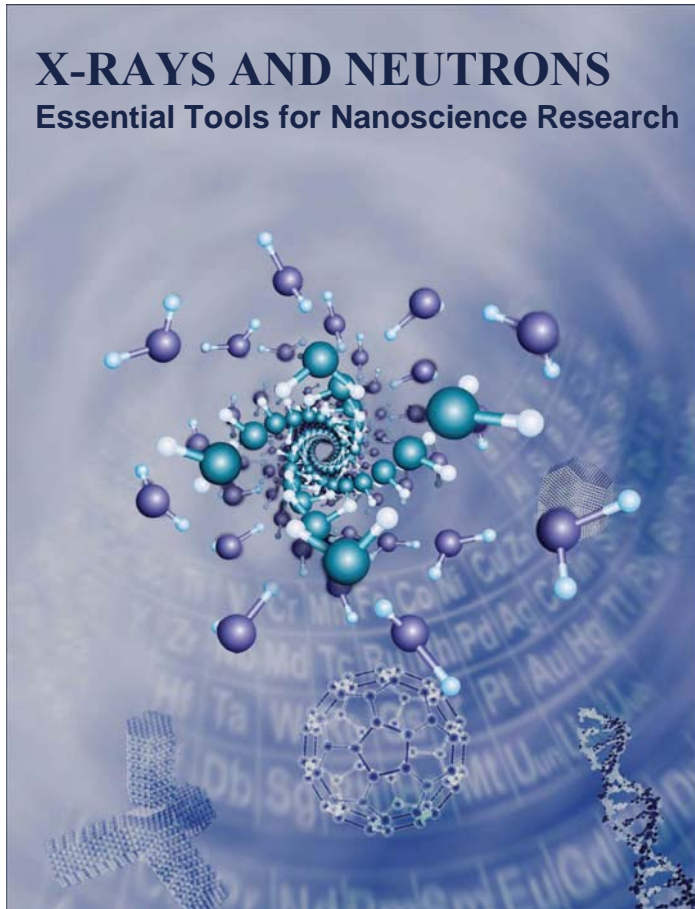
In characterization of nanostructures:

- ❖ **Soft matter: structure & conformation:**
lipid bi- and multilayers, copolymers, dendrimers, ...
- ❖ **Fast transition phenomena in chemistry and biology:**
hydration, sorption, isotope exchange, phase transitions, ...
- ❖ **Local disorder in crystal structure**
- ❖ **Complex (magnetic) multilayer structures**

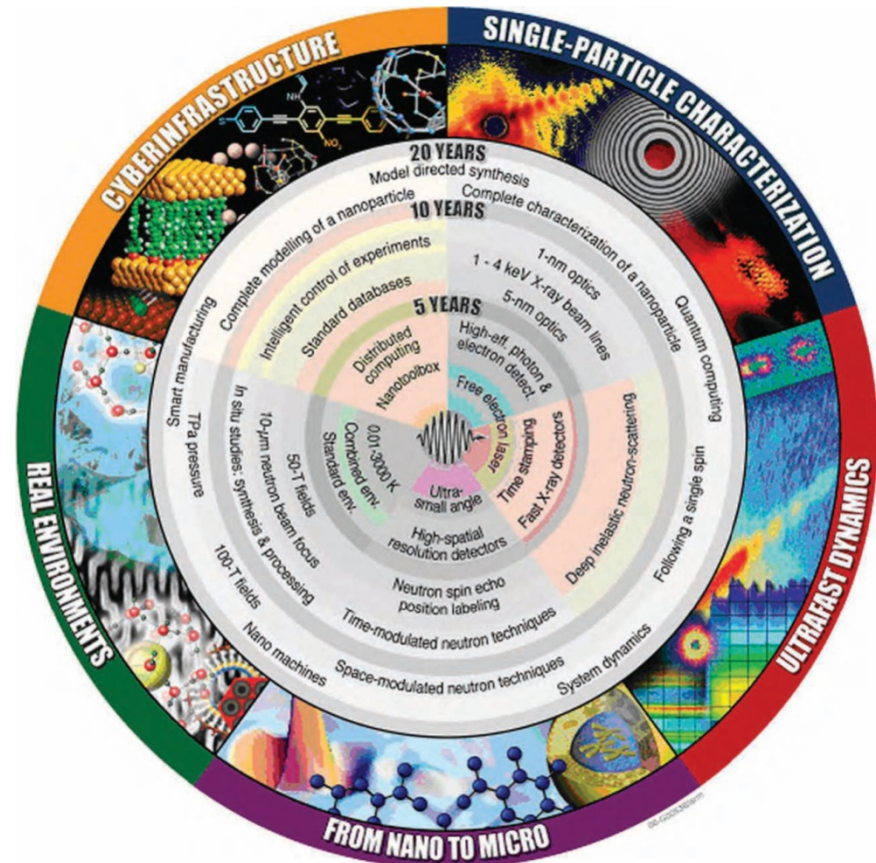
In material science:

- ❖ **Atomic and magnetic structures at very high pressure**
- ❖ **Internal stresses and complex textures in bulk materials**

“X-ray and neutron techniques to advance nanoscale science, engineering, and technology”



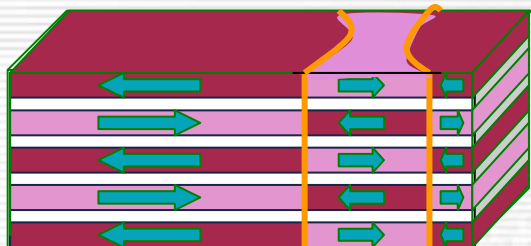
Workshop has been organized by the National Nanotechnology Initiative (USA). Washington, DC, 15 – 18 June, 2005.



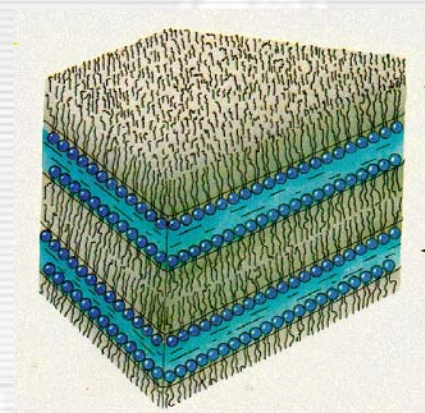
Roadmap for development of x-ray and neutron techniques for use in nanoscience and nanotechnology. (Courtesy of Oak Ridge National Laboratory).

Наноструктуры: искусственные и естественные

Магнитные мультислои



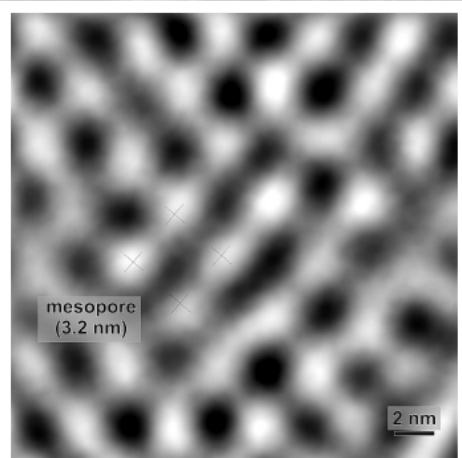
Липидный мультислой



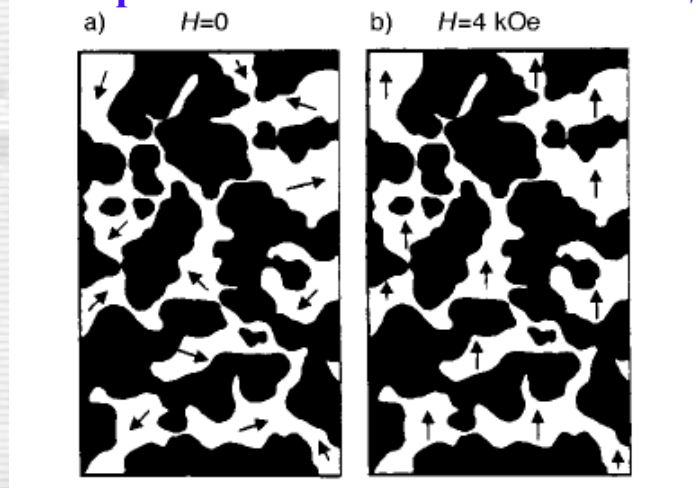
Для дифракции
нейтронов важны:

- ❖ малые размеры,
- ❖ повышенная
дефектность,
- ❖ кинетика
самоорганизации.

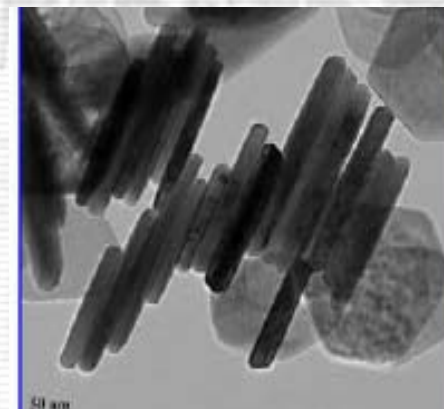
Мезопористая матрица



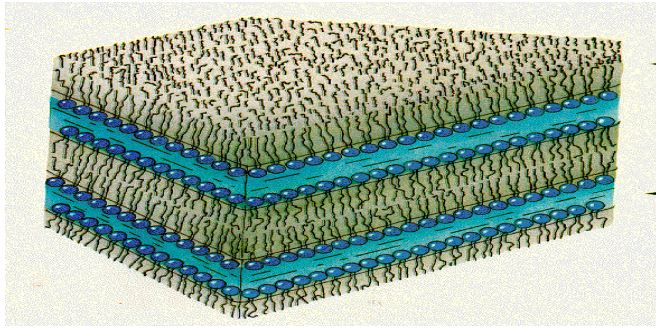
Фазовое расслоение в магнитном оксиде



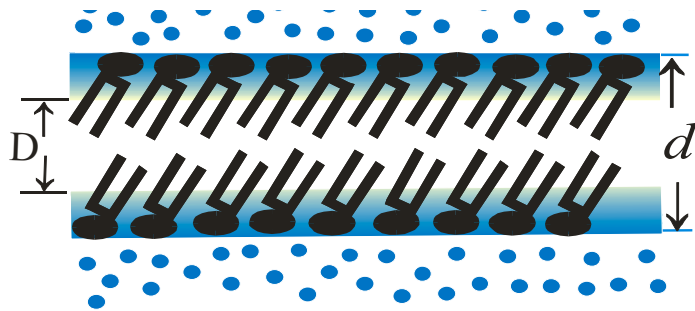
β -Ni(OH)₂ нанодиски



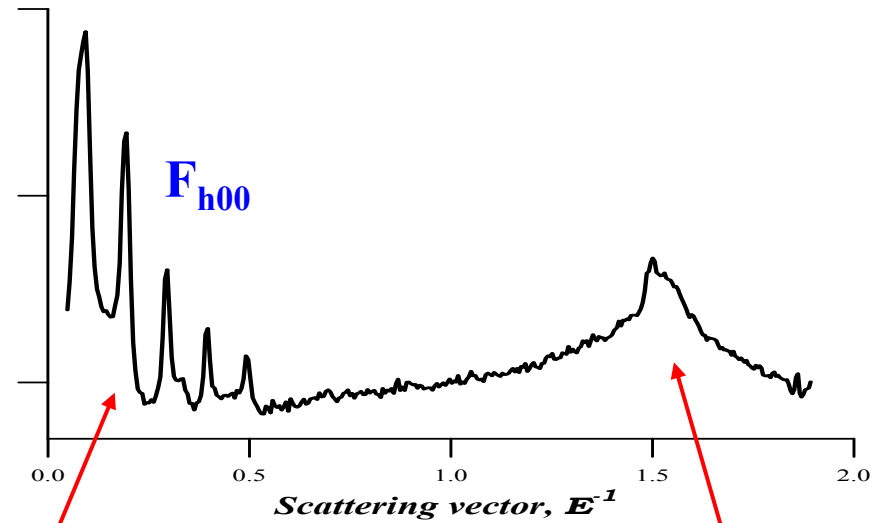
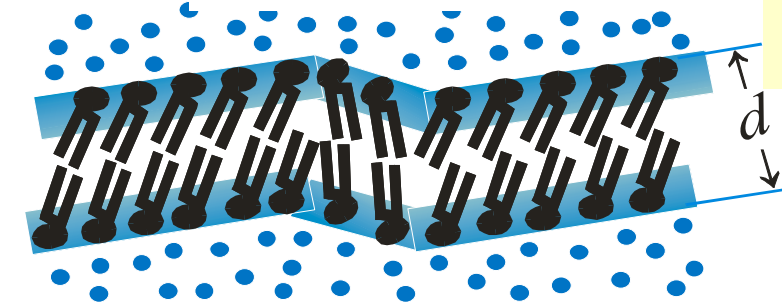
Одномерные длиннопериодные структуры



Gel phase L_B'



Rippl phase P_B'



Ламеллярная дифракция

Латеральная дифракция

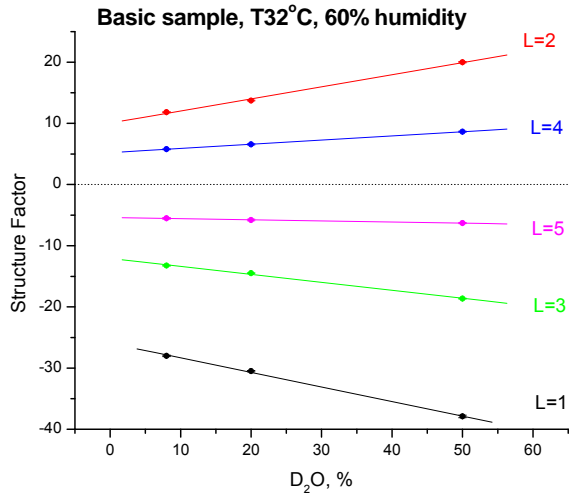
$$F_{h00} \sim \iiint b(x,y,z) e^{2\pi i h x} dx dy dz = \int e^{2\pi i h x} dx \iint b(x,y,z) dy dz$$

$$= \int \langle b(x) \rangle e^{2\pi i h x} dx$$

$$\langle b(x) \rangle = \iint b(x,y,z) dy dz = c_1 + c_2 F_{h00} \cos(2\pi h x / d_0)$$

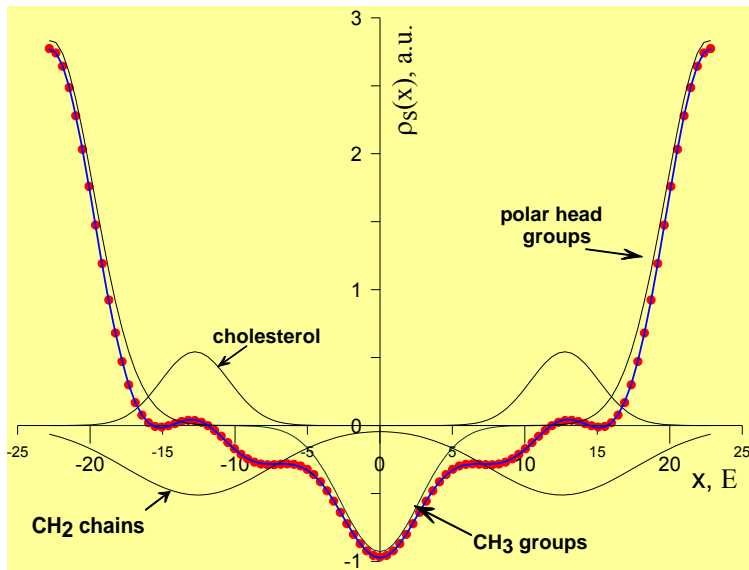
$$F_{h00} \sim \pm (I_{h00})^{1/2}$$

Определение рассеивающей плотности

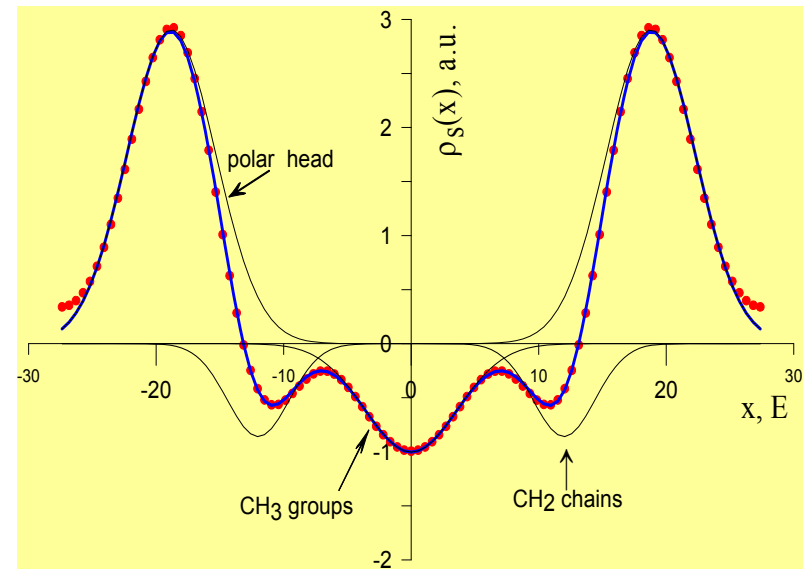


Фазы структурных факторов определяются:

- методом вариации контраста $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$,
- методом “набухания”, $d_0(\% \text{H}_2\text{O})$.

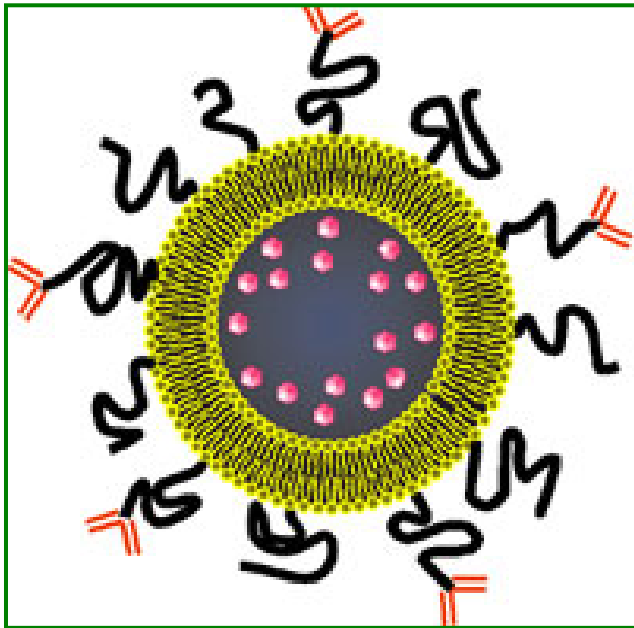


Stratum Corneum, $d_0 = 45.63 \pm 0.04 \text{ \AA}$

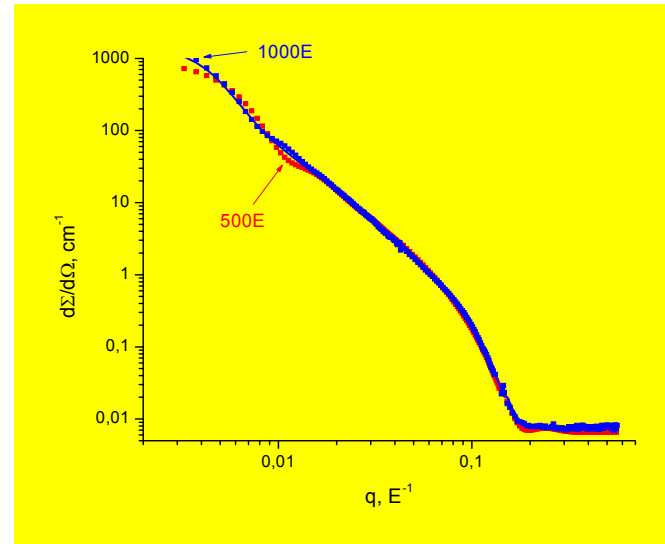
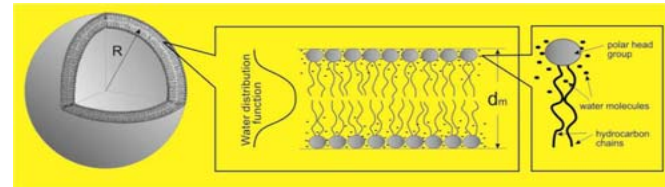


DMPC, $d_0 = 54.75 \pm 0.03 \text{ \AA}$

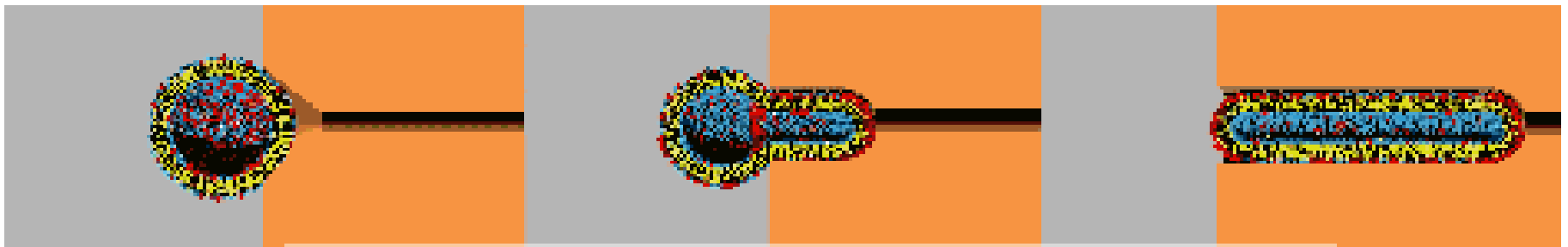
SANS: конформация везикулярных переносчиков лекарств



Vesicular drug carrier



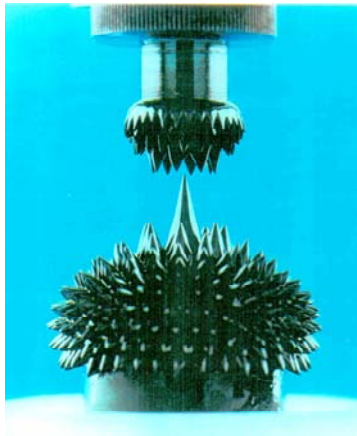
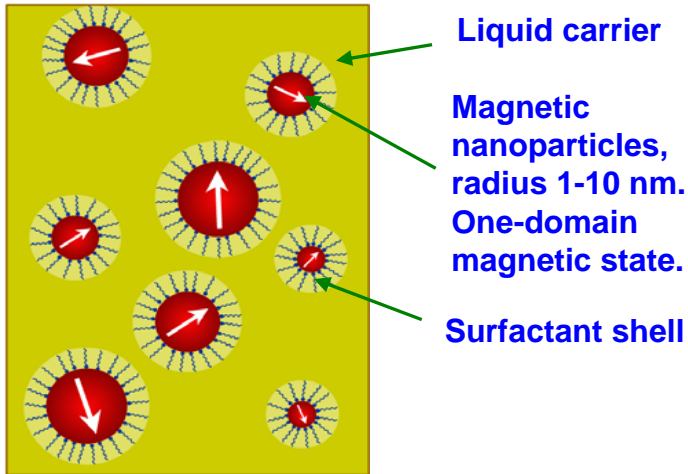
Multilamellar vesicle and SANS curve



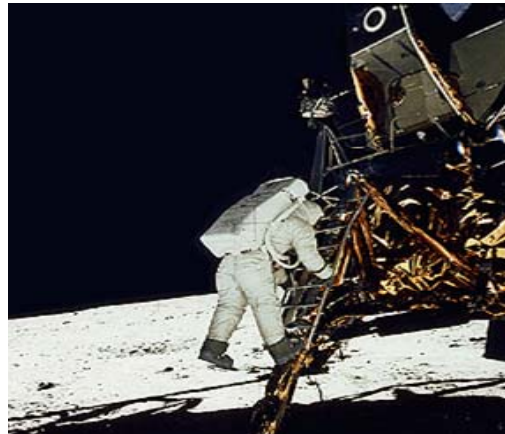
Ultradeformable, mixed lipid vesicle penetrating a narrow pore, owing to the shape-induced demixing of bilayer components.

Эффект размера в стабилизации магнитных наножидкостей

Magnetic nanofluids



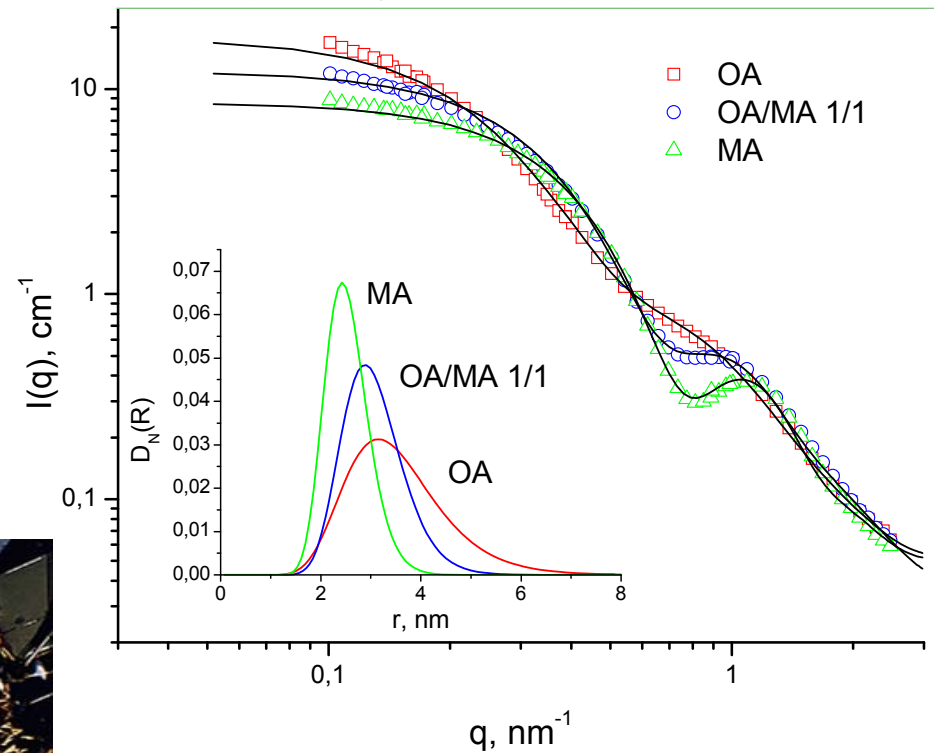
Specific properties in external magnetic field



Wide range of technical applications: vacuum sealing in spaceman's helmet

Small-angle neutron scattering

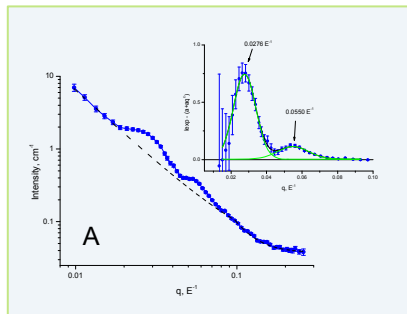
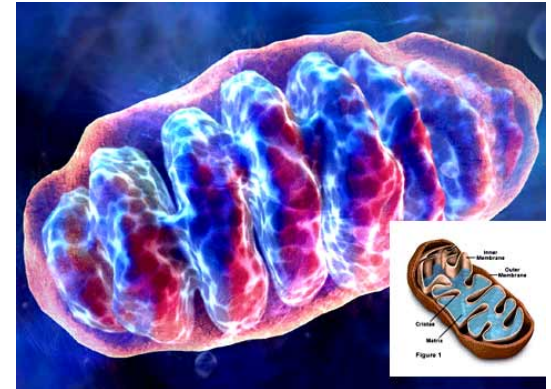
Magnetite in cyclohexane stabilized by oleic acid (OA) and myristic acid (MA) and mixtures



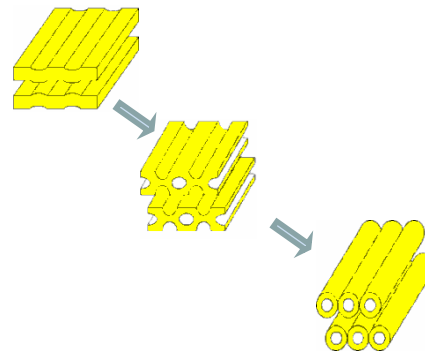
Discovered effect allows one to regulate characteristic magnetic particle radius in organic nanofluids over interval of 2.5-5 nm by using mixtures of different surfactants.

Формирование 3D-структур в митохондриях

The mitochondrion is the cell power plant which produces the energy necessary to carry on all cellular processes.

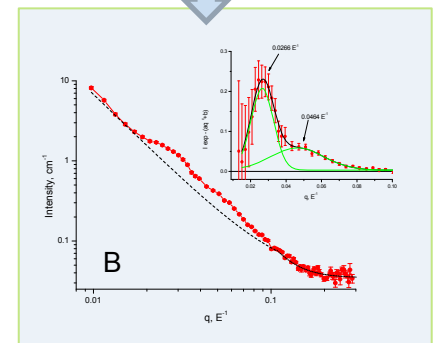
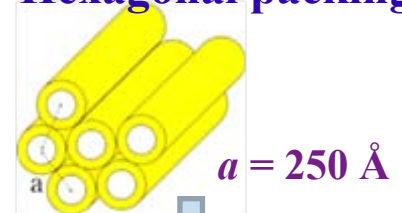


Modification of the mitochondria packing under osmotic pressure.

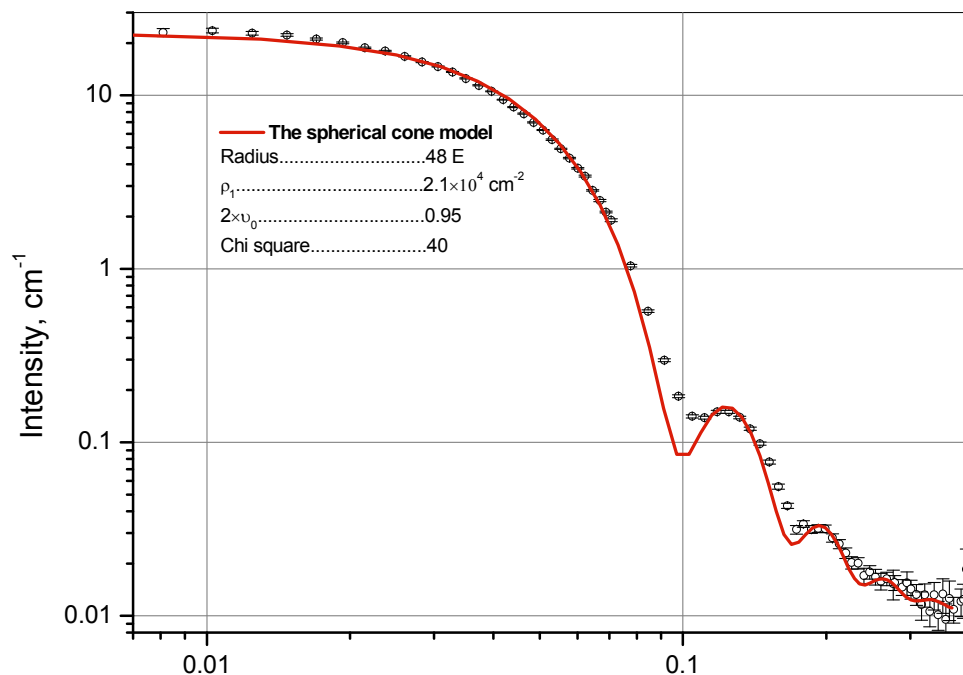


Lamellar packing
 $d = 220 \text{ \AA}$

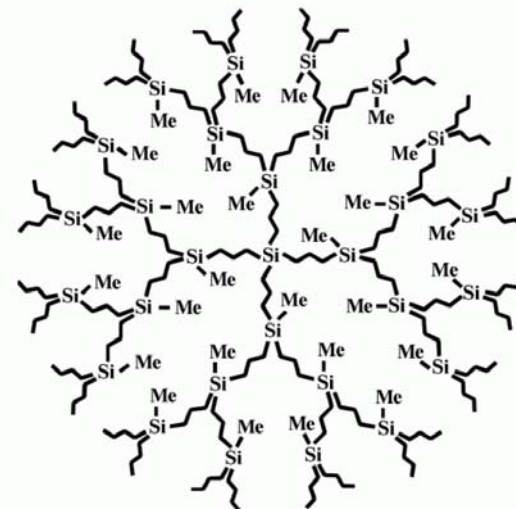
Hexagonal packing



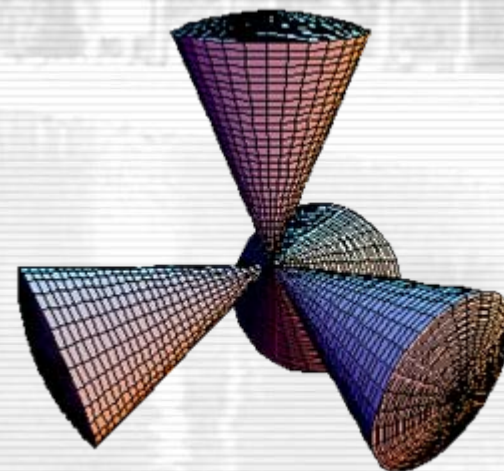
SANS: внутренняя структура дендримеров



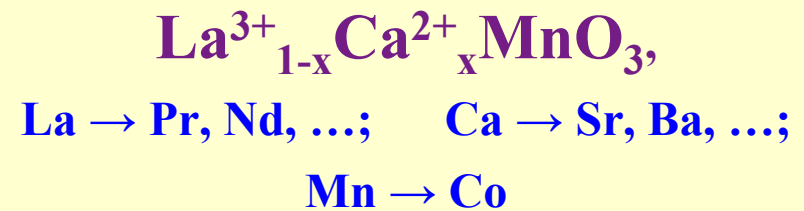
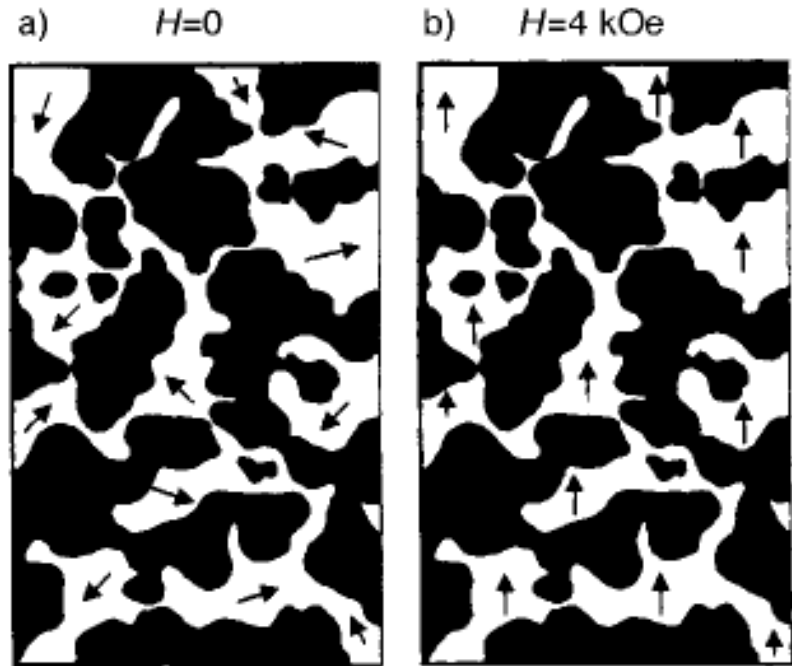
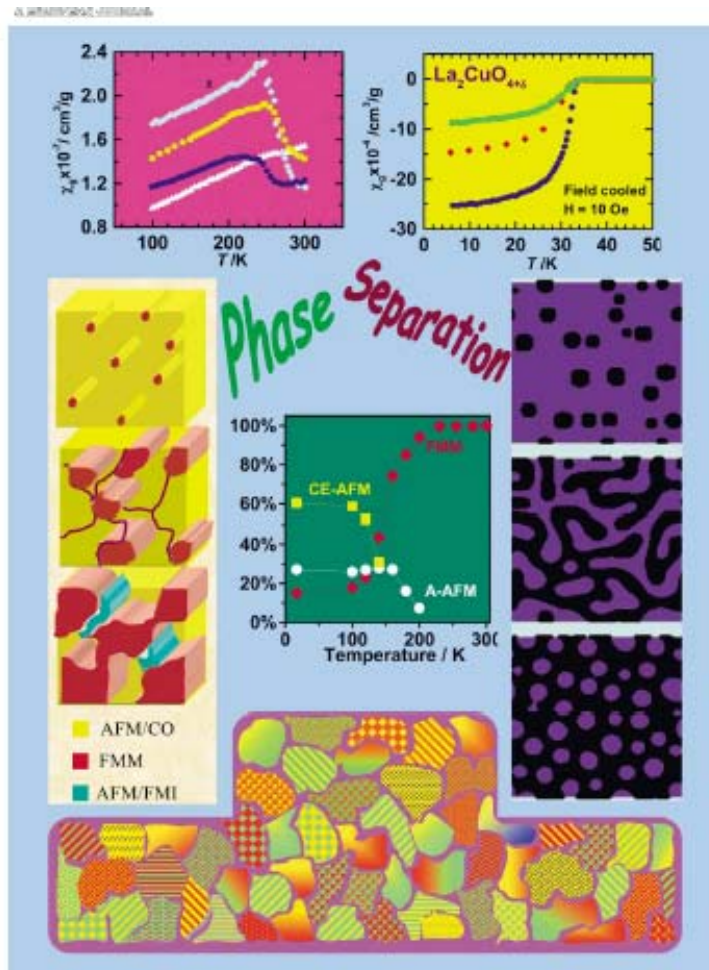
SANS data approximated by analytical curve for the model of spherical sectors. The inner volume of dendrimer is permeable for water!



Chemical structure of dendrimer molecule and its 3D model.

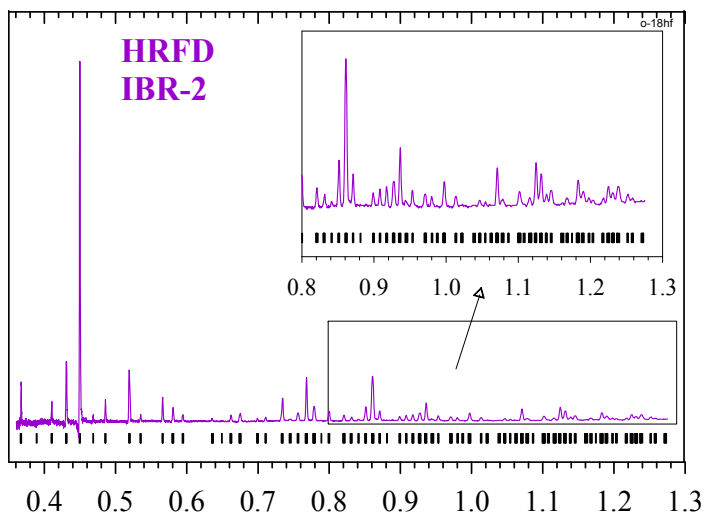
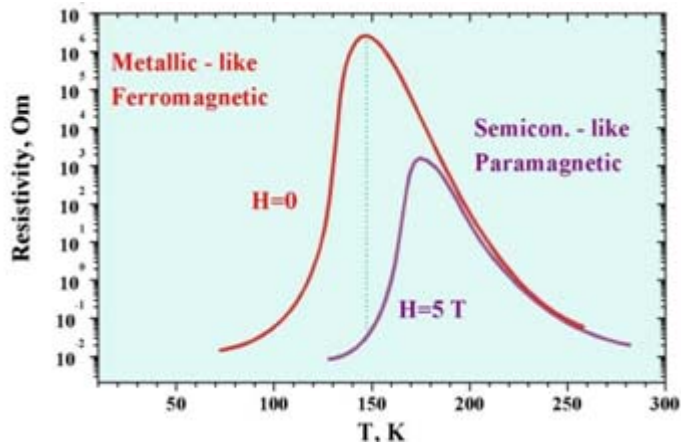


Фазовое расслоение в сложных магнитных оксидах



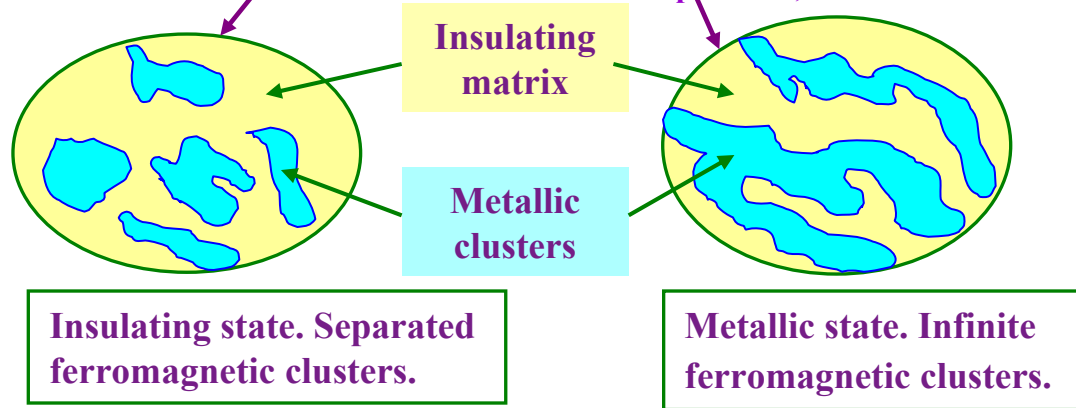
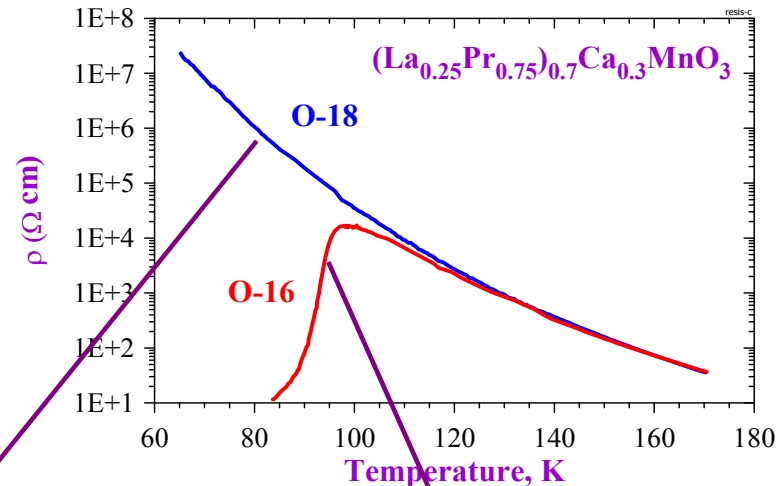
Колоссальное магнетосопротивление и гигантский изотопический эффект в манганитах: high resolution neutron diffraction study.

Huge decrease of electrical resistivity under the influence of magnetic field !



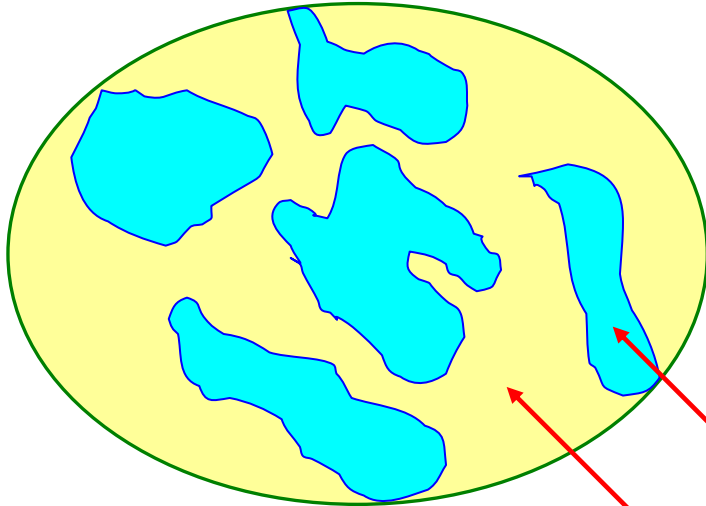
Diffraction pattern of $(La_{0.25}Pr_{0.75})_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$

Metal to insulator phase transition after oxygen isotope $^{16}O \rightarrow ^{18}O$ exchange.



Percolation effect in manganites

Мезоскопическое фазовое расслоение в магнитных оксидах

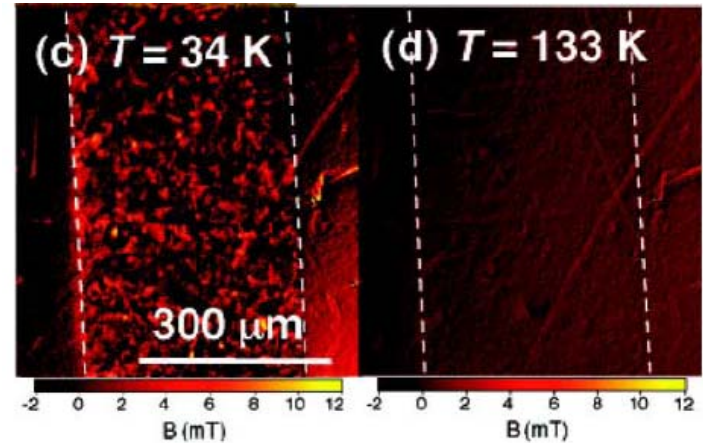


P. Littlewood, Nature, 1999:
Stress induced

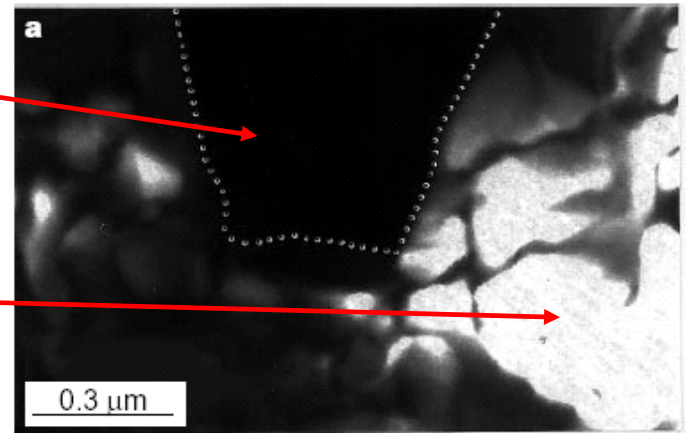
A. Moreo et al., PRL, 2000:
Quenched disorder

FM-M

AFM-I

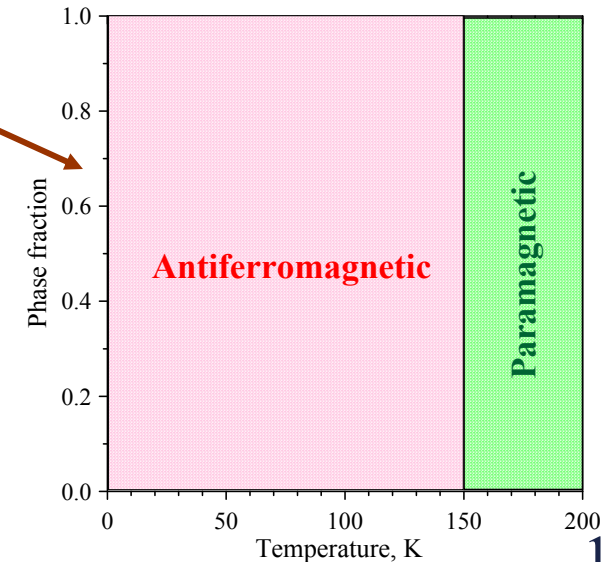
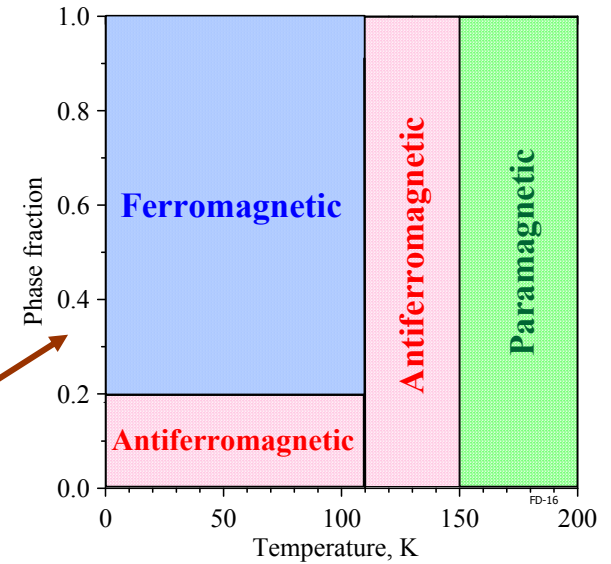
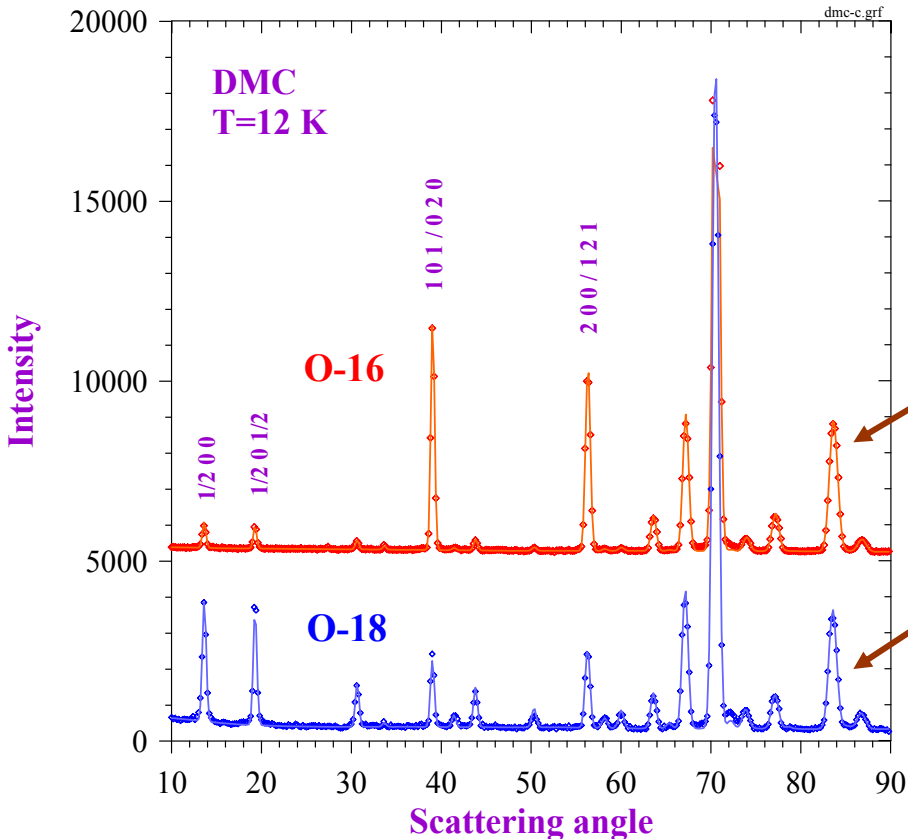


M. Tokunaga et al., PRL, 2004 (LPCM)



M. Uehara et al., Nature, 1999 (LMO)

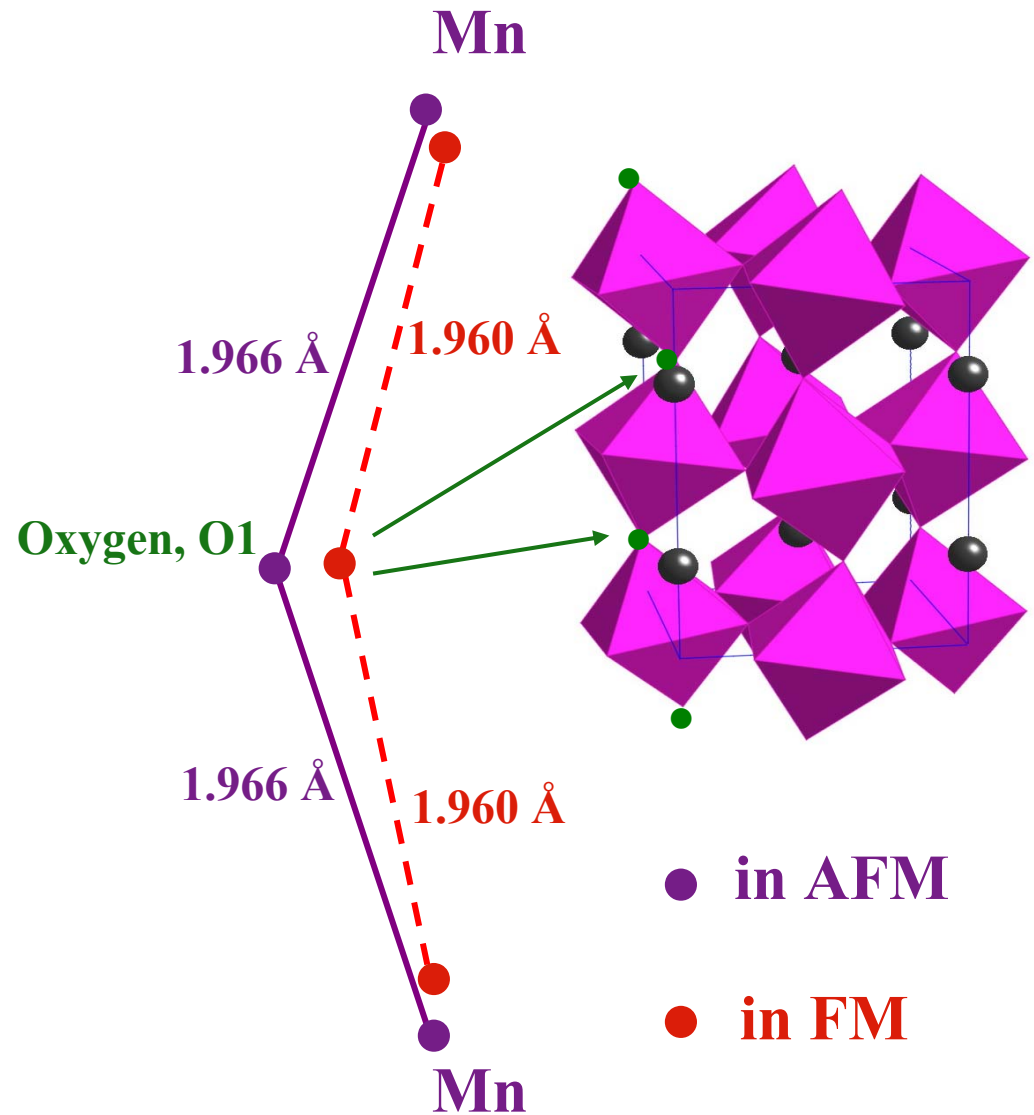
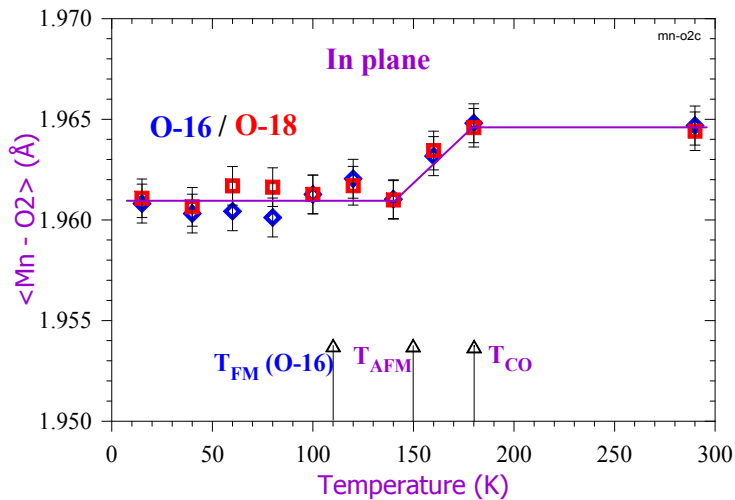
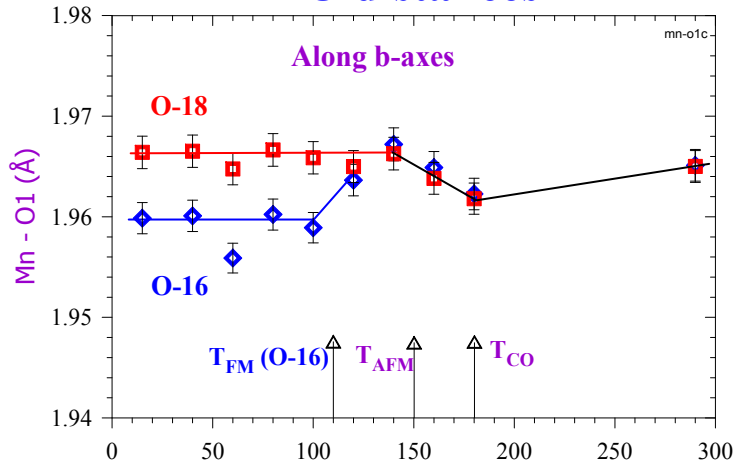
Смешанное (FM + AFM) состояние в LPCM-75 с ^{16}O . Чистое AFM состояние в LPCM-75 с ^{18}O .



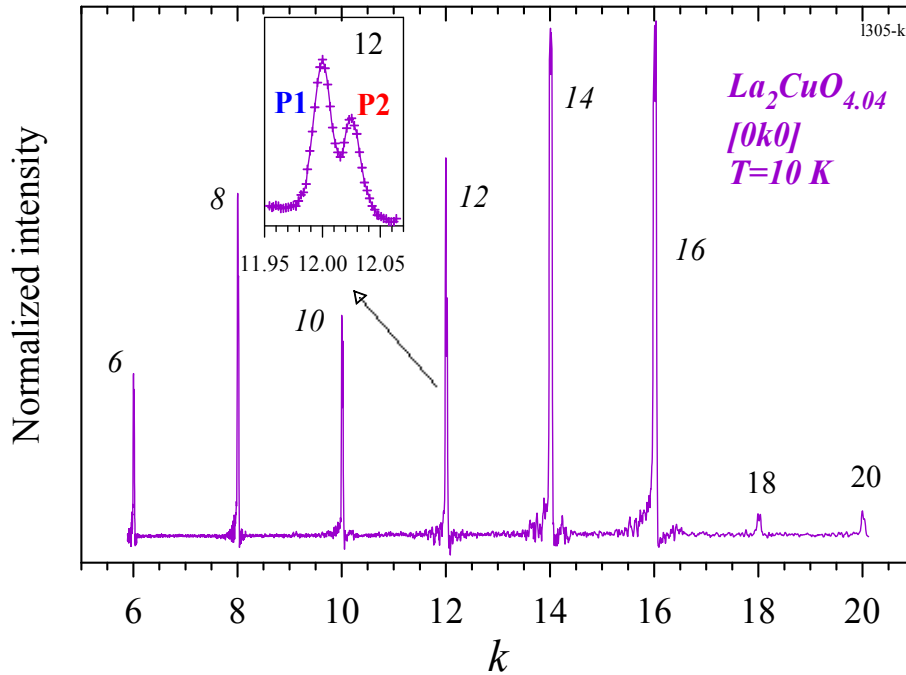
Уникальная возможность сравнения
FM-M и AFM-I кристаллических структур!

Структурные изменения при FM фазовом переходе в $(\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.75})_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$: $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$

Mn-O distances

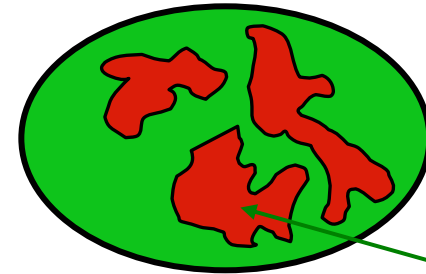


La₂CuO_{4+δ} single crystals, 0.02 ≤ δ ≤ 0.04



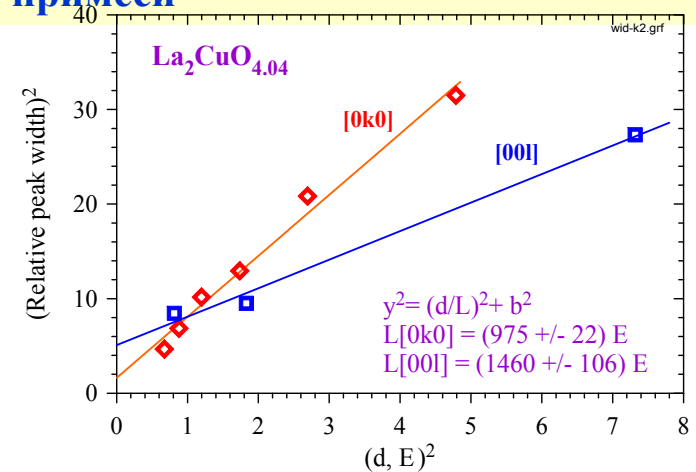
Diffraction pattern of La₂CuO_{4.04} single crystal, measured at HRFD. Each order of reflection is splitted on two components because of difference in lattice parameters P1 and P2 phases: $c_1=5.4149 \text{ \AA}$, $c_2=5.4029 \text{ \AA}$.

Химическое фазовое расслоение



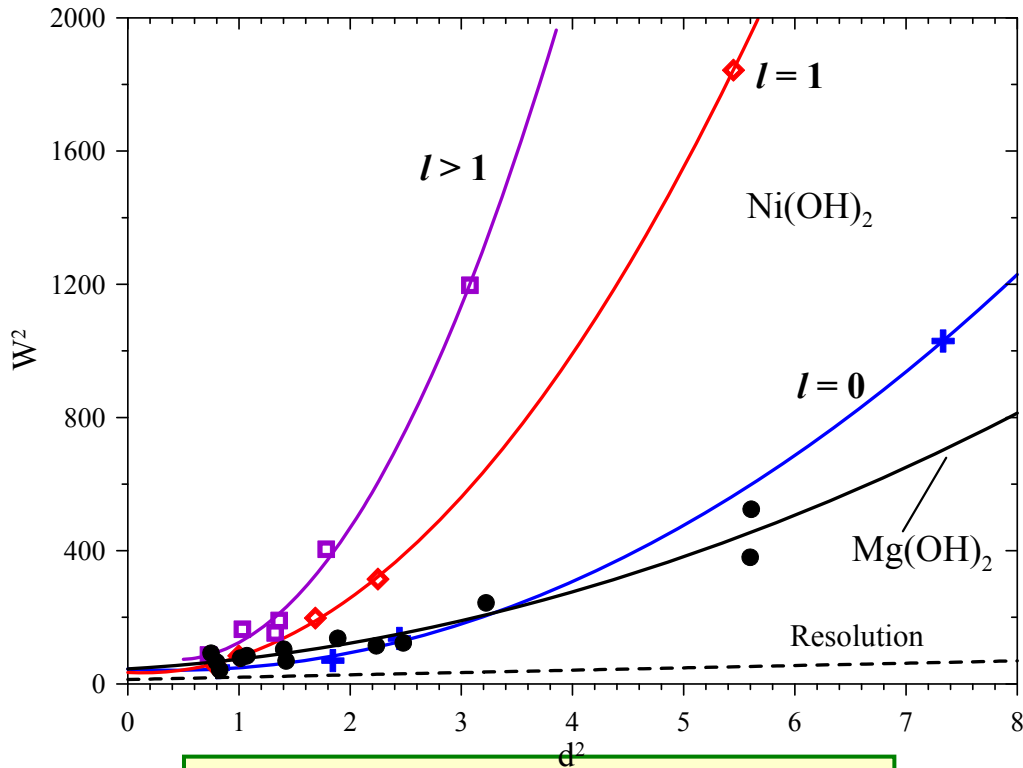
~1000 Å

Неоднородное распределение примеси

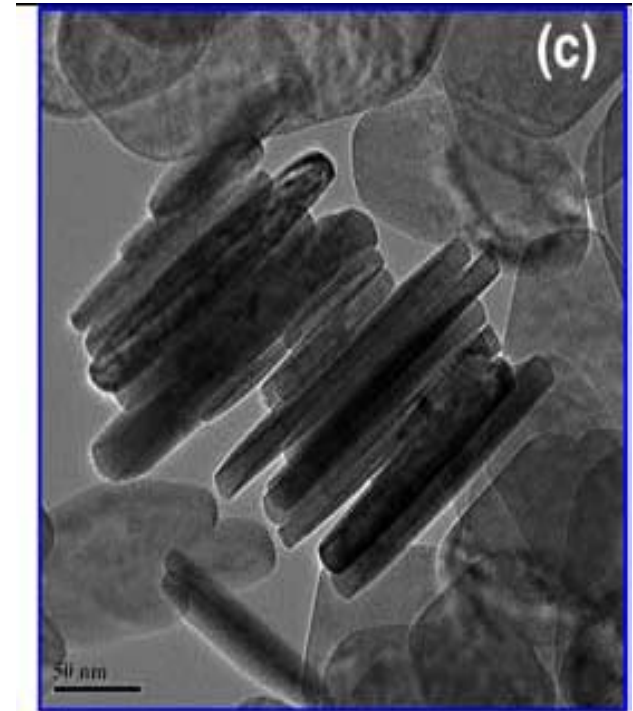


Вклад в ширину дифракционных пиков, связанный с малыми размерами доменов.

Анизотропные объекты: уширение дифракционных пиков



Ширины пиков от $\beta\text{-Ni(OH)}_2$.
Когерентные блоки – диски с:
 $L_{ab} = 350 \text{ \AA}$, $L_c = 150 \text{ \AA}$.



Данные e-микроскопии:
 $L_{ab} = 1500 \text{ \AA}$, $L_c = 200 \text{ \AA}$.



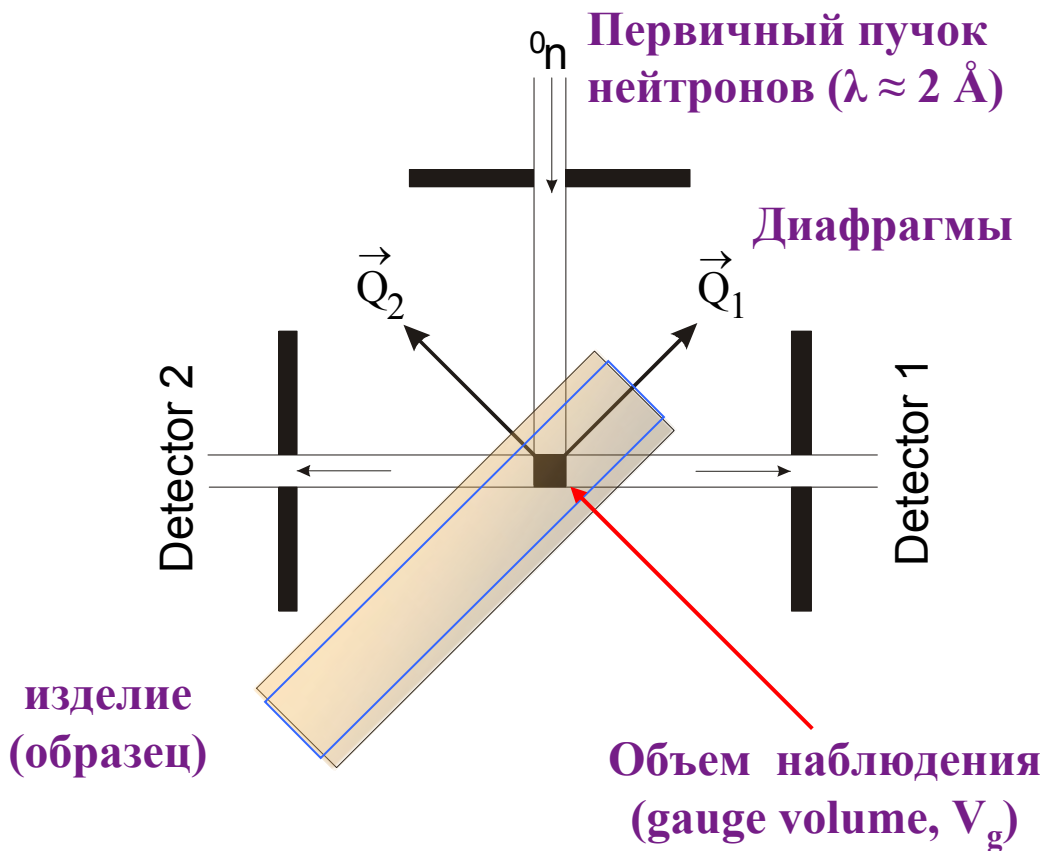
VIa. Внутренние напряжения в объемных изделиях

Особенности излучений для анализа напряжений

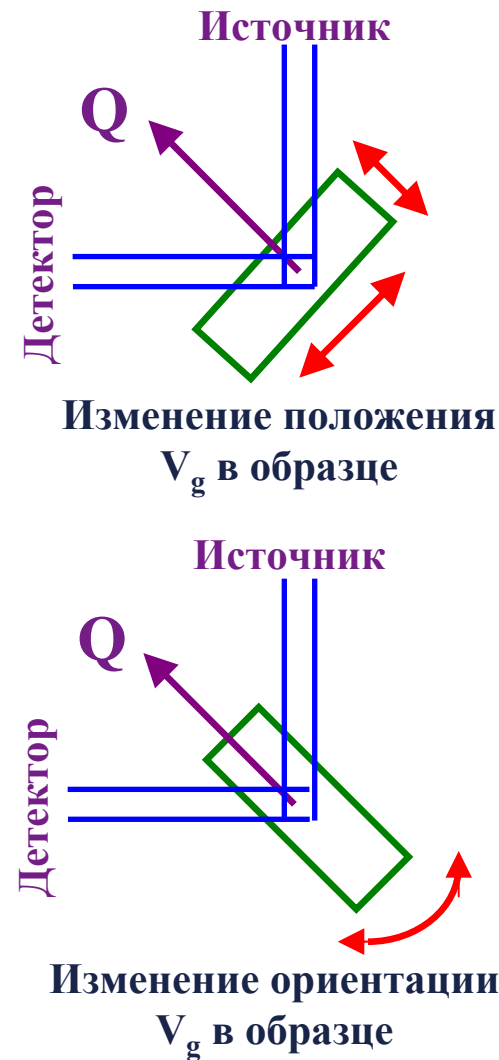
Излучение	Доступность	Разрешение по d	Разрешение по x	Глубина сканирования	Геометрия эксперимента
X-ray	+++++	+++	+++	+	+++
Синхротрон	++	+++++	+++++	+++	++
Нейтроны	++	++	+	+++++	+++++

до 3 см в сталях,
до 6 см в Al

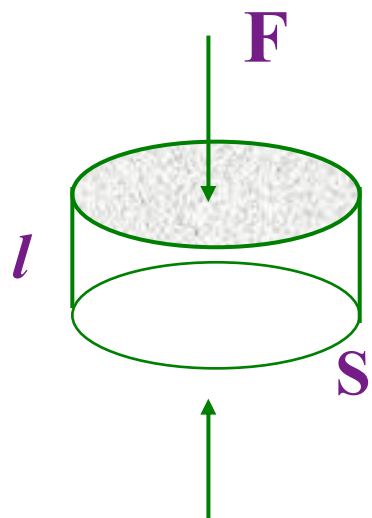
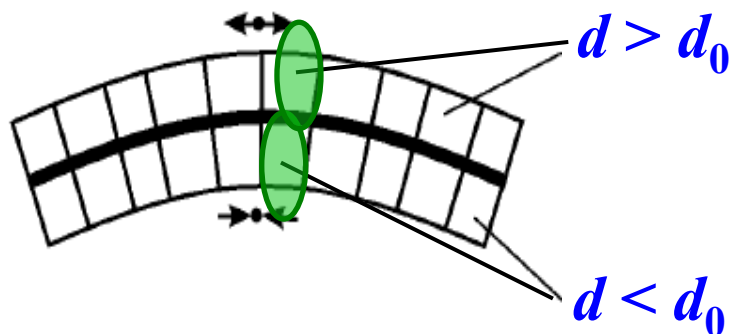
Постановка дифракционного эксперимента по измерению внутренних напряжений в объемном материале или изделии



Использование $\pm 90^\circ$ -детекторов позволяет определять деформации в двух направлениях Q_1 и Q_2 .



Макронапряжения → сдвиг дифракционных пиков

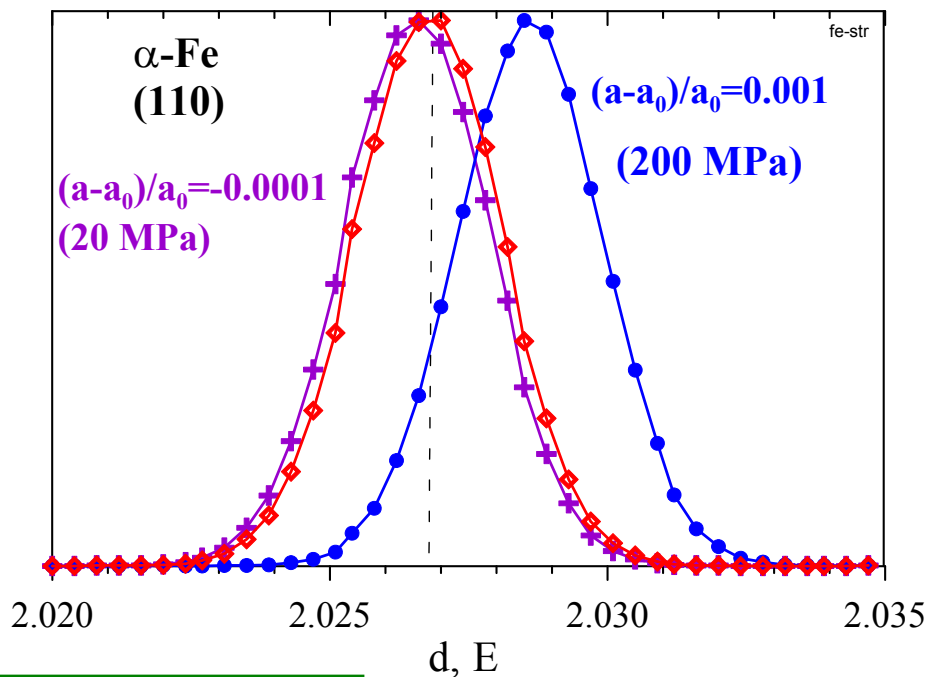


$$\sigma = F/S \approx E \cdot \Delta l/l = E \cdot \Delta d/d$$

σ - напряжение (stress)

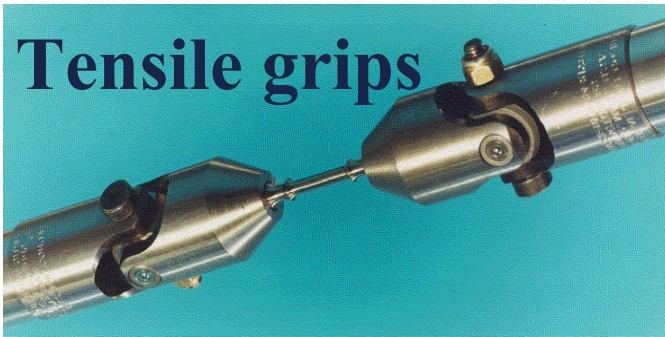
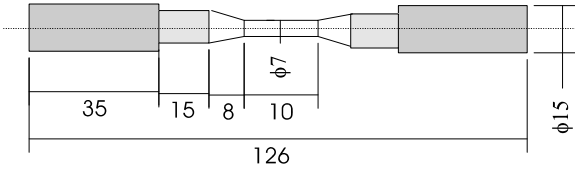
$\Delta l/l$ - сжатие / растяжение = деформация (strain)

E - модуль Юнга



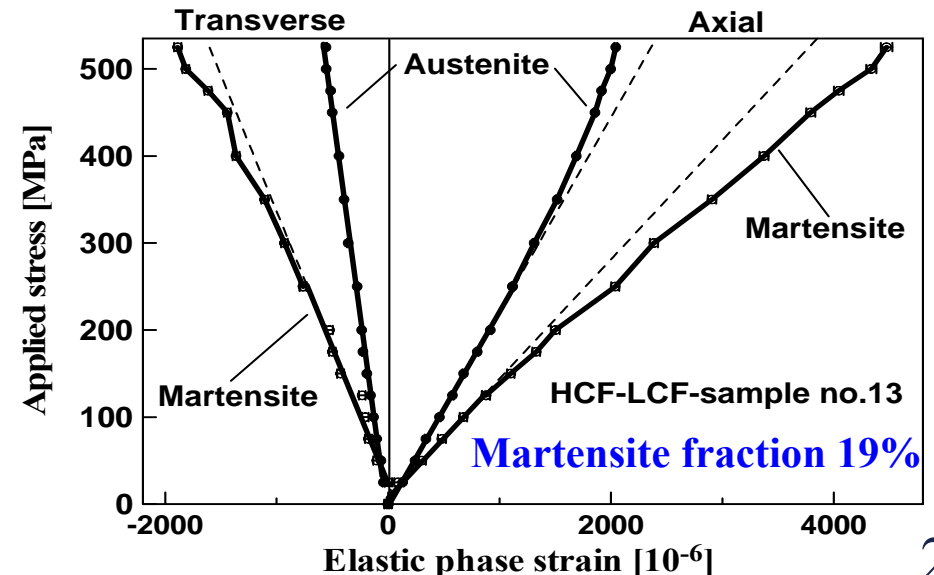
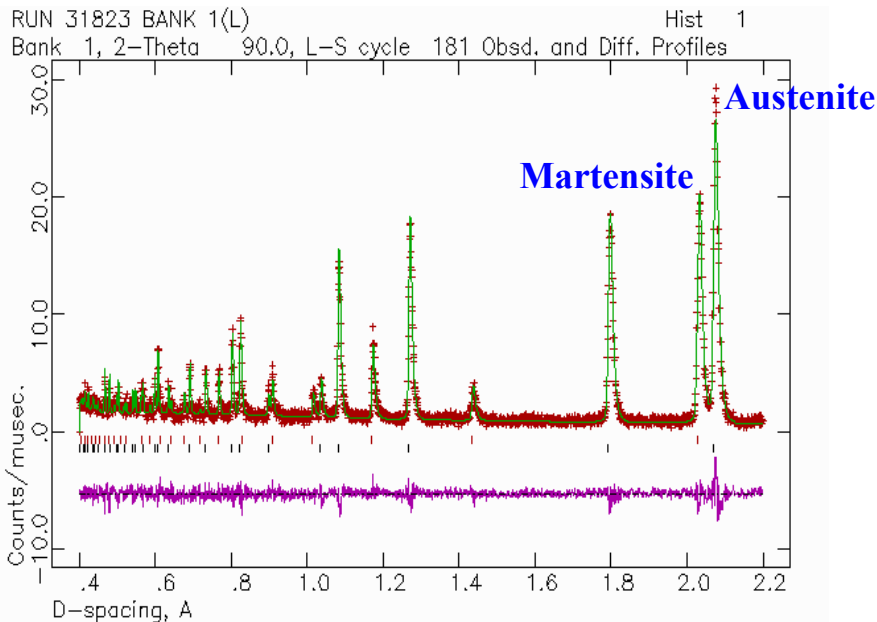
$$E \approx 20 \cdot 10^{10} \text{ Па} = 200 \text{ ГПа (сталь)}, \sigma_{\min} \approx 20 \cdot 10^{10} \cdot 10^{-4} = 20 \text{ МПа} = 200 \text{ кг/см}^2$$

Усталостная деградация и превращение аустенит - мартенсит в нержавеющей стали Cr18Ni10Ti (AISI 321)



Циклирование на высокой частоте:

- ❖ одноосное циклирование
- ❖ частоты от 5 до 10 Гц
- ❖ амплитуда до 330 МПа
- ❖ средняя нагрузка ~60 МПа
- ❖ число циклов 61597 (60% усталость)





**VIII. Нейтронография в России
(в Дубне)**

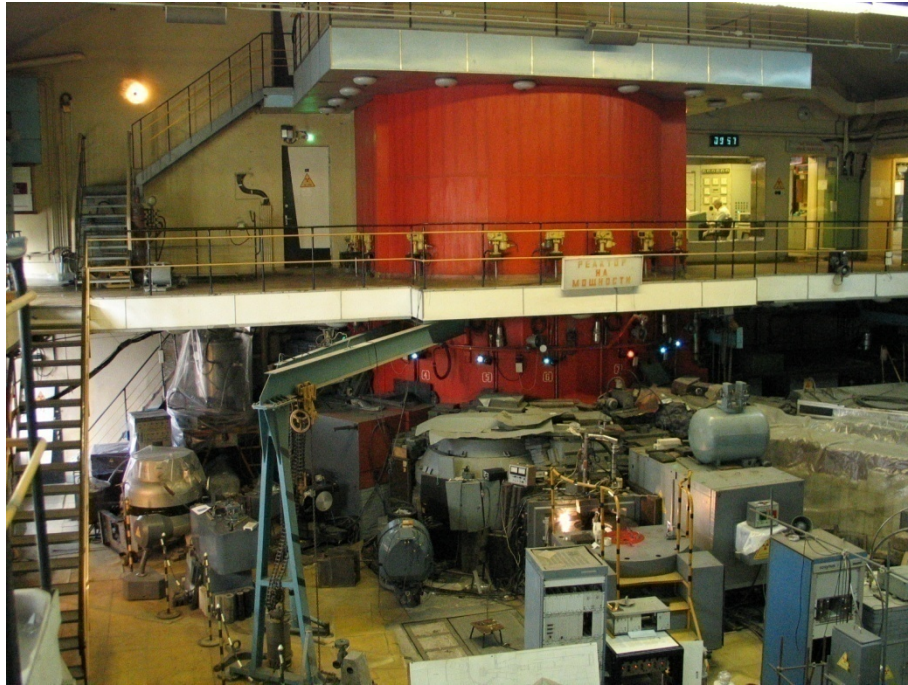
Исследовательские источники нейтронов в России

I. РНЦ КИ, Москва ИР-8, 1981, 8 МВт	2 дифр., 1 МУРН $\lambda = \text{const}$
II. ПИЯФ, Гатчина ВВР-М, 1959, 16 МВт	3 дифр., 2 МУРН $\lambda = \text{const}$
III. ИФМ, Екатеринбург ИВВ-2М, 1983, 15 МВт	4 дифр., 1 МУРН $\lambda = \text{const}$
IV. ФХИ, Обнинск ВВР-Ц, 1964, 13 МВт	2 дифр. $\lambda = \text{const}$
V. ОИЯИ, Дубна ИБР-2М, 2010, 2 МВт	6 дифр., 1 МУРН, 2 рефлект. TOF-метод

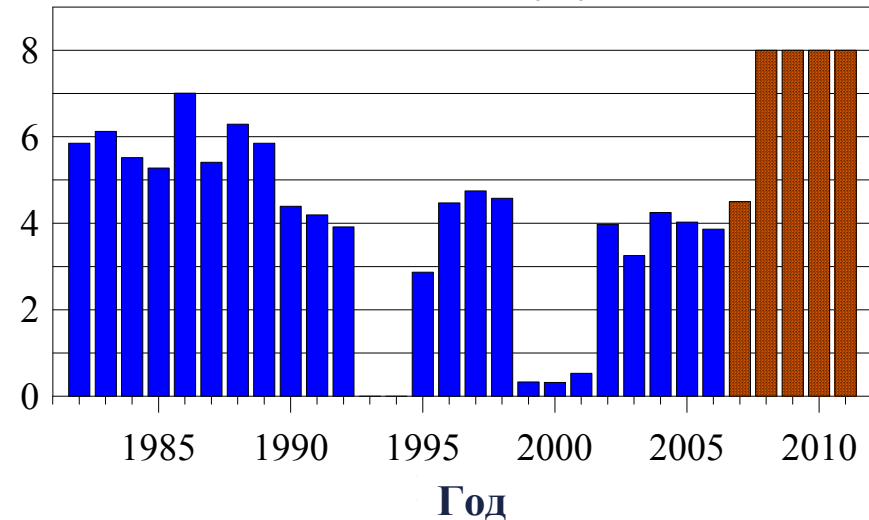
VI. ПИК, ПИЯФ, Гатчина, 100 МВт

VII. ИН-0.6, ИЯФ, Троицк, SNS, ~0.03 МВт

Реактор ИР-8 в РНЦ КИ (Курчатовский институт)



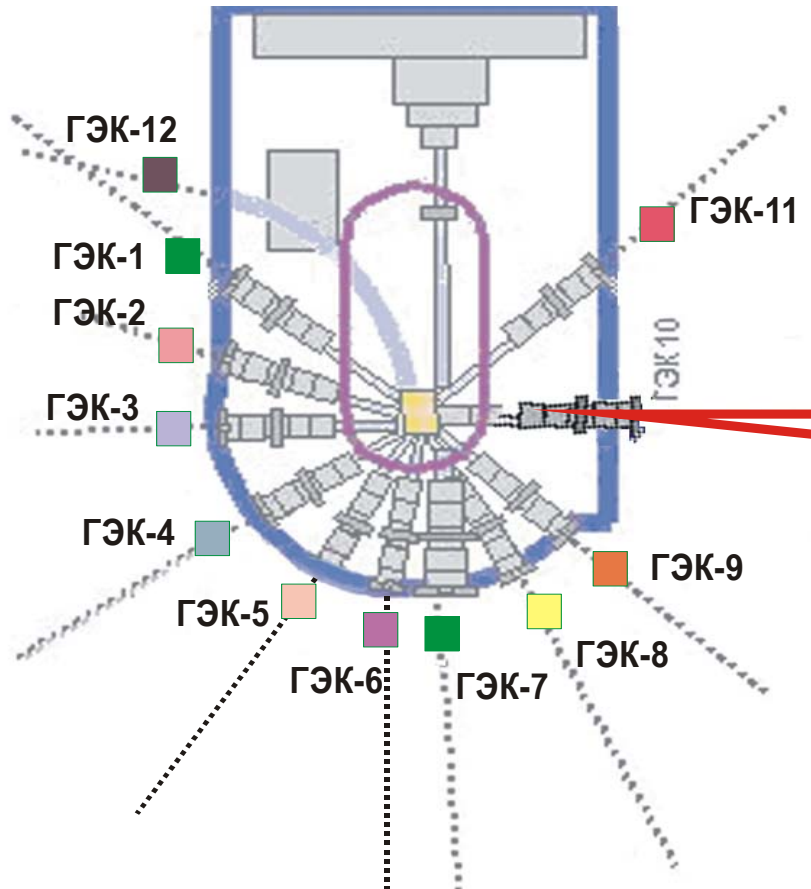
Работа реактора на эксперимент
и план на будущее



Введен в эксплуатацию в 1957, реконструирован в 1981.

12 пучков с потоком нейтронов $(0.6 - 1.2) \cdot 10^{14}$ н/см²/с

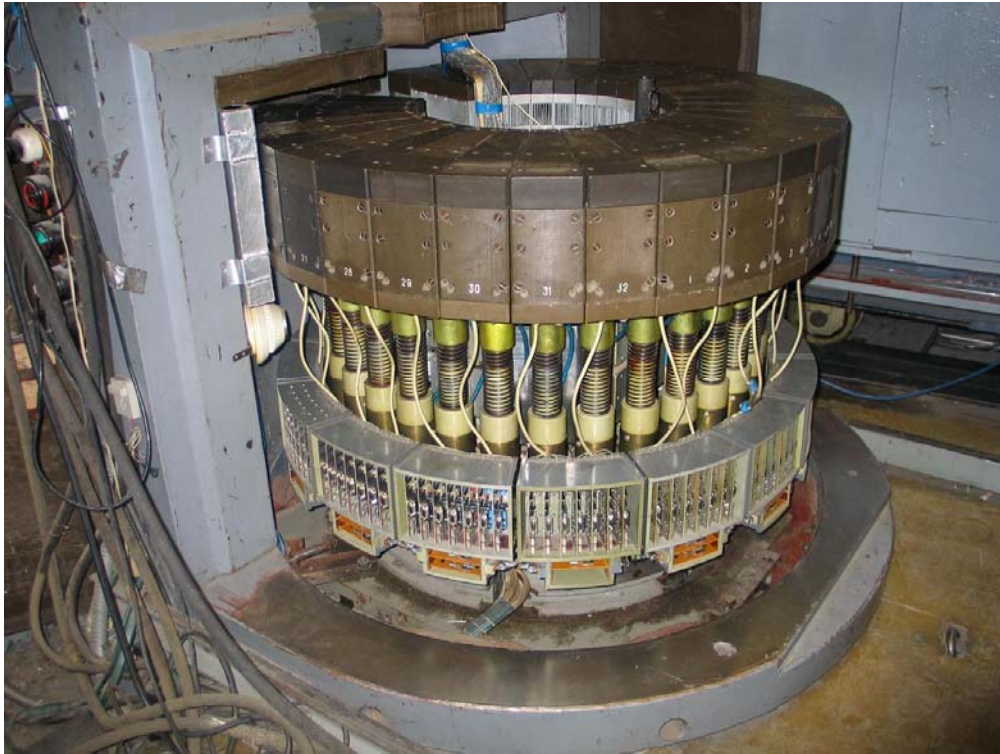
Реактор ИР-8 в РНЦ КИ (Курчатовский институт)



- 1 – excitation state of nuclei
- 2 – nuclear spectroscopy
- 3 – internal stresses (**proposal**)
- 4 – single crystal diffraction (MOND)
- 5 – 3 axes INS spectrometer (ATOS)
- 6 – powder diffractometer (DISK)
- 7 – capillary optics
- 8 – neutron radiography
- 9 – small angle scattering (STOIK)
- 10 – neutron guide beam lines
- 11 – neutrino physics
- 12 – very cold neutrons

Line 10: SANS, reflectometry, diffraction with cold neutrons, ...

Многодетекторный дифрактометр DISK



Нейтронные дифракционные эксперименты с сапфировыми (up to 7 GPa) и алмазными (up to 30 GPa) камерами

High-pressure cells for neutron scattering

Piston-cylinder cell



$$P_{\max} = 1 \text{ GPa}$$

$$P_{\max} = 3 \text{ GPa (with support)}$$

$$T = 2 - 300 \text{ K}$$

$$V_s = 100 - 500 \text{ mm}^3$$

Paris – Edinburgh press



$$P_{\max} = 10 \text{ GPa (WC)}$$

$$P_{\max} = 30 \text{ GPa (diamond)}$$

$$T = 90 - 1000 \text{ K}$$

$$V_s = 30 - 100 \text{ mm}^3$$

Single-crystal anvil cell



$$P_{\max} = 7 \text{ GPa (sapphire)}$$

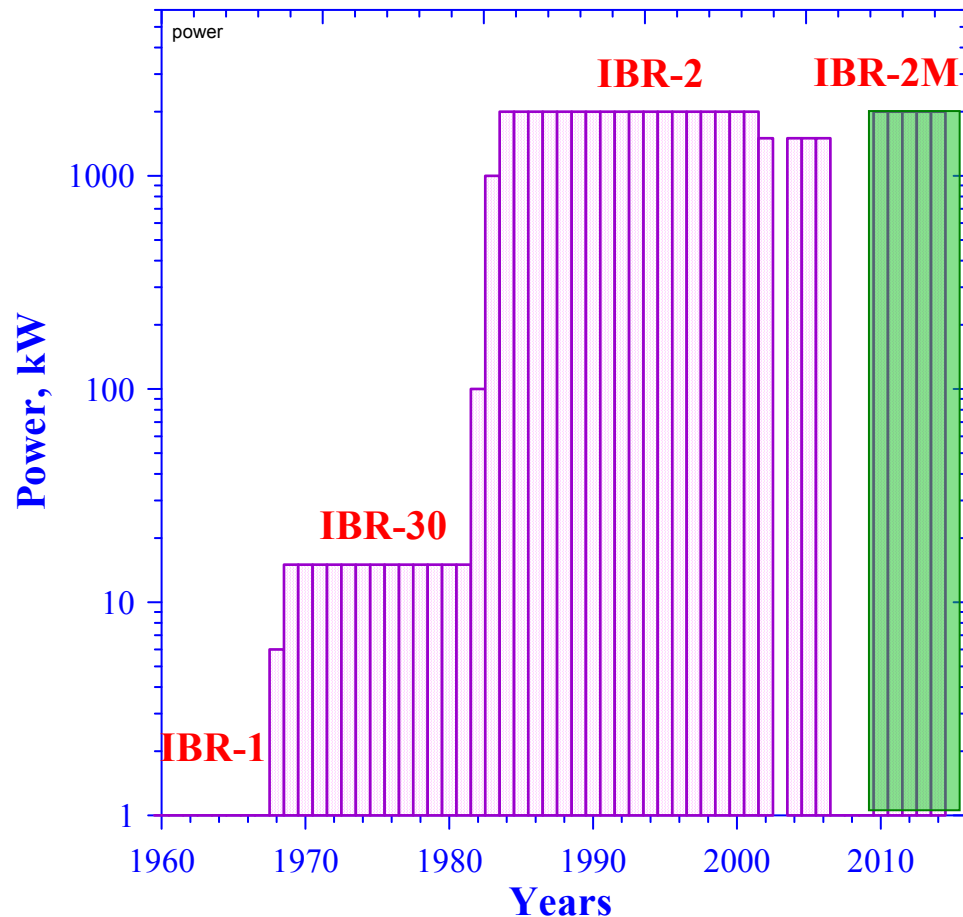
$$P_{\max} = 30 \text{ GPa (diamond)}$$

$$T = 0.1 - 300 \text{ K}$$

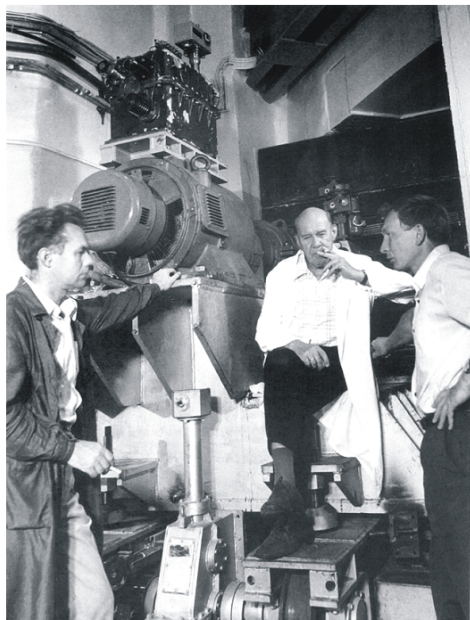
$$V_s = 0.5 - 5 \text{ mm}^3$$

Импульсные быстрые реакторы ИБР в ЛНФ, ОИЯИ

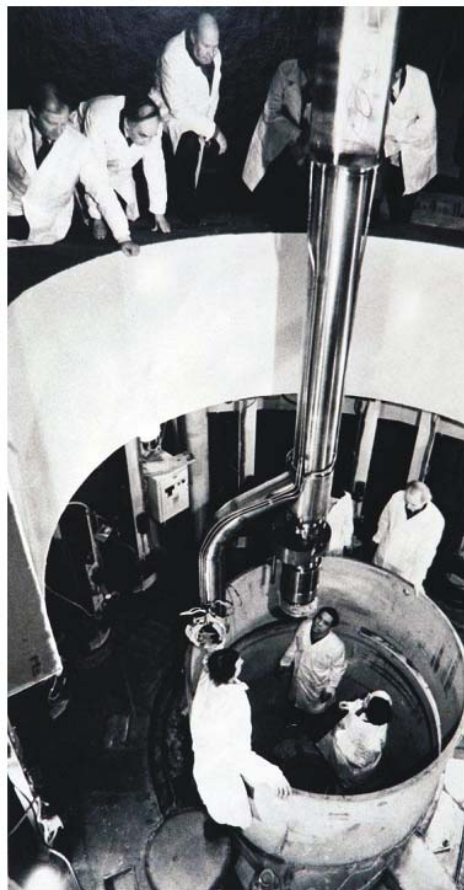
1961 – 1968	IBR-1 (1 – 6 kW)
1969 – 1980	IBR-30 (15 kW)
1981 – 1983	IBR-2 (100 – 1000 kW)
1984 – 2006	IBR-2 (1500 – 2000 kW)
2007 – 2010	IBR-2 reconstruction
2010 – 2030	IBR-2M (2000 kW)



Импульсные быстрые реакторы ИБР в ЛНФ, ОИЯИ



Рядом с ИБР-1:
В.Д. Ананьев,
Д.И. Блохинцев,
Е.П. Шабалин.



За монтажом активной зоны
наблюдают И.М. Франк и
Д.И. Блохинцев.



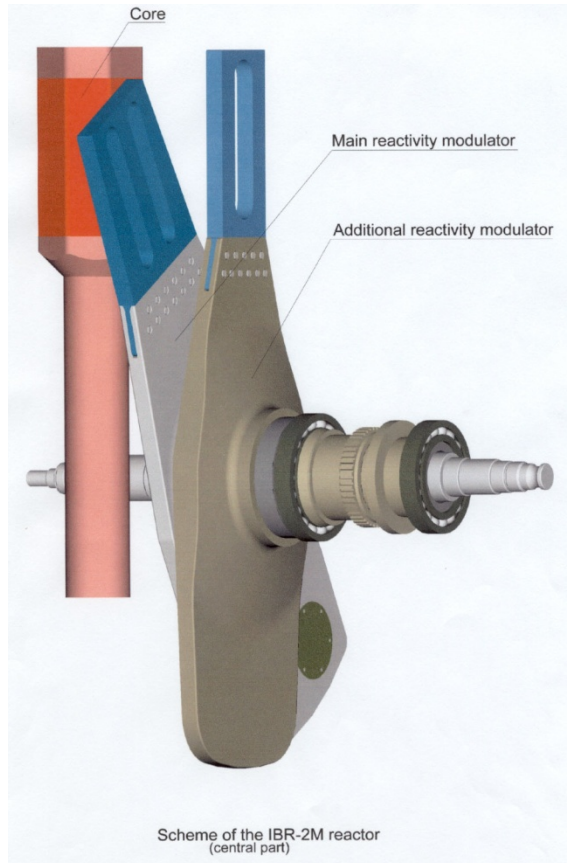
На ИБР-2 первые нейтроны.
(1977 г.)



участники школы по нейтронной
физике в экспериментальном
зале ИБР-2.

Импульсный реактор ИБР-2 (1984 – 2006)

Активная зона и подвижный отражатель ИБР-2



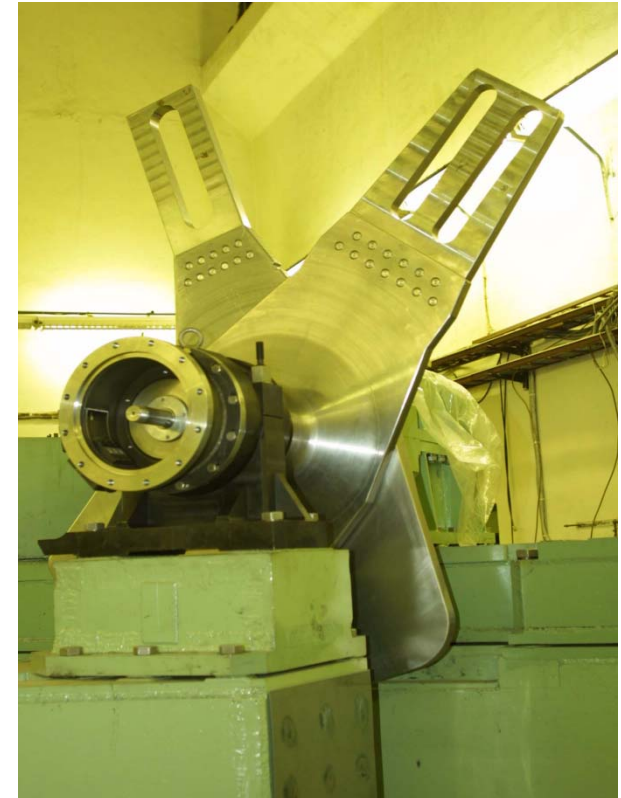
Параметры ИБР-2

Топливо	PuO ₂
Объем активной зоны	22 л
Охлаждение	жидкий Na
Средняя мощность	2 МВ
Импульсная мощность	1500 МВ
Частота повторения	5 с ⁻¹
Средний поток	8·10 ¹² н/см ² /с
Поток в импульсе	5·10 ¹⁵ н/см ² /с
Ширина импульса	215 / 320 мкс
Число каналов	14

Параметры ИБР-2 до и после модернизации

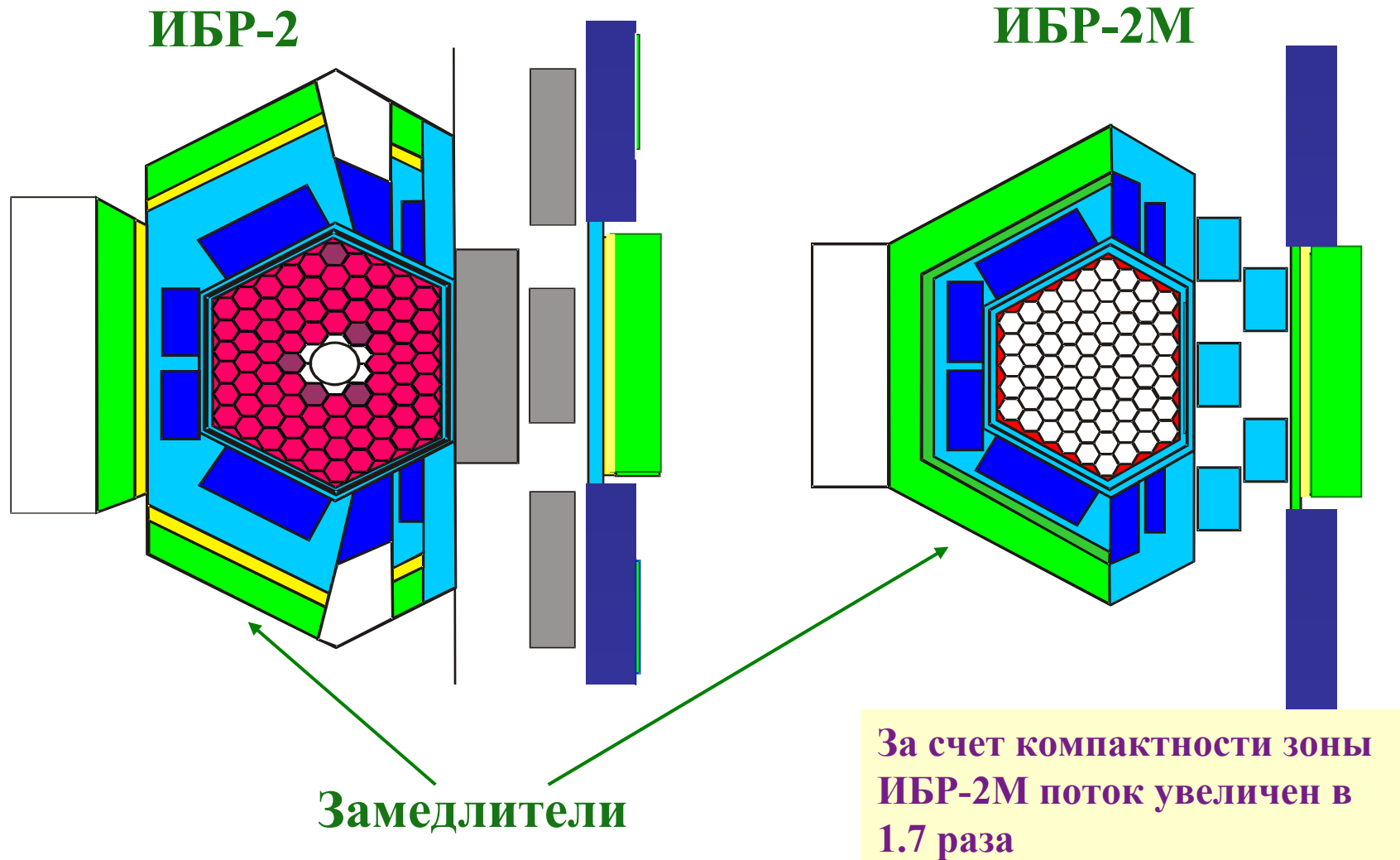
Замена: подвижного отражателя, активной зоны (ТВЭЛОВ), корпуса и т.д.

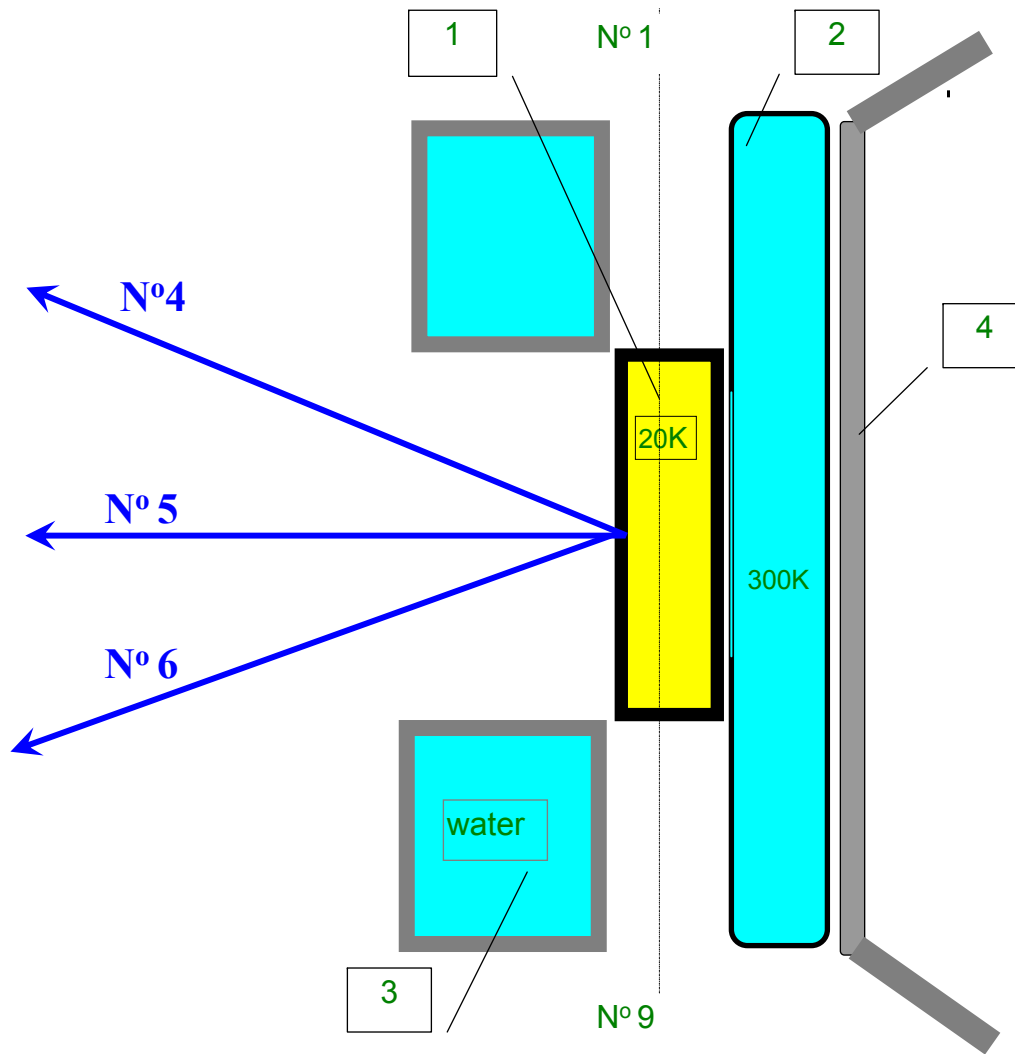
Параметр	ИБР-2	ИБР-2М
Средняя мощность, МВт	2	2
Тип топлива	PuO ₂	PuO ₂
Количество ТВС	78	69
Частота импульсов, Гц	5 / 2	5 / 10
Ширина импульса, мкс	215	240
Число оборотов в мин.	1500 300	600 300
Число сателлитов при 5 Гц	4	1



Новый подвижный отражатель ИБР-2М, 2004 – 2030 гг.

Активная зона ИБР-2 и ИБР-2М

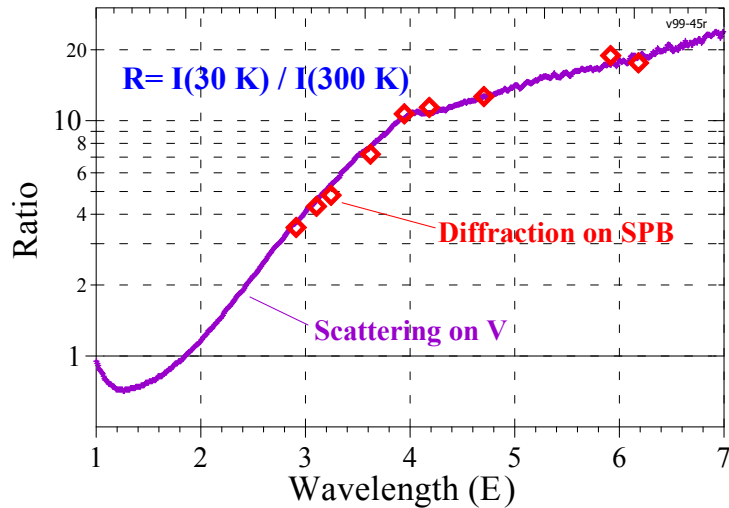




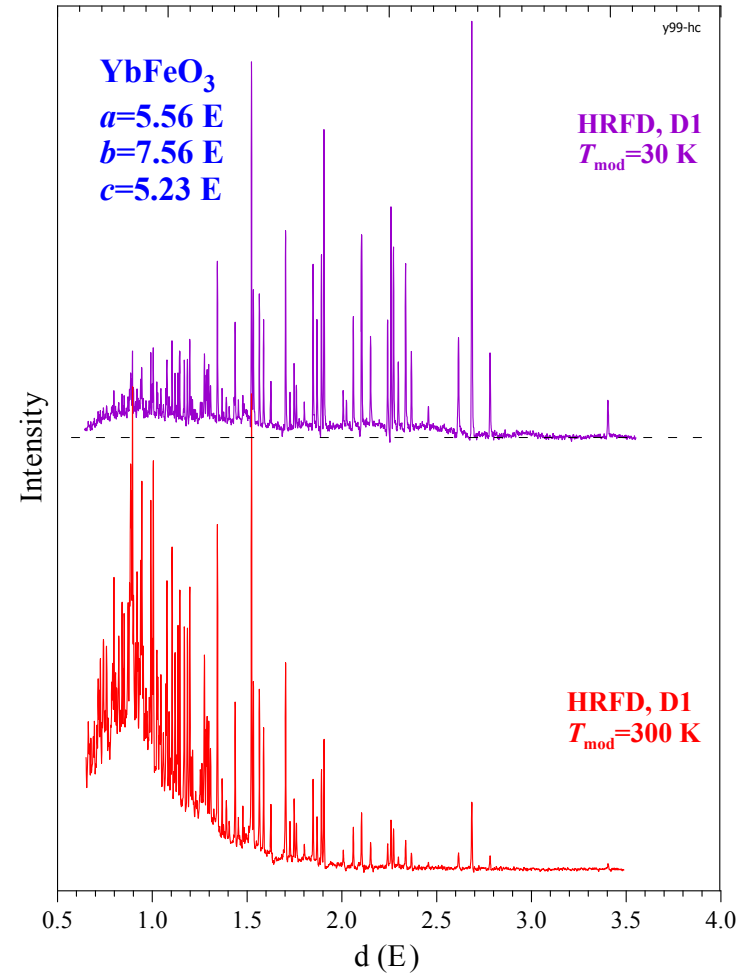
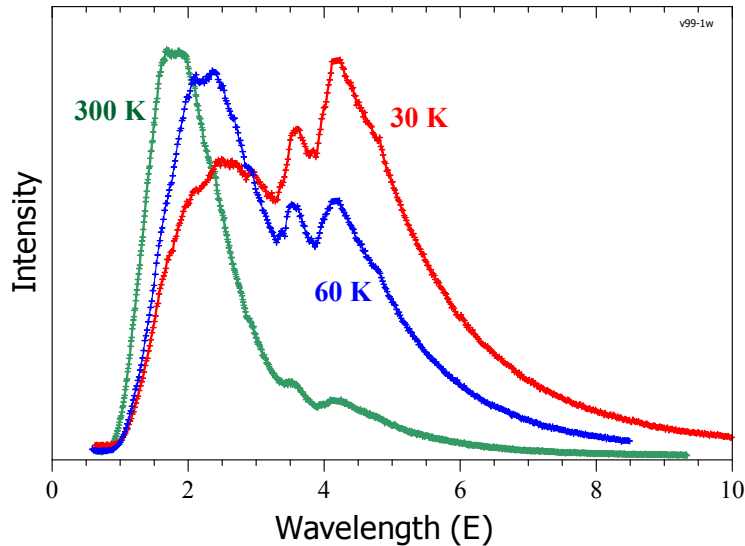
1. Камера холодного замедлителя.
2. Водяной пре-замедлитель.
3. Водяной отражатель.
4. Внешний контур корпуса реактора.

Комби-замедлитель на реакторе ИБР-2М

Холодный замедлитель на реакторе ИБР-2



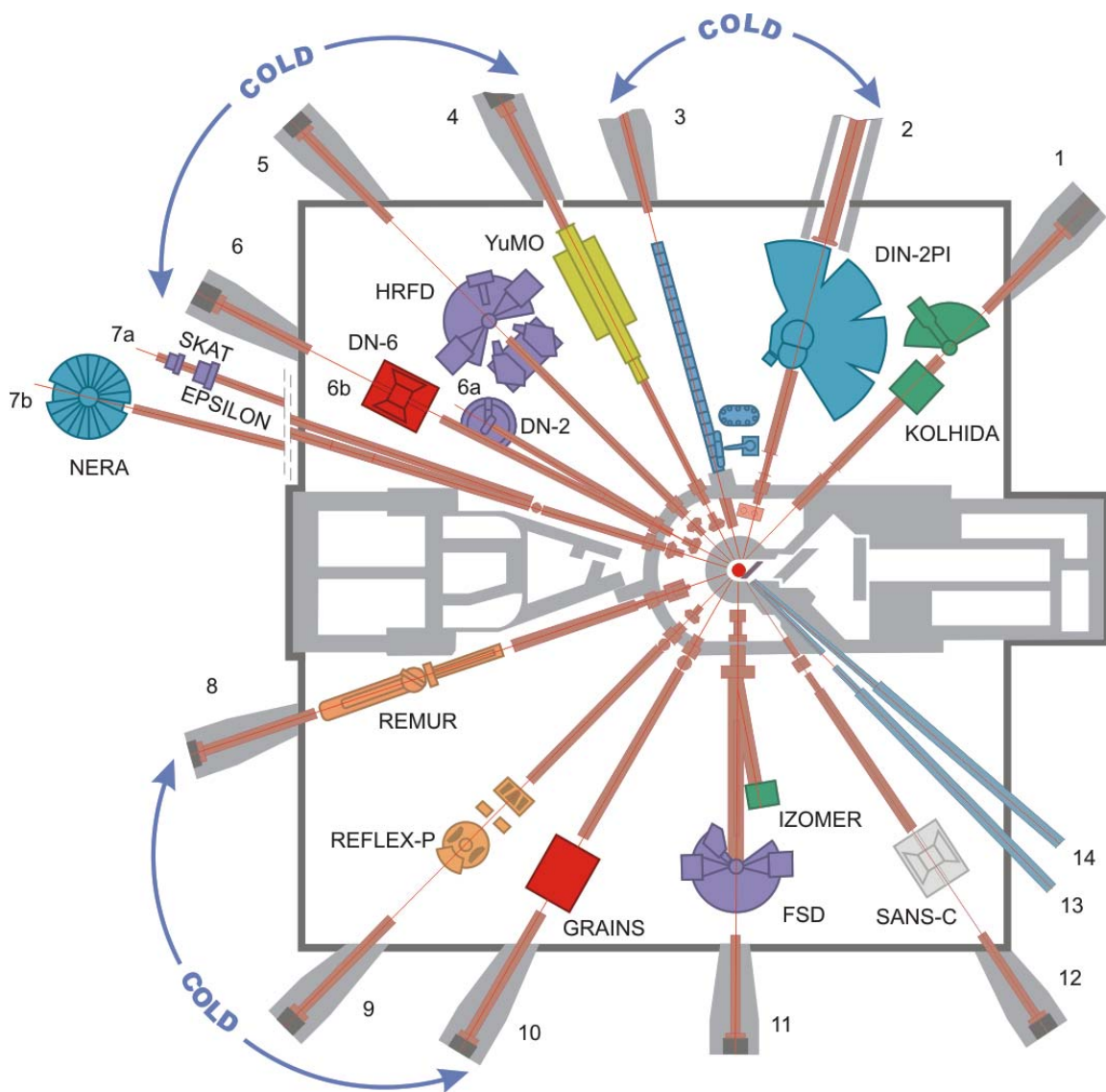
Фактор выигрыша как функция λ



Дифракционные спектры TbFeO₃,
 измеренные при $T_{\text{mod}}=30\text{ K}$ и 300 K

Поток нейтронов при разных температурах

Нейтронные спектрометры на реакторе ИБР-2М



Diffraction (6):

HRFD, DN-2, SKAT, EPSILON,
FSD, DN-6

SANS (2):

YuMO, SANS-C

Reflectometry (3):

REMUR, REFLEX, GRAINS

Inelastic scattering (2):

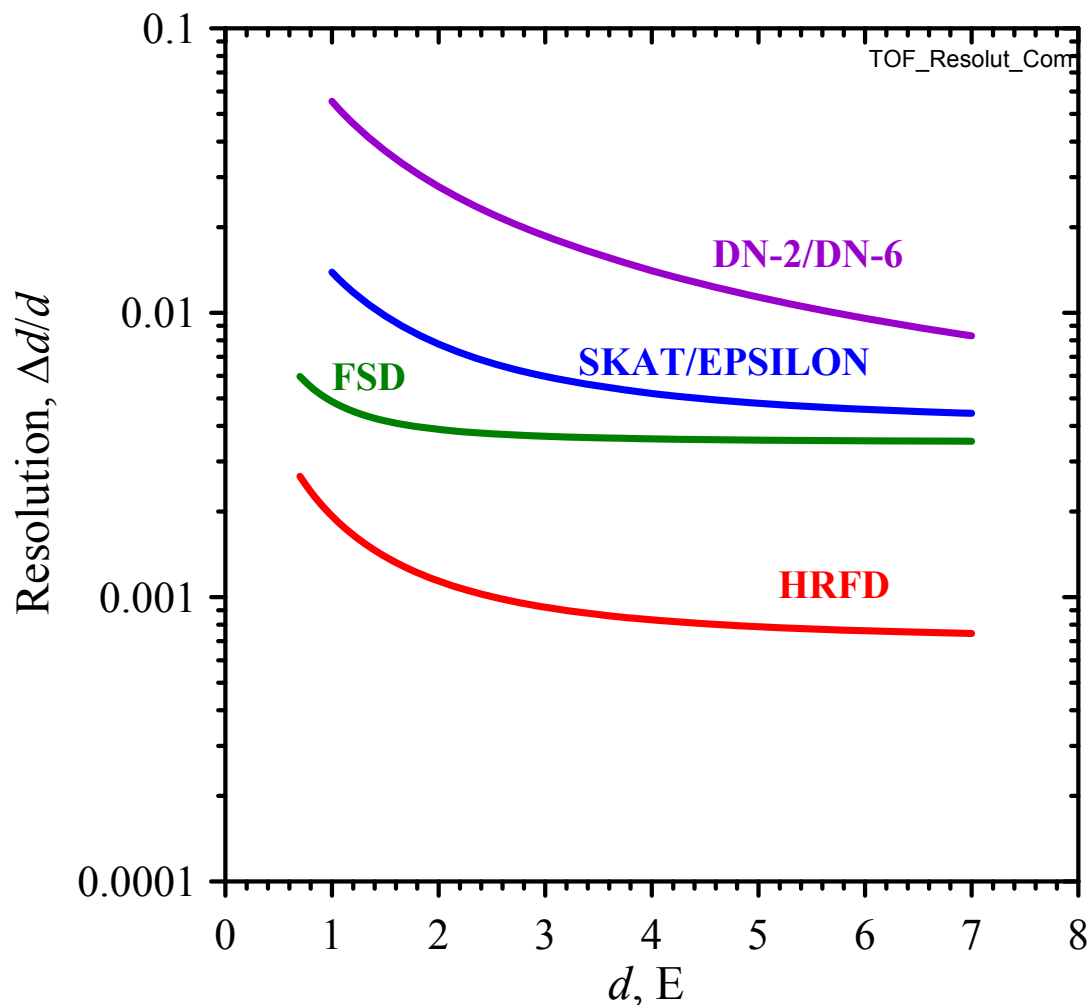
NERA, DIN

13 spectrometers (3 new)

Дифрактометры на реакторе ИБР-2

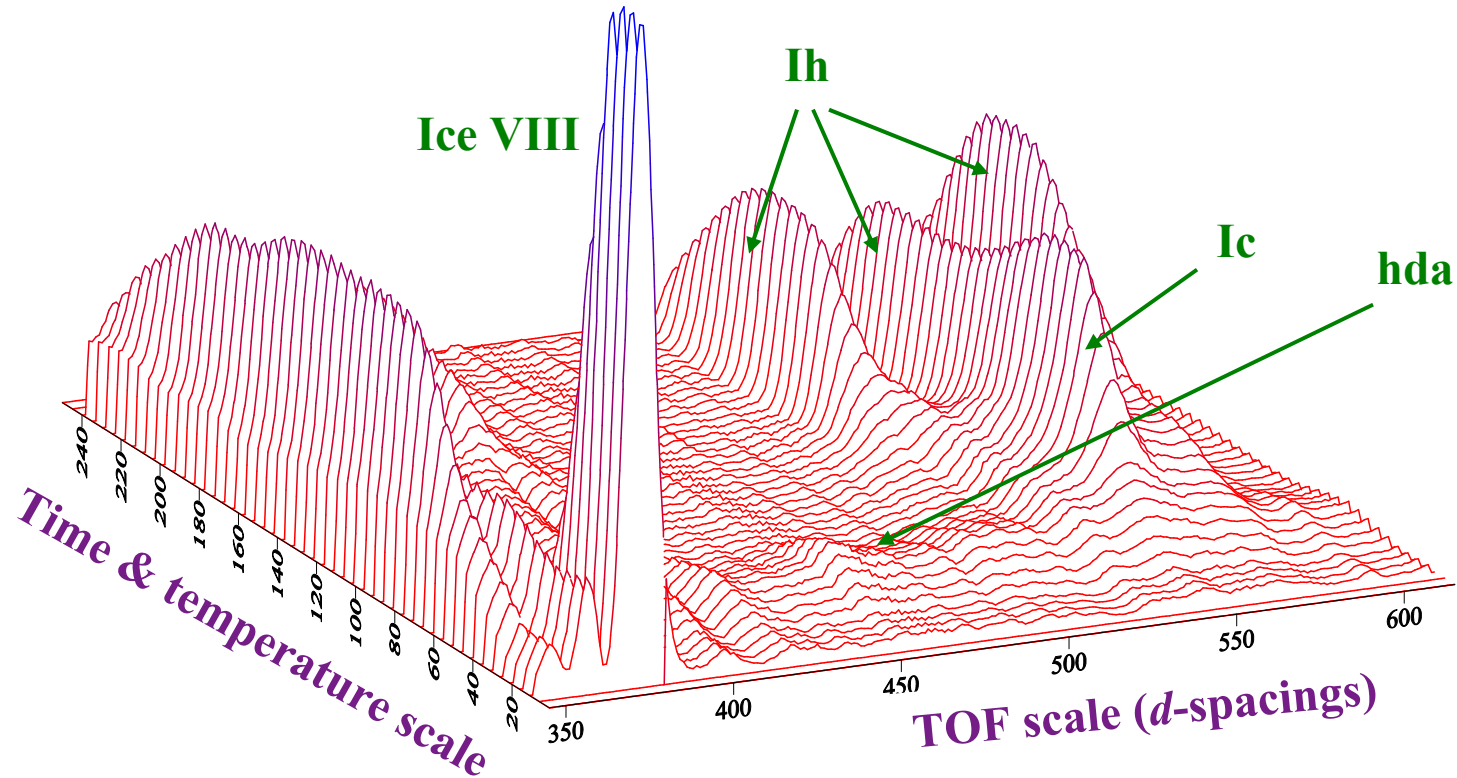
1. ФДВР – фурье-дифрактометр высокого разрешения (1992)
структура поликристаллов
2. ДН-2 – многопрофильный дифрактометр (1982)
монокристаллы, магнитная структура, реальное время
3. ДН-12 (ДН-6) – дифрактометр для микрообразцов (1993)
эксперименты при высоком давлении
4. ФСД – фурье-стресс-дифрактометр (2002)
внутренние напряжения в объемных изделиях
5. СКАТ – текстурный дифрактометр (1999)
текстура горных пород и объемных изделий
6. ЭПСИЛОН – стресс-дифрактометр (2000)
внутренние напряжения в горных породах

Оптимизация дифрактометров по разрешению на ИБР-2



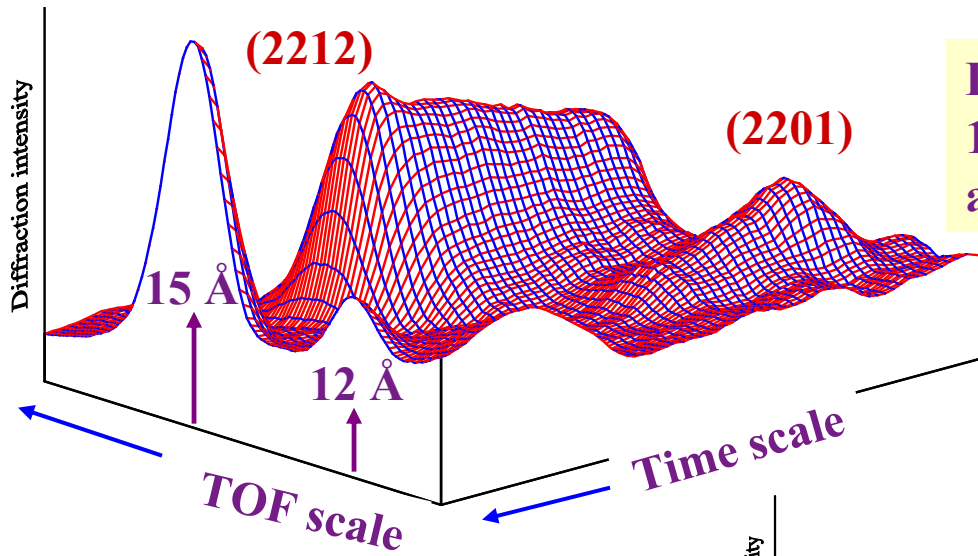
HRFD	поликристаллы
FSD	напряжения
DN-2	real-time, мембраны
DN-6	микрообразцы
Epsilon	напряжения
SCAT	текстуры

Phase transformations of high pressure heavy ice VIII. Time-resolved experiment with $\Delta t = (1 - 5)$ min.

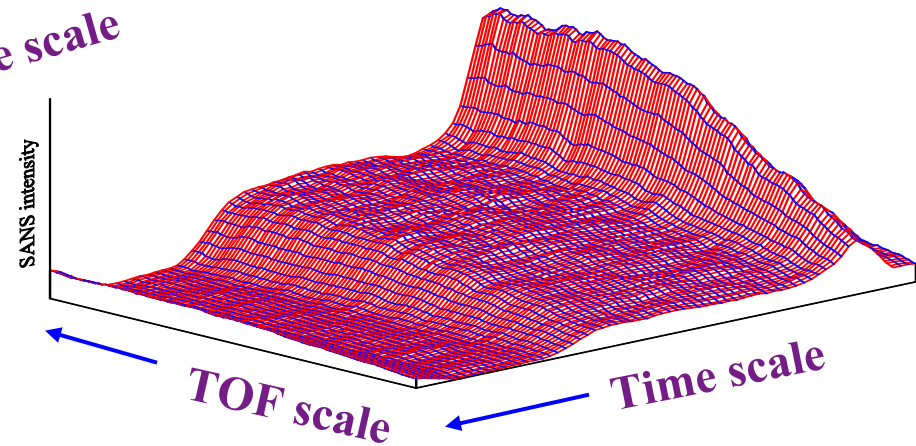
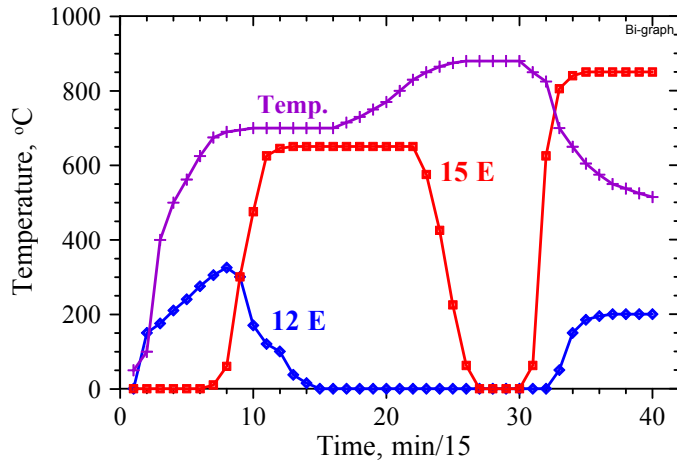


Time / temperature scale: $T_{\text{start}}=94$ K, $T_{\text{end}}=275$ K. The heating rate is ≈ 1 deg/min. Diffraction patterns have been measured each 5 min. Phase **VIII** is transformed into high density amorphous phase **hda**, then into cubic phase **Ic**, and then into hexagonal ice **Ih**.

Phase transformations in $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ (melt-quenching, heating, melting, cooling down).
 First combined diffraction – SANS study (1988) with $\Delta t=5$ min.



Diffraction intensity. d_{hkl} range is 10 – 18 Å. (002) peaks for (2201) and (2212) phases are seen.

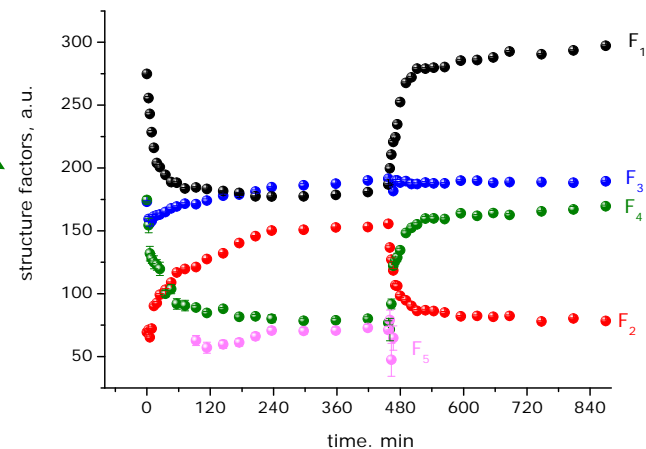
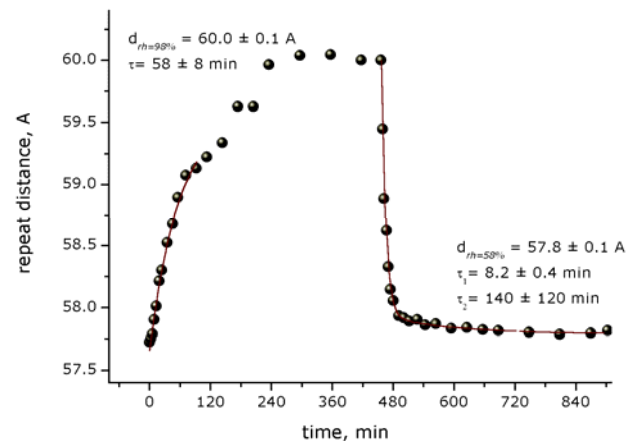
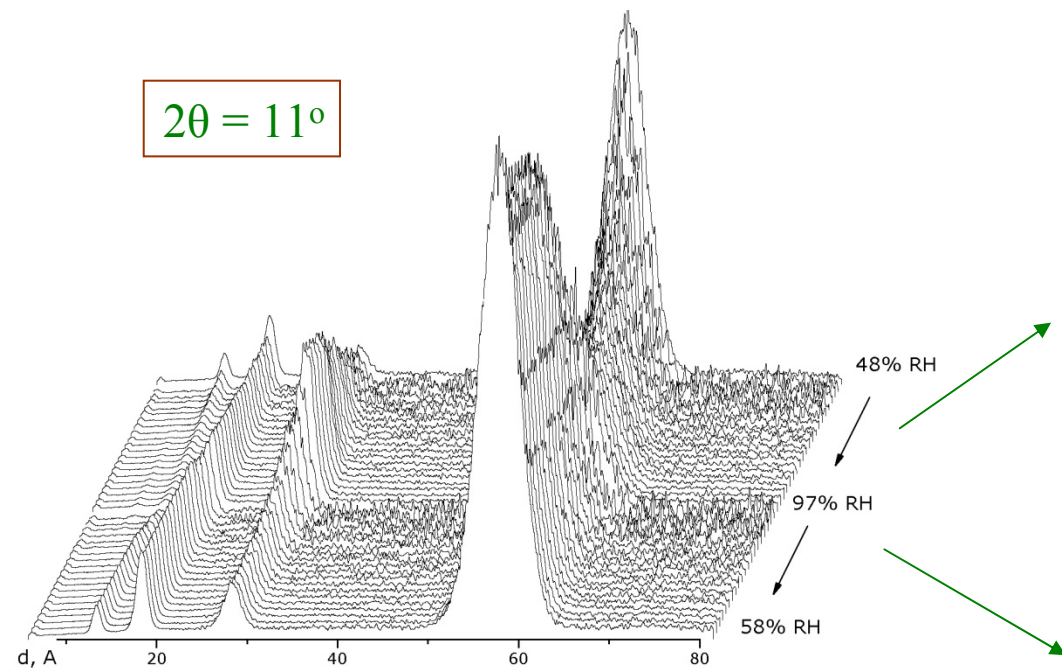


SANS intensity.
 Q range is 0.02 – 0.06 Å⁻¹.

Temperature & Intensities changes

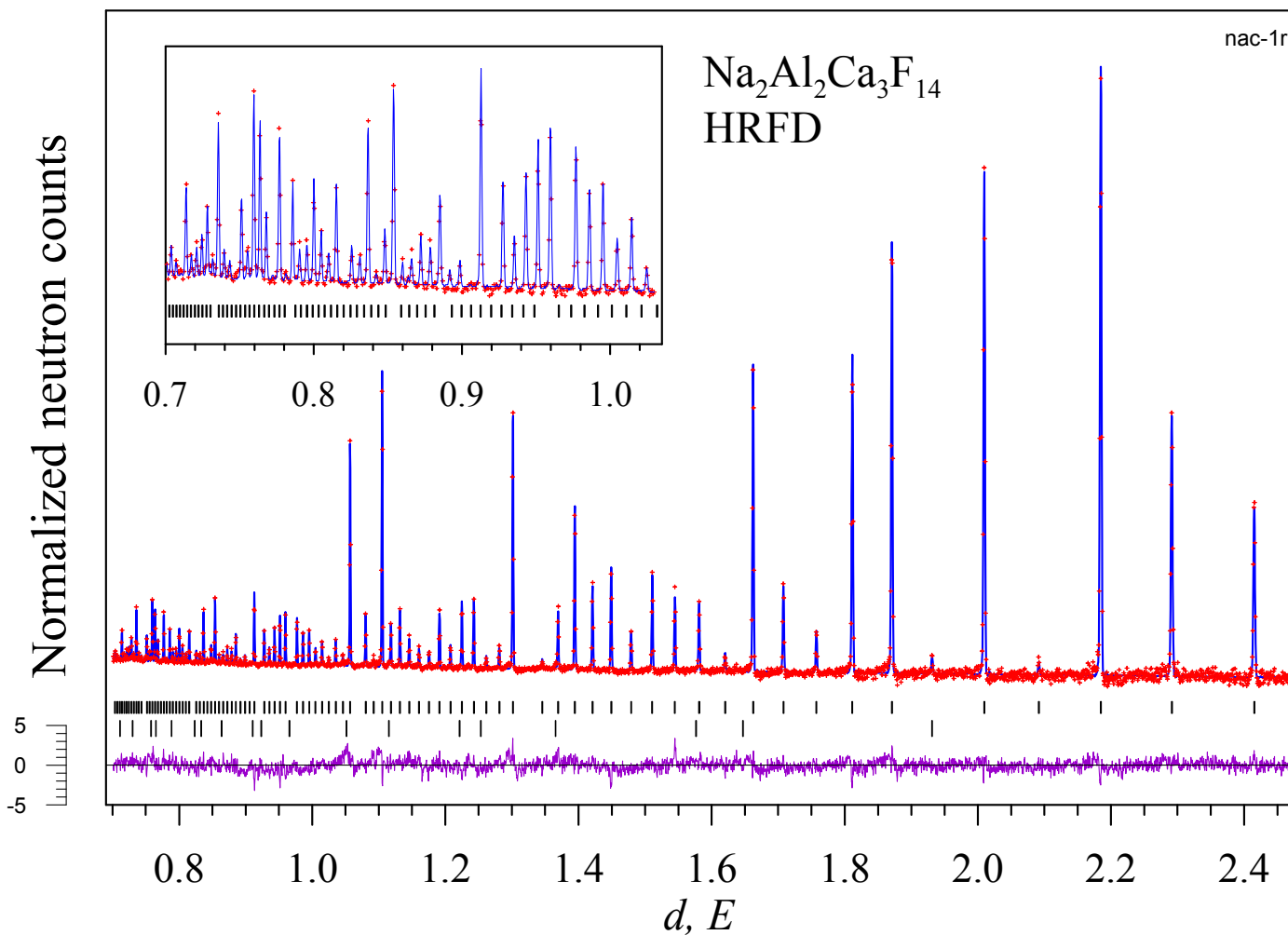
Гидратация мембраны ДПФХ при изменении влажности

$2\theta = 11^\circ$



Нейтронные дифракционные спектры,
измеренные на ИБР-2, $\Delta t = 3$ min.

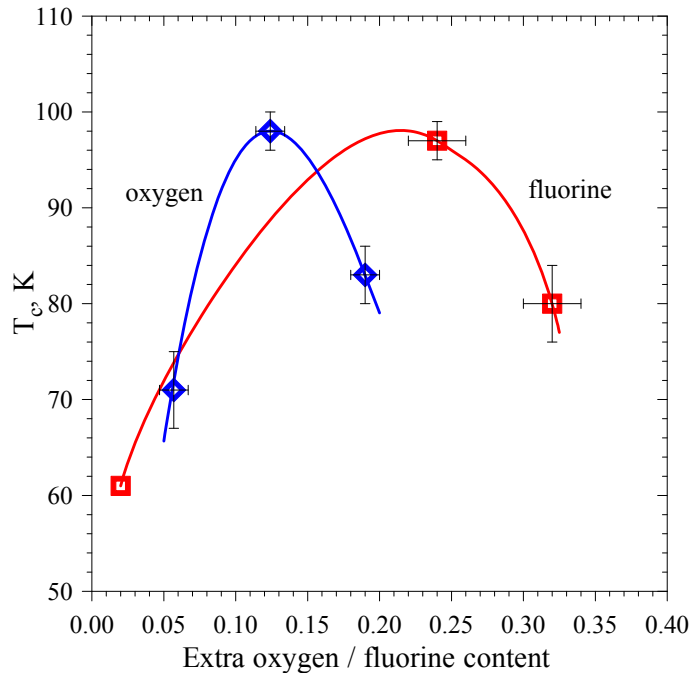
High-resolution diffraction on HRFD (IBR-2, Dubna)



Diffraction pattern obtained with NAC-standard with $\Delta d/d \approx 0.001$

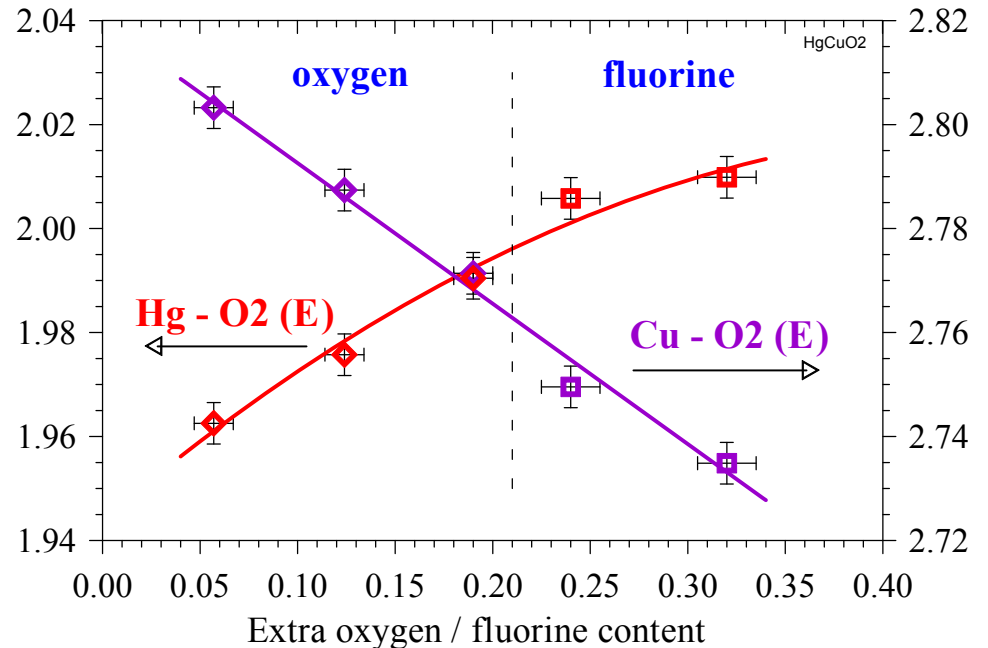
HgBa₂CuO₄(O/F)_δ studied with HRFD at the IBR-2

The T_c value as a function of O / F content



The temperature of phase transition depends on **charge!**

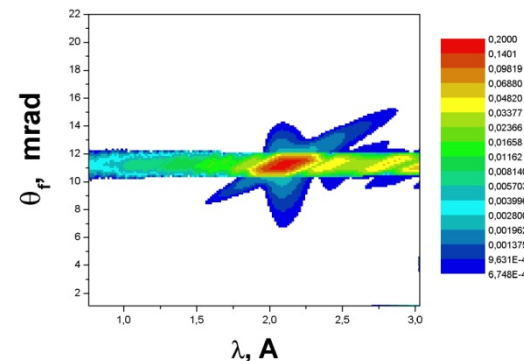
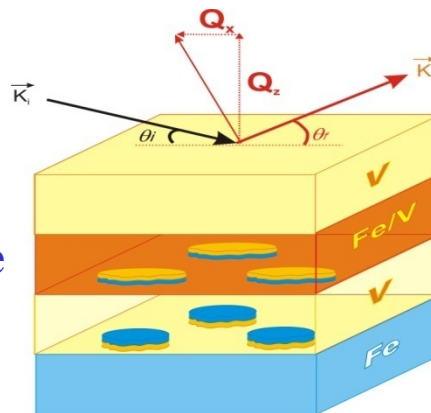
The apical distances as a function of O / F content



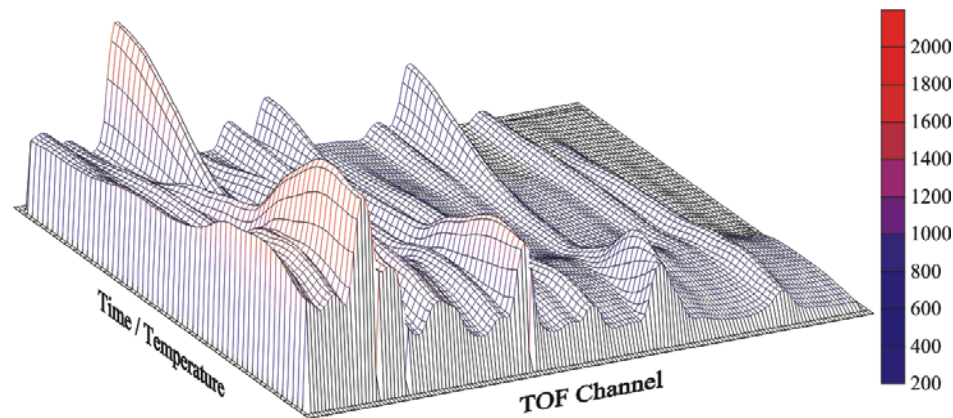
Apical distances depend on the **amount of anions!**

Исследования в области нанонаук и наноматериалов на реакторе ИБР-2

1. Углеродные наноматериалы
2. Спинтроника
3. Объемные наноструктурированные материалы
4. Органические и гибридные наноматериалы
5. Материалы со специальными свойствами
6. Мембраны и каталитические системы
7. Полимеры и эластомеры
8. Композиционные и керамические материалы
9. Высокие давления
10. Науки о Земле
11. Инженерный анализ

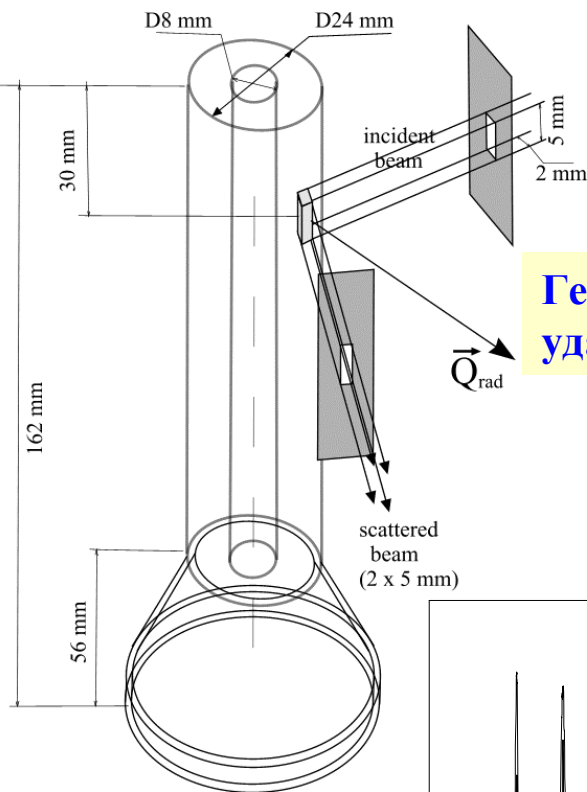


Рефлектометрический эксперимент на многослойной наноструктуре

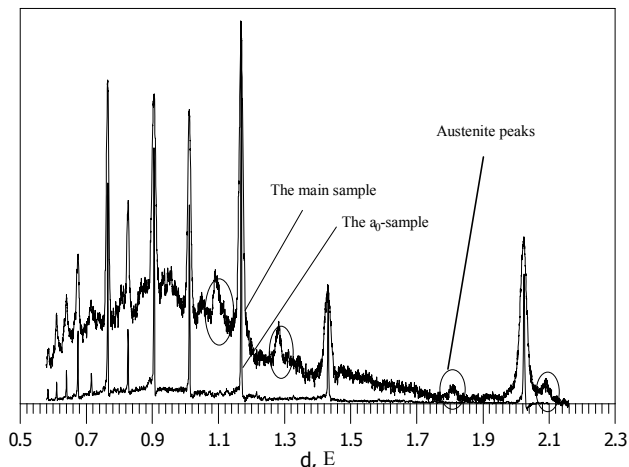


Твердофазная химическая реакция в реальном времени

Внутренние напряжения в ударнике перфоратора



Геометрия эксперимента с ударником перфоратора.



Дифракционные спектры от исходного образца и образца после нагрузки.

УТВЕРЖДАЮ

И.О. Технического директора
ОАО «Тулампазавод»
В.И. Соловьев
10.12.2002г

АКТ

по внедрению в производство ударника ПП80НВ.00.006
из стали 20Х2Н4А

Объединенным институтом ядерных исследований (г.Дубна) совместно с кафедрой физики Тульского государственного университета проведены исследования распределения остаточных внутренних напряжений в ударниках пневмоперфоратора методом дифракции нейтронов.

Исследования проводились сравнительно на серийных ударниках из стали 65С2ВА с объемной закалкой и из стали 20Х2Н4А с цементацией.

Исследованиями установлено, что характер распределения остаточных напряжений в ударнике из стали 20Х2Н4А благоприятен для повышения сопротивления материала усталостному разрушению.

На основании этого заключения в пневмоперфораторе ПП80НВ был внедрен в производство ударник ПП80НВ.00.006 из стали 20Х2Н4А с химико-термической обработкой – цементацией.

Внедрение этой стали обеспечило повышение характеристики средней наработки на отказ в 2,5 раза. При использовании стали 65С2ВА средняя наработка на отказ составляла 40 часов, а из стали 20Х2Н4А эта характеристика была увеличена до 100 часов.

Зи Главный конструктор
Директор ВЗП-1

Г.Н. Зинин

В.И. Арефьев

**Акт по внедрению.
Срок службы изделия
продлен в 2.5 раза.**

Neutron powder diffraction. Where are we going on?

Proposals for the third generation neutron sources

- Structure complexity ≥ 100 parameters
- Scattering Law total pattern decomposition
- Speed:
 - reversible $\Delta t \leq 5 \mu\text{s}$
 - irreversible $t_s \leq 10 \text{ s}$
 - ultimate $t_s \approx 0.005 \text{ s}$
- d -range: $0.3 \leq d_{\text{hkl}} \leq 30 \text{ \AA}$
- Small sample size: $V_s \leq 1 \text{ mm}^3$
- Large sample size: $S_s \geq 200 \text{ cm}^2$ (imaging)

IBR-2

≈ 50

$(2 - 5) \mu\text{s}$

$(2 - 10) \text{ s}$

$\approx 0.003 \text{ s}$

$d_{\text{max}} \approx 60 \text{ \AA}$

$\approx 1 \text{ mm}^3$

User program at the IBR-2 spectrometers

Time-sharing (13 spectrometers)

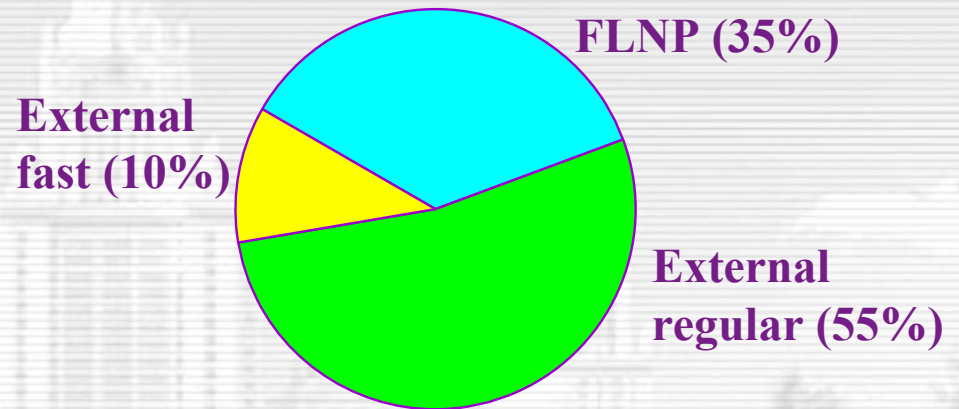
International experts' commissions:

I. Diffraction

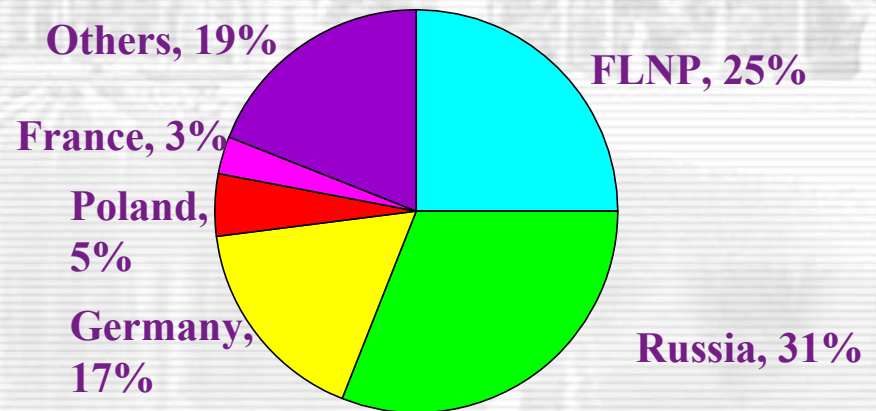
II. Inelastic Scattering

III. Polarized neutrons

IV. SANS



User statistics



From White-Egelstaff law-book for thermal neutron scattering:

Law 1: All neutron spectra are similar.

Law 2: Neutrons are to be avoided where there is an alternative!

Law 3: Neutron scattering experiments expand to cover all problems.

New version of Law 2:

Neutrons can be applied everywhere, even if an alternative there exists!

В том числе и при изучении нано-объектов!

**Лекция окончена. Спасибо за внимание.
Какие будут вопросы?**

Можно вопрос?

Да, конечно.

**Я не понял, когда в Гатчине начнет работать
реактор ПИК.**

Простите, но это не вопрос, это утверждение.

Нейтронные структурные исследования: что надо знать?

1. **Нейтронная физика:** Свойства нейтрона, взаимодействие нейтронов с веществом, закон рассеяния и корреляционные функции, источники, ...
2. **Метод дифракции нейтронов:** λ_0 – и ТОФ-дифрактометры, разрешение и интенсивность, фокусировки, детекторы, сканирование, ...
3. **Кристаллография:** геометрическая кристаллография, симметрии, теория групп, кристаллическое и обратное пространства, ...
4. **Дифракция на периодических структурах:** дифракция - фурье-преобразование, геометрия дифракции в обратном пространстве, фазовая проблема, ...
5. **Решение структуры и уточнение:** структурный фактор, переход от интенсивности к структурному фактору, прямые методы, метод Ритвельда, ...