

Синхротронные и Нейтронные Методы Вещества. Антагонисты, Соперники или Союзники?

ЧАСТЬ 1. Структурные исследования

А.В.Белушкин*, Д.П.Козленко

Лаборатория нейтронной физики им. И.М.Франка, Объединенный институт ядерных исследований, 141980 Дубна

Viribus unitis
(В единстве-сила)

В обзоре проведен сравнительный анализ некоторых возможностей современных методов рассеяния синхротронного излучения и нейтронов для исследования атомной и магнитной структуры конденсированных сред, определения параметров объемных и слоистых наноструктур и коллективных возбуждений в твердых телах и жидкостях. Анализируются возможности методов неупругого рассеяния, дифракции, рефлектометрии и малоуглового рассеяния синхротронного излучения и нейтронов, а также упругого и неупругого резонансного рассеяния и поглощения синхротронного излучения. Рассматриваются границы применимости и взаимодополняемости данных методов в различных областях исследований.

I. ВВЕДЕНИЕ

Проведение многих экспериментальных исследований, еще недавно являвшихся прерогативой методов рассеяния нейтронов и казавшихся невозможными для реализации с использованием рентгеновских фотонов, сегодня стало обычным явлением на источниках СИ.

Исключительно высокая яркость и направленность излучения, широкие возможности его коллимации и поляризации, возможность варьировать энергию рентгеновских фотонов – вот неполный перечень главных преимуществ современных источников синхротронного излучения. Следует отметить, что потенциал развития источников СИ реализован далеко не полностью и в ближайшем будущем следует ожидать дальнейшего прогресса в развитии экспериментальных методов.

Главным, и судя по всему, непреодолимым недостатком нейтронных источников является низкая яркость, на много порядков меньшая по сравнению с источниками СИ, а также некогерентный характер нейтронных пучков. Последнее обстоятельство, однако, в ряде случаев служит преимуществом, как будет продемонстрировано ниже. Тем не менее, уникальные особенности нейтронов – отсутствие электрического заряда, возможность использования изотопного замещения и наличие магнитного момента, определяют круг задач, которые в настоящее время могут быть наиболее успешно решены за счет применения методов рассеяния нейтронов. Таким образом, возникает

естественный вопрос – существуют ли принципиальные ограничения для использования методов рассеяния СИ в тех областях исследований, где до недавнего времени традиционно применялись исключительно методы рассеяния нейтронов, и каковы дальнейшие перспективы развития – взаимодополняемость или постепенное вытеснение методов рассеяния нейтронов быстро развивающимися методами рассеяния СИ?

Имеется достаточно обширная библиография по применению синхротронного излучения в традиционных для нейтронного рассеяния областях (см. напр. E.Burkel, Rep. Prog. Phys. **63** (2000) 171–232, M.d'Astuto, M.Krisch, Collection SFN, **10** (2010) 487-503, A.Q.R. Baron, Journal of the Spectroscopical Society of Japan, Vol. 58, #5 (2009), pp 205-214 (In Japanese) / arXiv 0910.5764 (In English), M.Krisch, F.Sette “Inelastic X-ray scattering from phonons“, in M. Cardona, R. Merlin (Eds.): Light Scattering in Solid IX, Topics Appl. Physics **108**, 317–370 (2007), Springer-Verlag Berlin Heidelberg) По очевидным причинам авторы этих публикаций акцентируют внимание на преимуществах новых методов рассеяния СИ, оставляя за рамками их ограничения. В данном обзоре авторами сделана попытка анализа принципиальных ограничений методов синхротронного излучения в тех областях, где методы рассеяния нейтронов эффективно применяются и будут востребованы в будущем, а также области, где нейтронные и синхротронные методы существенно дополняют друг друга.

* Electronic address: belushk@nf.jinr.ru

II. ВЗАИМОДОПОЛНЯЕМОСТЬ МЕТОДОВ РАССЕЙНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И НЕЙТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД

А. Исследования атомной структуры кристаллических материалов

Упругое когерентное рассеяние (дифракция) рентгеновских лучей является классическим методом структурного анализа конденсированных сред с более чем вековой историей. В настоящее время определение симметрии и параметров атомной структуры практически любого вновь синтезируемого материала начинается с применения данного метода, и эта задача успешно решается при наличии образцов в виде монокристаллов, а в целом ряде случаев оказывается достаточно и поликристаллического образца.

Принципиальная схема эксперимента по дифракции одинакова для рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов (рис. 1, показана для геометрии со сканированием по углу рассеяния).

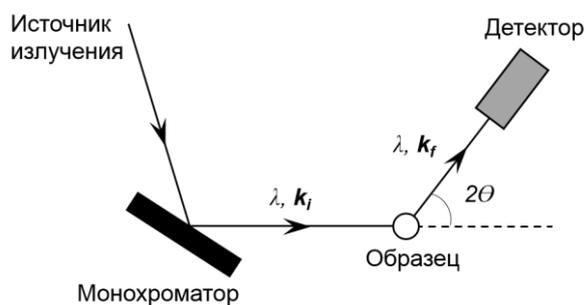


Рис. 1. Принципиальная схема дифракционного эксперимента.

С помощью отражения от монокристаллического монохроматора из полихроматического спектра от источника излучения выделяются нейтроны или рентгеновские фотоны с определенной длиной волны, которые затем рассеиваются образцом. Интенсивность рассеянного излучения регистрируется детектором в зависимости от угла рассеяния 2θ . Для кристаллической структуры дифракционные максимумы интенсивности наблюдаются при выполнении закона Вульфа-Брэгга

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda,$$

где d_{hkl} – межплоскостное расстояние для семейства кристаллографических плоскостей с индексами Миллера (hkl).

Интенсивность дифракционных максимумов пропорциональна квадрату структурного фактора

$$I(hkl) \sim |F_{hkl}|^2,$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \exp(-W_j).$$

Здесь сумма берется по всем координатам атомов в элементарной ячейке (x_j, y_j, z_j). f_j – амплитуда когерентного рассеяния, W_j – тепловой фактор (в изотропном приближении) для j -го атома (И.И.Гуревич, Л.В.Тарасов. Физика нейтронов низких энергий. М. Наука, 1965, 607 с.). Амплитуда когерентного рассеяния излучения определяется природой его взаимодействия с веществом – рассеянием на электронных оболочках в случае рентгеновского (синхротронного излучения) и атомных ядрах в случае нейтронов в силу их электрической нейтральности. В результате для рентгеновского (синхротронного) излучения амплитуда рассеяния пропорциональна порядковому номеру элемента Z и атомному форм-фактору, что обуславливает ее сильную зависимость от абсолютной величины вектора рассеяния $q \sim \sin\theta/\lambda$ и не зависит от типа изотопа конкретного элемента. В случае нейтронов амплитуда когерентного рассеяния является величиной не зависящей от θ и λ , не демонстрирует пропорциональности с порядковым номером элемента, но имеет разные значения для различных изотопов одного и того же элемента.

Создание современных источников синхротронного излучения повлекло за собой существенное расширение возможностей дифракции СИ для структурных исследований материалов, как в виде монокристаллов, так и поликристаллов. Важными конкурентными преимуществами этого метода являются высокая светосила и возможность достижения очень высокого разрешения по межплоскостным расстояниям, $\Delta d/d \sim 10^{-4}$.

Высокая светосила синхротронных источников обусловила значительный прогресс в развитии белковой макромолекулярной кристаллографии (Z.Dauter, M. Jaskolski, A.Wlodawer, J. Synchrotron Rad. 17 (2010) 433). В настоящее время на основе данных дифракции СИ возможна расшифровка кристаллических структур белков с параметрами решетки свыше 1000 Å с пространственным разрешением 2-4 Å. В качестве примера можно привести расшифровку структуры рибосомы – молекулярной машины, ответственной за синтез белковых молекул в клетках (M. Selmer, C.M.

Dunham, F.V. Murphy, e.a., Science 313 (2006) 193). Были определены координаты 200 000 (!) атомов, входящих в структуру этого биологического нано объекта размером 20-30 нанометров и содержит примерно 1500 нуклеотидных единиц (рисунок 2). Аналогичные исследования с помощью нейтронов представляются абсолютно невозможными в обозримой перспективе.

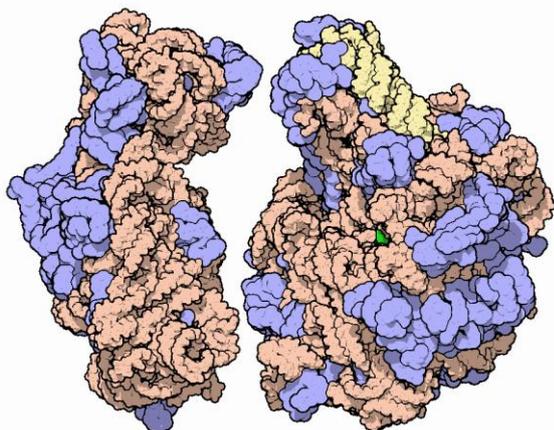


Рис. 2. Структура рибосомы с атомным разрешением, полученная с использованием дифракции синхротронного излучения.

Применение методов рассеяния нейтронов в белковой макромолекулярной кристаллографии и в целом до недавнего времени оставалось достаточно ограниченным. Однако развитие техники нейтронного эксперимента и создание новых нейтронных источников – SNS и J-PARC в последние годы позволило достичь заметных успехов в этой области (С.С.Wilson, D.A.Myles. Single crystal neutron diffraction and protein crystallography. In: Neutron Scattering in Biology, Techniques and applications. Ed. by J.Fitter, T.Gutberlet, J. Katsaras (Springer, 2006). Part I, p. 21)

Нейтроны позволяют получить уникальную информацию о положениях водородных атомов в структуре, положениях и ориентации молекул воды. Иными словами, идентифицируя водородные атомы внутри и около биомолекулы нейтронная белковая кристаллография позволяет получить дополнительную информацию о водородных связях, гидратировании и местах связи протонов воды с биомолекулами. В качестве примера (рис. 3) приведем результаты совместного использования дифракции синхротронного излучения и нейтронов для определения атомной структуры белка миоглобина (А.Ostermann e.a., Biophys. Chem. 95(3) (2002) 183, М. Р. Blakeley, Crystallography Reviews 15 (2009) 157)

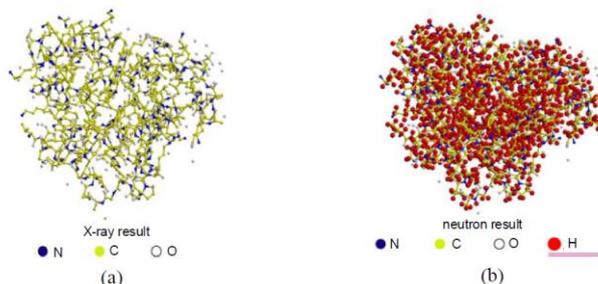


Рис. 3. (а) структура миоглобина, определенная с помощью рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения (b) та же структура с учетом данных нейтронной протениновой кристаллографии.

Как видно из рисунка, дополнительная информация, полученная с помощью нейтронов, существенно повышает объем информации об исследуемом объекте и позволяет изучать особенности структурной организации биомолекул, которые крайне важны для понимания их биологических функций. В качестве еще одного примера приведем ссылку на совместное использование дифракции синхротронного излучения и нейтронов для определения атомной структуры белка вируса иммунодефицита человека (Irene T. Weber, e.a., J Med Chem. 56 (2013) 13). Данная работа крайне важна для разработки эффективных лекарств против СПИДа.

Современная дифракция СИ даже на поликристаллах позволяет определять структуру веществ с очень большим количеством независимых атомов не связанных элементами симметрии кристалла. Так, на основе данных порошковой дифракции синхротронного излучения и дифракции электронов была определена кристаллическая структура сложного цеолита TNU-9 $[H_{9.3}[Al_{9.3}Si_{1182.7}O_{384}]$ (рис. 4) (F.Gramm, C.Baerlocher, L.B.McCusker, S.J.Warrender, P.A.Wright, B.Han, S.B.Hong, Z.Liu, T.Ohsuna, and O.Terasaki, Nature 444 (2006) 79). Было установлено, что она имеет моноклинную симметрию $C2/m$, параметры решетки $a = 28.2219 \text{ \AA}$, $b = 20.0123 \text{ \AA}$, $c = 19.4926 \text{ \AA}$, $\beta = 92.33^\circ$. Включая в себя 24 кристаллографически и топологически различных атомов Si и Al, и 50 таких же различных атомов кислорода, структура каркаса TNU-9 может быть отнесена к наиболее сложным цеолитным структурам, известным сегодня. Нейтронная дифракция на поликристаллах не позволяет расшифровывать кристаллические структуры такого уровня сложности.

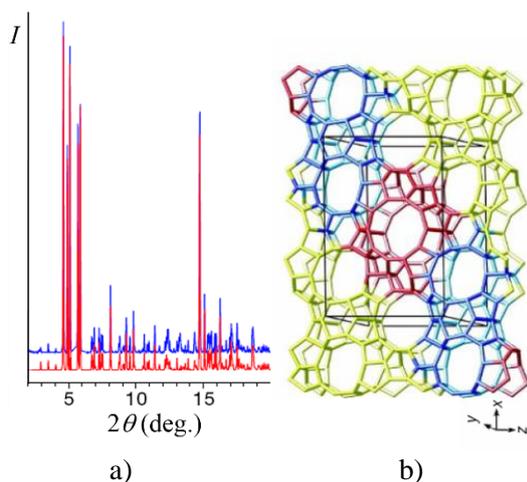


Рис. 4. Экспериментальный (вверху) и рассчитанный (внизу) спектры дифракции СИ для цеолита TNU-9 (а). Фрагмент кристаллической структуры цеолита, иллюстрирующий расположение атомов Si (б).

Высокая светосила синхротронных источников представляет широкие возможности для *in situ* исследований различных физических явлений и их кинетики, например, разнообразных химических реакций, включая гидратацию, окисление, твердофазные превращения в различных условиях – при изменении температуры, воздействии магнитного и электрического поля, приложении электрического напряжения и т.д. При этом характерное время измерений может быть порядка миллисекунд. В качестве примера рассмотрим исследование обратимой химической реакции поглощения (выделения) хлороводорода HCl в газообразном состоянии координационной солью $[\text{CuCl}_2(3\text{-Clpy})_2]$ (3-Clpy – трихлорпиридин) в диапазоне температур 100-370 К, проведенное на дифрактометре высокого разрешения ID31 источника СИ ESRF (G.M.Espallargas, M.Hippler, A.J.Florence, P.Fernandes, J. van de Streek, M.Bruneli, W.I.F.David, K.Shankland, and L.Brammer, J. Am. Chem. Soc. 129 (2007) 15606). Важной отличительной чертой этой реакции является то, что поглощение газа происходит микрокристаллическим непористым образцом соли. В результате поглощения образуется 3-хлорпиридинтетрахлоркупрат $(3\text{-ClpyH})_2[\text{CuCl}_4]$. Протекание химической реакции ясно наблюдалось по изменению дифракционных спектров (рис. 5). На основе полученных экспериментальных данных авторам удалось определить структурный механизм и скорость химической реакции. Было показано, что она протекает без образования промежуточных фаз. Также было проанализировано изменение

геометрии химических связей исходной и конечной кристаллической фазами.

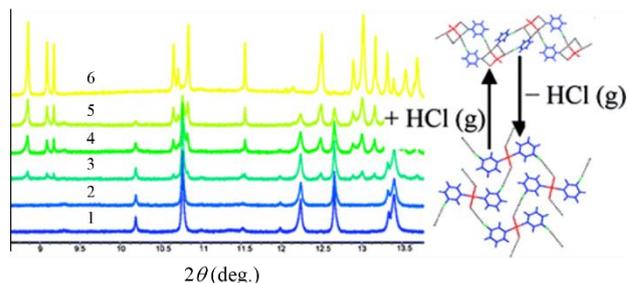


Рис. 5. Дифракционные спектры, измеренные в процессе обратимой химической реакции поглощения хлороводорода координационной солью $[\text{CuCl}_2(3\text{-Clpy})_2]$ (исходный спектр – 1), в результате которого образуется 3-хлорпиридинтетрахлоркупрат $(3\text{-ClpyH})_2[\text{CuCl}_4]$ (конечный спектр – 6).

Очень малый объем образцов, требуемый для измерений на современных источниках СИ (с линейными размерами порядка десятков мкм), дает возможность проводить эксперименты в широком диапазоне термодинамических параметров – давления в мегабарном диапазоне (до 200-300 ГПа) и температур 3 – 3000 К. Для создания сверхвысоких давлений в экспериментах используются камеры с алмазными наковальнями, высоких температур – системы лазерного нагрева. В то же время относительно высокая энергия синхротронного излучения, приводящая к нагреву исследуемого образца, создает большие трудности для измерений при низких температурах порядка 1 К и ниже.

Несмотря на описанные достоинства, дифракция синхротронного (рентгеновского) излучения не всегда позволяет получить необходимую информацию об атомной структуре материала с требуемой точностью. Данный метод не позволяет распознать положения атомов в структуре близко расположенных в таблице Менделеева. Для структур, содержащих легкие атомы (водород, кислород, литий) на фоне тяжелых (переходные металлы, редкоземельные элементы), в интенсивности дифракционных спектров доминирует вклад от тяжелых атомов, амплитуды когерентного рассеяния для которых могут превышать аналогичные величины для легких атомов более чем на два порядка. В результате определение координат легких атомов и их тепловых факторов может быть сделано недостаточно точно, и не всегда возможно, особенно в случае разупорядочения легких атомов. В соединениях с сильными химическими связями возможно смещение центров электронной плотности относительно

атомных ядер. Тогда дифракция синхротронного излучения позволит получить только информацию о центрах электронной плотности вокруг атомов, а не положениях их ядер. В синхротронном эксперименте по дифракции используется малый объем образца, содержащий небольшое количество микроскопических кристаллитов, в результате чего на структурные параметры могут повлиять возможные предпочтительная ориентация микрокристаллитов в образце и наличие микронапряжений на межзеренных границах.

Вышеперечисленные случаи и представляют тот основной круг задач, где дифракция нейтронов имеет неоспоримые преимущества по сравнению с дифракцией рентгеновского (синхротронного) излучения. Амплитуды когерентного рассеяния нейтронов имеют сравнимую величину для тяжелых и легких элементов, они различны для разных изотопов одного элемента. Электрическая нейтральность нейтронов обеспечивает большую глубину проникновения в материал, поэтому можно получать структурные характеристики, усредненные по объему исследуемого образца. В случае материалов, содержащих легкие элементы на фоне тяжелых, разупорядочение легких элементов, изотопы одного элемента, нейтронная дифракция позволяет прецизионно определить координаты и тепловые факторы всех атомов в структуре.

В качестве примера задач, которые не удастся решить с помощью дифракции синхротронного излучения, приведем исследования структур с динамическим беспорядком в водородной подрешетке кристаллов. Моделирование данных нейтронного рассеяния, так называемого полного структурного фактора с помощью обратного метода Монте Карло (McGreevy R.L., Nucl. Instr. and Meth. . A354 (1995) 1), дает возможность получить информацию о трансляционном и ориентационном разупорядочении атомов и молекулярных групп в материалах. Такой подход, например, позволил прояснить природу ориентационного разупорядочения в хлориде и иодиде аммония (Belushkin A.V., Kozlenko D.P., McGreevy R.L., Savenko B.N., Zetterström P., Physica B 269 (1999) 297; А.В.Белушкин, Д.П.Козленко “Мир ориентационного беспорядка в кристаллах”, Природа, 7 (2003) 53) а также получить информацию о структурных механизмах переноса заряда в суперионных проводниках (Zetterström P., Belushkin A.V., McGreevy R.L., Shuvalov L.A., Solid State Ionics

116 (1999) 321). На рис. 6. показано усредненное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке разупорядоченной кубической фазы дейтерированного хлорида аммония.

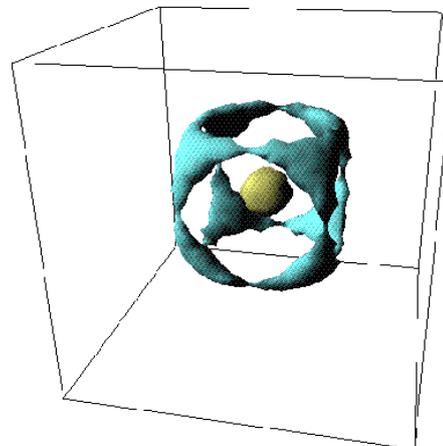


Рис. 6. Усредненное пространственное распределение плотности атомов дейтерия в элементарной ячейке разупорядоченной кубической фазы ND_4Cl .

В качестве примера исследования системы, состоящей из атомов близко расположенных в периодической таблице Менделеева приведем материал с магнитной памятью формы $Ni_{49.2}Mn_{30.5}Ga_{20.3}$ (J. M. Barandiarán, V. A. Chernenko, P. Lázpita, J. Gutiérrez, M. L. Fdez-Gubieda and A. Kimura Journal of Physics: Conference Series 663 (2015) 012014). Никель (атомный номер 28), марганец (атомный номер 25) и галлий (атомный номер 31) имеют довольно близкое число электронов на оболочках атомов. Поэтому их вклад в картину рентгеновской дифракции довольно трудно различим. В то же время длины когерентного рассеяния нейтронов у этих элементов значительно отличаются (никель 10.3 ферми, марганец -3.75 ферми и галлий 7.3 ферми). В результате картина нейтронной дифракции на такой системе оказывается гораздо более информативной по сравнению с рентгеновской, как проиллюстрировано на рисунке 7.

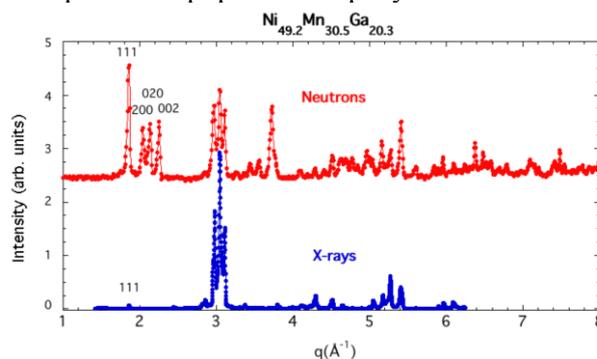
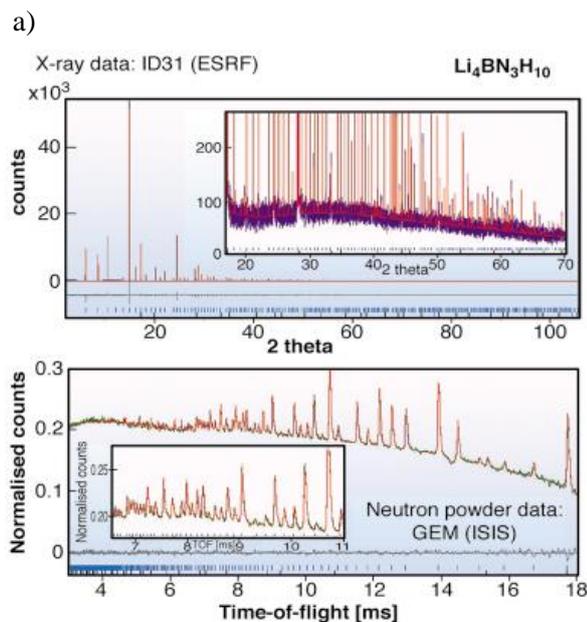


Рис. 7. Сравнение спектров нейтронной и рентгеновской дифракции на сплаве с магнитной памятью формы.

Сверхструктурные пики, отчетливо видные на нейтронном спектре отсутствуют в случае рентгеновской дифракции. Кроме того на больших углах рассеяния (правая часть рисунка) нейтронные данные гораздо более информативны.

Вместе с тем, наиболее правильным подходом следует считать совместное использование нейтронной и рентгеновской дифракции в тех случаях, когда каждый из методов взаимно дополняет другой. Например, с помощью порошковой дифракции высокого разрешения на синхротронном источнике ESRF было проведено исследование атомной структуры сложного водородосодержащего соединения $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ (P.A.Chater, W.I.F.David, S.R.Johnson, P.P.Edwards, and P.A.Anderson, Chem. Commun., 23 (2006) 2439). Данное соединение является твердым раствором соединений LiNH_2 и LiBH_4 , перспективных в качестве материалов для хранения водорода и может быть получено лишь в поликристаллическом виде. На основе анализа дифракционных данных (рис. 8) была установлена кубическая симметрия $I2_13$ кристаллической структуры с параметром элементарной ячейки $a = 10.66445 \text{ \AA}$ и ее объемом $V = 1212.875 \text{ \AA}^3$, определены координаты атомов N, B и Li. А положения атомов водорода были определены из дополнительных экспериментов по нейтронной дифракции.



b)

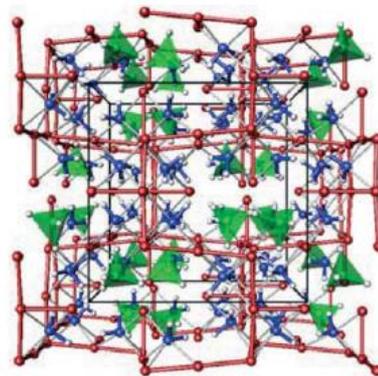


Рис. 8. Рентгеновский и нейтронный дифракционные спектры $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ (a), и определенная на их основе кристаллическая структура (b).

В качестве другого примера, рассмотрим исследование атомной структуры сложного кислород-дефицитного перовскита $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$, перспективного для использования в качестве материала электродов твердотельных оксидных топливных элементов методами рассеяния синхротронного излучения и нейтронов (S.Ya.Istomin, J.Grins, G.Svensson, O.A.Drozhzhin, V.L.Kozhevnikov, E.V.Antipov, and J.P. Attfield, Chem. Mater. 15 (2004) 4012). Нейтронные данные позволили получить гораздо более точные значения координат атомов кислорода и выявить новый тип упорядочения кислородных вакансий в структуре.

В заключение раздела заметим, что традиционно, в силу не очень высокой светосилы нейтронных источников в экспериментах по рассеянию нейтронов требуются образцы достаточно большого объема, порядка 1 см^3 . Тем не менее, создание новых импульсных источников – SNS (США), J-PARC (Япония) и развитие техники нейтронного эксперимента на существующих источниках позволяет в некоторой степени сократить разрыв в главных конкурентных преимуществах методов рассеяния СИ над методами рассеяния нейтронов – светосиле и высоком разрешении. Уже сейчас на современных нейтронных дифрактометрах, например, GEM и WISH (ISIS RAL, Великобритания), D20 и VIVALDI (ILL, Франция), POWGEN (SNS, ORNL, США), ДН-12 (ЛНФ ОИЯИ, Россия) можно исследовать образцы объемом около 1 мм^3 . На большинстве этих дифрактометров, а также дифрактометре ДН-2 (ЛНФ ОИЯИ, Россия) можно проводить исследования физических и химических процессов в режиме реального времени, используя образцы объемом около 1 см^3 .

На нейтронном источнике J-PARC запущен дифрактометр SuperHRPD с высоким разрешением $\Delta d/d \sim 3 \cdot 10^{-4}$, приближающимся к разрешению дифрактометров на источниках СИ, $\Delta d/d \sim 1 \cdot 10^{-4}$. Несколько более низкое разрешение, $\Delta d/d \sim 5-8 \cdot 10^{-4}$ имеют нейтронный дифрактометр HRPD (ISIS RAL, Великобритания) и ФДВР (ЛНФ ОИЯИ, Россия).

Хотя в данном разделе рассматривались кристаллические материалы, все описанные достоинства и недостатки методов рассеяния СИ и нейтронов в той же степени справедливы и для исследований структуры аморфных материалов и жидкостей.

В. Исследования магнитной структуры кристаллических материалов

Наличие у нейтрона магнитного момента и сравнимые величины амплитуд когерентного ядерного и магнитного рассеяния делают методы рассеяния нейтронов наиболее прямым и информативным способом для исследования магнитной структуры и динамики материалов, и именно эти методы остаются наиболее востребованными в данной области.

Следует отметить, что электромагнитная природа синхротронного излучения теоретически может позволить получить информацию о магнитной структуре материала. Однако, магнитный вклад в рассеяние ничтожен по сравнению с ядерным. Пионерские эксперименты по исследованию возможностей применения дифракции рентгеновских лучей для исследования магнитной структуры были проведены Де Бержевином и Брюнелем (F. de Bergevin and M. Brunel, Phys. Lett A 39 (1972) 141) в начале семидесятых. С помощью обычной рентгеновской трубки им удалось зафиксировать два сверхструктурных дифракционных пика $(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$ и $(3/2 \ 3/2 \ 3/2)$ на монокристалле NiO, исчезающих при температуре выше температуры Нееля. Интенсивность магнитных пиков была в $4 \cdot 10^{-8}$ раз меньше по сравнению с интенсивностью пиков от атомной структуры. Измерения каждого пика занимали 3 дня.

Поэтому долгое время изучение магнитной структуры материалов было исключительной прерогативой нейтронной дифракции. И сегодня, если говорить о сложных магнитных структурах или необходимости получения данных на основе результатов порошковой дифракции, нейтронные методы остаются вне конкуренции. В качестве примера приведем недавние нейтронные исследования магнитных фазовых

переходов при воздействии давления на порошковых образцах (D.P.Kozlenko, e.a., Phys. Rev. B 92 (2015) 134409); D. P. Kozlenko, e.a., Scientific Reports 5, Article number: 8620 (2015); D. P. Kozlenko, e.a., Phys. Rev. Lett. 108 (2012) 187207).

Остановимся более подробно на исследовании влияния высокого давления на магнитную структуру несобственного мультиферроика YMn_2O_5 с сильной магнитоэлектрической связью (D.P.Kozlenko, e.a., Phys. Rev. B 92 (2015) 134409), рис. 9. В данном соединении в области низких температур при нормальном давлении реализуется сложная последовательность фазовых переходов между модулированным АФМ структурами. С повышением давления в области $P > 1$ ГПа наблюдалось подавление соразмерной и несоразмерной антиферромагнитных (АФМ) фаз с вектором распространения $q = (\sim 1/2, 0, \sim 1/4)$ и появление новой соразмерной АФМ фазы с вектором распространения $q_p = (1/2 \ 0 \ 1/2)$. Оказалось, что такое поведение сильно контрастирует с другими системами RMn_2O_5 , в которых под давлением наблюдается противоположное поведение – стабилизация соразмерной АФМ фазы с вектором распространения $q = (1/2, 0, 1/4)$. Полученные данные также позволили проанализировать роль конкурирующих магнитных взаимодействий в формировании основного магнитного состояния мультиферроиков RMn_2O_5 .

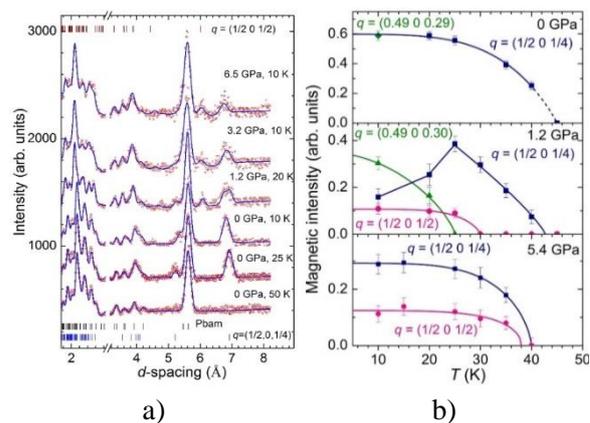


Рис. 9. Нейтронные дифракционные спектры YMn_2O_5 , измеренные при различных давлениях и температурах на дифрактометре ДН-12 и обработанные по методу Ритвельда (а). Температурные зависимости интегральной интенсивности пиков $(1-q_x, -1, -q_z)/(1-q_x, 1, -q_z)/(\pm q_x, 1, \pm q_z)$ соразмерной и несоразмерной АФМ фаз с вектором распространения $q = (\sim 1/2, 0, \sim 1/4)$ и пика $(-q_x, 1, 1-q_z)$ соразмерной АФМ фазы с вектором распространения $q_p = (1/2 \ 0 \ 1/2)$ при различных давлениях (б).

Следует отметить, что преимуществом экспериментов по нейтронной дифракции является возможность одновременного определения параметров атомной и магнитной структуры из одного набора экспериментальных данных. В то же время исследование магнитной структуры на источниках СИ требует применения специальных методик, поэтому исследования атомной и магнитной структур как правило проводятся отдельно, и иногда даже на разных установках.

За счет того, что нейтроны взаимодействуют с ядрами атомов, а не их электронными оболочками, нейтронная дифракция позволяет изучать упорядочение магнитных моментов на ядрах атомов, что совершенно невозможно с использованием синхротронного излучения (см. напр. A. J. Annala, K. N. Clausen, A. S. Oja, J. T. Tuoriniemi, and H. Weinfurter, *Neutron Diffraction Studies of the Nuclear Magnetic Phase Diagram of Copper*, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 7772; J. T. Tuoriniemi, e.a., *Neutron Experiments on Antiferromagnetic Nuclear Order in Silver at Picokelvin Temperatures*, *Phys. Rev. Lett.* 75 (1995) 3744).

Вместе с тем, как будет показано ниже, исследования магнитной структуры материалов с помощью дифракции синхротронного излучения сегодня не просто возможны, но и в ряде случаев позволяют получать информацию, которая недоступна нейтронным методам.

В.1. Резонансное магнитное рентгеновское рассеяние

Открытие резонансного рентгеновского рассеяния (K.Namikawa, M.Ando, T.Nakajima, and H.Kawata, *J. Phys. Soc. Jpn.* 54 (1985) 4099) и поляризационной зависимости магнитного рассеяния (G.Schutz, W.Wagner, W.Wilhelm, P.Kienle, R.Zeller, R.Frahm, and G.Materlik, *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987) 737) синхротронного излучения обусловило дальнейший прогресс в использовании синхротронного излучения для исследования магнитных свойств материалов. Резонансное рентгеновское рассеяние наблюдается при энергиях фотонов, близких к энергиям краев внутриатомного поглощения и обусловлено мультипольным (дипольным, квадрупольным) вкладом в рассеяние. В процессе резонанса происходит виртуальное испускание электрона с внутренней атомной оболочки в валентную зону или свободное состояние на уровне Ферми, а при последующем переходе системы из промежуточного в исходное состояние происходит испускание

фотона. Амплитуда резонансного рассеяния определяется интегралами перекрытия мультиплетов исходного и промежуточного состояний, заполнением электронных оболочек, направлением магнитных моментов атомов материала и поляризацией излучения (A.Rogalev, F.Wilhelm, N.Jaouen, J.Goulon, and J.-P.Kappler, *Lect. Notes Phys.* 697 (2006) 71). Зависимость от магнитных свойств определяется спин-орбитальным расщеплением ядерных и возбужденных состояний, а также поляризацией состояний (S. Grenier and Y. Joly, *Journal of Physics: Conference Series* 519 (2014) 012001). Величина амплитуды резонансного рентгеновского рассеяния значительно больше амплитуды обычного, нерезонансного рассеяния на электронных оболочках (Томпсоновского рассеяния), их отношение достигает 100-1000 раз для редкоземельных атомов.

Основной вклад в резонансное магнитное рентгеновское рассеяние дают дипольные и квадрупольные переходы. Дипольные переходы (E1) соответствуют квантовому числу $L=1$ и изменению квантового числа $M=0, \pm 1$. Квадрупольные переходы (E2) соответствуют квантовому числу $L=2$ и изменению квантового числа $M=0, \pm 1, \pm 2$.

Важным преимуществом резонансного магнитного рентгеновского рассеяния является чувствительность к конкретным химическим элементам, поскольку разные элементы имеют отличные энергии края поглощения. Поляризационный анализ рассеяния позволяет определить, какие типы электронных состояний участвуют в формировании атомных магнитных моментов (p, d, f электроны). Данный метод также позволяет установить многоволновой характер магнитной структуры и может быть использован в случае малых значений магнитных моментов.

В качестве примера рассмотрим исследование магнитной структуры мультиферроика $TbMnO_3$ методом резонансного магнитного рентгеновского рассеяния (S.B.Wilkins, e.a. *Phys. Rev. Lett.* 103 (2009) 207602). Для измерений использовались монокристаллы с поверхностью, ориентированной под направлениями (010) и (0, 0.28, 1). Энергия падающего излучения была выбрана вблизи L_2 края поглощения Mn. При сканировании вдоль направления (010) в обратном пространстве наблюдались три сверхструктурных рефлекса (0 τ 0), (0 2 τ 0), (0 1-2 τ 0), $\tau=0.28$ магнитной природы (рис. 9), исчезающих при отклонении от условий

резонанса. Рефлекс $(0 \ 1-2\tau \ 0)$ является второй гармоникой рефлекса $(0 \ 1-\tau \ 0)$. При изменении энергии падающего пучка фотонов до значения, соответствующего краю поглощения M_4 Tb, наблюдался сверхструктурный рефлекс $(0 \ \tau \ 1)$. Измерения азимутальных зависимостей интенсивности сверхструктурных рефлексов $(0 \ \tau \ 0)$ и $(0 \ 1-2\tau \ 0)$ позволили сделать выводы об ориентации Фурье-компонент магнитных моментов атомов Mn по отношению к кристаллографическим осям. На основании этой информации были уточнены модели магнитной структуры, полученные ранее из нейтронной дифракции. Согласно нейтронным данным, ниже точки магнитного упорядочения $T_{N1} = 42$ K в $TbMnO_3$ возникает несоразмерная магнитная фаза с коллинеарным расположением магнитных моментов Mn по отношению друг к другу. При $T_{N2} = 28$ K, температуре появления сегнетоэлектрической фазы, наблюдалось изменение симметрии магнитной структуры, связанное с поворотом магнитных моментов Mn и формированием эллиптической циклоиды (M.Kenzelmann et al., Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 087206) (рис.10). Синхротронные данные позволили выявить неколлинеарное расположение магнитных моментов марганца в магнитной фазе выше T_{N1} .

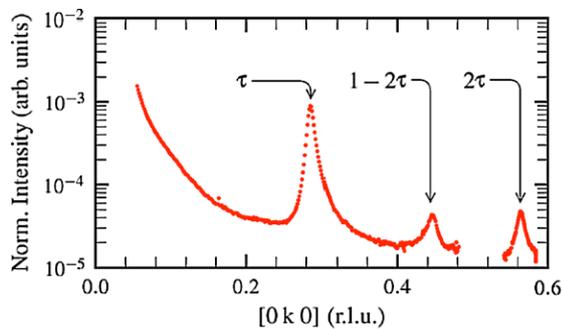


Рис. 10. Слева: Резонансные магнитные рефлексы, измеренные при сканировании образца $TbMnO_3$ вдоль направления (010) с использованием энергии падающего пучка фотонов, соответствующего L_2 краю поглощения Mn. Справа: магнитная структура $TbMnO_3$ при температурах ниже 28K, полученная на основе совместного анализа нейтронных и синхротронных данных.

Помимо магнитного упорядочения, резонансное рентгеновское рассеяние также позволяет изучать характеристики зарядового и орбитального упорядочения в сильнокоррелированных электронных системах. Для сравнения, из данных нейтронной дифракции информацию о зарядовом и орбитальном упорядочении можно получить только косвенно на основе анализа длин межатомных связей и их ориентации по отношению к кристаллографическим осям. В качестве примера рассмотрим исследование соединения $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ (P.D.Hatton, S.B.Wilkins, T.A.W.Beale, T.Johal, P.Bencok, D.Prabhakaran, and A.T.Boothroyd, Adv. in Solid State Phys. 44 (2004) 467). При температуре $T = 140$ K в спектрах резонансного рентгеновского рассеяния, измеренных вблизи края поглощения Mn L_{III} наблюдалось появление сверхструктурного рефлекса $(1/4 \ 1/4 \ 0)$, $E \approx 643$ эВ (рис. 11A), связанного с возникновением дальнего порядка в расположении e_g орбиталей ионов Mn (рис. 12). Ниже температуры Нееля наблюдалось также появление сверхструктурного магнитного рефлекса, связанного с формированием антиферромагнитного основного состояния (рис. 11B).

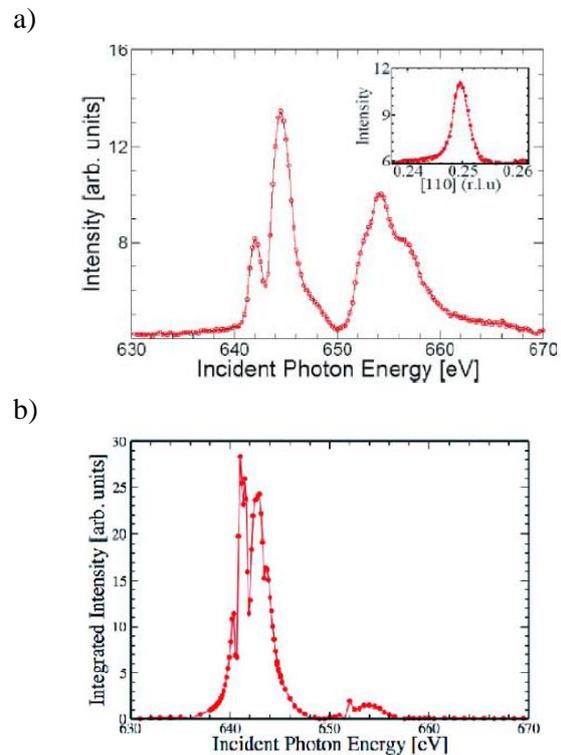


Рис. 11. Спектры резонансного рентгеновского рассеяния, измеренные для $La_{0.5}Sr_{1.5}MnO_4$ вблизи края поглощения Mn L_{III} при $T = 140$ K (a) и 63 K (b).

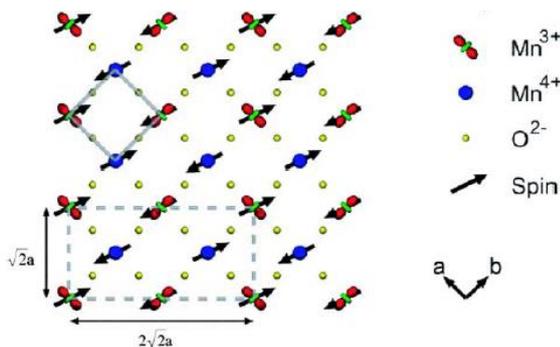


Рис. 12. Магнитное, орбитальное и зарядовое упорядочение в соединении $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$.

Полученные экспериментальные данные позволили уточнить характер магнитного и орбитального упорядочения в $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ и взаимосвязь между ними.

В.2. Рентгеновский магнитный круговой дихроизм.

Метод рентгеновского магнитного кругового дихроизма основан на поляризационной зависимости магнитного рассеяния (J. Stohr, e.a. Science 259 (1993) 65822; R.Boada, M.A.Laguna-Marco, J.A.Gallastegui, G.R.Castro, and J.Chaboy, J. Synchrotron Rad. 17 (2010) 308) синхротронного излучения. Для анализа этой зависимости проводится поочередное измерение сечения поглощения синхротронного излучения, имеющего левую и правую круговую поляризацию, при прохождении через материал, направления атомных магнитных моментов которого ориентированы параллельно или антипараллельно волновому вектору падающего пучка (J.Stohr, J. Magn. Magn. Mater. 200 (1999) 470). Принципиальная схема эксперимента по магнитному круговому дихроизму показана на рис. 13. Падающий пучок СИ монохроматизируется с помощью кристалла-монохроматора и имеет линейную поляризацию. Для создания круговой, правой или левой поляризации пучка, можно использовать разные способы, например отражение от монокристалла алмаза, ориентированного вдоль направления (111) в ассиметричной геометрии дифракции Лауэ. В эксперименте измеряется интенсивность падающего пучка СИ (I_0) и интенсивность пучка, прошедшего через образец (I_t), помещенный в продольное магнитное поле.

Энергия падающего излучения выбирается вблизи какого-либо края поглощения магнитных атомов. Интенсивность спектров поглощения определяется в основном процессами возбуждения электронов с внутренней 2p – оболочки на незаполненные состояния валентной 3d-оболочки (для случая 3d

элементов). Из-за наличия расщепления энергетических уровней с направлением спина вверх и вниз, а также спин-орбитального расщепления, разность сечений поглощения при правой и левой круговой поляризации излучения несет информацию о магнитных свойствах материала.

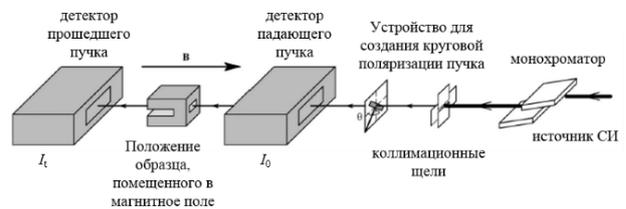


Рис. 13. Принципиальная схема эксперимента по магнитному круговому дихроизму.

С помощью рентгеновского магнитного кругового дихроизма можно получать информацию о спиновом и орбитальном вкладе в магнитный момент атома, а также природе электронных состояний, участвующих в формировании магнитных моментов и магнитокристаллической анизотропии материала. В качестве примера рассмотрим исследование мультиферроика LuFe_2O_4 (рис. 14) (К.-Т. Ко, e.a., Phys. Rev. Lett. 103 (2009) 207202). Спектр магнитного кругового дихроизма содержит отрицательный и положительный вклады относительно фонового значения в области пиков поглощения, соответствующих разновалентным ионам железа Fe^{2+} и Fe^{3+} . Это соответствует параллельной и антипараллельной ориентации магнитных моментов Fe^{2+} и Fe^{3+} относительно ориентации вектора полной намагниченности образца. Разная площадь этих вкладов связана с ферромагнитным характером основного магнитного состояния LuFe_2O_4 . По экспериментальным данным были определены значения орбитального и спинового вкладов в магнитный момент ионов Fe. Оказалось, что в данном соединении наблюдается аномально большая орбитальная составляющая магнитного момента, $m_o = 0.8 \mu_B/\text{f.u.}$ (f.u. – формульная единица), а спиновая составляющая имеет значение $2.3 \mu_B/\text{f.u.}$ Для сравнения, в большинстве магнитных оксидов величина магнитного момента атомов определяется преимущественно спиновым вкладом, а орбитальная составляющая как правило пренебрежимо мала. Большая орбитальная составляющая магнитного момента ионов Fe является причиной очень сильной магнитной анизотропии и гигантской коэрцитивности, наблюдаемой в LuFe_2O_4 .

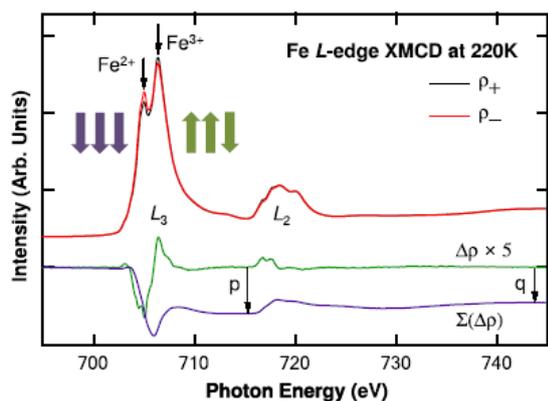


Рис. 14. Спектры рентгеновского поглощения LuFe_2O_4 , измеренные на краях поглощения Fe L_2 , L_3 для $T = 220$ K при параллельной (ρ_+) и антипараллельной (ρ_-) ориентации вектора намагниченности образца и вектора вращения поляризации пучка фотонов, и спектр магнитного кругового дихроизма $\Delta\rho = \rho_+ - \rho_-$.

Тем не менее, несмотря на значительный прогресс в развитии методов рассеяния СИ, пока они не составляют серьезной конкуренции методам рассеяния нейтронов в решении задачи по определению магнитной структуры конденсированных сред. В случае нерезонансного магнитного рассеяния СИ это обусловлено крайне низкой интенсивностью магнитного сигнала (в $\sim 10^{-7}$ раз меньше интенсивности Томпсоновского рассеяния). В случае резонансного рассеяния СИ зачастую возникают трудности в интерпретации экспериментальных данных, связанные с достаточно сложным математическим моделированием. В случае синхротронных исследований необходимо использовать монокристаллы для измерений, что не всегда позволяет измерить достаточное количество отражений чисто магнитной природы для определения магнитной структуры за разумное время, да и получение монокристаллов возможно далеко не для всех магнитных материалов.

В то же время, методы резонансного магнитного рентгеновского рассеяния и магнитного кругового дихроизма позволяют получить дополнительную информацию, которую невозможно получить с помощью методов рассеяния нейтронов – определить орбитальный и спиновый вклады в атомный магнитный момент с высокой точностью и даже в случае парамагнитных материалов, природу электронных состояний, участвующих в формировании магнитных моментов и магнитокристаллической анизотропии материала. Селективная чувствительность резонансного магнитного рентгеновского рассеяния позволяет эффективно использовать

этот метод для уточнения моделей сложных магнитных структур, включающих магнитное упорядочение нескольких типов атомов. Для соединений, содержащих магнитные атомы с большим сечениями поглощения нейтронов – Gd, Eu, Sm, данный метод является важным дополнением к нейтронной дифракции для исследования характера магнитного упорядочения таких атомов в структуре.

III. ВЗАИМОДОПОЛНЯЮЩЕЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ И СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСИСТЕМ

A. Нейтронная и рентгеновская рефлектометрия слоистых наноструктур

Схема эксперимента по рассеянию нейтронов от границы раздела сред показана на рис. 15. Принципиально данная схема справедлива и для рентгеновского излучения. Основные положения теории и эксперимента по рентгеновской и нейтронной рефлектометрии можно найти в (Daillant, J., Gibaud, A. (Eds.), *X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Lect. Notes Phys. 770 (Springer, Berlin Heidelberg 2009), DOI 10.1007/978-3-540-88588-7). Анализ экспериментально измеренной зависимости интенсивности нейтронов, зеркально отраженных от границы раздела сред, от значения вектора рассеяния позволяет получить информацию о распределении плотности длин когерентного рассеяния нейтронов по глубине образца, вдоль оси, перпендикулярной границе раздела сред. В последние годы все больший интерес исследователей привлекает анализ сигнала незеркально рассеянных нейтронов. Это связано с тем, что данный канал рассеяния несет информацию о неоднородностях границ раздела сред в латеральной плоскости. Эти неоднородности могут быть связаны с атомной шероховатостью, наличием структурных или магнитных доменов на поверхности, включая магнитную шероховатость, а также с наличием трехмерно упорядоченных микро- или наноструктур на поверхности образца или в его приповерхностном слое (см. напр. Yohko F. Yano, e.a. *Journal of Synchrotron Radiation* 17 [4] (2010) 511; P. Gutfreund, e.a. *Langmuir*, 32 [35] (2016) 9091).

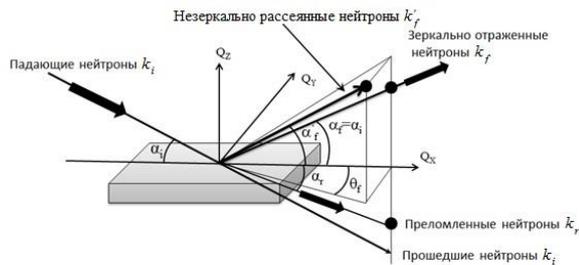


Рис. 15. Схема эксперимента по рассеянию нейтронов (или рентгеновских фотонов) от границы раздела сред в скользящей геометрии. Падающие нейтроны характеризуются волновым вектором k_i и углом скольжения α_i . Показаны зеркально отраженная нейтронная волна ($\alpha_f = \alpha_i$) и незеркально отраженные нейтроны, для которых угол рассеяния отличается от значения угла скольжения ($\alpha_f \neq \alpha_i$ или $\theta_f \neq 0$, или оба условия выполнены). Также приведены нейтронная волна, прошедшая через образец без взаимодействия с ним, и преломленная нейтронная волна, характеризуемая углом преломления α_r .

Как рентгеновская, так и нейтронная рефлектометрия имеют специфические преимущества и недостатки. К преимуществам рентгеновского метода относятся высокая светосила, возможность измерения очень малых значений коэффициента отражения (до 10^{-10}), высокая разрешающая способность, чувствительность к химическому составу образца, возможность изучать динамику быстротекущих процессов. Вместе с тем, метод имеет и недостатки, к которым можно отнести трудности при исследованиях требующих сложных систем создания необходимых условий на образце, нетривиальная теоретическая интерпретация данных по отражению рентгеновских фотонов от магнитных слоистых наноструктур, трудности при исследовании скрытых границ раздела и невозможность реализации эксперимента по трехмерной магнитной рефлектометрии. Нейтронный метод непосредственно количественно измеряет намагниченность, интерпретация данных достаточно проста и дает количественные характеристики, возможно количественно определить значение и направление намагниченности в различных слоях многослойной наносистемы. С помощью нейтронов легко изучать скрытые границы раздела, при необходимости можно наносить на поверхность изучаемого образца буферные защитные слои, зачастую можно исследовать реальные, а не специально подготовленные для эксперимента объекты. Возможно использовать изотопное замещение для увеличения контраста при измерениях. Но при этом нейтронные

методы обладают малой светосилой, и каждое измерение занимает до нескольких часов. В стробоскопическом режиме можно изучать процессы длительностью только около 10 микросекунд и более, что существенно уступает возможностям синхротронного метода. Разрешающая способность метода и минимальный измеряемый коэффициент отражения (до 10^{-7}) существенно уступают рентгеновскому методу. Также нейтроны не позволяют реализовать резонансные и спектроскопические методики, чувствительные к различным типам атомов в исследуемом образце, что легко реализуется для рентгеновского метода. Как и в случае с магнитной дифракцией, нейтроны не позволяют различить спиновые и орбитальные магнитные моменты. Проиллюстрируем отмеченные особенности на некоторых примерах.

В работе (M. Mezger, e.a. PNAS 103 [49] (2006) 18401) методом рефлектометрии высокоэнергетичного синхротронного излучения исследовалась самоорганизация монослоев поверхностно-активного вещества (ПАВ) октадецил-трихлорсилана (ОТС) на кремниевых подложках и взаимодействие воды с этими сильно гидрофобными подложками с разрешением на уровне Ангстрема. На рисунке 16 показаны результаты измерений и обработки данных для сухого слоя ПАВ.

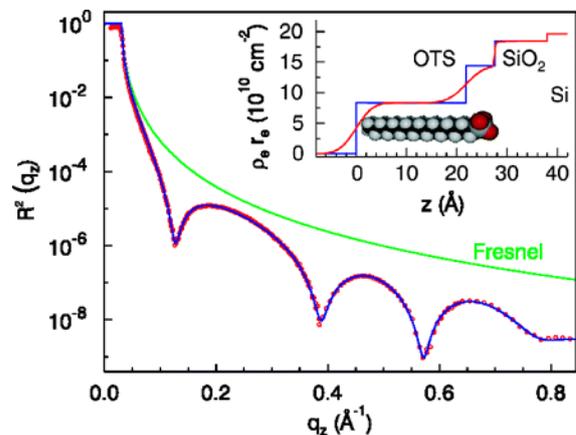


Рис.16. Коэффициент отражения рентгеновского излучения от сухого моно слоя ОТС на кремниевой подложке. Для сравнения приведена зависимость коэффициента отражения для чистой кремниевой подложки (зеленая линия). Теоретическая модель, предполагающая расположение головных частей молекул ОТС на поверхности подложки и хвостов молекул, ориентированных перпендикулярно поверхности идеально описывает экспериментальные данные (синяя линия). На вставке показан профиль электронной плотности полученный на основе экспериментальных данных (синяя линия - идеальный профиль, красная линия - реальный профиль электронной плотности, учитывающий шероховатость границ раздел слоев).

Нейтронные исследования с такой разрешающей способностью и в таком широком диапазоне передач импульса проводить не представляется возможным. На рисунке 17 (D.J.Menzies, e.a., J. R. Soc. Interface 9 (2012) 1008) показано сравнение рентгеновских и нейтронных рефлектометрических экспериментальных данных, полученных на трех различных полимерных пленках, нанесенных на кремниевую подложку. Легко заметить, что и диапазон переданных импульсов и разрешающая способность нейтронного эксперимента существенно уступает рентгеновскому.

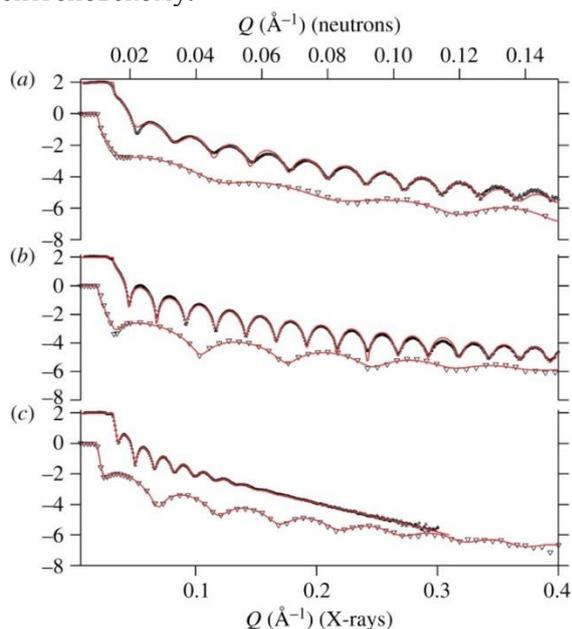


Рис.17. Коэффициенты отражения рентгеновского излучения (верхние кривые на рисунках (a), (b) и (c)) и нейтронов (нижние кривые на тех же рисунках) для трех различных по технологии нанесения полимерных пленок на поверхности кремния. Рентгеновские данные сдвинуты по вертикали относительно нейтронных на 10^2 для наглядности.

Чувствительность к типу элемента (за счет разницы в энергии края поглощения) позволяет использовать метод магнитного кругового дихроизма в прецизионных исследованиях распределения магнитного момента в магнитных слоистых наноструктурах. Интересным объектом являются слоистые структуры, образованные ферромагнитными 3d металлами и немагнитными (в обычном состоянии) 5d металлами, например, Ni_n/Pt_m , являющимися прототипами материалов для записи и хранения информации нового поколения (F.Wilhelm, e.a., Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 413). Исследования методом магнитного кругового дихроизма позволили послойно определить величину намагниченности в

исследуемых образцах (рис. 18) и подтвердить существование ферромагнитной поляризации, возникающей в слоях Pt за счет эффектов близости от слоев Ni. Величина наведенного магнитного момента оказалась достаточно значительной, около 0.3 мВ.

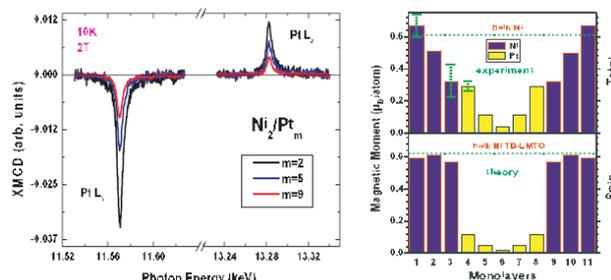


Рис. 18. Слева: Экспериментальные спектры магнитного кругового дихроизма от образцов Ni_2/Pt_m . Справа: экспериментальный и рассчитанный профиль намагниченности в многослойной структуре Ni_6/Pt_5 . Показаны только спиновые составляющие магнитного момента.

Но наряду с отмеченными уникальными возможностями, рентгеновские методы зачастую оказываются менее эффективными или вообще не позволяют получить информацию, доступную на основе анализа нейтронных рефлектометрических данных. Для изучения биологических объектов и систем часто необходимо использовать системы для создания необходимых условий (влажности, pH, температуры, состава атмосферы и т.д.). Тогда бывает необходимо проводить эксперимент таким образом, что падающий и отраженный пучки излучения проходят сквозь подложку, на которую нанесен изучаемый объект. В случае с рентгеновским излучением такие эксперименты невозможны, так как излучение поглощается в толстой подложке, а для нейтронной рефлектометрии данная проблема отсутствует благодаря высокой проникающей способности нейтронов. Так, например в работе (A. Mashaghi, e.a., Chem. Soc. Rev., 43 (2014) 887) приведены исследования структуры биологических мембран на подложке TiO_2 . Над поверхностью мембраны находился растворитель, обеспечивающий соблюдение необходимых биологических условий для мембраны. Нейтроны проходили сквозь подложку и отражались от био-мембраны, как показано на рисунке 19.

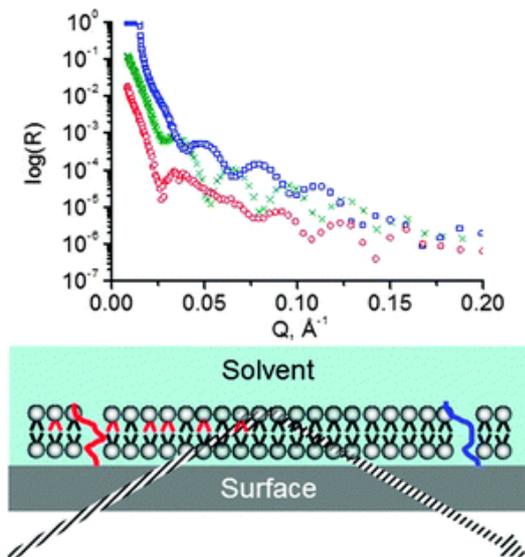


Рис. 19. Схема нейтронного рефлектометрического эксперимента. Нейтронный пучок проходит сквозь подложку и отражается от границ раздела подложка – био-мембрана и био-мембрана – растворитель. Сверху показаны коэффициенты отражения нейтронов для различных модификаций изотопного состава био-мембран.

Уникальная особенность нейтронной рефлектометрии состоит и в том, что за счет вариации изотопного состава объекта можно выделять в спектрах сигналы от отдельных компонент сложной системы. Так в работе (V. Rondelli, e.a., *Scientific Reports* | 6:20997 | (2016) DOI: 10.1038/srep20997) изучалось взаимодействие амилоидов с биологическими мембранами. Амилоиды – специфические белки, агрегация которых считается ответственной за возникновение такого неизлечимого сегодня заболевания как болезнь Альцгеймера. Нейтронная рефлектометрия позволила на микроскопическом уровне исследовать специфическую упаковку различных биологических молекул, входящих в состав теста на беременность женщин и определить причины ограниченной достоверности таких тестов (J.R.Lu e.a. *Langmuir* 30 (2014) 5880). Возможность вариации изотопического состава изучаемого объекта позволяет в случае нейтронной рефлектометрии реализовать исследование структуры нано систем в зависимости от расстояния от поверхности подложки, но которую объект нанесен (M.Kerscher e.a. *Phys. Rev. E* 83 (2011) 030401(R)). Обзор широких возможностей нейтронной рефлектометрии для характеристики технологически важных многослойных металлических покрытий, включая и ядерные материалы можно найти в (Michael J. Demkowicz and Jaroslaw Majewski

Metals 2016, 6, 20). Аналогичные эксперименты с использованием синхротронного излучения практически не реализуемы.

И, наконец, когда речь идет о расшифровке сложного трехмерного упорядочения магнитных моментов в слоистых наноструктурах, нейтроны оказываются незаменимы (C. H. Marrows, L. C. Chapon, S. Langridge ‘Spintronics and functional materials’ *Materials Today* 12, 7-8 (2009) 70; M. R. Fitzsimmons, Ivan K. Schuller ‘Neutron scattering - The key characterization tool for nanostructured magnetic materials’ *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 350 (2014) 199).

В качестве примера рассмотрим недавнюю работу по наблюдению магнито-электрического эффекта в гибридной слоистой наноструктуре (F.Katmis, V.Lauter, F.S.Nogueira, e.a. *Nature* 533 (2016) 513). Топологические изоляторы (см. обзор Y.Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* 82 (2013) 102001) относятся к материалам с проводящими состояниями на своей поверхности (в объеме они – изоляторы) с необычными свойствами, обусловленными топологическими эффектами. Такие вещества представляют особый интерес для приложений в области спинтроники, поскольку спины электронов на поверхности оказываются связанными с их импульсами. Этот факт можно использовать в практических применениях. В рассматриваемой работе показано, что связь на границе раздела между ферромагнитным изолятором (сульфидом европия, EuS) и топологическим изолятором (селенид висмута, Bi₂Se₃) индуцирует возникновение ферромагнитного упорядочения магнитных моментов на границе раздела уже при комнатной температуре, тогда как EuS становится ферромагнетиком только при температурах ниже 17 К. Наблюдавшийся магнито-электрический отклик в этой гибридной структуре открывает новые возможности контроля намагниченности с помощью электрического поля, что является основной проблемой в области спинтроники. На рисунке 20 приведена структура и схема упорядочения магнитных моментов в гибридной наноструктуре, полученная с помощью рефлектометрии поляризованных нейтронов. Вместе с тем имеется множество примеров, когда две методики удачно взаимно дополняют друг друга, позволяя изучить различные аспекты одной и той же проблемы (см. напр. S.J. Callori, e.a., *Metals* 2016, 6, 125; Emanuel Schneck e.a., *PNAS* 113 [34] (2016) 9521).

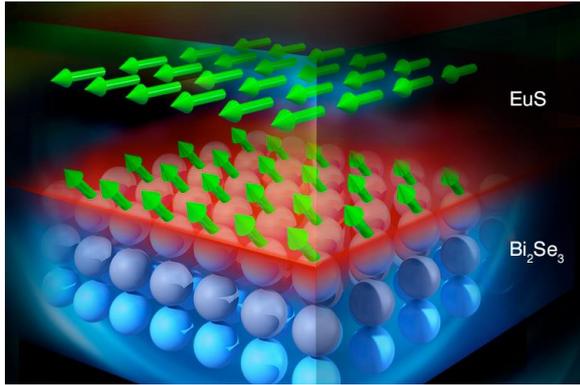


Рис. 20 Структура Bi_2Se_3 -EuS бислоистой пленки. Для верхнего слоя распределение направления вектора намагниченности атомов по Eu показано зелеными стрелками. Синие сферы представляют Bi_2Se_3 слои вблизи интерфейса, которые намагничиваются в непосредственной близости к ферромагнитному изолятору EuS.

В. Малоугловое рассеяние нейтронов и синхротронного излучения для исследования наносистем

Малоугловое рассеяние рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов относится к методам структурного анализа низкого пространственного разрешения (L. A. Feigin and D. I. Svergun, Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering, Plenum Press/Springer, New York, 1987; O. Glatter, Journal of Applied Crystallography 10 (1977) 415). Метод широко используется для получения информации о характеристиках надатомной структуры вещества в диапазоне 1-100 нм. Принципиальная схема эксперимента по малоугловому рассеянию показана на рис. 21. В эксперименте анализируется зависимость интенсивности излучения, упруго когерентно рассеянного на образце, от вектора рассеяния при малых углах рассеяния, абсолютная величина которого связана с длиной волны и углом рассеяния как $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$.

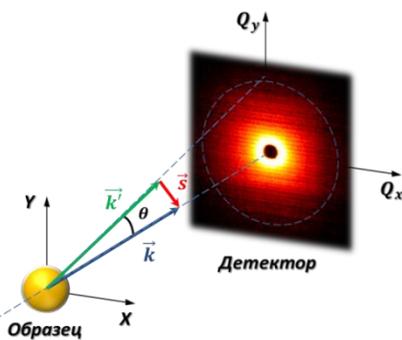


Рис. 21. Принципиальная схема эксперимента по малоугловому рассеянию.

Интенсивность упругого когерентного рассеяния с учетом усреднения относительно вектора рассеяния \vec{q} можно записать в виде

$$I(q) = \left| \int_V \rho(\vec{r}) \frac{\sin(qr)}{qr} dV \right|,$$

где $\rho(\vec{r})$ - пространственное распределение плотности когерентной амплитуды рассеяния образца, интегрирование проводится по всему объему исследуемого образца V . Представленная формула представляет собой Фурье – преобразование, создающее «изображение» исследуемой системы в q – пространстве. Задача структурных малоугловых исследований – по измеренной интенсивности $I(q)$ восстановить пространственное распределение плотности $\rho(\vec{r})$ в исследуемом объекте.

С помощью метода малоуглового рассеяния можно получать информацию о структурных характеристиках широкого круга наносистем и наноструктурированных материалов в различных агрегатных состояниях, включая растворы, коллоидные системы, полимеры, гели, биологические макромолекулярные комплексы, мембраны, вирусы, сплавы, порошки, стекла и др. Типичный профиль кривой малоуглового рассеяния показан на рис. 22.

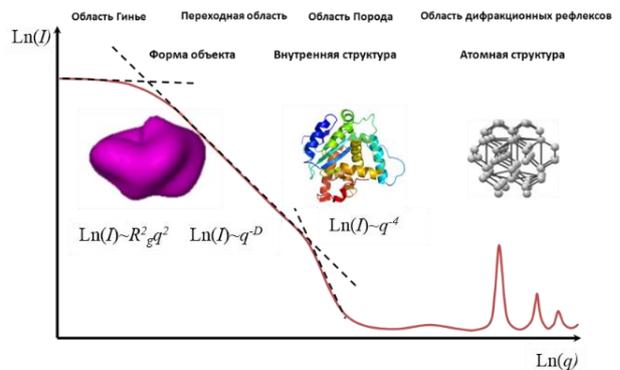


Рис. 22. Типичный профиль кривой малоуглового рассеяния и участки, характеризующие определенный вклад компонентов и структуры исследуемой системы.

Объекты, исследуемые с помощью малоуглового рассеяния рентгеновского (синхротронного) излучения и нейтронов, в общем виде можно описать как ансамбль частиц, помещенных в однородную среду – твердую матрицу или растворитель, характеризующую пространственным распределением плотности когерентной амплитуды рассеяния ρ . Разность между средним значением $\bar{\rho}$ и ρ , называется контрастом, $\Delta\rho = \bar{\rho} - \rho$. Контраст является важной величиной, характеризующей

эффективность применения метода малоуглового рассеяния для получения структурной информации об исследуемом объекте.

В случае приближения однородных частиц, формула интенсивности малоуглового рассеяния трансформируется к виду

$$I(q) = (\bar{\rho} - \rho_s)^2 \left\langle \left| \int_V e^{iqr} dV \right|^2 \right\rangle = (\Delta\rho)^2 V^2 F^2(q)$$

где $F(q)$ – формфактор, зависящий от формы и размеров изучаемой частицы, для которого в ряде частных случаев может быть получено аналитическое выражение.

В общем случае неоднородных частиц распределение плотности когерентной амплитуды рассеяния исследуемых частиц можно представить в виде суперпозиции однородного вклада и дополнительного флуктуирующего вклада. Тогда формулу интенсивности можно представить в виде

$$I(q) = (\Delta\rho)^2 I_c(q) + 2\Delta\rho I_{cf}(q) + I_f(q),$$

где первый член соответствует рассеянию на однородном вкладе в плотность когерентной амплитуды рассеяния исследуемых частиц и определяется формой и объемом частицы, третий член определяется рассеянием на неоднородностях плотности когерентной амплитуды рассеяния, второй член – перекрестный. Определение всех трех вкладов в интенсивность малоуглового рассеяния дает возможность получения наиболее полного представления о структуре исследуемой системы. Это достигается за счет вариации значения $\Delta\rho$ путем изменения плотности когерентной амплитуды рассеяния с помощью изотопного замещения. Основанный на таком подходе метод называется метод вариации контраста (Н. Stuhmann, *Acta Crystallographica Section A* 26 (1970) 297; Н. Stuhmann, *Acta Crystallographica Section A* 64 (2008) 181).

Использование метода вариации контраста в малоугловом рассеянии рентгеновского излучения показывает, что изменить рассеивающие свойства частицы по отношению к рассеивающим свойствам растворителя, то есть изменить контраст в рассеянии рентгеновских лучей, на практике крайне трудно. Для этого в раствор исследуемых молекул необходимо добавить вещество, электронная плотность которого больше таковой у воды. Круг этих веществ очень ограничен (сахароза, глицерин), к тому же интервал изменения контраста невелик (М. Н. J. Koch and Н. В.

Stuhmann, in *Methods in Enzymology*, Vol. Volume 59 (L. G. Kivie Moldave, ed.), Academic Press, 1979, p. 670). При этом, изменение свойств растворителя может оказывать влияние на конформационные свойства высокомолекулярных соединений и особенности взаимодействия между растворителем и диспергированным веществом. Указанные особенности можно отнести к существенным недостаткам рентгеновского излучения применительно к малоугловому рассеянию.

С другой стороны, вариацию контраста возможно использовать в малоугловом рассеянии рентгеновских лучей, изменяя не плотности матрицы, а плотность отдельных участков исследуемого объекта. Для этого присоединяют к частице тяжелые атомные метки – вводят в молекулы тяжёлые атомы – и, анализируя изменения в кривой рассеяния, находят расстояние между этими участками. Примеры использования данного подхода можно найти в (J. Lipfert and S. Doniach, *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* 36 (2007) 307). Но на практике подобные изменения структуры являются довольно трудоемкими, и часто могут повлечь за собой изменение физико-химических свойств изучаемых систем.

Малоугловое рассеяние нейтронов, напротив, дает гораздо более широкие возможности вариации контраста за счет изотопного замещения. Это связано с тем, что многие растворители содержат водород, а длины когерентного рассеяния нейтронов водорода и дейтерия имеют разные знаки, $b_H = -3.74$ фм и $b_D = 6.67$ фм. В результате, например, если растворитель – вода, то частичное замещение H_2O на D_2O позволяет вообще убрать рассеяние на растворителе ($\rho_s=0$) и исследовать только рассеяние на интересующих частицах, присутствующих в его среде

К преимуществам использования синхротронного излучения для малоугловых экспериментов можно отнести высокое разрешение, достигаемое за счет высокой степени коллимации, и очень высокую светосилу современных источников СИ. На рис. 23 продемонстрированы кривые малоуглового рассеяния, от образца трековых мембран, полученные с использованием малоуглового рассеяния нейтронов (а) (G. Péry and A. Kuklin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 185 (2001) 198) и

рентгеновских лучей (б) G. Pery, Journal of Applied Crystallography 40 (2007) 433). Сравнение картин рассеяния в одном диапазоне значений векторов рассеяния показывает существенно более высокое разрешение данных, полученных на синхротронном источнике по сравнению с нейтронными данными.

Разрешение спектрометров, использующих в качестве источника излучения синхротрон, таких как ID2, ID14-3 (ESRF, Гренобль, Франция) составляет $\Delta Q/Q \sim 1\%$, для нейтронных малоугловых спектрометров, например D11, D22 (ILL, Гренобль Франция), ЮМО (ОИЯИ, Дубна, Россия), отношение составляет $\Delta Q/Q \sim 10\%$. Наличие высокого разрешения в ряде случаев является необходимым для корректного анализа экспериментальных результатов.

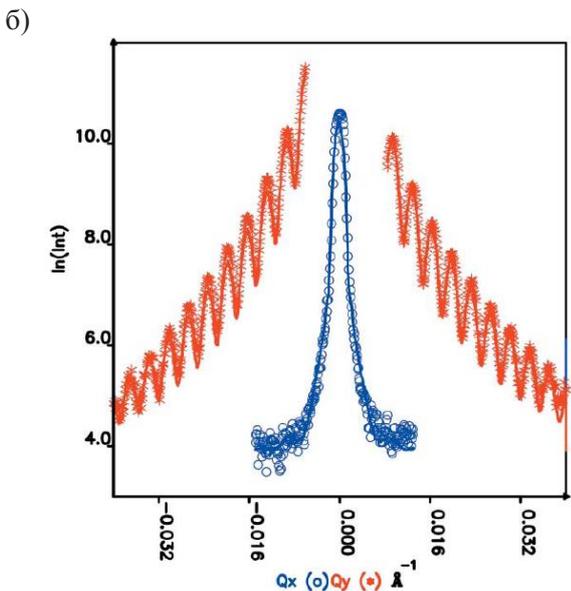
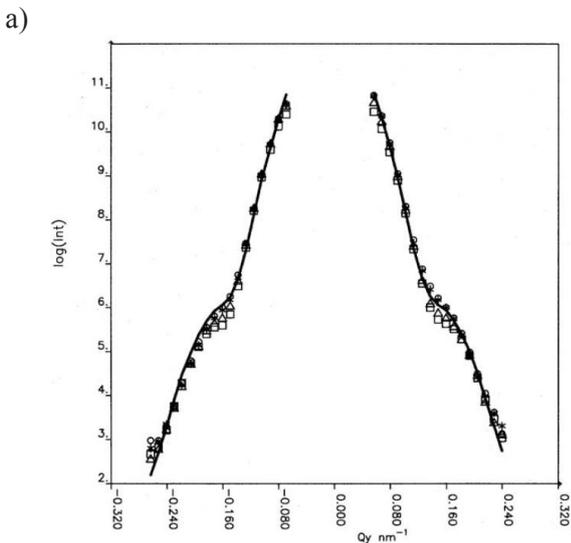


Рис. 23. Кривые малоуглового рассеяния от трековых мембран, полученных с использованием нейтронов (а) и

рентгеновского излучения от синхротронного источника (б).

Неоспоримым преимуществом использования нейтронов в малоугловом рассеянии является возможность изучения магнитных объектов, благодаря наличию у нейтрона магнитного момента, и использование метода вариации контраста, в основе которого положена описанная выше возможность изотопного замещения в исследуемых системах.

Представленные преимущества и недостатки использования нейтронов или рентгеновского излучения в малоугловом эксперименте, не дают однозначного выбора в пользу одного из них. Как правило, конечный выбор средства диагностики исследуемых систем методом малоуглового рассеяния определяется кругом задач, на решение которых направлено исследование. Идеальным является взаимодополняющее использование обоих видов излучения, что значительно расширяет и дополняет информативность малоугловых данных. Это подтверждается большим количеством публикаций в области исследования биологических, полимерных, высокодисперсных объектов, демонстрирующих взаимную дополнительность методов.

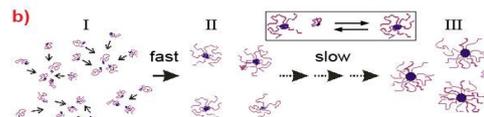
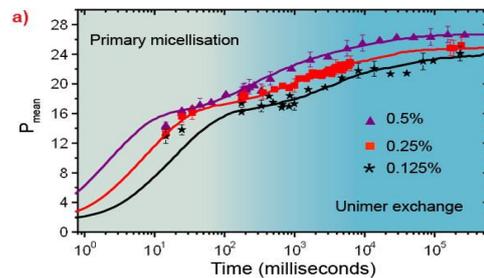
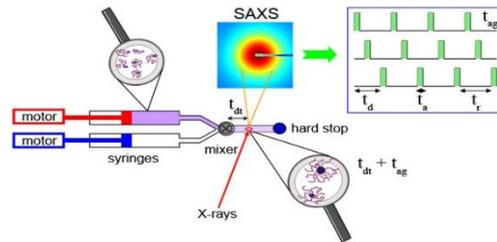


Рис. 24. Схема эксперимента (слева) по малоугловому рассеянию синхротронного излучения в реальном времени. Справа: а) Временная зависимость среднего числа молекул сополимера в мицелле (P_{mean}) для трех различных концентраций молекул блок сополимера в растворе. Сплошные линии соответствуют модельному описанию данных с использованием моделей нуклеации и кластеризации. б) Схематическое представление процесса

формирования мицелл, состоящего из быстрой фазы нуклеации, когда резко падает концентрация индивидуальных полимерных молекул в растворе и медленной фазы роста больших мицелл в растворе вплоть до достижения равновесной концентрации мицелл и отдельных полимерных молекул.

Высокая светосила в сочетании с высоким пространственным разрешением позволяют изучать с помощью малоуглового рассеяния синхротронного излучения динамику быстро протекающих процессов. В работе (P. Panine, S. Finet, T. Weiss, and T. Narayanan, *Adv. Colloid Interf. Sci.* **127** (2006) 9; G.V. Jensen e.a., *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 7214). Исследовалось спонтанное формирование мицеллярных агрегатов молекул блочных сополимеров в растворе в режиме реального времени с использованием малоуглового рассеяния синхротронного излучения. Впервые удалось наблюдать кинетику образования мицелл, что позволяет проводить моделирование с использованием моделей нуклеации и кластеризации. Схема эксперимента и полученные результаты показаны на рисунке 24.



Рис.25. Схематичное изображение Неелевского скирмиона наложенного на фоновое изображение кристаллической решетки кристалла GaV_4S_8 , в котором он был обнаружен. Стрелки изображают индивидуальные спины, направление которых вращается в радиальном направлении при движении от периферии объекта к его центру.

Уникальные возможности нейтронного рассеяния для изучения магнетизма были использованы в работе (I.Kezsmarki e.a., *Nature Materials* **14** (2015) 116). С помощью малоуглового рассеяния поляризованных нейтронов удалось впервые наблюдать скирмионы Неелевского типа в GaV_4S_8 . Скирмионы представляют собой спиновые вихревые структуры нанометрового диапазона

размеров. Изначально они возникли как абстрактные объекты в теориях элементарных частиц. Интерес к скирмионам сильно возрос в последние годы, поскольку оказалось возможным их экспериментальное наблюдение в киральных (то есть обладающих право-левой асимметрией) магнетиках. Предполагается, что такие необычные образования могут привести к новой революции в области спинтроники и систем хранения информации. На рисунке 25 показано схематичное изображение Неелевского скирмиона, построенного на основе анализа экспериментальных данных.

Как и в ранее рассмотренных разделах, зачастую именно совместное использование рентгеновского (синхротронного) и нейтронного малоуглового рассеяния позволяет получить наиболее достоверную и всеобъемлющую информацию об исследуемой системе. В этом смысле совершенно справедливо утверждение, что чем более широкий спектр экспериментальных методик и теоретических подходов используется, тем надежнее и полнее получаемые результаты. В качестве иллюстрации приведем исследование конденсации белка FKBP39 (C. Edlich-Muth, e.a, *J Mol Biol.* **427**(10) (2015) 1949). Данный белок присутствует в клетках некоторых насекомых. Его роль заключается в том, чтобы контролировать процесс упаковки и частичной распаковки молекул ДНК в хромосомах в процессах синтеза белковых молекул в клетках.

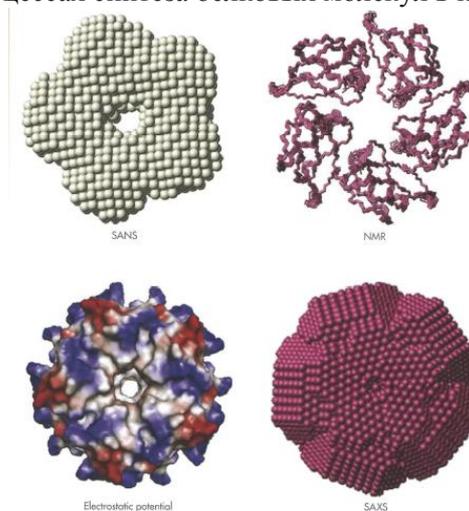


Рис. 26. Структура белка насекомых FKBP39, установленная на основе результатов исследований методами ЯМР, синхротронного и нейтронного малоуглового рассеяния и теоретического моделирования.

Исследования проведены с использованием метода ядерного магнитного резонанса, малоуглового рассеяния синхротронного излучения и нейтронов, а также теоретического

моделирования. Результаты показаны на рисунке 26. Комбинация всех указанных методик позволила получить достоверную информацию о структурной организации белка в виде пятигранного бублика с отверстием в центре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методы синхротронных исследований конденсированных сред продемонстрировали впечатляющее развитие за довольно короткий промежуток времени. В тех вышеописанных научных областях, где еще недавно полностью доминировали нейтронные методики, на сегодняшний день методы рассеяния синхротронного излучения стали важным дополняющим методом исследований. Вместе с тем, проведенный в данной статье анализ показывает, что в ближайшем будущем методы рассеяния синхротронного излучения не смогут стать заменой методов рассеяния нейтронов, и

их развитие будет иметь взаимодополняющий, а не конкурирующий характер. Это связано с принципиальными физическими ограничениями, обусловленными различным характером взаимодействия нейтронов и фотонов с веществом, а также различиями в технической реализации экспериментальных методов и разницей в теоретических моделях, лежащих в основе методов обработки экспериментальных данных.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражает искреннюю признательность доктору А.В.Рогачеву (ЛНФ ОИЯИ) за обсуждения сравнительных возможностей нейтронного и рентгеновского малоуглового рассеяния и написание вводной части раздела 3.2 и проф. Р.Пинн (Университет Калифорнии в Санта Барбаре) за обсуждения методов рентгеновской и нейтронной рефлектометрии.