

Структурно-динамические исследования наноматериалов на пучках ОХН

И.М.Дубовский, В.Т.Лебедев, А.П.Серебров

Комплекс ОХН

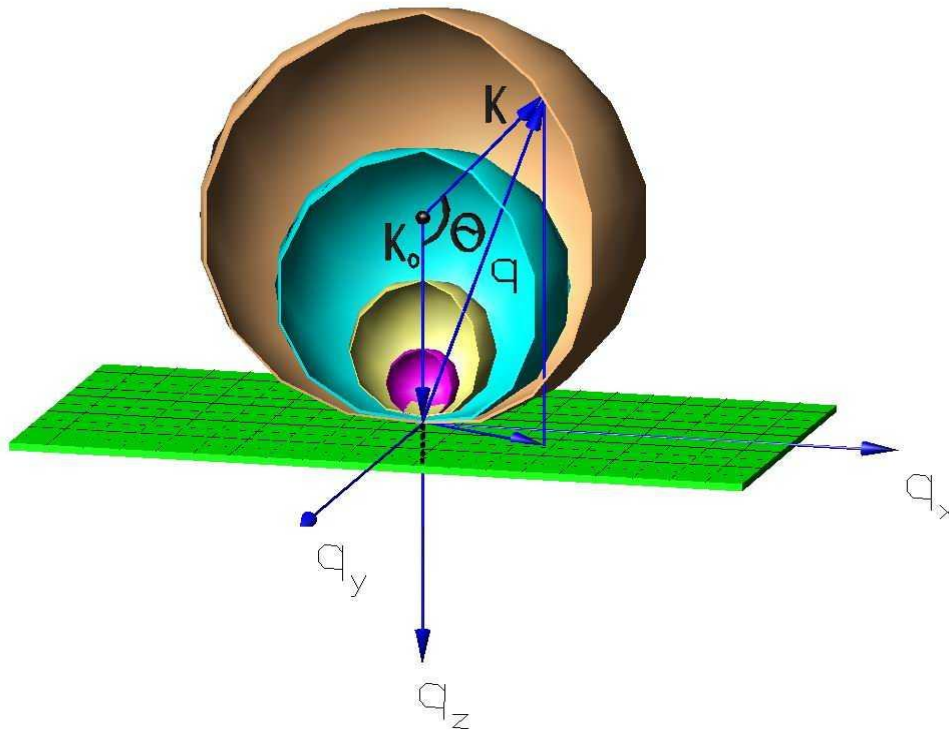
ОХН-дифрактометр ($\lambda = 30-50$ нм)

Спин-эхо-спектрометр ($\lambda = 50-100$ нм)

Serebrov A.P., Lebedev V.T., Lepekhin A.V.

Ultracold Neutron Diffractometry for Nanostructural Studies. //

Nuclear Instruments and Methods. A. 2006. V. 562. P. 365-370



3D-дифракция ОХН

$$(q_z + k_o)^2 + q_x^2 + q_y^2 = k_o^2$$

SANS + рефлектометрия

Холодные нейтроны (CN):

SANS – 2D-дифракция в q -плоскости

Сечение $d\sigma/d\Omega \sim |F(\mathbf{q})|^2$ - 3D-образ
объекта в q -пространстве

Плотность длины рассеяния

$\rho(\mathbf{R}) = \rho(x, y, z)$ в объеме частицы

Форм-фактор

$F(q_x, q_y, q_z) \sim$

$$\int \rho(x, y, z) \exp[i(q_x \cdot x + q_y \cdot y + q_z \cdot z)] dx dy dz$$

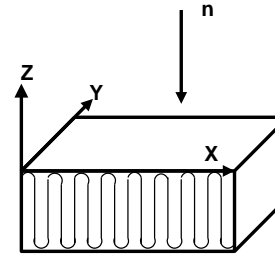
CN: Форм-фактор

$F(q_x, q_y, 0) \sim$

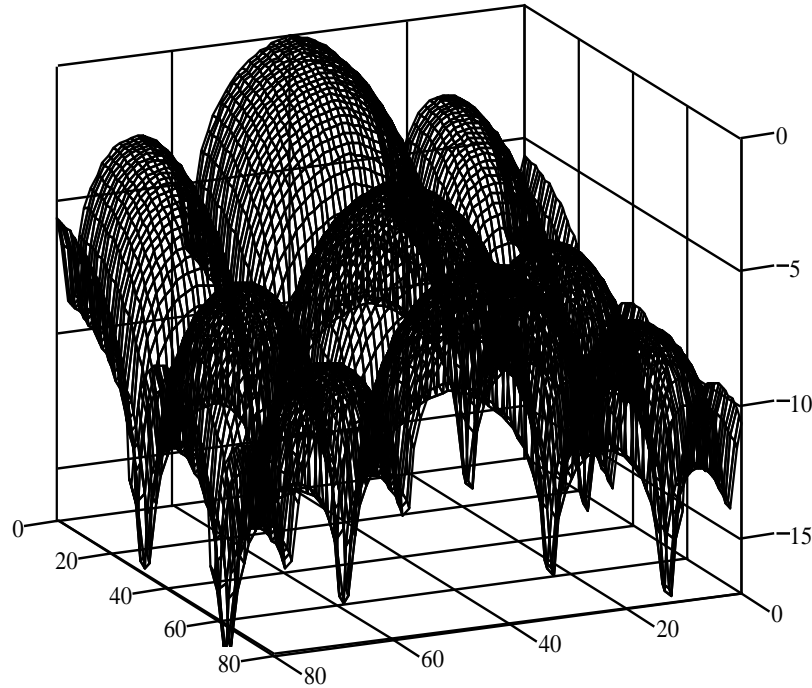
$$\int \rho(x, y, z) \exp[i(q_x \cdot x + q_y \cdot y)] dx dy dz$$

усреднен по оси Z

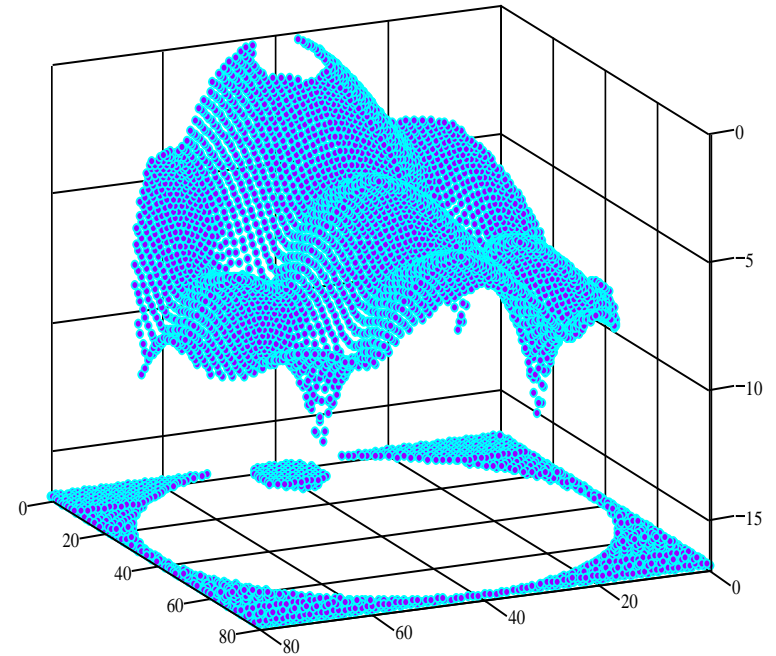
Разрешение $\Delta q_{x,y} \approx \Delta k_{ox,y} = 0.012 \text{ nm}^{-1}$,
 $\Delta q_z \approx \Delta k_{oz} = 0.037 \text{ nm}^{-1}$
q-объем $V_q = (4\pi/3)(k_{\text{omax}}^3 - k_{\text{omin}}^3) = 0.18 \text{ nm}^{-3}$
 $k_{\text{omin}} = 0.07 \text{ nm}^{-1}$, $k_{\text{omax}} = 0.35 \text{ nm}^{-1}$
 Число ячеек $N_q \sim 4 \cdot 10^4$,
 объем ячейки $\Delta q_x \cdot \Delta q_y \cdot \Delta q_z \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ nm}^{-3}$



dimensions
 $X:Y:Z = 1.5:0.75:1$

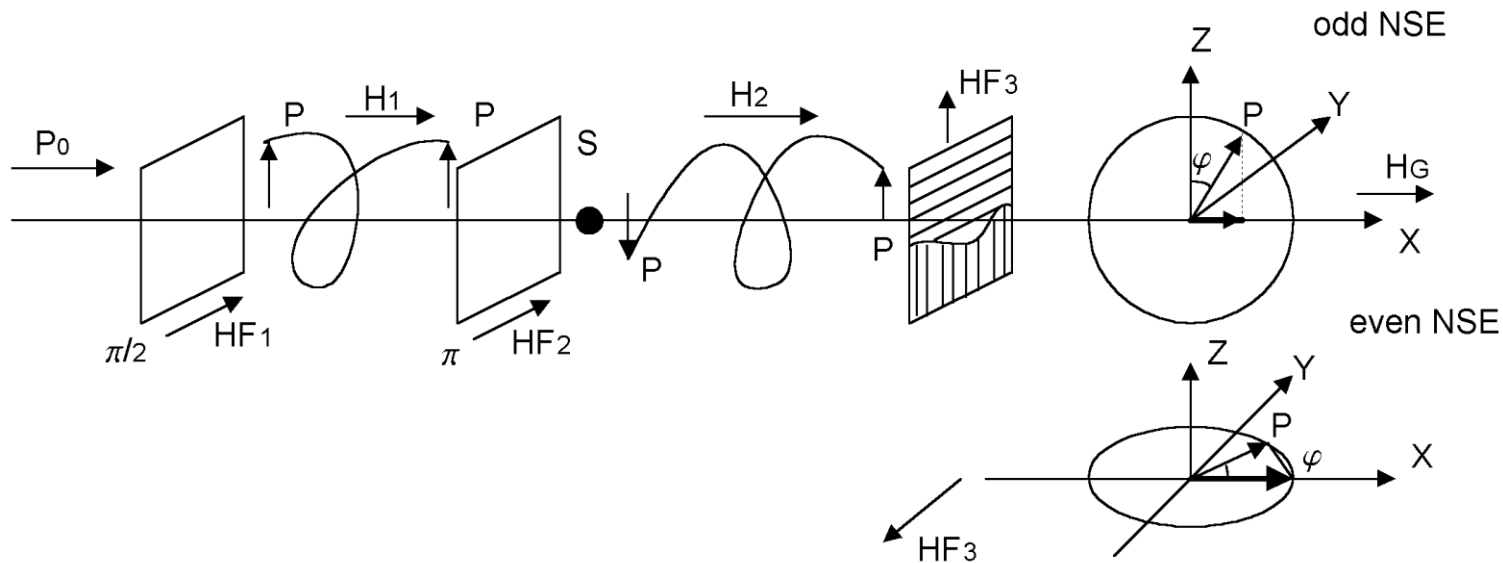


SXZ1



SRXZ1

Обобщенное NSE



P_0 набирает фазу $\varphi = \gamma_L(L_1 H_1/v_1 - L_2 H_2/v_2)$, Фокусировка: $L_1 H_1 = L_2 H_2$

$P_Y/P_0 = \sin(\varphi)$, $P_Z/P_0 = \cos(\varphi)$. NSE-время: $t = \hbar\pi N/E_1$

Параллельная и скрещенная позиция флипперов

Z-проекция - четная часть функции рассеяния

$$S_{\text{even}}(\mathbf{q}, t) \sim \int S_{\text{even}}(\omega, \mathbf{q}) \cos(\omega t) d\omega, \quad S_{\text{even}} = [S(\omega, \mathbf{q}) + S(-\omega, \mathbf{q})]$$

Y-компонента: нечетная часть $S_{\text{odd}} = [S(\omega, \mathbf{q}) - S(-\omega, \mathbf{q})]/2$

Для восстановления $S_{\text{odd}}(\mathbf{q}, t) \sim \int S_{\text{odd}}(\omega, \mathbf{q}) \sin(\omega t) d\omega$

предложена новая конфигурация NSE

ОХН-Спин-эхо спектрометр (VCN-NSE)

$\lambda = 50-100$ нм

углы рассеяния $\theta \sim 2\pi$

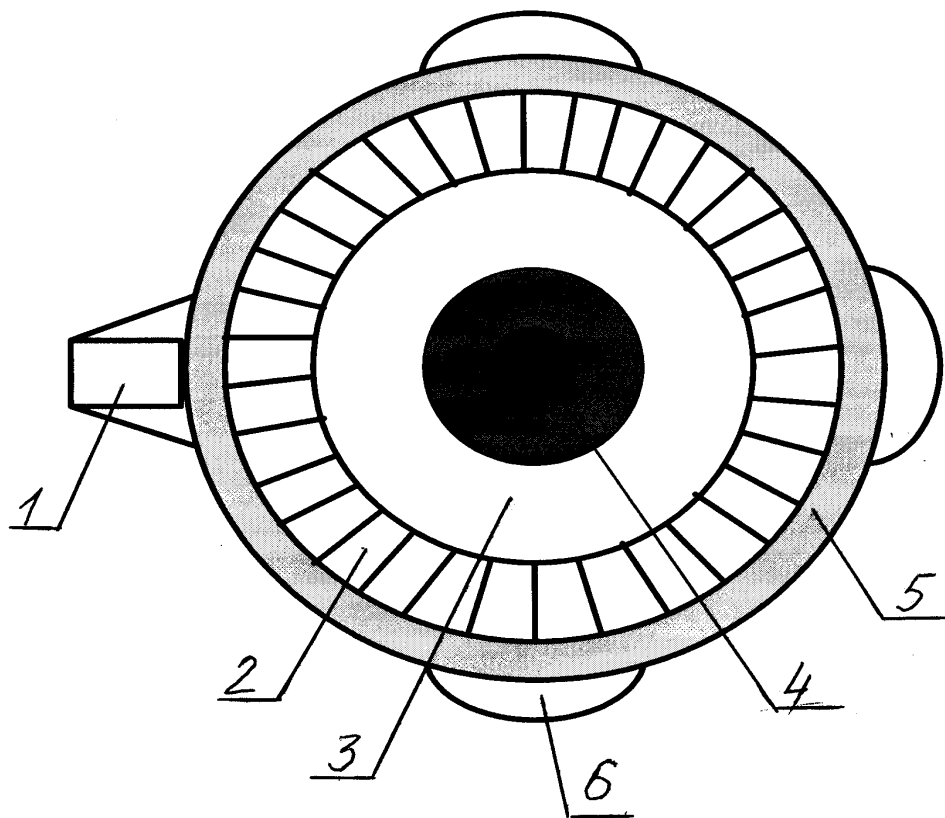


Схема VCN-NSE

- 1- поляризатор
- 2 – анализаторы
- 3 – магнитная система
- 4 – узел образца
- 5 – детекторы
- 6 – опоры

Lebedev V.T. et. al.
Modified NSE with spectrum modulation at PNPI: specific features and applications.
in Lecture Notes in Physics V.601,
Neutron Spin Echo Spectroscopy,
Ed. F.Mezei, Springer- Verlag,
Berlin-Heidelberg-New York,
2003, pp. 65-73.

Первый ОХН-спин-эхо спектрометр (VCN-NSE)

Высокая длина волны нейтронов - максимальное время

$$t = hN/2E_n \sim \lambda^3 \sim 20 \text{ микросекунд}$$

на 2 порядка выше,
чем у лучших NSE-приборов (IN11, IN15 - ILL)

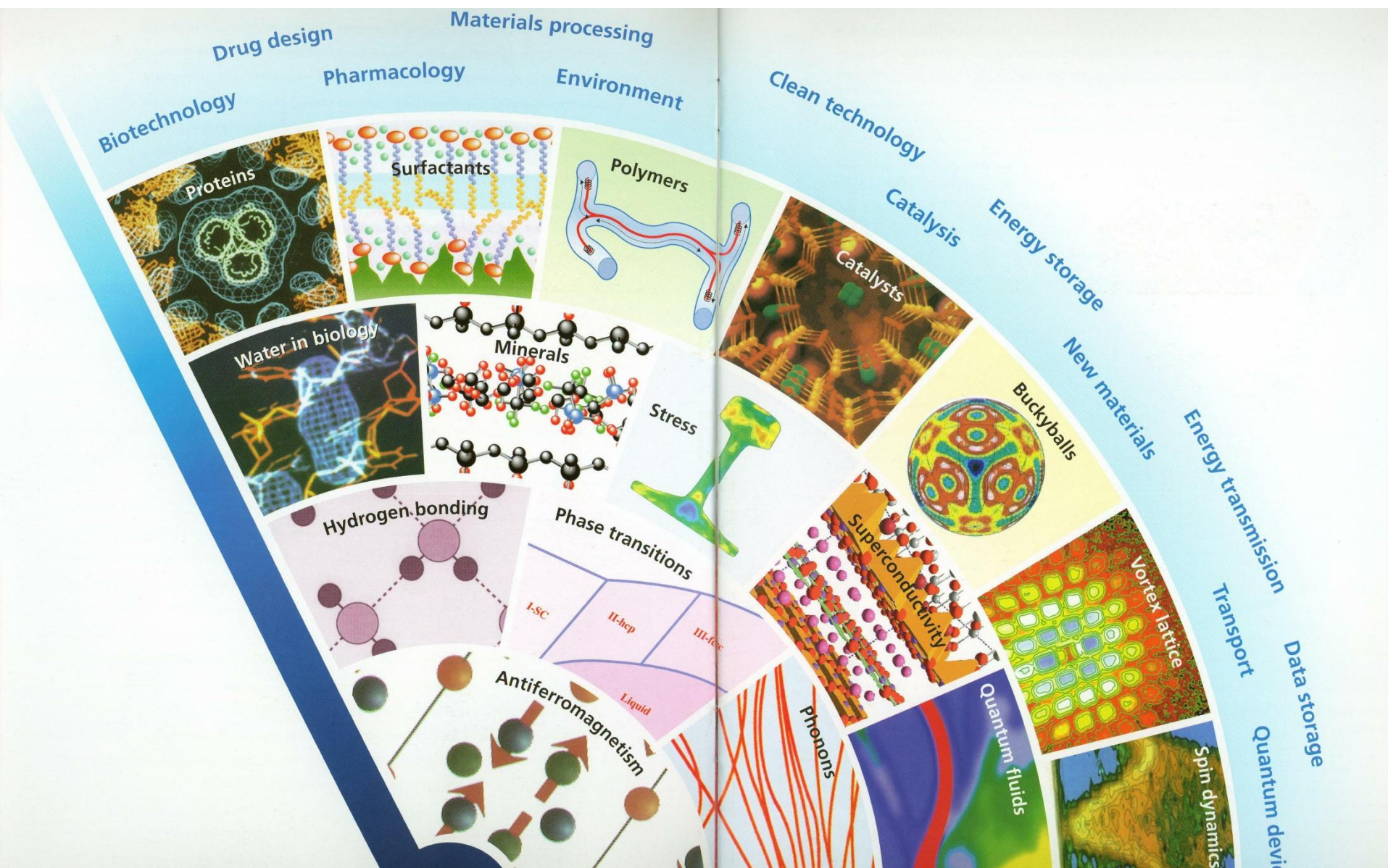
Разрешение по энергии

$$\Delta E \sim 4 \cdot 10^{-11} \text{ эВ}$$

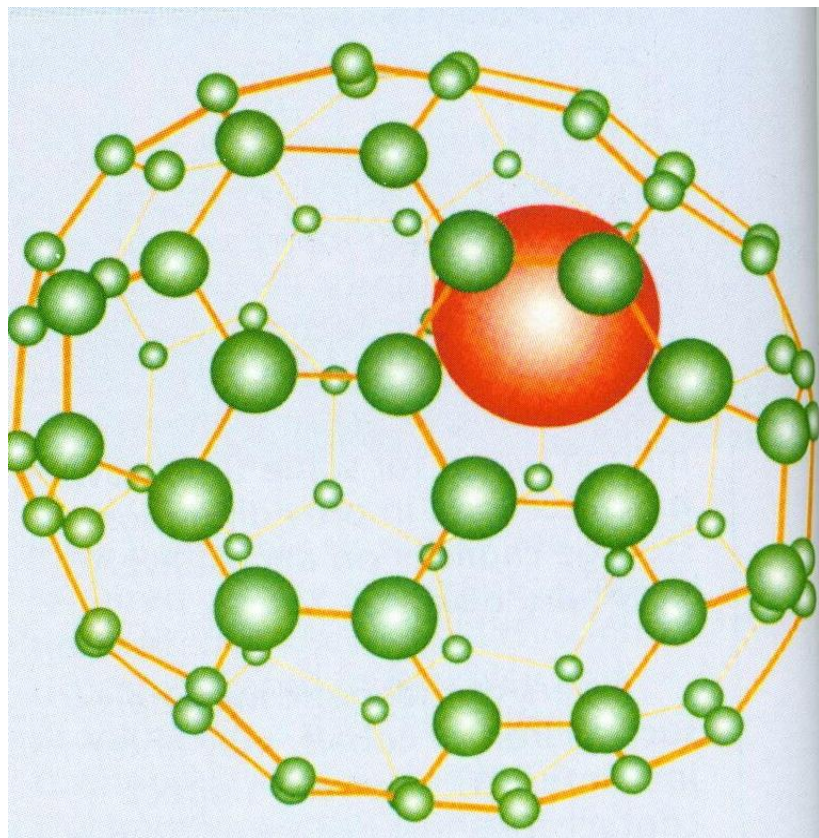
Широкий диапазон $t = 10^{-12}$ - 10^{-6} с

и импульсов $q = 0.001$ - 1 нм^{-1}

Проблемы исследования структуры и динамики наноразмерных систем различной природы



Наночастицы: нанокластеры и нанотрубки



Проблема исследования динамики нанокластеров в кристаллах и аморфных матрицах при фазовых переходах, при воздействии физических полей и других факторов

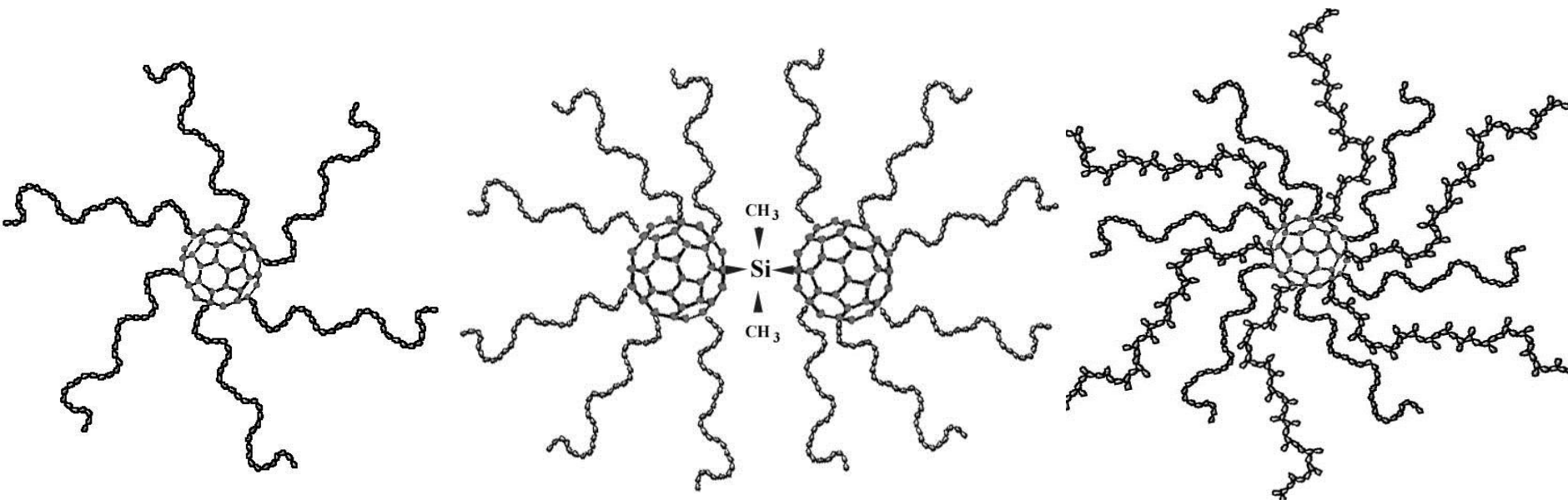
Лебедев В.Т., Торок Д., Чер Л., Будтов В.П., Сибилев А.И. Замедление молекулярного вращения в кристаллах C₆₀ под влиянием магнитного поля. // ФТТ 2002, Т.44, Вып.4, С.616-617.

Grushko Yu.S. et al. Radioactive metallofullerenes: hot atom chemistry aspects. Fullerenes, nanotubes, and carbon nanostructures. 2006. V.14. P. 249-259.

Полимерные производные фуллеренов и комплексы

Ковалентные соединения фуллерен-полимер - звездообразные полимеры

- C_{60} - симметричный центр ветвления в гомо- и гетеролучевых звездах
- Проблемы изучения конформационных превращений, сегментальной динамики, взаимодействия и самоорганизации звезд

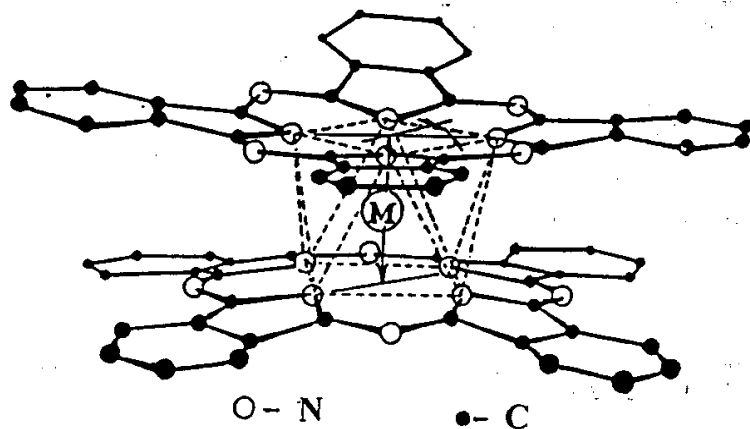
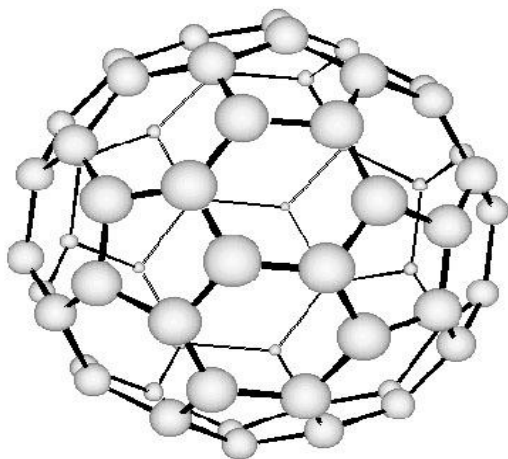


Звездообразные полимеры с фуллереном C_{60} - центром ветвления с 6 лучами из полистирола (ПС) (1), с 12 лучами ПС и двойным центром C_{60} (2) и гетеролучевые полимеры с чередующимися лучами из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата (3).

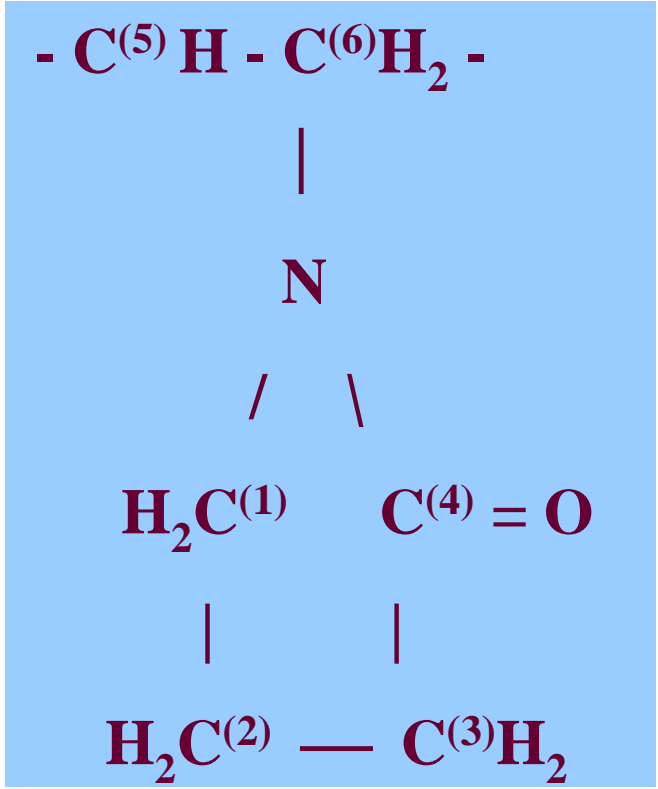
Будтов В.П., Виноградова Л.В., Лебедев В.Т., Методы синтеза фуллерен-содержащих полимеров. Звездообразные полимеры с фуллереновым ядром и особенности их поведения в растворах, С. 194-224. В книге "Панорама современной химии в России" - сборник "Синтез и модификация полимеров" под ред.

Комплексы – соединения с невалентными связями

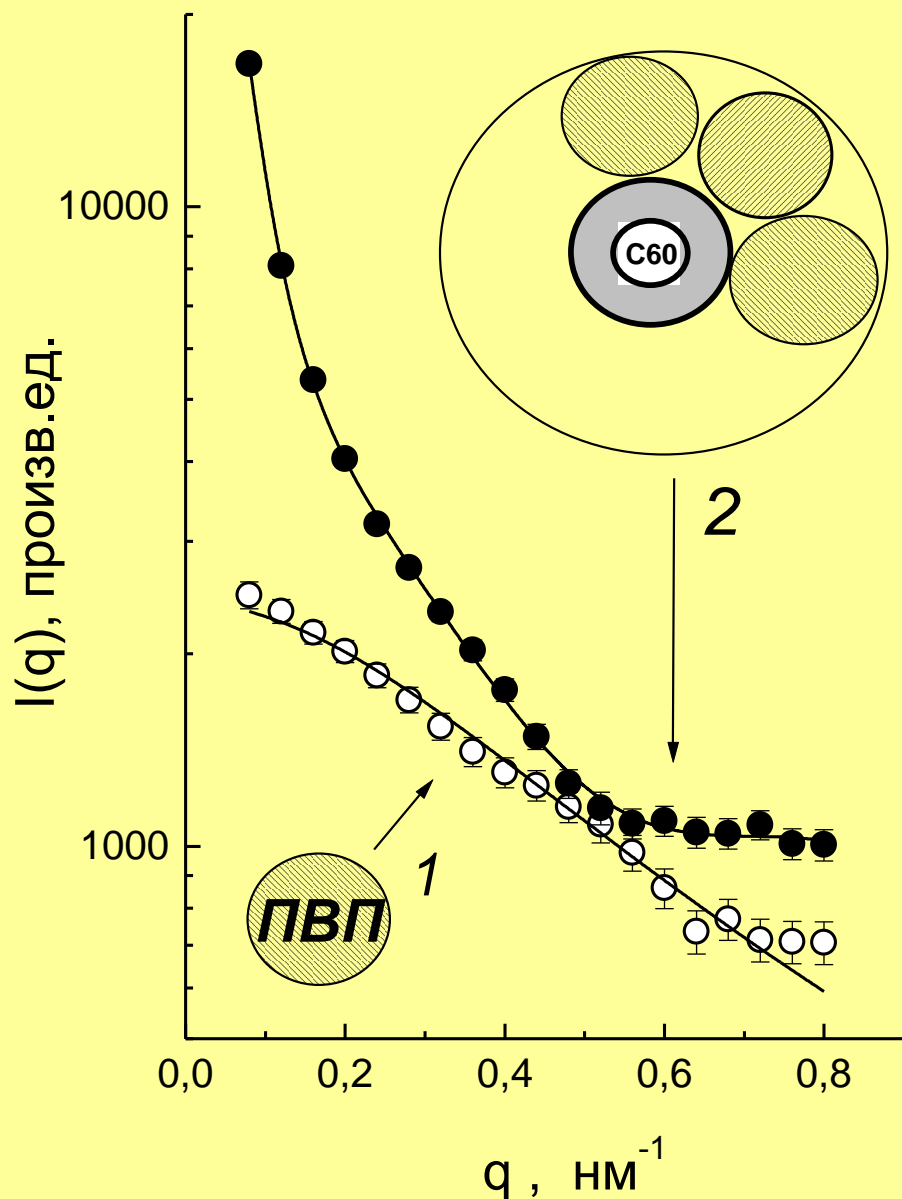
Механизмы формирования бинарных и тройных комплексов водорастворимых полимеров с фуллеренами и тетрафенилпорфирином (ТФП), дифталоцианинами металлов (ДФЦ)



M - лантаноид: от Pr до Lu, кроме Pm, Y, Sc

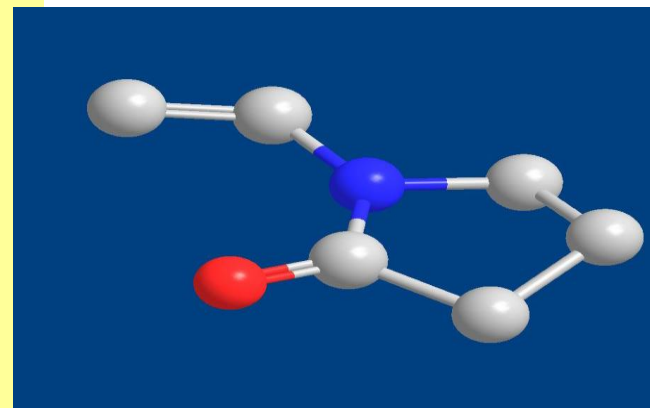


Комплексы поли-N-винилпирролидона (ПВП)



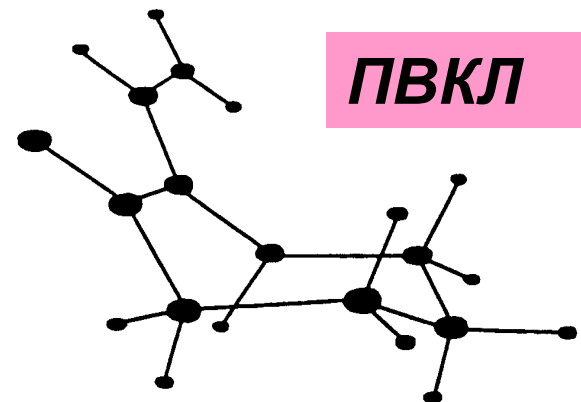
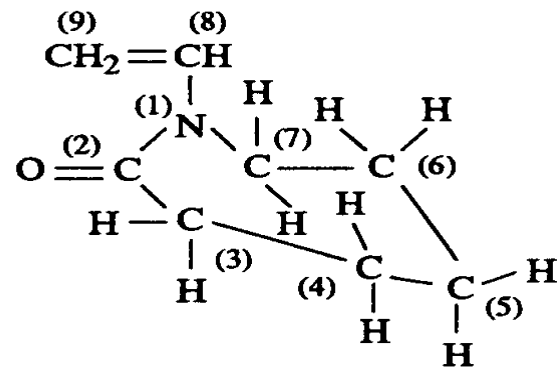
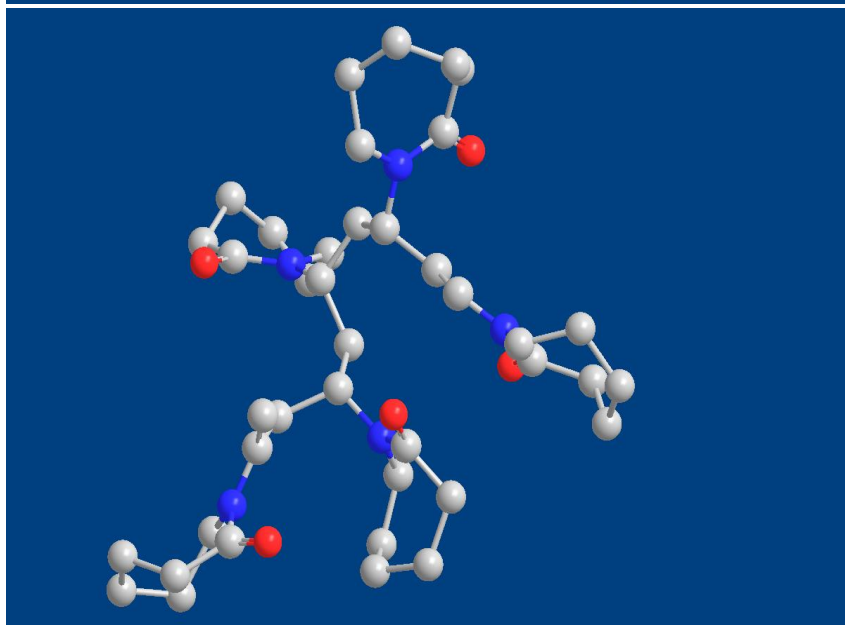
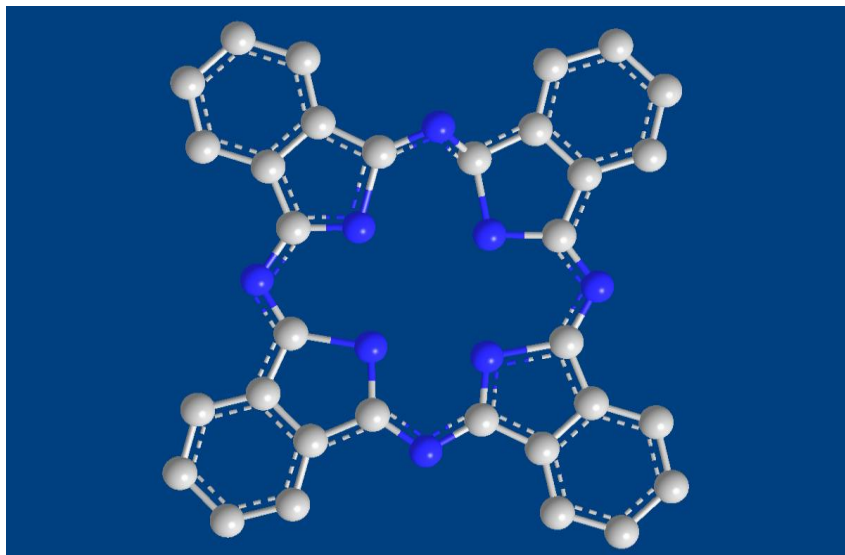
**Модель комплекса ПВП- C_{60}
в водном растворе**

Мономерное звено ПВП



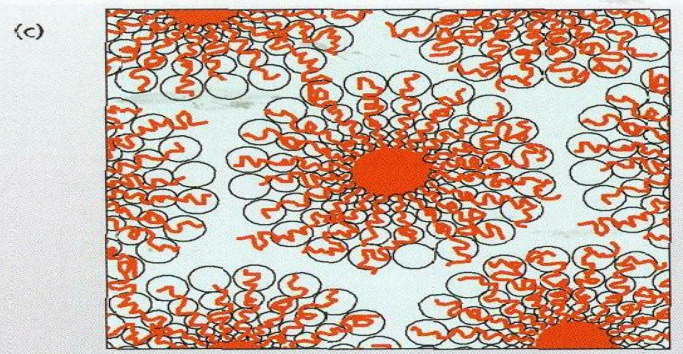
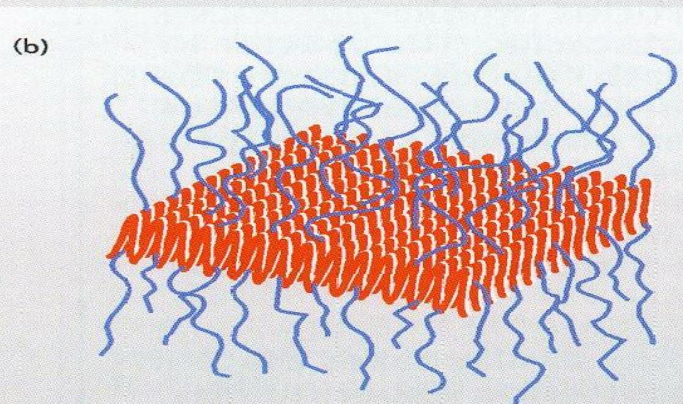
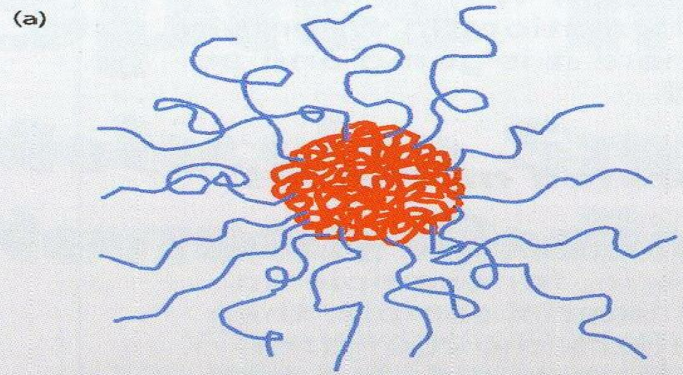
Lebedev V.T. et al.
Fullerene-polymer complexes: fractal
crossover in solutions. //J. Appl.
Cryst., 2003, v.36, p.646-648.

Комплексы фталоцианина с поли-N-винилкапролактамом и поли-N-винилпирролидоном

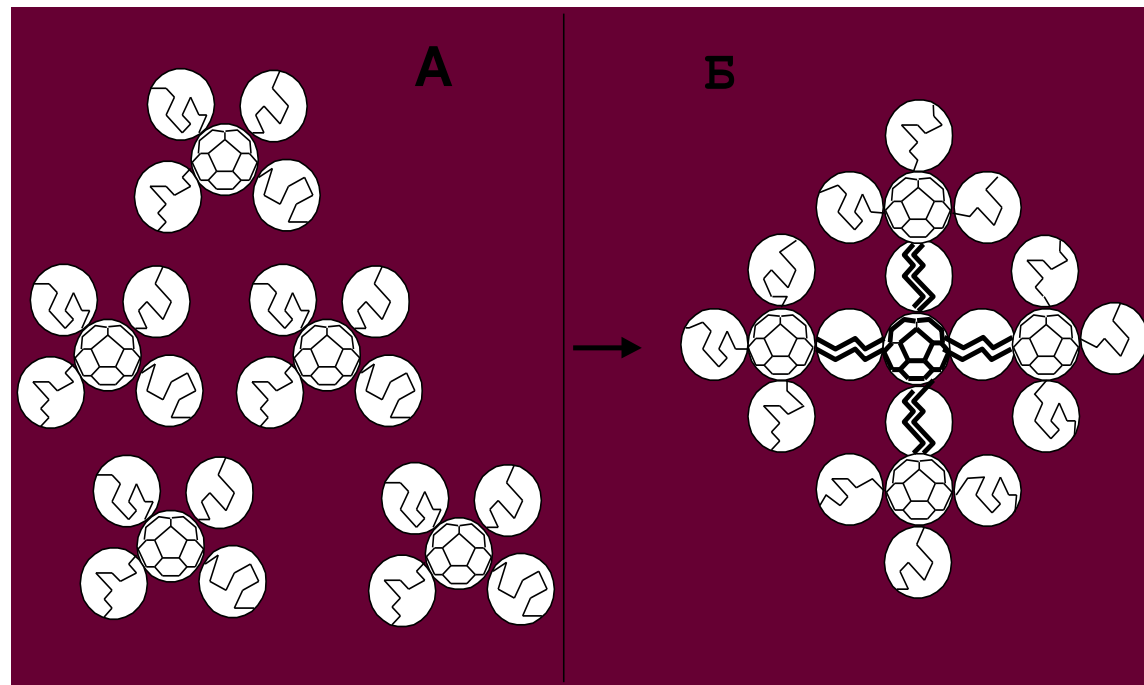


Lebedev V.T., et. al. Molecular dynamics of poly(N-vinylcaprolactam)hydrate. // J.Appl. Phys. A 74 (Suppl.) (2002) S478-480.

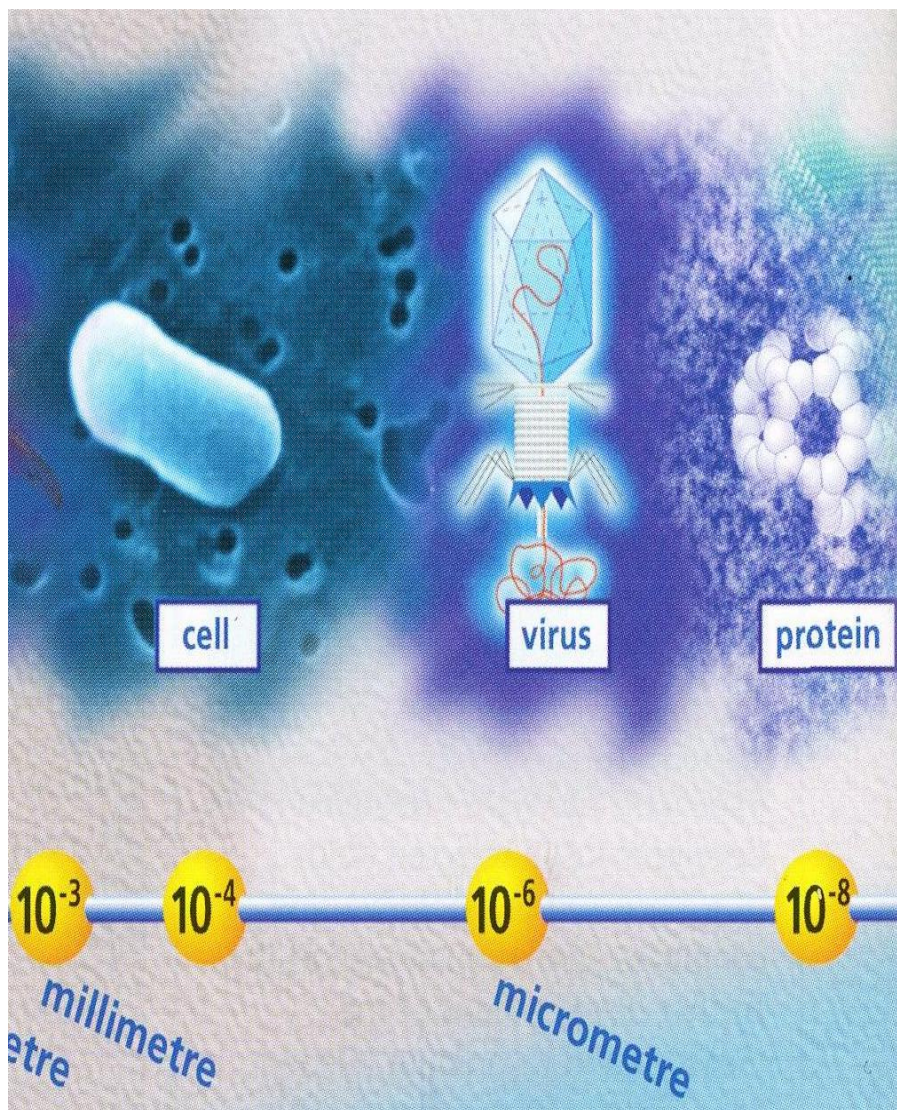
Kulvelis Yu.V., Lebedev V.T., et. al. Poly(N-vinylpyrrolidone) complexes with sulfonated tetraphenylporphines. // Saint-Petersburg Intern. Workshop on NanoBio Technologies, 27-29 November 2006. St.-Petersburg, Russia. Abstracts, P. 82.



a). b) сферические и ламеллярные мицеллы;
c) звездообразные молекулы



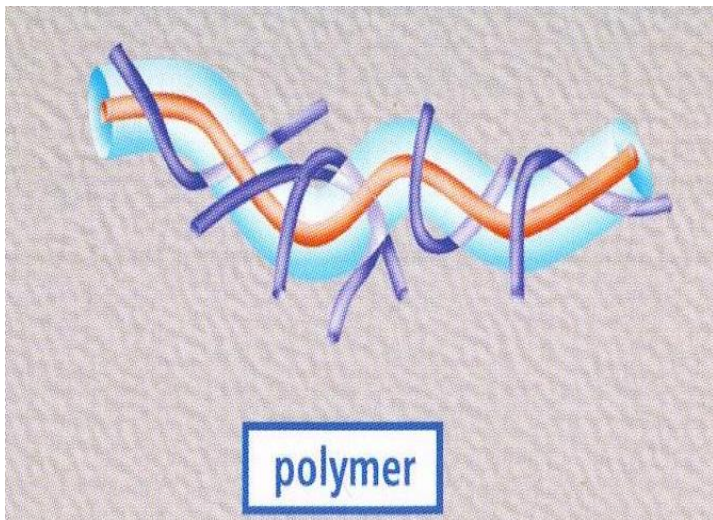
Самоорганизация звездообразных макромолекул $C_{60}(PEO)_f$ в водном растворе.
Lebedev V.T. et. al. Segmental dynamics in stars of poly(ethylene oxide) chains grafted to fullerene. // Physica B 276 (2000) p.402- 403.
Lebedev V.T. et. al. Fullerene-containing polymeric stars in bulk and solution by neutron spin-echo. // Appl.Phys, A74 (Suppl.) (2002) S475-477.



**Биологические
Макромолекулы
и структуры:
ДНК,
белки,
ферменты,
клеточные мембраны**

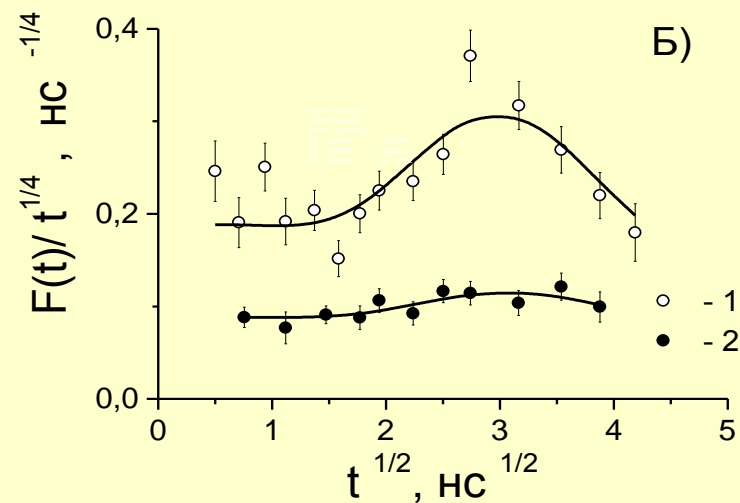
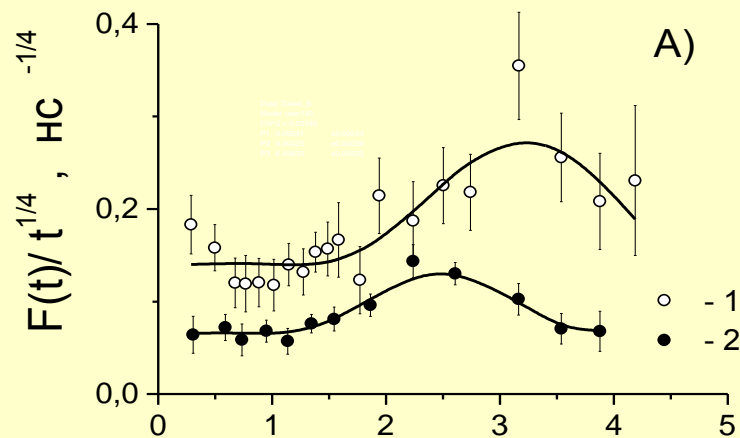
Torok Gy., Lebedev V.T. et. al. Association of DNA with poly(N-vinylpyrrolidone)-C60 complex in D₂O. // Appl.Phys. A74 (Supl.)(2002) S481-483.

Надмолекулярная структура, конформационные превращения и сегментальная динамика полимеров в растворах и блоке

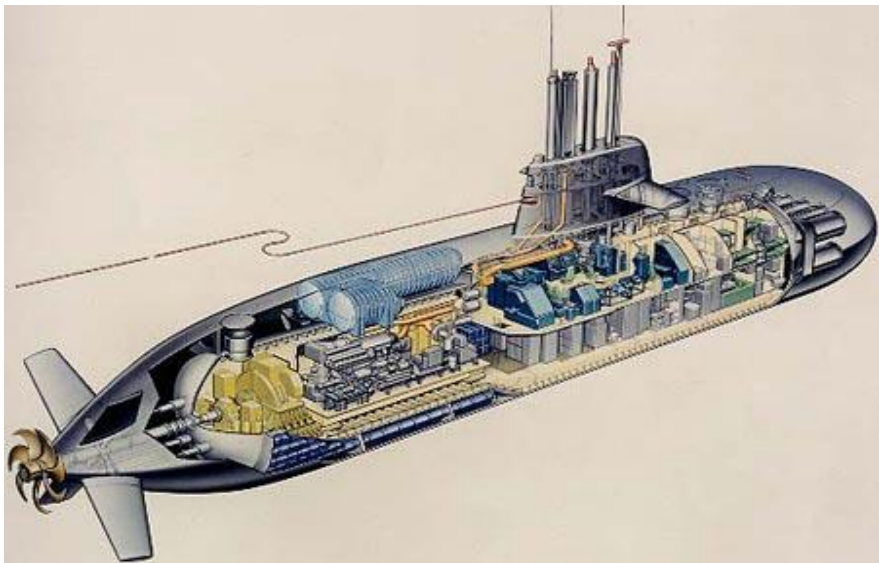


Lebedev V.T., et. al. Superstructures of polymeric stars with fullerene core in solutions. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2004, v.12, N 1, p.399-405.

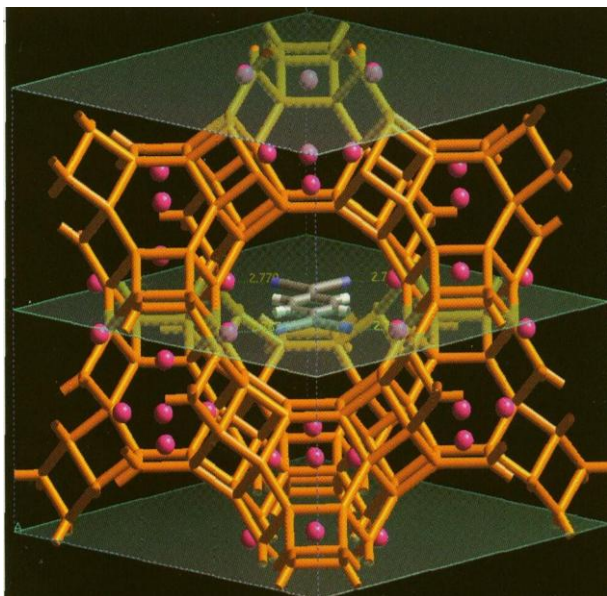
Torok Gy., Lebedev V.T., Beshtein V.A., Zgonnik V.N. Neutron study of fullerene-containing polymers. // J.Non Crystalline Solids, v.307-310 (2002) p.705-711.



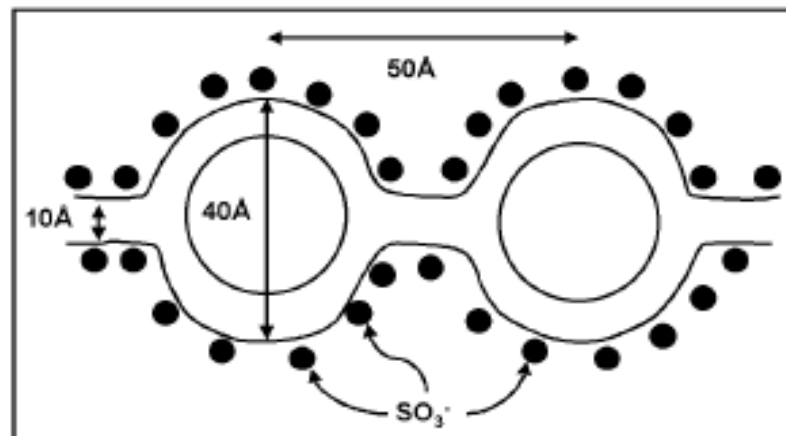
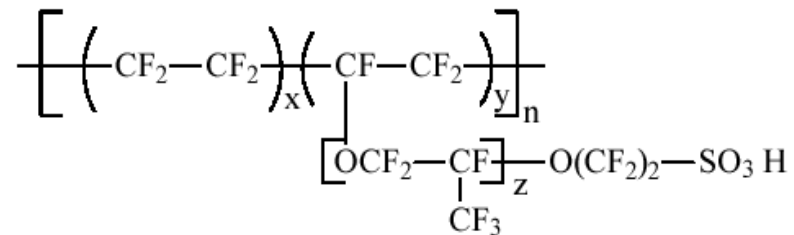
Динамика линейного (1) и звездообразного (2) D-полистирола с C_{60} -центром в блоке

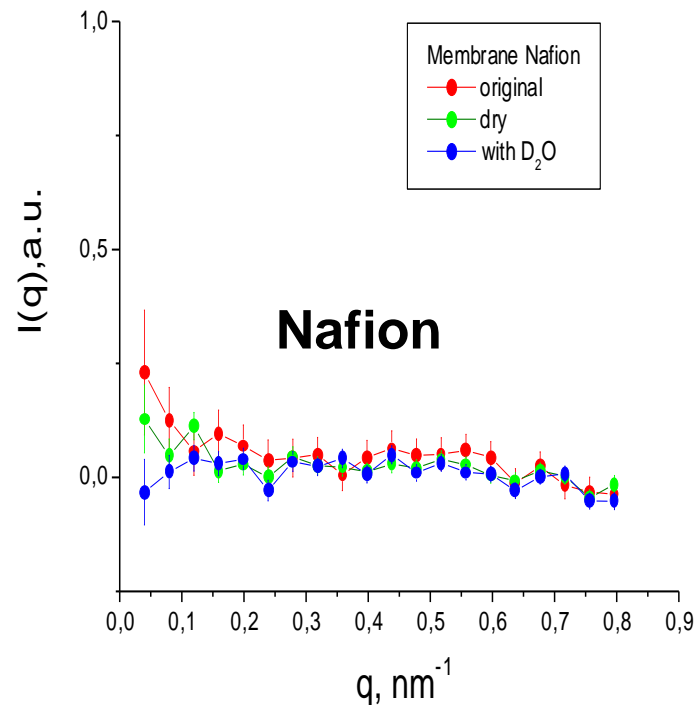
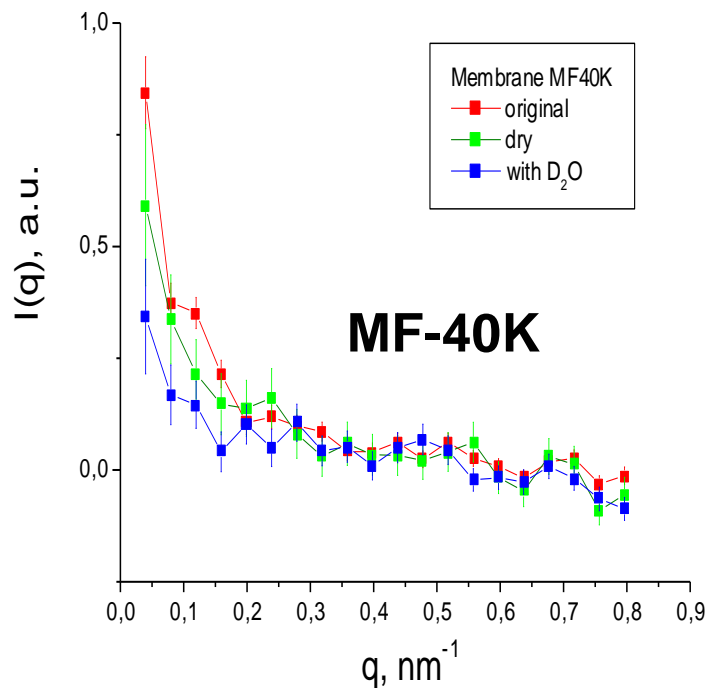


Цеолиты и катализаторы



Протон-проводящие мембраны типа Nafion и MF-40K





Двухмодовая модель Гинье: $I(q) = I_{r0} \exp[-(qrG)^2/3] + I_{R0} \exp[-(qRG)^2/3]$

Nafion: $rG1 = 2.6 \pm 0.4$ нм исходно, $rG2 = 2.3 \pm 0.5$ нм после сушки

Насыщение D_2O , радиус сохраняется $rG3 = 2.3 \pm 0.4$ нм.

MF-40K: $rG1 = 3.5 \pm 0.5$ нм, $rG2 = 3.6 \pm 0.5$ нм, $rG3 = 3.4 \pm 0.4$ нм

Радиусы пор больше, чем в Nafion

$I_{r0} \sim NrVr^2 \sim NrrG^6$, $rG2_{MF-40K} / rG2_{NAFION} \sim 1.6$

Число «малых» пор в Nafion в ~ 7 раз больше, чем в MF-40K

Размер крупной фракции $RG \sim 20$ нм. В MF-40K более высокая концентрация «крупных» пор, но она менее проницаема для воды.

Nano-carbon-platinum catalysts

**Углерод используется в качестве матрицы
для получения катализаторов:**

**он имеет
достаточную химическую стабильность и может быть
получен в формах, обладающих огромной
удельной поверхностью (до 2500 м²/г).**

**Широко применяют в катализе
Pt, Pd, Cu и др. металлы, нанесенные на поверхность
активированных углей**

Водород-медная кластеризация в катализаторе типа $Zn_{1-x}Cu_xO$, используемого при синтезе метанола.

Постановка задачи

**Метанол -
основа производства
органических
соединений:
формальдегид,
метилме-
такрилат,
диметил-
акрилат и др.,
имеющих
промышленное
значение**

Механизм роста активности

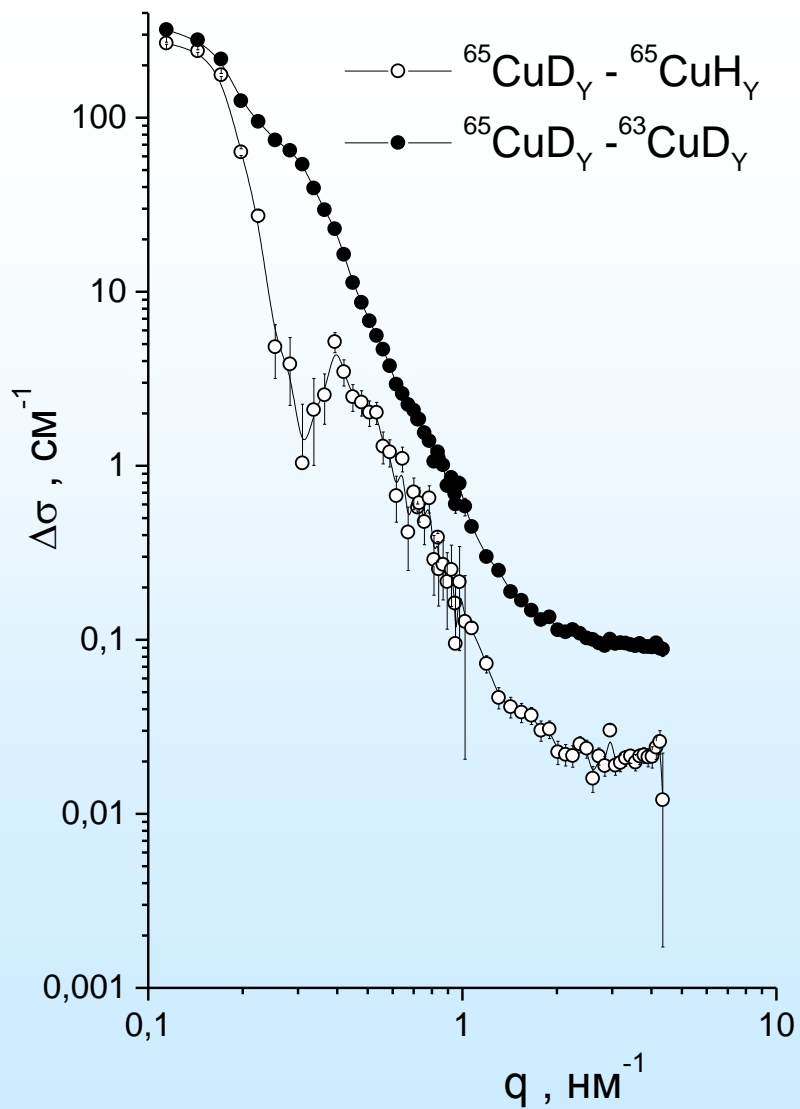
**катализатора в результате термообработки
в атмосфере водорода ?**

Электронная микроскопия указала на появление кластеров металлической меди, но вопрос о наличии водорода, его состоянии и локализации оставался открытым.

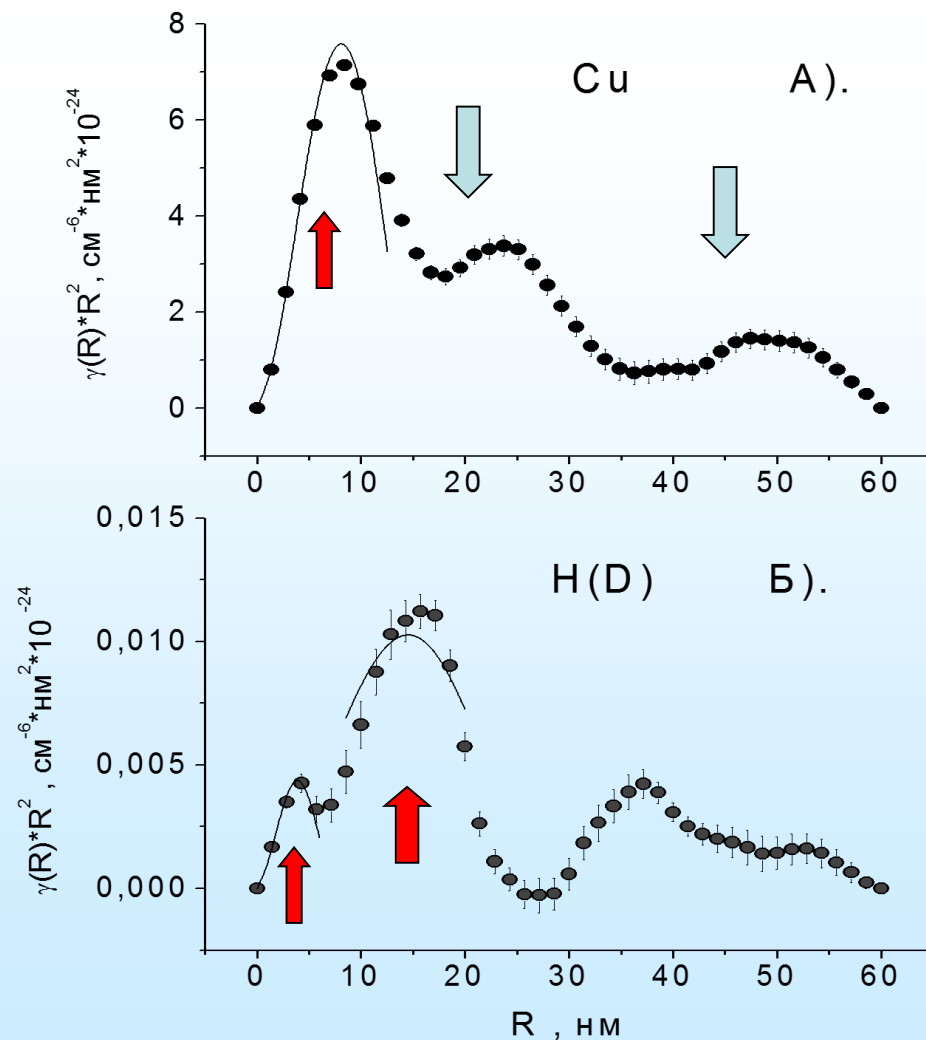
Идентификация меди и водорода в объеме образцов:

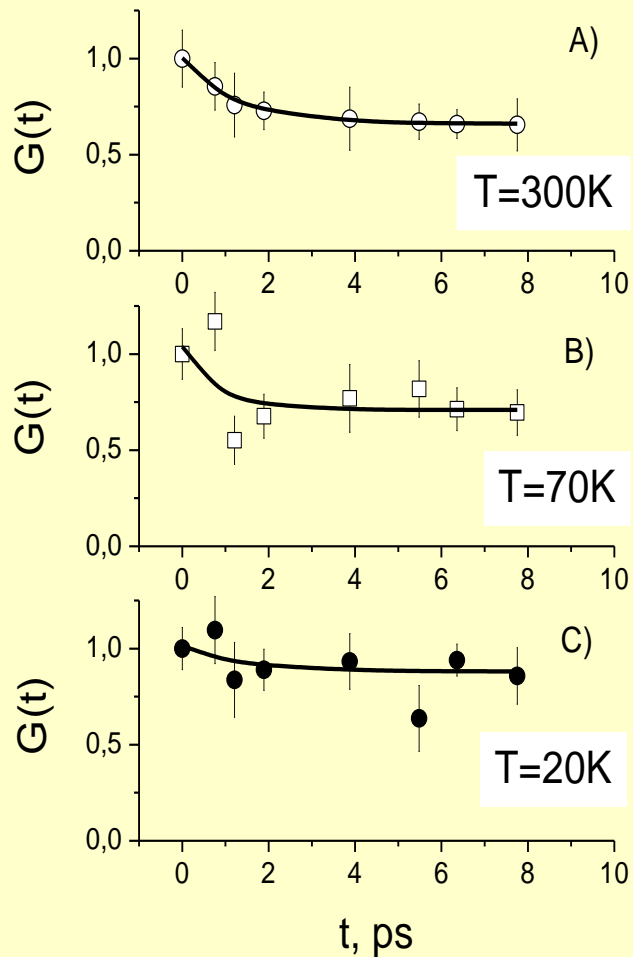
изотопное контрастирование по меди (^{63}Cu и ^{65}Cu) и водороду (H и D), поскольку нейтронное рассеяние чрезвычайно чувствительно к изотопному составу.

Малоугловые эксперименты с дважды изотопно-замещёнными образцами

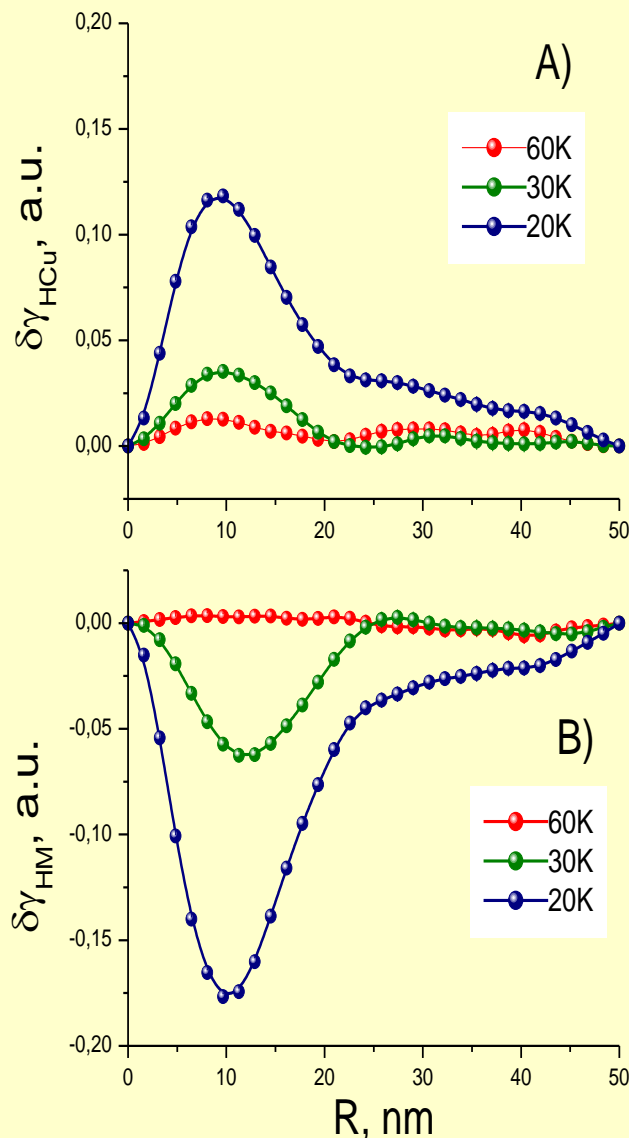


Парциальные сечения





Временная автокорреляционная функция водорода, при импульсе 1 nm^{-1}



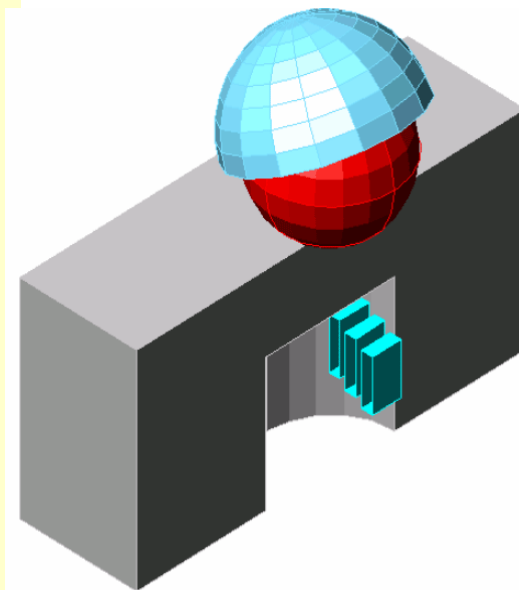
Разностная корреляционная функция по относительно 300K:

A). Корреляция H-Cu;

B). H – matrix

$\delta\gamma(\text{H-Cu}) =$

$[\langle n(\text{H}) \rangle - \langle n(\text{H}) \rangle] [\langle n(\text{Cu}) \rangle - \langle n(\text{Cu}) \rangle]$

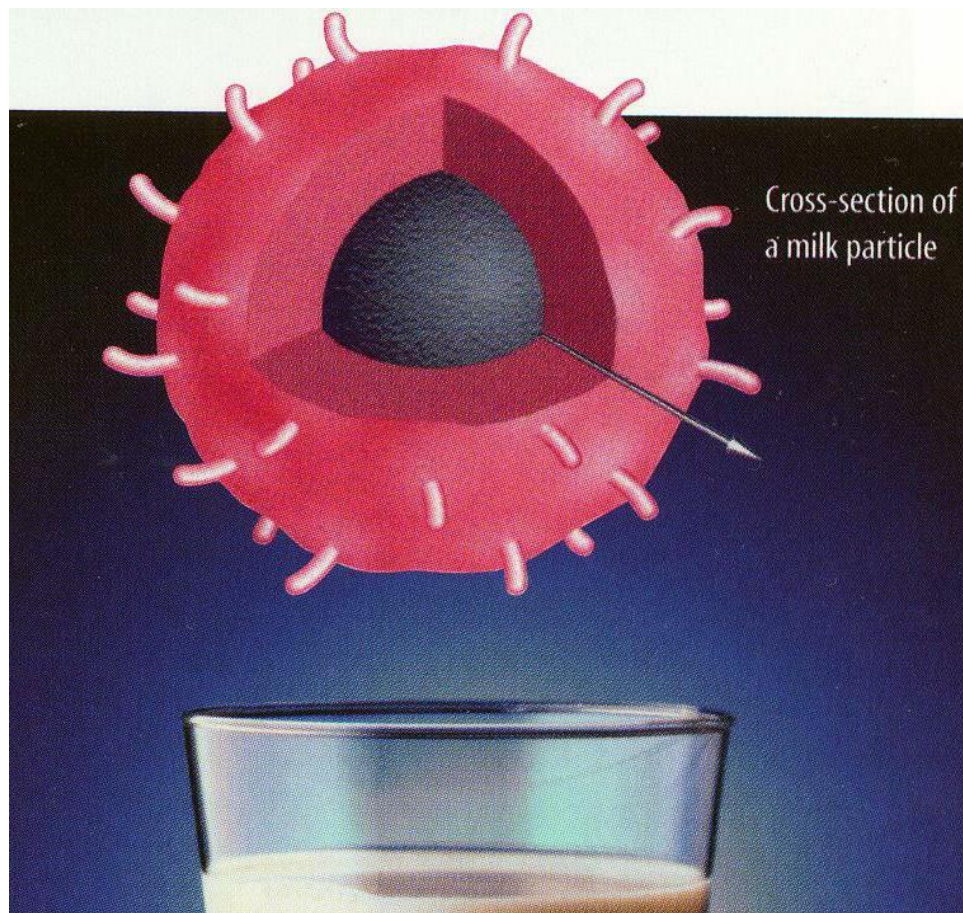


1. V.Trunov, A.Sokolov, V.Lebedev et al. Preprint PNPI-2587, Gatchina, 2004, 20 p.

2. В.А.Трунов, А.Е.Соколов, В.Т.Лебедев и др., ФТТ, **48** (2006) 1222.

3. В.А.Трунов, В.Т.Лебедев, Ю.С. Грушко, А.Е.Соколов и др. Кристаллография, принято к публикации.

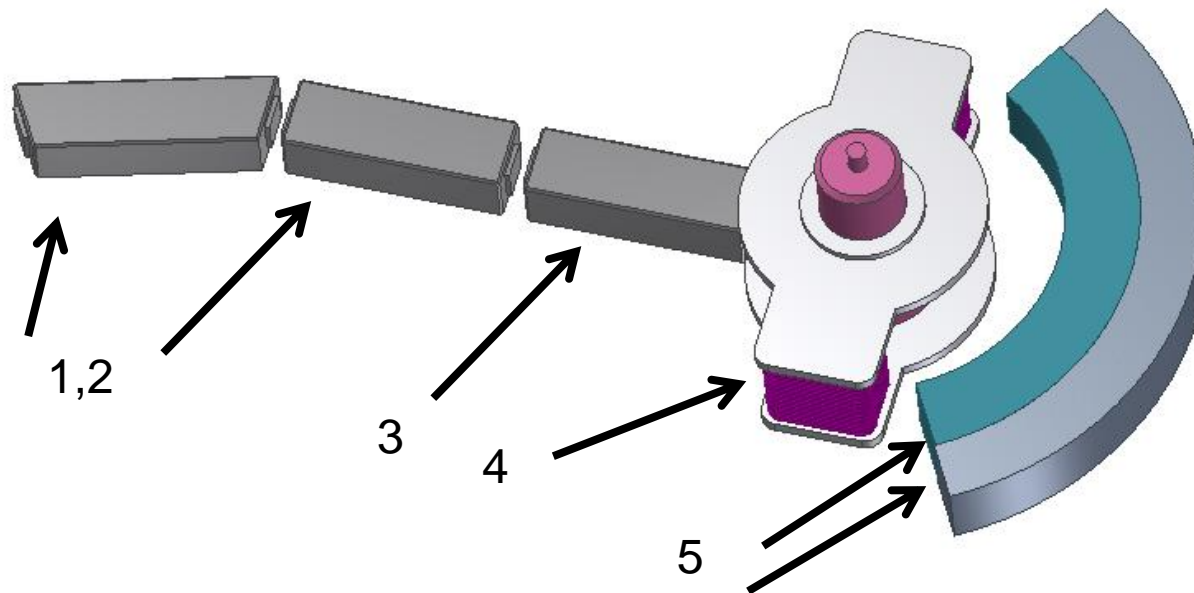
ХН и ОХН для анализа продуктов питания, косметики и медицинских препаратов, состояния окружающей среды



Заключение

Перспективы использования ОХН в физике конденсированного состояния в значительной степени связаны с новыми возможностями нейтронной оптики поляризованных нейтронов, учитывая высокие критические углы, компактные размеры формирующих поляризованные пучки устройств (поляризаторов, анализаторов, флипперов, монохроматоров)

В настоящее время готовится проект NSE-VCN для ВВРМ с УХН на сверхтекучем гелии



NSE-VCN

1,2 – фокусирующие системы;
3 – поляризатор;
4 – магнит прецессии с узлом образца;
5 – анализатор в сборке с детектором