

Установка малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО – уникальный инструмент для метрологических исследований в области наномасштабов

А.И.Куклин^{1,2}, Т.Н.Муругова¹, Ю.Е.Горшкова¹, А.В.Рогачев^{1,3}, М.Балашою¹, А.Х. Исламов¹, Ю.С.Ковалев¹, П.К.Утробин², О.И. Иваньков^{1,4}, С.А.Кутузов¹, В.И.Горделий^{1,2,5,6}

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., Россия,

Email: kuklin@nf.jinr.ru,

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл.,

³Институт ядерной физики им. Скобелева МГУ им. Ломоносова, Москва

⁴Киевский Национальный Университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

⁵Институт структурной биологии, Гренобль, Франция

⁶Институт структурной биологии 2, Исследовательский центр Юлих, Германия

Известно, что отсутствие точных знаний о молекулярной структуре материалов сдерживает разработку новых более эффективных нанообъектов для практических применений.

Метод малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей для решения задач определения структуры в диапазоне от 2 до 100 нанометров является уникальным. Он позволяет получить достаточно полную информацию о структуре этих нанообъектов. Малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) имеет ряд важнейших особенностей, отличающих его от малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Это, прежде всего, определяется общими особенностями взаимодействия тепловых нейтронов с веществом: большой глубиной проникновения в вещество, зависимостью рассеяния от изотопного состава вещества и от его магнитных свойств, что делает малоугловое рассеяние нейтронов (МУРН) незаменимым методом исследования структуры вещества. В Российской Федерации, равно как и в странах-участницах ОИЯИ, спектрометр малоуглового рассеяния нейтронов ЮМО (4-й канал ИБР-2, Дубна, Московская обл.) является, практически единственным, на данный момент, инструментом для исследования структуры нанообъектов с помощью МУРН. Основными чертами установки являются: 1) широкий динамический диапазон [1,2], 2) абсолютная шкала сечения рассеяния [1-3] 3) большие потоки на образце [4] 4) новый тип позиционно-чувствительного детектора нейтронов [5].

В настоящей работе на нескольких примерах мы демонстрируем возможности модернизированного спектрометра ЮМО для получения информации о внутренней структуре и магнитных свойствах наночастиц.

Так, с помощью малоуглового рассеяния нейтронов можно определить распределение рассеивающей плотности внутри наночастицы. С этой целью используется метод вариации контраста, основанный на разных плотностях длин рассеяния (используются, как правило, смеси протонированного и дейтерированного растворителей). Получение результатов в абсолютной шкале интенсивности рассеяния является одним из достоинств установки. Это дает возможность получения максимальной информации о структуре исследуемого объекта. Методика вариации контраста широко используется в методе МУРН - определяется интенсивность $I(0)$ малоуглового рассеяния в нулевой угол для растворов известной концентрации при вариации контраста, то есть величины $(\rho_d - \rho_s)$, где ρ_d и ρ_s – средние плотности длин рассеяния нейтронов для частицы и растворителя. Наклон соответствующих прямых, представленных в координатах $(I(0))^{1/2} - \rho_s$ позволяет определить объем частицы V_p , а выполнение условия $I(0) = 0$ при $\rho_d = \rho_s$ (полная прозрачность рассеивающей системы) дает возможность определить среднюю плотность длины рассеяния нейтронов для наночастицы в растворе.

Мы приводим несколько примеров, касающихся внутренней структуры полимеров и биологических структур.

Для сложных биологических систем необходимость использования вариации контраста не вызывает сомнения. В работе [6] метод МУРН впервые был применен к "живым" целостным митохондриям. С помощью МУРН в митохондриях был обнаружен структурный переход под влиянием осмотического стресса. В условиях набухания матрикса митохондрий крысы митохондриальные кристы трансформируются в двумембранные структуры ("сухие кристы"), характеризующиеся определенным расстоянием между мембранами. С помощью вариации контраста мы получили кривые рассеяния отдельно для липидной и белковой компонент митохондрий. В условиях эксперимента (при 42% D_2O), когда рассеянием от белков можно пренебречь, показано существование значительных участков липидного бислоя во внутренней митохондриальной мембране. Показано постоянство расстояния между липидными бислоями "окнами" соседних мембран "сухих крист", образовавшихся под действием осмотического стресса (расстояние между центрами липидных бислоев равно $170 \pm 18 \text{ \AA}$). Малоугловые измерения митохондрий, помещенных в D_2O -среды дают расстояние между центрами мембран, образующих "сухую кристу", равным $190 \pm 12 \text{ \AA}$. Это указывает на асимметричность внутренней мембраны – центр тяжести белков смещен относительно центра тяжести липидного бислоя, в который они погружены.

В работе [7] метод вариации контраста использовался для определения глубины проникновения молекул DMSO в липидный бислой. Метод вариации контраста по воде и использование дейтерированного DMSO позволили впервые определить количество молекул DMSO, сильно связанных с мембраной при $X_{DMSO}=0.2$. Их число равно 3.65, а общий объем таких молекул равен 430 \AA^3 , что сравнимо с объемом самой полярной головы липидной молекулы и объясняет ранее наблюдавшийся фазовый переход липидной мембраны в фазу с взаимным проникновением цепей.

Результаты использования абсолютной шкалы интенсивностей для исследования дендримеров в сочетании с техникой вариации контраста были применены авторами [8]. Задачей работы было прояснить вопрос о существовании области с пониженной плотностью внутри дендримерной молекулы [9]. Экспериментально полученные значения плотности длины рассеяния в точке компенсации для дендримеров 5, 6 и 7 генераций примерно одинаковы и равны: 5-я генерация: $-0.6 (+/-0.2) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$; 6-я генерация: $-0.39 (+/-0.1) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$, 7-я генерация: $-0.43 (+/-0.1) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Усреднение по всем трем линейным зависимостям дает значение $\rho_d = (-0,47 \pm 0,14) * 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что совпадает, с точностью экспериментальной ошибки, с величиной $\rho_d = -0.37 * 10^{10} \text{ см}^{-2}$, полученной для дендримеров методом денситометрии. Полученная количественная оценка для плотности 9-ой генерации, где объем вычислен исходя из знания молекулярной массы, также совпадает со значением, полученным из денситометрии: $\bar{\rho}_{G9Bu_theor} = -0.37 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Использование абсолютной шкалы рассеяния позволило сделать вывод о проникновении растворителя внутрь дендримера.

Использование метода вариации контраста путем "затенения" ядерной составляющей рассеяния позволило получить магнитную составляющую плотности длины рассеяния без использования поляризованных нейтронов и магнитного поля [10,11].

Таким образом, метод вариации контраста – уникальная возможность "заглянуть" внутрь наночастицы и получить ядерные (для магнитных образцов – магнитные) плотности длин рассеяния, на основе которых можно строить модели распределения плотностей в объектах с размерами от 2 до 100 нанометров. Этот метод имеет универсальное применение: от наноматериалов (твердотельных, полимерных, коллоидных) до биологических молекул и надмолекулярных структур. Установка ЮМО позволяет получать данные в абсолютных единицах сечения когерентного рассеяния, что дает возможность проводить проверку на согласованность результатов и выводов полученных разными способами, и, например, как в случае с дендримерами, сделать вывод о проникновении растворителя внутрь наночастицы.

Литература:

- [1] A.I.Kuklin, A.Kh.Islamov, and V.I.Gordeliy. Two-detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument, *Neutron News*, 2005, vol. 16, 3, pp.16-18.
- [2] Куклин А.И, Исламов А.Х., Ковалев Ю.С., Утробин П.К., Горделий В.И. Оптимизация двухдетекторной системы малоуглового нейтронного спектрометра ЮМО для исследования нанообъектов. *Поверхность*. 2006, №6, с.74-83.
- [3] Yuriy M.Ostanevich. Time-of-flight small-angle scattering spectrometers on pulsed neutron sources. *Makromol.Chem.Macromol.Symp.*,15, 91-103 1988.
- [4] Куклин А.И., Бобарыкина Г.Н., Богдзель А.А., Горделий В.И., Исламов А.Х., Коновалов В.Ю., Рогов А.Д. и Флорек М. Измерение и расчет методом Монте-Карло спектра пучка нейтронов. Параметры пучка малоугловой установки ЮМО на 4-м канале реактора ИБР-2. Препринт ОИЯИ Е13-2002-249, Дубна, 2002.
- [5] A.I.Kuklin, S.A.Kutuzov, A.Gabriel, G.Eckold, P.K.Utrobina, A.A.Smirnov, A.Ivankov, A.Kh.Islamov, Yu.S.Kovalev, A.Feoktistov, A.V.Rogachev, A.S.Kirilov, V.I.Gordeliy. Measurements with New Type of Position Sensitive Detector in Backscattering and Small-angle Setup. Annual report FLNP, pp.129-132, 2007.
- [6] Т.Н. Муругова, В.И.Горделий, А.И.Куклин, Ю.С.Ковалев, В.И.Юрков, А. Нюрнберг, А.Х.Исламов и Л.С.Ягужинский. Обнаружение новых двумембранных структур в нативных митохондриях с помощью метода малоуглового рассеяния нейтронов. *Биофизика*.Том. 51, No. 6, 2006 стр.1001-1007.
- [7] Ю. Е. Горшкова, В. И. Горделий. Исследование взаимодействия диметилсульфоксида с липидными мембранами с помощью малоуглового рассеяния нейтронов. *Кристаллография*, 2007, том 52, № 3, с. 584–588.
- [8] Куклин А.И., Игнатьева Г.М., Озерина Л.А., Исламов А.Х., Мухамедзянов Р.И., Шумилкина Н.А., Мякушев В.Д., Шарипов Е.Ю., Горделий В.И., Музафаров А.М., Озерин А.Н. Исследование структуры кремнийорганических дендримеров в растворах методами малоуглового нейтронного и рентгеновского рассеяния. *Высокомолекулярные соединения, Серия А*, 2002, том 44, №12, с.2124-2133.
- [9] Tomalia D.A., Durst H.D. // *Top. Cur. Chem.* 1993. № 165. P. 193.
- [10] B.Grabcev, M.Balasoiiu, D.Bica and A.I.Kuklin. Determination of the Structure of magnetite particles in a ferrofluid by small angle neutron scattering method. *J. of Magnetohydrodynamics*, 1994, v.30,p.156-162.
- [11] B.Grabcev, M.Balasoiiu, A.Tarziu, A.I.Kuklin and D.Bica, Application of contrast variation method in SANS experiments with ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 201(1999), 140-143.