

УДК 538.9

## МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЙЕНИЕ НА ИМПУЛЬСНОМ ИСТОЧНИКЕ НЕЙТРОНОВ ИБР-2: НАСТОЯЩЕЕ И БУДУЩЕЕ

© 2021 г. А. И. Куклин<sup>1,2,\*</sup>, О. И. Иваньков<sup>1,2,3</sup>, А. В. Рогачев<sup>1,2</sup>, Д. В. Соловьев<sup>1,2,3</sup>, А. Х. Исламов<sup>1</sup>, В. В. Ской<sup>1,2</sup>, Ю. С. Ковалев<sup>1,2</sup>, А. В. Власов<sup>1,2,4</sup>, Ю. Л. Рижиков<sup>1,2</sup>, А. Г. Соловьев<sup>1</sup>, Н. Кучерка<sup>1</sup>, В. И. Горделий<sup>2,5,6</sup>

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

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

<sup>3</sup> Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль, Украина

<sup>4</sup> Институт кристаллографии, Рейнско-Вестфальский технический университет Ахена, Ахен, Германия

<sup>5</sup> Центр структурной биологии, Юлихский исследовательский центр, Юлих, Германия

<sup>6</sup> Институт структурной биологии Жан-Пьера, Университет Гренобля в Альпах – комиссариат по атомной энергии и альтернативным источникам энергии “CNRS”, Гренобль, Франция

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

Поступила в редакцию 11.06.2020 г.

После доработки 21.10.2020 г.

Принята к публикации 21.10.2020 г.

Представлен обзор нейтронографических исследований на малоугловом нейтронном спектрометре ЮМО (ОИЯИ, Дубна), расположенном на импульсном реакторе ИБР-2. Рассмотрены основные параметры малоугловых спектрометров, использующих времяпролетную методику. Показано, что ключевым параметром спектрометра на импульсных источниках являются потоки на образце, позволяющие наряду с многодетекторной системой расширить динамический диапазон (и диапазон) по значению модуля вектора рассеяния. Сделан экскурс в историю создания первого малоуглового инструмента на импульсных источниках. Показаны направления развития малоугловых спектрометров. Сделан краткий обзор реализованных на спектрометре ЮМО исследований в области полимеров, биологии, материаловедения, физической химии. Рассмотрены основные направления развития малоуглового рассеяния нейтронов на импульсных источниках. Сравняются возможности малоугловых установок на синхротронном источнике и нейтронном на импульсном источнике.

DOI: 10.31857/S0023476121020089

### ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение

1. Краткий исторический экскурс
  2. О конкуренции и взаимодополняемости МУРН, МУРР и микроскопии
  3. Развитие метода на импульсных источниках
  4. Факторы, определяющие длительность экспозиции
  5. Некоторые примеры изучения надмолекулярных структур
- Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование надмолекулярных объектов приобретает особую актуальность в связи с активным развитием, в частности, разнообразных биологических и нанотехнологических научных задач [1–9]. На масштабе размеров надмолекуляр-

ных структур можно также ожидать проявления размерных эффектов [1, 10].

Количественная характеристика структуры нанодисперсных объектов является основой для понимания их свойств и функционирования. Соответственно, возрастают и требования к методам исследования веществ на наномасштабах. Методы изучения малых (от нескольких ангстрем до нескольких тысяч ангстрем) объектов включают в себя кроме традиционной оптической микроскопии такие мощные методы, как электронная микроскопия: просвечивающая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая растровая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия (АСМ). Несмотря на свои огромные возможности, эти локальные методы являются комплементарными к малоугловому рассеянию нейтронов и рентгеновских лучей (МУРН и МУРР).

Малоугловое рассеяние нейтронов как эффективный метод для изучения фундаментальных проблем и решения важнейших технологических задач широко применяется при исследованиях надатомной структуры вещества [11–15].

Важнейшей особенностью МУР является возможность анализа структуры разупорядоченных систем [16, 17]. Метод используется в физике конденсированного состояния, физико-химии дисперсных систем [18–20], агрегатов поверхностно-активных веществ [21, 22], биофизике и молекулярной биологии [23–40], для исследования полимерных веществ [41–44] и в других областях науки и техники [6, 45–52].

Такой широкий спектр направлений связан, в том числе, с тем, что МУРН имеет ряд важнейших особенностей, отличающих его от 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 МУРН незаменимым методом исследования структуры вещества. Существенное различие длин рассеяния нейтронов на водороде и дейтерии, а также возможность специфического дейтерирования макромолекул и надмолекулярных структур делают МУРН незаменимым инструментом исследования биологических [9, 53, 54], полимерных [55–57], коллоидных объектов [58–62] и даже разделения магнитной и ядерной составляющих для магнитных жидкостей [63].

В настоящей работе рассмотрим не только особенности МУРН, но и исторические аспекты и перспективы метода в обозримом будущем.

## 1. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ЭКСКУРС

В 1983 г. вышла книга, посвященная 50-летию открытия нейтрона [64]. В этой книге, в разделе “Полвека нейтронной физики”, И.М. Франк отмечает “метод малоугловой дифракции” и обращает внимание на исследование белковых молекул и применение метода вариации контраста для живых объектов.

Первая в мире установка нейтронного малоуглового рассеяния была реализована в Институте Лауэ–Ланжевена (ИЛЛ), а на импульсных источниках по методу времени пролета была введена в строй сначала на реакторе ИБР-30 [65], а затем на высокопоточном импульсном реакторе ИБР-2 Ю.М. Останевичем с коллегами [66].

Первый (на импульсном реакторе) спектрометр МУР располагался на пятом канале реактора ИБР-30. Малоугловой спектрометр имел шелевую коллимацию, а в качестве детекторов служили пропорциональные счетчики типа NW1-52, располагавшиеся вертикально в плоскости, пер-

пендикулярной пучку. Примечательно, что центральная часть плоскости детектирования, через которую проходил прямой пучок, не была занята ни счетчиками, ни какими-либо конструктивными материалами. Такая конструкция (эта идея – пропускать прямой пучок – была позже реализована и на ИБР-2) позволяла весьма эффективно снизить фон от прямого пучка в области детекторов.

Следующим шагом по развитию малоугловых спектрометров было создание на реакторе ИБР-2 установки МУРН, расположенной на четвертом канале [67]. Созданная установка является уникальной как по характеристикам, по геометрии, так и конструктивной реализации. В частности, геометрия установки – аксиально-симметричная, детекторы имеют отверстие в центральной части для пропускания прямого пучка, и перед детектором находится стандартный рассеиватель (металлический ванадий), с помощью которого во время измерения образца регулярно проводится абсолютная калибровка сечения рассеяния с систематической погрешностью не более 10%.

Прорывным направлением в развитии методики МУР, безусловно, является многодетекторная система [68, 69]. Предложенная и реализованная на четвертом канале ИБР-2 идея и метод были впоследствии с разными вариациями реализованы на многих малоугловых инструментах на European spallation source, где предложен детектор конической формы, фактически собирающий все нейтроны [70]. В ИЛЛ на стационарном реакторе с использованием четырех прерывателей с разными их комбинациями, ближним и дальним детекторами [71], и на реакторе OPAL в Австралии [72] аналогичной конструкции.

Реализация многодетекторной системы на спектрометре МУРН (ЮМО) до 1999 г. была затруднена особой системой нормализации данных [67]. Удалось сохранить и абсолютную шкалу интенсивности рассеяния, и возможности нормализации данных на ванадиевый стандарт [69].

Несмотря на то что в последнее время спектрометр существенно модернизировали, идеи, заложенные вначале создания установки и реализованные за десятилетия ее эксплуатации, работают до сих пор на физику, химию, молекулярную биологию и биофизику, материаловедение. Применение метода вариации контраста для живых объектов, как об этом писал И.М. Франк, в настоящее время реализовано и на четвертом канале даже не на молекулах, а на целых белковых комплексах [31–33, 36, 39, 73].

**Таблица 1.** Сравнение трех основных структурных методов различных материалов

Параметр	МУРН	МУРР	Микроскопия
Характер наблюдения	Интегральный	Интегральный	Локальный
Размеры объекта	10–1000 Å	10–1000 Å	Около 1 Å до миллиметра
Вид пространства	Обратное	Обратное	Прямое (обратное)
Область наблюдения	Объем	Объем	Поверхность, частицы на поверхности срез, скол внутренней части
Область применимости	Жидкие, твердые, газообразные с хорошим контрастом	Жидкие, твердые, газообразные с высокой электронной плотностью	Преимущественно твердые, замороженные жидкие
Параметры, которые могут быть получены	Форма и средний размер частиц в матрице, параметры и тип распределения по размерам, плотность внутри частицы, параметры структурной организации, молекулярная масса, агрегационное число, персистентная длина, толщины слоев, фрактальная размерность, мозаичность	Форма и средний размер частиц в матрице, параметры и тип распределения по размерам, параметры структурной организации, молекулярная масса, агрегационное число, персистентная длина, толщины слоев, фрактальная размерность, мозаичность	Размер и форма частиц в реальном пространстве, распределение по размерам после обработки существенной площади объекта
Особенности	Контраст создается ядерной плотностью между матрицей и глобулами (объектом)	Контраст создается электронной плотностью	Контраст создается электронной плотностью, электронной, рентгеновской и световой отражающими способностями
Недостатки	Неоднозначная интерпретация, сложность метода, низкая чувствительность и низкое разрешение	Неоднозначная интерпретация, сложность метода, низкая чувствительность и низкое разрешение	Поверхностные свойства объекта, локальность, восстановление 3D-формы сложными математическими методами
Преимущества	Вариация контраста, высокая степень проникновения в вещество, “мягкость” по отношению к биологическим и полимерным объектам, возможность изучать магнитные структуры	Высокая скорость накопления данных, доступность и относительная дешевизна	Наглядность, сравнительная однозначность интерпретации полученного результата, восстановление 3D-формы

## 2. О КОНКУРЕНЦИИ И ВЗАИМОДОПОЛНЯЕМОСТИ МУРН, МУРР И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Во введении отмечались особенности данных методов. Для того чтобы адекватно оценить тенденции в развитии и перспективы, нужно еще раз сформулировать их достоинства и недостатки. В табл. 1 представлены основные результаты такого сравнения.

Из табл. 1 следует, что вопрос о применимости того или иного метода зависит от конкретной задачи. Второй вывод, который можно сделать из

таблицы — указанные методы комплементарны [19, 74, 75].

Так, еще И.М. Франк утверждал, что “дифракция нейтронов (в том числе малоугловая) во многом дополняет другие методы исследования. Поэтому особенно перспективно сочетание нейтронных методов исследования с рентгеноструктурными методами и методом электронной микроскопии” [64]. И, наконец, расширение списка в разделе микроскопии вряд ли существенно изменит содержание и значение разделов, где описываются малоугловые инструменты на основе рассеяния нейтронов и рентгеновских лучей.

У метода МУР всегда останется поле деятельности, которое не может быть покрыто другими структурными методами, об этом будем говорить ниже. В табл. 1 не приведены методы рентгеноструктурного дифракционного анализа и ядерномагнитного резонанса (ЯМР). Безусловно, рентгеноструктурные исследования, особенно на синхротронных источниках последнего поколения и на так называемых лазерах на свободных электронах, дают прорывные результаты [76–79]. ЯМР, в свою очередь, комплементарен МУР и для малых молекул решает многие структурные задачи [80].

### 3. РАЗВИТИЕ МЕТОДА НА ИМПУЛЬСНЫХ ИСТОЧНИКАХ

За прошедшие несколько десятилетий после выхода классической работы А. Гинье [81] произошли качественные изменения в обработке экспериментальных данных. От обработки спектров МУР в режиме Гинье или Порода (часть кривой рассеяния, где основными результатами были радиус инерции и инвариант Порода) перешли к фитированию полной кривой рассеяния форм-факторами различных моделей. С появлением принципиально новых программных пакетов Д.И. Свергуна и соавт. [82, 83] еще более возросли требования к измеряемой кривой рассеяния: кривая должна быть измерена в максимально возможном диапазоне переданных импульсов. Расширение этого диапазона можно сделать с помощью увеличения размеров детекторов и перемещением детектора вдоль оси нейтронного пучка. Недостатком подобного решения для расширения диапазона по переданным импульсам является привнесение дополнительных искажений (изменение интенсивности, фона, самого образца) в кривые рассеяния, которые при соединении в одну кривую потребуют коррекции. Поэтому для широкого круга малоугловых нейтронных экспериментов очень важно иметь как можно более широкий так называемый динамический диапазон переданных импульсов – отношение максимального к минимальному одновременно регистрируемому вектору  $q$ .

Как отмечалось выше, многодетекторная система является альтернативой для увеличения диапазона (в том числе динамического). Предложенный и реализованный вариант на малоугловом спектрометре ЮМО реактора ИБР-2 использования двух детекторов одновременно [68, 69] позволяет существенно сократить время на эксперимент. Таким образом, задача экспериментатора на сегодняшний день – получение данных в широком диапазоне переданного импульса с приемлемой статистической ошибкой, определяемой, как правило, временем измерения. Время

измерения, в свою очередь, зависит от сечения рассеяния образца.

Ключевой параметр любой малоугловой установки – плотность потока (и сам поток) на образце. Это позволяет проводить эксперименты с малым количеством образца, что для биологических образцов может быть критическим параметром. Безусловно, наличие нижнего уровня рассеяния, связанное с некогерентным и неупругим рассеянием образца, ограничивает нижнюю границу шкалы дифференциального сечения рассеяния. Однако, как показывает опыт, можно выделить когерентную составляющую (полезный сигнал) на уровне соотношения сигнал/шум до 0.1 [84].

Ясно, что эта граница определяется прежде всего статистической ошибкой накопления данных (прямо пропорциональна счету на детекторе), а счет на детекторе прямо пропорционален потоку. Поэтому вопрос измерения образцов с малым сечением рассеяния определяется в конечном итоге потоком (плотностью потока) и фоновой составляющей (сюда входит и инструментальный фон). Пиковая мощность реактора ИБР-2 практически в 1000 раз превосходит среднюю, и это позволяет проводить измерения до нескольких тысячных единиц обратных сантиметров на стерадиан. Применение техники сглаживания кривых МУР позволит определиться с диапазоном по переданному импульсу [85, 86].

Практически все установки на стационарных реакторах и импульсных источниках расположены на каналах с холодным замедлителем. Особенностью импульсного реактора является и импульсный характер работы, и наличие реакторного фона, составляющего несколько процентов от мощности. Это приводит к тому, что поток на образце снижается более чем в 2 раза по отношению к водяному гребенчатому, следовательно, ухудшается соотношение сигнал/фон. Многие эксперименты, особенно биологические с малым количеством образца, становятся невозможными. Теряется отличное качество спектрометра ЮМО как “быстрой” установки [87].

Отметим, что на импульсном источнике ESS-LOKI предполагается получить на малоугловом инструменте плотность потока до  $10^9$  н/с·см<sup>2</sup>; расстояние источник–образец – 23.5 м, максимальное расстояние до детектора – 10 м. Будут установлены четыре прерывателя (две пары с частотами 14 и 7 Гц). Динамический диапазон по переданному импульсу – не меньше 1000. Планируется установить детекторы на основе бора в скользкой геометрии по периметру детекторного объема [70].

Еще одно направление, определяющее будущее малоугловых инструментов, – расширение возможностей воздействия на образец. Действительно, если на образец оказывать давление при

контроле температуры и контролировать объем в водной среде [88–92], создавать магнитное [93, 94] или электрическое поле [95], освещать лазером или светом [96, 97], исследовать кинетику [38], можно получить новое качественное знание процессов изменения структуры под действием перечисленных выше факторов.

Существует фактор, усложняющий расшифровку надмолекулярной структуры методом МУР, — это полидисперсность. С одной стороны, полидисперсным является почти все, что производится в наномире, и как только станут получаться монодисперсные объекты, можно будет говорить о новом промышленном скачке, а с другой стороны, биологические объекты (белки, комплексы) должны быть монодисперсны по условиям их существования, но даже в слабоконцентрированном виде образуются димеры и олигомеры белков. Это ограничивает возможности получать структуры с низким разрешением. Применяя технику сгона на нулевую концентрацию, частично можно избежать влияния этого фактора [98].

Для биологических образцов решением этой проблемы является применение хроматографии и малоугловых измерений одновременно [99, 100]. Такие результаты получены на синхротронной специализированной установке ВМ29 [101].

Это новый принципиальный шаг в развитии метода МУР. Проведены первые пробные эксперименты по оценке возможностей сделать это на установке ЮМО [102], однако только для гребенчатого водного замедлителя.

В 80-х годах прошлого века было показано, что существуют образцы, для которых в двойном логарифмическом масштабе кривая МУР имеет вид прямой линии. Так, было показано, что степенной закон означает фрактальную организацию образца на наноуровне [103–105]. Строго говоря, фракталами могут называться математически определенные объекты, так называемые детерминистические фракталы. Описание и расчет теоретических кривых МУР для детерминистических фракталов были приведены в [106–112]. В этих работах также было показано, что можно получить дополнительные параметры, в первую очередь номер итерации [108] из кривой МУР.

#### 4. ФАКТОРЫ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ЭКСПОЗИЦИИ

Время измерения существенно зависит от сечения рассеяния образца. На времяпролетных установках диапазон по длинам волн также определяется сечением рассеяния. Доступный диапазон по интенсивности определяется статистической погрешностью, которая, в свою очередь, напрямую зависит от времени измерения. Другим фактором является ширина диапазона по пере-

данному импульсу. Если ширина диапазона по переданному импульсу, необходимая для эксперимента, превышает динамический диапазон спектрометра, тогда нужно провести дополнительное измерение. Для стационарных реакторов с одной длиной волны динамический диапазон определяется фактически размерами детектора. Для импульсных источников нейтронов диапазон и динамический диапазон определяются рассеянием образца. Действительно, предел установки ЮМО по слаборассеивающим образцам составляет, условно скажем,  $0.05\text{--}0.1\text{ см}^{-1}$ . В этом случае диапазон по переданному импульсу в области Гинье составит около  $0.02\text{ \AA}^{-1}$ , а в области больших переданных импульсов до  $0.2\text{ \AA}^{-1}$ . Динамический диапазон в этом случае всего лишь 10! Для сильнорассеивающих образцов минимально возможный переданный импульс достигает 0.006, а максимально возможный  $0.6\text{ \AA}^{-1}$ , динамический диапазон свыше 100. Таким образом, диапазон, динамический диапазон и время на эксперимент существенным образом зависят от образца. Отметим, что для слабо рассеивающих образцов, когда, казалось бы, один детектор перекрывает весь динамический диапазон по переданному импульсу, время может быть сокращено вдвое при использовании второго детектора в оптимальной позиции, так как за счет применения времяпролетной методики и возможности перемещения детектора вектор рассеяния  $\mathbf{q}$  практически будет совпадать с указанным выше диапазоном для каждого из детекторов.

Максвелловское распределение потока нейтронов, падающих на образец, приводит к экспоненциальному снижению интенсивности рассеяния. Это приводит к увеличению времени экспозиции в случае необходимости иметь достаточную статистику “на крыльях” — при малых (менее  $1\text{ \AA}$ ) и больших (более  $4\text{ \AA}$ ) длинах волн нейтрона. Использование двух детекторов снижает требование иметь хорошую статистику для малых длин волн из-за частичного перекрытия кривых рассеяния. Таким образом, для подавляющего большинства образцов время измерения сокращается за счет этого фактора.

Добавим, что довольно часто экспериментатор проводит тестовые измерения с образцами, которые могут иметь особенности в разных точках диапазона по переданному импульсу. Такие эксперименты, как правило, длятся несколько минут. Экспериментатор в этом случае не перемещает детектор. Поэтому возможный эффект может быть упущен. Таким образом, в случае широкого диапазона для многодетекторной системы накопления данных качество полученного результата несравненно выше.

## 5. НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕРЫ ИЗУЧЕНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР

Рассмотрим несколько примеров исследования структуры на спектрометре ЮМО, иллюстрирующих приведенные выше утверждения. Авторы [113, 114] изучали интактные ядра эритроцитов курицы (*intact chicken erythrocyte nuclei*) на нескольких малоугловых установках (Дубна, Юлих). Показано, что на шкале от 15 нм до 1.5 мкм полученная кривая рассеяния может быть интерпретирована в терминах массового фрактала. Фрактальная размерность белковых компонент ядра клетки – константа, приблизительно равная 2.5, в то время как организация ДНК двухфазна – с фрактальной размерностью чуть больше 2 для шкалы меньше 300 нм и приближается к 3 на большем масштабе. Методическая ценность этой работы заключается в проверке совпадения кривых рассеяния, полученных на модернизированном спектрометре ЮМО и установках KWS-2, KWS-3 (Исследовательский центр Юлих, Германия). Полученные прямые в двойном логарифмическом масштабе совпадают в области перекрывающихся диапазонов по переданному импульсу и дают указания на левую границу при проведении измерений на спектрометре ЮМО.

Фрактальная организация коллоидных составляющих почв рассмотрена в серии работ [115–118]. Кривые, полученные от данных образцов, измерены при динамическом диапазоне 90 (диапазон векторов рассеяния от 0.007 до 0.6 Å<sup>-1</sup>). Рассмотрено свыше 20 типов почв и горизонтов. Показано, что фрактальная размерность зависит от типа почвы и почвенного горизонта, степени насыщения водой, температуры. Выводы о фрактальной структуре были сделаны благодаря широкому динамическому диапазону. Большой динамический диапазон (уже до 200) и возможности измерения при малом дифференциальном сечении рассеяния (до 10<sup>-2</sup> см<sup>-1</sup>) и высоком (до нескольких сотен см<sup>-1</sup>) авторы использовали для исследования полимерных мембран [119] на спектрометре ЮМО. Комплементарный подход заключался в использовании методики спин-эхо.

С работой по изучению кинетики механизма кристаллизации бактериородопсина в кубической липидной фазе можно ознакомиться в [120].

Начало кристаллизационного процесса при добавлении соли приводит к существенному уменьшению параметров решетки. Определен тип симметрии, параметры решетки и изучена кинетика изменения параметров. В методическом отношении в работе продемонстрировано хорошее разрешение установки. При изучении кинетики время измерения на одну экспериментальную кривую составляло 3 мин.

Предметом исследования в полиэлектrolитных гидрогелях было явление зарядово-индуци-

рованного микрофазного разделения в [121]. Определено агрегационное число. Показано, что размер гидрофобной области уменьшается с увеличением содержания заряда. При добавлении соли микрофазное разделение исчезает. Построена модель для такого поведения полиэлектrolитных гидрогелей. В работе используется широкий динамический диапазон, поскольку существует структурная упорядоченность полиэлектrolитных гидрогелей на разных уровнях шкалы размеров.

Эффект встраивания антибиотика AmB в мембраны яичного фосфатидилхолина в диапазоне концентраций от 0.01 до 5 мол. % на структуру и динамические свойства липидных бислоев был изучен сразу тремя методами – МУРН (спектрометр ЮМО), рентгеновской дифракцией (ДРОН-4) и ИК-спектроскопией (FTIR) [122]. Результаты экспериментов показали, что антибиотик преимущественно располагается вблизи головных групп мембран при концентрации ниже мольного процента, а при более высоких концентрациях происходит встраивание AmB в гидрофобную мембранную часть.

Атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия и МУР были использованы для изучения пиролизированных производных бис-фталоцианина иттрия. Показано, что процесс пиролиза образует термостабильные структуры, упаковка которых определяется температурой. При низкотемпературном пиролизе (меньше 1000°C) преобладают рыхлые цепочечные структуры, состоящие из небольших кластеров углерода. Визуализация поверхностей образцов была получена с помощью АСМ [123].

Начатые в начале 90-х годов работы по изучению магнитных жидкостей [93], где было показано, как разделить ядерный и магнитный вклад в интенсивность рассеяния на установке без магнитного поля и поляризованных нейтронов, нашли свое продолжение на модернизированной установке ЮМО [94]. Авторы [93, 94] показали, что методом вариации контраста в эксперименте с МУР неполяризованных нейтронов можно разделять вклады ядерной и магнитной составляющих. Это, как отмечалось, был тогда совершенно новый результат.

В структурных исследованиях биологических объектов намечается переход от исследований отдельных белков, мембран и даже комплексов к исследованию этих объектов в составе целых органелл. Так, в работах [31–33, 35], реализованных на модернизированном спектрометре ЮМО, изучались структуры мембран интактных митохондрий. Малоугловые эксперименты показали, что при включении системы объемной регуляции в митохондриях печени и сердца крысы происходят ультраструктурные перестройки. Было зарегистрировано появление дифракционных пиков,

свидетельствующих об образовании в органеллах упорядоченных структур. Из положений пиков выявлено, что при помещении митохондрий печени в гипотонические условия происходит переход крист от неупорядоченной упаковки к упорядоченной двумембранной с расстоянием между центрами мембран  $190 \text{ \AA}$ . В этих же условиях в сердечных митохондриях наблюдается переход крист от ламеллярной упаковки с расстоянием между центрами мембран  $220 \text{ \AA}$  к предположительно гексагональной с параметром решетки  $250 \text{ \AA}$ . Известно, что спектр пучка на спектрометре ЮМО включает в себя и быстрые нейтроны, и гамма-кванты [87]. Для снижения разрушающего действия этого излучения на объект необходимо сокращать время эксперимента. Это достигается в рамках двухдетекторной системы регистрации рассеянных нейтронов. После измерений проводился дыхательный контроль митохондрий, который показал их устойчивость к радиации в пределах  $0.76 \text{ Зв}$  по гамма-потоку и  $49.9 \text{ Зв}$  по быстрым и тепловым нейтронам. Тем самым была показана возможность метода МУРН для исследования структуры функционирующих митохондрий.

Разработка и инсталляция на спектрометре установки по созданию на образце высокого гидростатического давления позволили изучить фазовые переходы в мицеллярных растворах тетрадецилтриметиламмонийбромид/тяжелой воды (ТТАВ/ $D_2O$ ) в широком диапазоне температур, давления и концентрации сурфактанта [124, 125].

Была изучена кинетика фазового перехода мицеллы—твердая фаза. Определена фазовая диаграмма растворов и показана зависимость скорости перехода от температуры, давления и концентрации сурфактанта. Обнаружено двухфазное сосуществование мицелл и преципитатов (твердая фаза) при определенных условиях на концентрации, давление и температуру.

Недавно создана уникальная PVT-установка с возможностью одновременно проводить структурные исследования с помощью нейтронов и измерять изменение объема [126]. При изучении липидных мембран динамический диапазон исключительно важен. Действительно, в случае широкого динамического диапазона можно одновременно следить и за измерением периода повторяемости липидных мембран, и за толщиной липидного бислоя.

Эксперименты, реализованные на модернизированном реакторе ИБР-2М на PVT-установке, для смесей липидных мембран впервые показали, что происходит одновременный скачок изотермической сжимаемости и минимума в производной периода повторяемости смеси DPPC/POPC в избытке воды.

В цикле работ [98, 127–129], нацеленных на изучение структуры полиаллилкарбосилановых

дендримеров, особенностей взаимодействия этих нанодисперсных объектов с растворителем, а также их организации в растворе, получены количественные характеристики параметров — размеры для нескольких поколений и средняя рассеивающая плотность.

Применение современных методов анализа данных с использованием хорошего разрешения модернизированного малоуглового спектрометра ЮМО позволило охарактеризовать форму дендримеров нескольких поколений для трех- и четырехфункционального ядра. Проникновение растворителя внутрь дендримера позволяет надеяться на возможность практического применения этих новых искусственных молекул большого размера. Именно широкий диапазон переданных импульсов (от  $0.007$  до  $0.4 \text{ \AA}^{-1}$ ) и абсолютная шкала интенсивности позволили восстановить структуру дендримеров и особенности их взаимодействия с растворителем. С использованием современного математического аппарата анализа экспериментальных данных МУРН восстановлено пространственное распределение рассеивающей плотности исследуемого типа дендримеров [130]. Методом вариации контраста МУРН доказано, что молекулы дендримеров в растворах не содержат закрытых внутренних полостей большого размера, не доступных растворителю. Из интенсивности МУРН, измеренной в абсолютных единицах, определен парциальный объем дендримера в растворе и рассчитана объемная доля (30–40%) открытых внутренних полостей в эффективном объеме дендримера, доступных растворителю [131, 132]. Показанная анизотричность формы макромолекул дендримеров, противоречащая данным АСМ, нашла свое подтверждение в результатах, полученных методом молекулярной динамики.

Квазиупругое рассеяние, УФ-спектроскопия и рентгеновское рассеяние именно в совокупности позволяют определить детали распределения наночастиц [133]. Специфика проведения измерений на малоугловом нейтронном спектрометре ЮМО обсуждается в [134], в частности рассмотрена возможность измерения пропускания образца двумя способами без изменения существующей процедуры измерений, фоновые условия эксперимента, возможное использование другого рассеивателя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Около полувека работают малоугловые нейтронные инструменты. Одна из первых работ о научной направленности установки малоуглового рассеяния (МУРН—ЮМО, ОИЯИ, Дубна) была опубликована в УФН в 1982 г. [135]. Биологическая направленность установки у авторов не вызывала сомнений. Несмотря на то что за про-

шедшие десятилетия успехи в кристаллизации белков и развитие синхротронного направления определяют основную тенденцию в структурной биологии, существует ряд задач, прежде всего связанных с нативным состоянием, где значение МУРН трудно переоценить.

Вместе с тем возникли другие направления исследований, часть из которых представлена в этом кратком обзоре. Направления исследований в свою очередь определяют требования к инструменту, одновременно методические наработки открывают новые области в изучении надмолекулярных структур.

Сформулируем основные требования к современной малоугловой установке. Во-первых, это высокая скорость накопления экспериментальных данных и широкий динамический диапазон по вектору рассеяния  $q$  за счет использования разных вариантов многодетекторной системы, во-вторых, это высокий уровень сервиса и удаленного управления, в-третьих, возможность проведения экспериментов с широким спектром других устройств, создающих на образце в широком диапазоне температур, давления, освещения, магнитных и электрических полей.

В процессе проведения эксперимента происходит слежение за состоянием параметров и всех двигателей спектрометра, ведется электронный протокол. В результате исключены систематические ошибки, существует возможность получить информацию о конфигурации спектрометра и состоянии параметров на образце. Параллельно идет автоматическая выдача кривых рассеяния в сравнительно узком диапазоне значений модуля вектора рассеяния.

Несмотря на нечастую востребованность кривой интенсивности в абсолютных единицах (сразу по завершении эксперимента и в процессе эксперимента), это также может быть одним из актуальных требований. Это дает неоспоримое преимущество и дополнительную информацию при изучении молекулярных и надмолекулярных структур перед обычно используемой схемой (после эксперимента проводятся дополнительные измерения воды, углерода или других нормирователей (как стандартов).

Разрешение также является одним из ключевых параметров малоугловой установки. В данном случае разрешение складывается из разрешения по времени пролета (которое за счет импульсного характера работы реактора очень хорошее), коллимационной составляющей (длина коллимационной базы) и пространственного разрешения детектора.

Поэтому дальнейшее развитие методики МУРН на четвертом канале связано прежде всего с методом детектирования тепловых нейтронов. Практически все малоугловые установки оснаще-

ны двумерными позиционно-чувствительными детекторами (ПЧД). Что касается спектрометра в Дубне, то с марта 2002 г. начато осуществление проекта по созданию современного двухмерного ПЧД. Детектор создан, проведены тестовые испытания в Лаборатории Леона Бриллюэна (Франция), также детектор испытывали на установке ЮМО в штатном режиме в течение полугода [136, 137] в дальней позиции двухдетекторной системы. Он проработал практически полгода и продемонстрировал работоспособность. ПЧД изготовлен с хорошим пространственным разрешением, что позволит начать работы по использованию серьезного преимущества импульсного реактора по сравнению со стационарным — хорошего разрешения по переданному импульсу. ПЧД дает возможность получения дополнительной информации о структуре, а следовательно, и свойствах, и процессах, происходящих в образцах под действием температуры, давления, освещения и влажности.

Сложным остается вопрос с холодным замедлителем. Как отмечалось, существенное ухудшение соотношения сигнал/фон приводит к тому, что целый ряд направлений исследований (низкоконцентрированные и малого объема жидкие биологические образцы; образцы с малым контрастом и др.) может быть закрыт. Исчезает и еще одно преимущество инструмента как “быстрой” установки. Сейчас практически минимальная составляющая диапазона времени измерения на спектрометре ЮМО достигает трех минут на одну экспериментальную точку.

Конечно, перспективными остаются разработка новых моделей и создание программ обработки — здесь может сказаться не только увеличение количества, но и машинное обучение при работе с большим объемом данных.

Если говорить о других направлениях развития малоугловых инструментов, то это, безусловно, использование поляризованных нейтронов.

Ясна также комплементарность МУРН не только по отношению к рентгеновскому малоугловому рассеянию, но и дифракционным и неупругим методам рассеяния, микроскопии, ЯМР, денсиметрии. Именно взаимодополняемость методов становится основной тенденцией в структурных исследованиях.

Авторы выражают благодарность А.С. Кирилову, Т.Б. Петуховой, С.М. Мурашкевич, С.А. Кутузову, А.П. Сиротину, А.А. Богдзелю и всем сотрудникам группы малоуглового рассеяния за практическую реализацию идей и помощь в работе над спектрометром.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-72-20186).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Роко М.К., Уильямс Р.С., Аливисатос П.* Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований. М.: Мир, 2002. 292 с.
2. *Svergun D.I., Shlykova E.V., Volkov V.V. et al.* // Crystallography Reports. 2011. V. 56. № 5. P. 725. <https://doi.org/10.1134/S1063774511050221>
3. *Vlasov A.V., Kovalev K.V., Marx S.-H. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-55092-z>
4. *Ivankov O.I., Ermakova E.V., Murugova T.N. et al.* // Advances in Biomembranes and Lipid Self-Assembly. 2020. V. 31. P. 185. <https://doi.org/10.1016/bs.abl.2020.02.002>
5. *Murugova T., Ivankov O., Ermakova E. et al.* // General Physiology and Biophysics. 2020. V. 39. № 2. P. 135. [https://doi.org/10.4149/gpb\\_2019054](https://doi.org/10.4149/gpb_2019054)
6. *Zeledáková A., Hrubovčák P., Kapusta O. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52417-w>
7. *Kulvelis Y.V., Primachenko O.N., Odinkov A.S. et al.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. № 2. P. 140. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680981>
8. *Kuklin A., Zabelskii D., Gordeliy I. et al.* // Scientific Reports. 2020. V. 10. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62577-9>
9. *Островский М.А.* // Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова. 2020. Т. 106. № 4. С. 401. <https://doi.org/10.31857/S0869813920040056>
10. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Cherniy A.Yu. et al.* // Romanian J. Phys. 2011. V. 56. № 1–2. P. 134. [https://www.researchgate.net/publication/45869156\\_Do\\_the\\_Size\\_Effects\\_Exist](https://www.researchgate.net/publication/45869156_Do_the_Size_Effects_Exist)
11. <https://sas2018.anl.gov>
12. <http://ecns2019.com>
13. *Rambo R.P., Tainer J.A.* // Nature. 2013. V. 496. № 7446. P. 477. <https://doi.org/10.1038/nature12070>
14. *Kuklin A., Islamov A., Balasoiu M. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing. 2012. V. 351. № 1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012001>
15. *Kučerka N., Balasoiu M., Kuklin A.I.* // Neutron News. 2016. V. 27. № 4. P. 14. <https://doi.org/10.1080/10448632.2016.1233010>
16. *Свергун Д.И., Фейгин Л.А.* Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986. 280 с.
17. *Ozerin A.N., Muzařarov A.M., Gordeliy V.I. et al.* // Macromol. Symp. 2003. V. 195. № 1. P. 171. <https://doi.org/10.1002/masy.200390118>
18. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V. et al.* // J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publishing. 2017. V. 848. № 1. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010>
19. *Almasy L., Kuklin A.I., Pozar M. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 18. P. 9317. <https://doi.org/10.1039/C9CP01137D>
20. *Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I. et al.* // Colloids Surf. A. 2020. V. 586. P. 124284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124284>
21. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Kuklin A.I. et al.* // J. Mol. Liq. 2020. V. 311. P. 113301. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113301>
22. *Gibhardt H., Haramagatti C.R., Islamov A.Kh. et al.* // Z. Phys. Chem. 2015. B. 229. № 10–12. S. 1869. <https://doi.org/10.1515/zpch-2015-0609>
23. *Gräwert T.W., Svergun D.I.* // J. Mol. Biol. 2020. V. 432. P. 3078. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2020.01.030>
24. *Kikhney A.G., Borges C.R., Molodenskiy D.S. et al.* // Protein Sci. 2020. V. 29. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1002/pro.3731>
25. *Czech A., Höppner A., Kobus S. et al.* // Scientific Reports. 2019. V. 9. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-36247-w>
26. *Anghel L., Rogachev A., Kuklin A., Erhan R.* // European Biophysics Journal. 2019. V. 48. № 3. P. 285. <https://doi.org/10.1007/s00249-019-01360-9>
27. *Lebedev D.V., Zabrodskaya Y.A., Pipich V. et al.* // Biochem. Biophys. Res. Commun. 2019. V. 520. № 1. P. 136. <https://doi.org/10.1101/675223>
28. *Skoj V.V., Rulev M.I., Kazantsev A.S. et al.* // J. Bioenergetics Biomembranes. 2018. V. 50. № 6. P. 584. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
29. *Golub M., Combet S., Wieland F. et al.* // Biochim. Biophys. Acta. Bioenergetics. 2017. V. 1858. № 4. P. 318. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2017.01.010>
30. *Byelinska I.V., Kuznietsova H.M., Dziubenko N.V. et al.* // Mater. Sci. Eng. C. 2018. V. 93. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.033>
31. *Murugova T.N., Solodovnikova I.M., Yurkov V.I. et al.* // Neutron News. 2011. V. 22. № 3. P. 11. <https://doi.org/10.1080/10448632.2011.598800>
32. *Murugova T.N., Gordeliy V.I., Kuklin A.I. et al.* // Biophysics. 2006. V. 51. № 6. P. 882. <https://doi.org/10.1134/S0006350906060054>
33. *Murugova T.N., Gordeliy V.I., Kuklin A.I. et al.* // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 3. P. 521. <https://doi.org/10.1134/S1063774507030339>
34. *Uhríková D., Kučerka N., Lengyel A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2012. V. 351. № 1. P. 012011. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012011>
35. *Feldman T.B., Ivankov O.I., Kuklin A.I. et al.* // Biochim. Biophys. Acta – Biomembranes. 2019. V. 1861. № 10. P. 183000. <https://doi.org/10.1016/j.bbamem.2019.05.022>
36. *Фельдман Т.Б., Иванов А.И., Муругова Т.Н. и др.* // Докл. РАН. 2015. Т. 465. № 5. С. 627. <https://doi.org/10.7868/S0869565215350261>
37. *Krivandin A.V., Murugova T.N., Kuklin A.I. et al.* // Biochemistry (Moscow). 2010. V. 75. № 11. P. 1324. <https://doi.org/10.1134/S0006297910110039>
38. *Uhríková D., Teixeira J., Hubčák L. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2017. V. 848. № 1. P. 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012007>

39. *Yaguzhinsky L.S., Byvshev I.M., Nesterov S.V. et al.* // *J. Bioenergetics Biomembranes*. 2018. V. 50. № 6. P. 598. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
40. *Murugova T.N., Balgavý P.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. № 34. P. 18211. <https://doi.org/10.1039/C4CP01980F>
41. *Nabiyev A.A., Olejniczak A., Pawlukojc A. et al.* // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. V. 171. P. 109042. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.109042>
42. *Kwiatkowski A.L., Molchanov V.S., Sharma H. et al.* // *Soft Matter*. 2018. V. 14. № 23. P. 4792. <https://doi.org/10.1039/C8SM00776D>
43. *Lebedev V.T., Kulvelis Y.V., Ivanchev S.S. et al.* // *Physica Scripta*. 2020. V. 95. № 4. P. 044008. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ab668e>
44. *Artykulnyi O.P., Shibaev A.V., Avdeev M.M. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 308.P. 113045. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113045>
45. *Vladoiu R., Mandes A., Dinca V. et al.* // *Materials*. 2020. V. 13. № 2. P. 399. <https://doi.org/10.3390/ma13020399>
46. *Rečko K., Waliszewski J., Klekotka U. et al.* // *Phase Transitions*. 2018. V. 91. № 2. P. 128. <https://doi.org/10.1080/01411594.2017.1409351>
47. *Ludzik K., Woloszczuk S., Zajac W. et al.* // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. № 16. P. 5828. <https://doi.org/10.3390/ijms21165828>
48. *Loiko P.A., Rachkovskaya G.E., Skoptsov N.A. et al.* // *J. Appl. Spectrosc.* 2017. V. 84. № 1. P. 194. <https://doi.org/10.1007/s10812-017-0449-8>
49. *Nyam-Osor M., Soloviov D.V., Kovalev Yu.S. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing*. 2012. V. 351. № 1. P. 012024. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012024>
50. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Aleksenskii A.E. et al.* // *J. Phys. Chem. C*. 2019. V. 123. № 29. P. 18028. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03175>
51. *Kyzyma O.A., Avdeev M.V., Bolshakova O.I. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 483. P. 69. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.167>
52. *Kyzyma O., Bashmakova N., Gorshkova Yu. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 278. P. 452. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.062>
53. *Melnikova L., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2015. V. 377. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.10.085>
54. *Melníková L., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // *Colloids Surf. B*. 2014. V. 123. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2014.08.032>
55. *Kulvelis Y.V., Ivanchev S.S., Primachenko O.N. et al.* // *RSC Advances*. 2016. V. 6. № 110. P. 108864. <https://doi.org/10.1039/C6RA23445C>
56. *Nagornyi A.V., Shlapa Yu.Yu., Avdeev M.V. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 312. P. 113430. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113430>
57. *Zakharchenko T.K., Avdeev M.V., Sergeev A.V. et al.* // *Nanoscale*. 2019. V. 11. № 14. P. 6838. <https://doi.org/10.1039/C9NR00190E>
58. *Tomchuk O.V., Ryukhtin V., Ivankov O. et al.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. № 4. P. 272. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.169768658>
59. *Tomchuk O.V., Avdeev M.V., Ivankov O.I. et al.* // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019. V. 13. № 6. P. 1122. <https://doi.org/10.1134/S1027451019060545>
60. *Avdeev M.V., Yerdauletov M.S., Ivankov O.I. et al.* // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2019. V. 13. № 4. P. 614. <https://doi.org/10.1134/S1027451019040037>
61. *Borowik A., Prylutskyy Yu., Kawelski L. et al.* // *Colloids Surf. B*. 2018. V. 164. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.01.026>
62. *Avdeev M.V., Tomchuk O.V., Ivankov O.I. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 2016. V. 658. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.06.010>
63. *Balasoiu M., Kuklin A.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing*. 2012. V. 351. № 1. P. 012012. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/351/1/012005>
64. *Френкель В.Я.* Нейтрон: к пятидесятилетию открытия. М.: Наука, 1983. 359 с.
65. *Воронов Б.И. и др.* Спектрометр для исследования малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета. Препринт ОИЯИ Р9-451. 1976.
66. *Вагов В.А. и др.* Установка малоуглового рассеяния нейтронов по методу времени пролета на импульсном реакторе ИБР-2. Препринт ОИЯИР 83-898. 1976.
67. *Ostanevich Y.M.* // *Makromol. Chemie. Macromol. Symp.* 1988. V. 15. № 1. P. 91.
68. *Kuklin A.I., Islamov A.K., Gordeliy V.I.* // *Neutron News*. 2005. V. 16. № 3. P. 16. <https://doi.org/10.1080/10448630500454361>
69. *Kuklin A.I., Islamov A.Kh., Utrobin P.K., Kovalev Yu.S.* // *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2006. V. 6. P. 74. [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:39021280](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:39021280)
70. *Jackson A., Kanaki K.* // *ESS Construction Proposal: LoKI-A broad-band SANS Instrument*. 2013. <https://doi.org/10.5281/zenodo.13302>
71. *Dewhurst C.D., Grillo I., Honecker D. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2016. V. 49. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1107/S1600576715021792>
72. *Sokolova A., Christoforidis J., Eltobaji A. et al.* // *Neutron News*. 2016. V. 27. № 2. P. 9. <https://doi.org/10.1080/10448632.2016.1163980>
73. *Byvshev I.M., Murugova T.N., Ivankov A.I. et al.* // *Bio-physics*. 2018. V. 63. № 4. P. 549. <https://doi.org/10.1134/S0006350918040048>
74. *Belushkin A.V., Kozlenko D.P., Rogachev A.V.* // *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2011. V. 5. № 5. P. 828. <https://doi.org/10.1134/S1027451011090047>
75. *Murugova T.N., Vlasov A.V., Ivankov O.I. et al.* // *J. Optoelectronics Adv. Mater.* 2015. V. 17. № 9–10. P. 1397. <https://doi.org/10.1080/10448632.2015.1163980>
76. *Mishin A., Gusach A., Luginina A. et al.* // *Expert Opin. Drug Discovery*. 2019. V. 14. № 9. P. 933. <https://doi.org/10.1080/17460441.2019.1626822>

77. *Luginina A., Gusach A., Marin E. et al.* // *Sci. Adv.* 2019. V. 5. № 10. P. eaax2518. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax2518>
78. *Johansson L.C., Stauch B., McCorvy J.D. et al.* // *Nature.* 2019. V. 569. № 7755. P. 289. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1144-0>
79. *Stauch B., Johansson L.C., McCorvy J.D. et al.* // *Nature.* 2019. V. 569. № 7755. P. 284. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1141-3>
80. *Kim H.S., Gabel F.* // *Acta Cryst. D.* 2015. V. 71. № 1. P. 57. <https://doi.org/10.1107/S1399004714013923>
81. *Guinier A., Fournet G.* *Small-Angle Scattering of X-rays.* New York: John Wiley and Sons, 1955. 268 p.
82. *Franke D., Petoukhov M.V., Konarev P.V. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2017. V. 50. № 4. P. 1212. <https://doi.org/10.1107/S1600576717007786>
83. *Volkov V.V., Svergun D.I.* // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. № 3. P. 860. <https://doi.org/10.1107/S0021889803000268>
84. *Kuklin A.I., Ivankov A.I., Soloviov D.V. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2018. V. 994. № 1. P. 012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012016>
85. *Soloviev A.G., Litvinenko E.I., Ososkov G.A. et al.* // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A.* 2003. V. 502. № 2–3. P. 500. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)00481-9](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)00481-9)
86. *Soloviev A.G., Solovjeva T.M., Ivankov O.I. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2017. V. 848. № 1. P. 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012020>
87. *Kuklin A.I., Rogov A.D., Gorshkova Yu.E. et al.* // *Physics of Particles and Nuclei Letters.* 2011. V. 8. № 2. P. 119. <https://doi.org/10.1134/S1547477111020075>
88. *Gorski N.I., Ivanov A.N., Kuklin A.I., Smirnov L.S.* // *Int. J. High Pressure Res.* 1995. V. 14. № 1–3. P. 215. <https://doi.org/10.1080/08957959508200922>
89. *Gorski N., Kalus J., Kuklina A.I., Smirnov L.S.* // *J. Appl. Cryst.* 1997. V. 30. № 5. P. 739. <https://doi.org/10.1107/S0021889897002860>
90. *Haramagatti C.R., Islamov A., Gibhardt H. et al.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2006. V. 8. № 8. P. 994. <https://doi.org/10.1039/B513588E>
91. *Solov'ev D.V., Kuklin A.I., Utrobin P.K. et al.* // *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2011. V. 5. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S1027451011010174>
92. *Soloviov D., Zabashta Yu., Bulavin L. et al.* // *Macromol. Symp.* 2014. V. 335. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.1002/masy.201200122>
93. *Grabcev B., Balasoiu M., Bica D., Kuklin A.I.* // *Magneto-hydrodynamics.* 1994. V. 10. P. 156. [https://www.researchgate.net/publication/233415036\\_Determination\\_of\\_the\\_Structure\\_of\\_Magnetite\\_Particles\\_in\\_Ferrofluid\\_by\\_Small\\_Angle\\_Neutron\\_Scattering](https://www.researchgate.net/publication/233415036_Determination_of_the_Structure_of_Magnetite_Particles_in_Ferrofluid_by_Small_Angle_Neutron_Scattering)
94. *Grabcev B., Balasoiu M., Tirziu A. et al.* // *J. Magn. Mater.* 1999. V. 201. № 1–3. P. 140. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00095-5](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00095-5)
95. *Rajnak M., Petrenko V.I., Avdeev M.V. et al.* // *Appl. Phys. Lett.* 2015. V. 107. № 7. P. 073108. <https://doi.org/10.1063/1.4929342>
96. *Vlasov A., Kovalev Y., Ryzhykau Y. et al.* // *FEBS J.* 2016. V. 283. P. 218. <https://doi.org/10.1111/febs.13808>
97. *Gapchenko A.A., Vlasov A.V., Ryzhykau Y.L. et al.* // *J. Bioenergetics Biomembranes.* 2018. V. 50. № 6. P. 540. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
98. *Kuklin A., Ozerin A.N., Islamov A.Kh. et al.* // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. № 3. P. 679. <https://doi.org/10.1107/S00218898030006186>
99. *Zabelskii D.V., Vlasov A.V., Ryzhykau Yu.L. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2018. V. 994. № 1. P. 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/994/1/012017>
100. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V. et al.* // *J. Bioenergetics Biomembranes.* 2018. V. 50. № 6. P. 555. <https://doi.org/10.1007/s10863-018-9775-7>
101. *Pernot P., Round A., Barrett R. et al.* // *J. Synchrotron Radiat.* 2013. V. 20. № 4. P. 660. <https://doi.org/10.1107/S0909049513010431>
102. *Kuklin A.I., Rogachev A.V., Soloviov D.V. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing.* 2017. V. 848. № 1. P. 012010. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012010>
103. *Martin J.E., Hurd A.J.* // *J. Appl. Cryst.* 1987. V. 20. № 2. P. 61. <https://doi.org/10.1107/S0021889887087107>
104. *Teixeira J.* // *J. Appl. Cryst.* 1988. V. 21. № 6. P. 781. <https://doi.org/10.1107/S0021889888000263>
105. *Schmidt P.W.* // *J. Appl. Cryst.* 1991. V. 24. № 5. P. 414. <https://doi.org/10.1107/S0021889891003400>
106. *Cherny A.Y., Anitas E.M., Osipov V.A., Kuklin A.I.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019. V. 21. № 24. P. 12748. <https://doi.org/10.1039/C9CP00783K>
107. *Cherny A.Y., Anitas E., Kuklin A. et al.* // *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques.* 2010. V. 4. № 6. P. 903. <https://doi.org/10.1134/S1027451010060054>
108. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.I.* // *Phys. Rev. E.* 2011. V. 84. № 3. P. 036203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.036203>
109. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *J. Appl. Cryst.* 2014. V. 47. № 1. P. 198. <https://doi.org/10.1107/S1600576713029956>
110. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *Romanian J. Physiol.* 2015. V. 60. P. 658. [https://www.nipne.ro/rjp/2015\\_60\\_5-6/RomJ-Phys.60.p658.pdf](https://www.nipne.ro/rjp/2015_60_5-6/RomJ-Phys.60.p658.pdf)
111. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *J. Appl. Cryst.* 2017. V. 50. № 3. P. 919. <https://doi.org/10.1107/S1600576717005696>
112. *Cherny A.Y., Anitas E., Osipov V., Kuklin A.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. № 3. P. 2261. <https://doi.org/10.1039/C6CP07496K>
113. *Lebedev D.V., Filatov M., Kuklin A. et al.* // *FEBS Lett.* 2005. V. 579. № 6. P. 1465. <https://doi.org/10.1016/j.febslet.2005.01.052>

114. *Lebedev D.V., Filatov M., Kuklin A. et al.* // Crystallography Reports. 2008. V. 53. № 1. P. 110.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774508010136>
115. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Doklady Chemistry. 2006. V. 409. № 1. P. 117.  
<https://doi.org/10.1134/S0012500806070044>
116. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Dokl. Akad. Nauk. 2006. V. 407. № 6. P. 782.
117. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Dokl. Akad. Nauk. 2006. V. 409. № 2. P. 199.
118. *Fedotov G.N., Tretyakov Y.D., Pakhomov E. et al.* // Doklady Chemistry. 2006. V. 408. № 1. P. 73.  
<https://doi.org/10.1134/S0012500806050053>
119. *Lebedev V.T., Kulvelis Y.V., Ivanchev S.S. et al.* // Physica Scripta. 2020. V. 95. № 4. P. 044008.
120. *Efremov R., Shiryaeva G., Buedt G. et al.* // J. Crystal Growth. 2005. V. 275. № 1–2. P. e1453.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.235>
121. *Andreeva A.S., Philippova O.E., Khokhlov A.R. et al.* // Langmuir. 2005. V. 21. № 4. P. 1216.  
<https://doi.org/10.1021/la0478999>
122. *Herec M., Islamov A., Kuklin A. et al.* // Chem. Phys. Lipids. 2007. V. 147. № 2. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2007.03.007>
123. *Bairamukov V.Y., Kuklin A., Orlova D., Lebedev V.* // J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. V. 13. № 5. P. 793.  
<https://doi.org/10.1134/S1027451019050045>
124. *Bulavin L.A., Ivankov O.I., Islamov A.Kh., Kuklin A.I.* // Ukrainian J. Phys. 2010. V. 55. P. 1.
125. *Islamov A., Haramagatti C., Gibhardt H. et al.* // Physica B. 2006. V. 385. P. 791.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.06.085>
126. *Kuklin A.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2011. V. 291. № 1. P. 012013.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/291/1/012013>
127. *Kuklin A.I., Ignat'eva G.M., Ozerina L.A. et al.* // Polymer Sci. A. 2002. V. 44. № 12. P. 1.
128. *Ozerin A.N., Muzafarov A.M., Kuklin A.I. et al.* // Doklady Chemistry. 2004. V. 395. № 4–6. P. 59.  
<https://doi.org/10.1023/B:DOCH.0000025222.61985.b1>
129. *Ozerin A.N., Svergun D., Volkov V. et al.* // J. Appl. Cryst. 2005. V. 38. № 6. P. 996.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889805032115>
130. *Rogachev A.V., Cherny A.Y., Ozerin A. et al.* // Crystallography Reports. 2007. V. 52. № 3. P. 500.  
<https://doi.org/10.1134/S1063774507030303>
131. *Rogachev A.V., Kuklin A., Cherny A.Y. et al.* // Phys. Solid State. 2010. V. 52. № 5. P. 1045.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783410050343>
132. *Rogachev A.V., Cherny A.Y., Ozerin A. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. IOP Publishing. 2008. V. 129. № 1. P. 012041.  
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/129/1/012041>
133. *Bulavin L., Kutsevol N., Chumachenko V. et al.* // Nanoscale Res. Lett. 2016. V. 11. № 1. P. 35.  
<https://doi.org/10.1186/s11671-016-1230-2>
134. *Куклин А.И., Ковалев Ю.С., Иванков А.И. и др.* // Сообщение ОИЯИ Р14-2013-46.
135. *Останевич Ю.М., Сердюк И.Н.* // Успехи физ. наук. 1982. Т. 137. № 5. С. 85.  
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0137.198205d.0085>
136. *Kuklin A.I., Kutuzov S.A., Gabriel A. et al.* // Book of abstracts 4-th European Conference on Neutron Scattering, Lund, Sweden, 25–29 June 2007. P. 25.
137. *Kuklin A.I., Kutuzov S.A., Gabriel A. et al.* // Annual Report FLNP. 2007. P. 129.