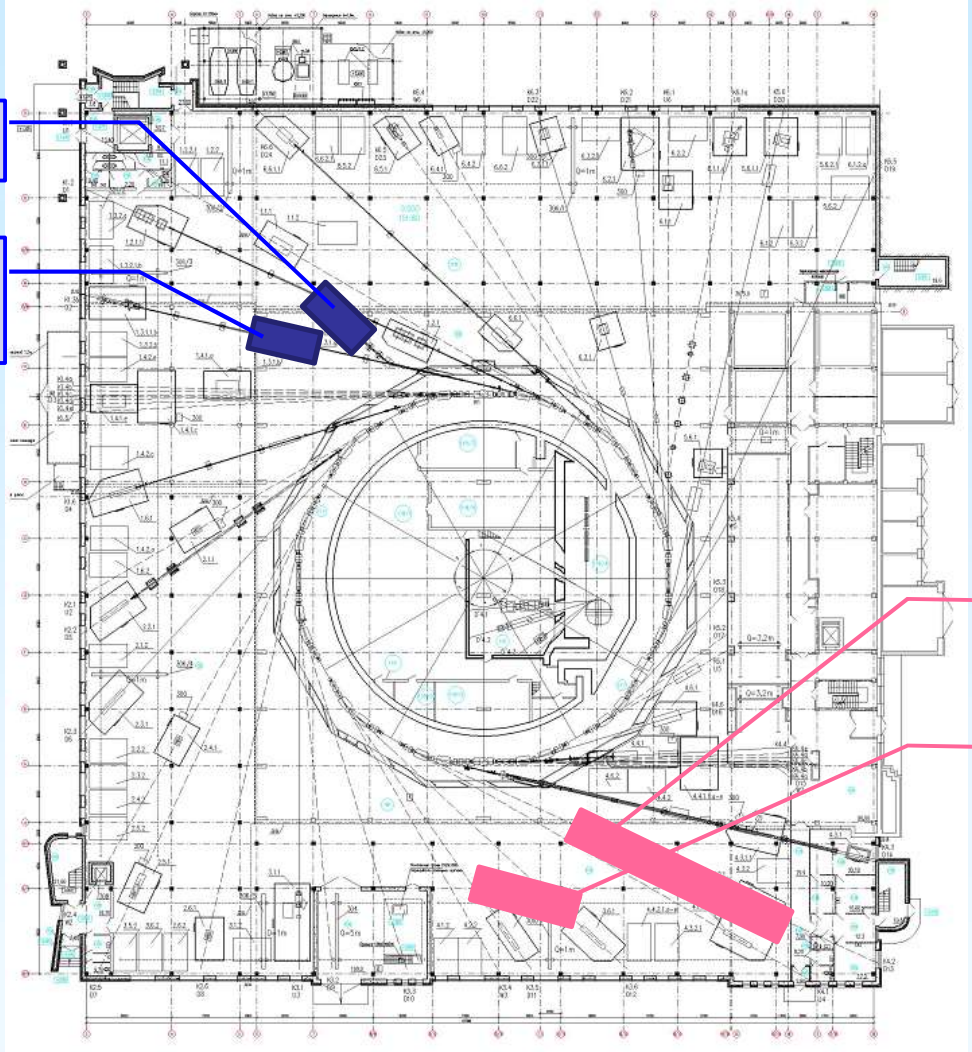
Малоугловое рентгеновское рассеяние на Курчатовском источнике синхротронного излучения: оборудование, научные задачи, программы обработки данных

Я.В. Зубавичус

Установки МУРР в ККСНИ

ДИКСИ

Структурное материаловедение



МУР

БиоМУР

Структурное материаловедение

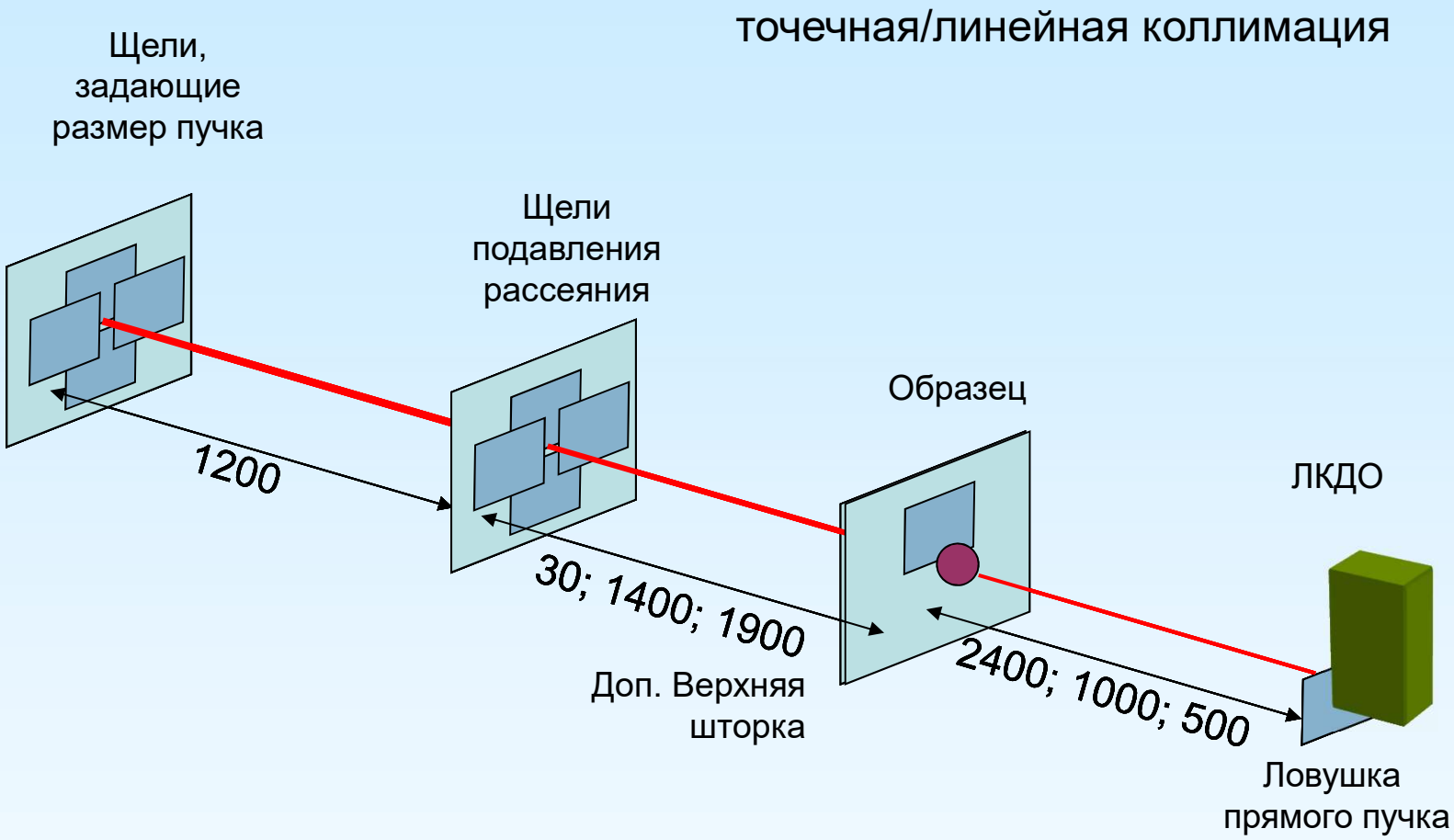
Диапазон энергий: **5-30 кэВ**
Энергетическое разрешение: 2 10^{-4}
Размер пучка 10×10 мкм^2 … 3×3 мм^2
Образец – детектор: 500-2500 мм
Диапазон s: 0.005…6 Å^{-1} (d: 100-0.1 нм)

Образец – **в вакуумной камере**

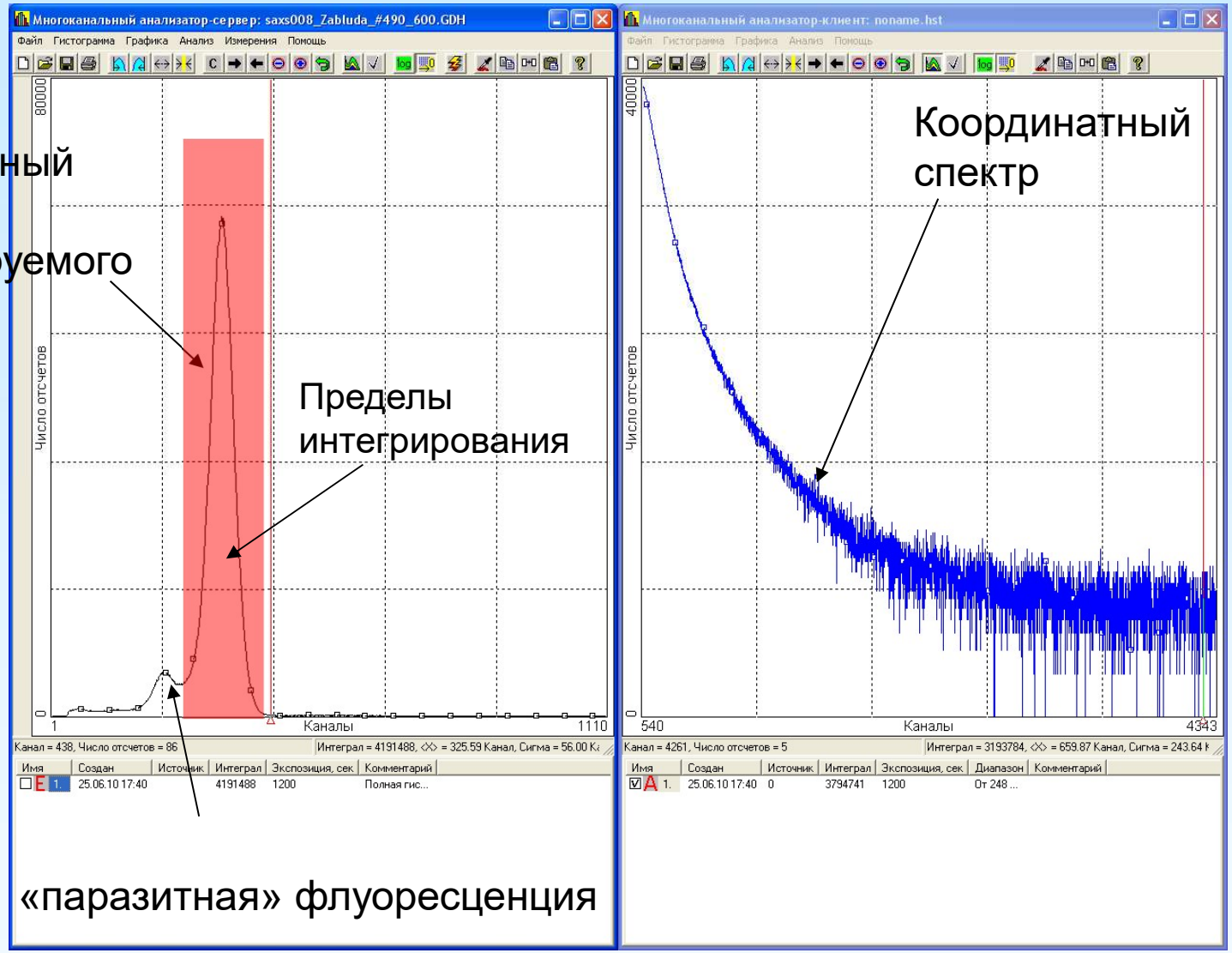
Детектор: **одномерный** газовый счетчик
ЛКДО (ООО «Элион плюс», Санкт-Петербург)
$\Delta E/E$~15%, длина 70 мм,
разрешение 200 мкм,
скорость счета 20000 1/с

Время измерения: 5-30 минут на образец

Коллимационная схема



Интерфейс ПО сбора данных



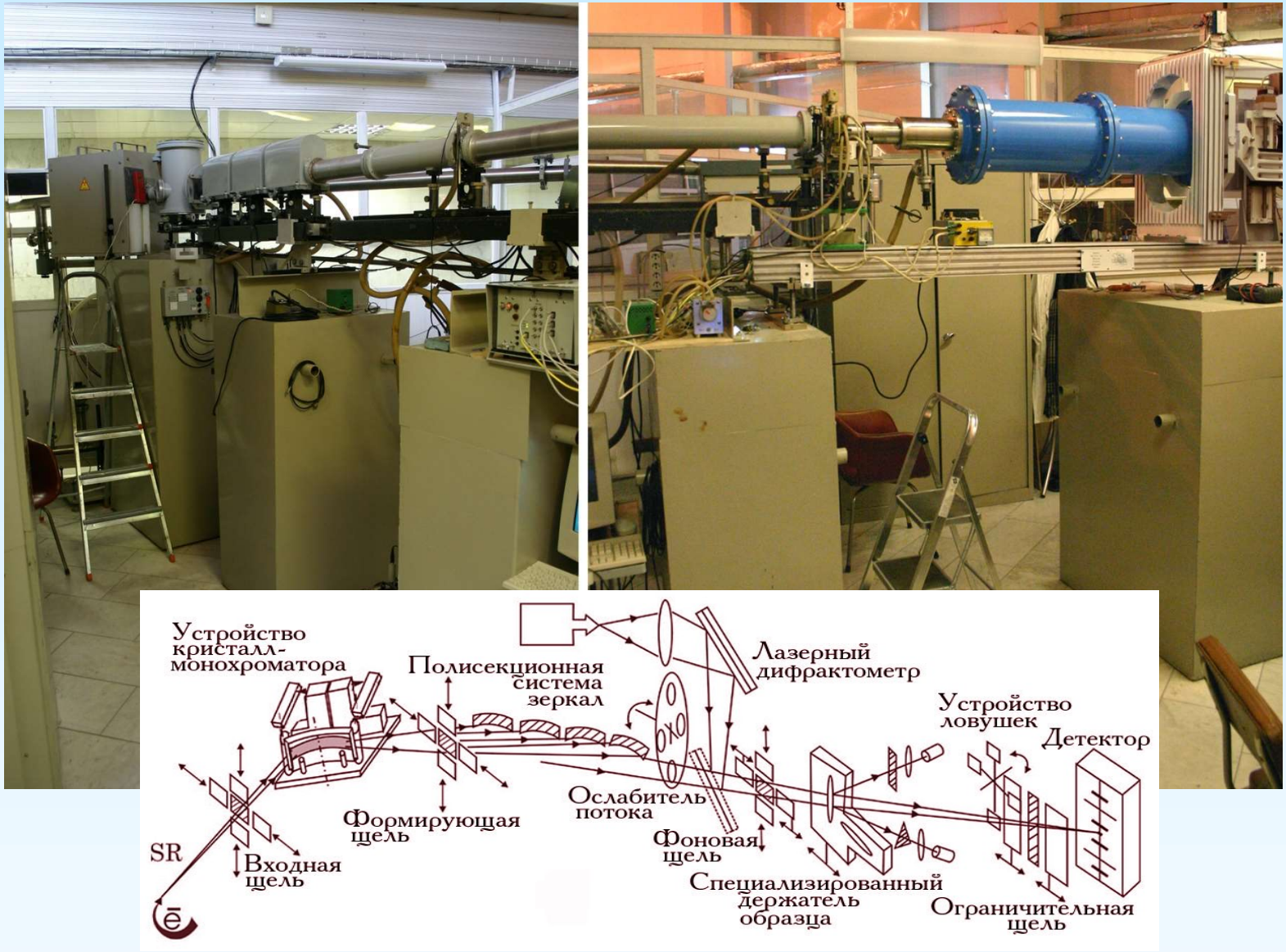
Амплитудный спектр регистрируемого сигнала

Пределы интегрирования

«паразитная» флуоресценция

Координатный спектр

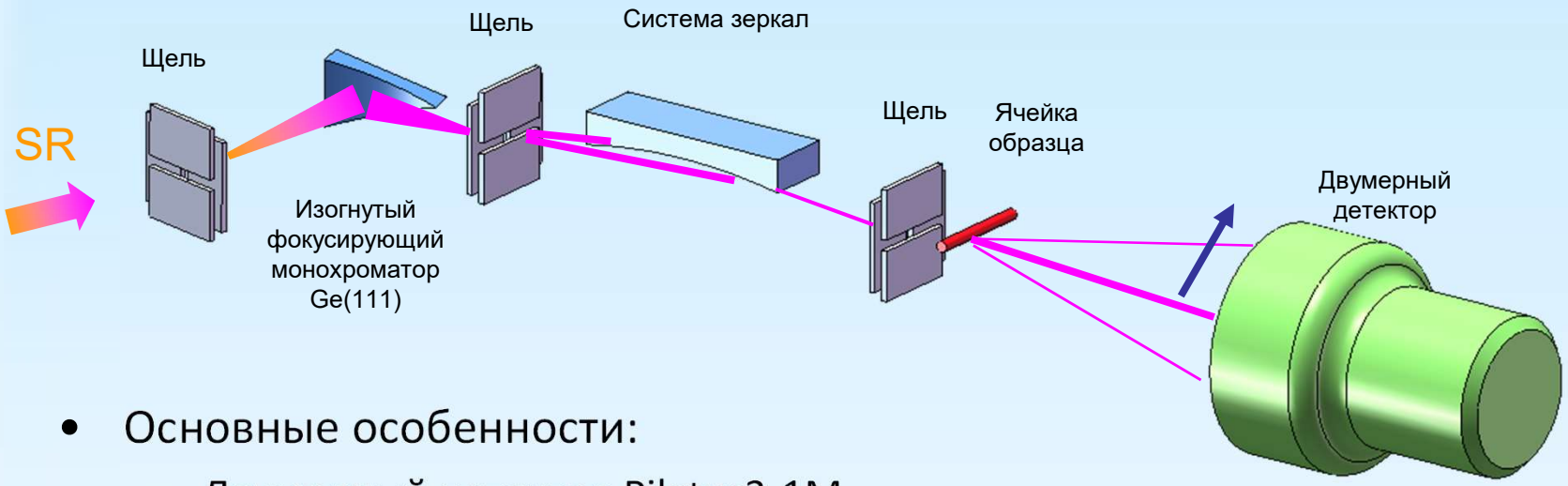
Станция ДИКСИ (дифракционное кино на СИ)



Внешний вид перед моментом остановки работы

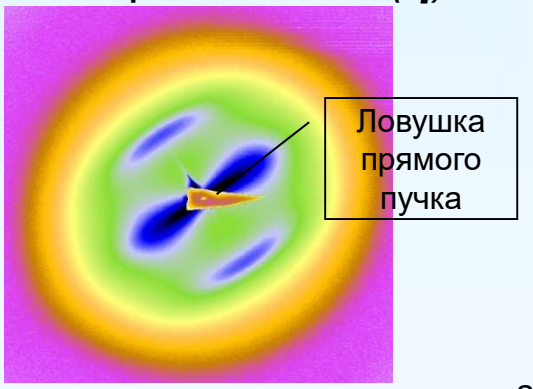
Параметры установки

- Оптическая схема



- Основные особенности:
  - Двумерный детектор Pilatus3-1M
  - Настраиваемое окружение образца
  - Фиксированная длина волны λ = 1.6Å
- Основной недостаток: сильное поглощение рентгена в образце

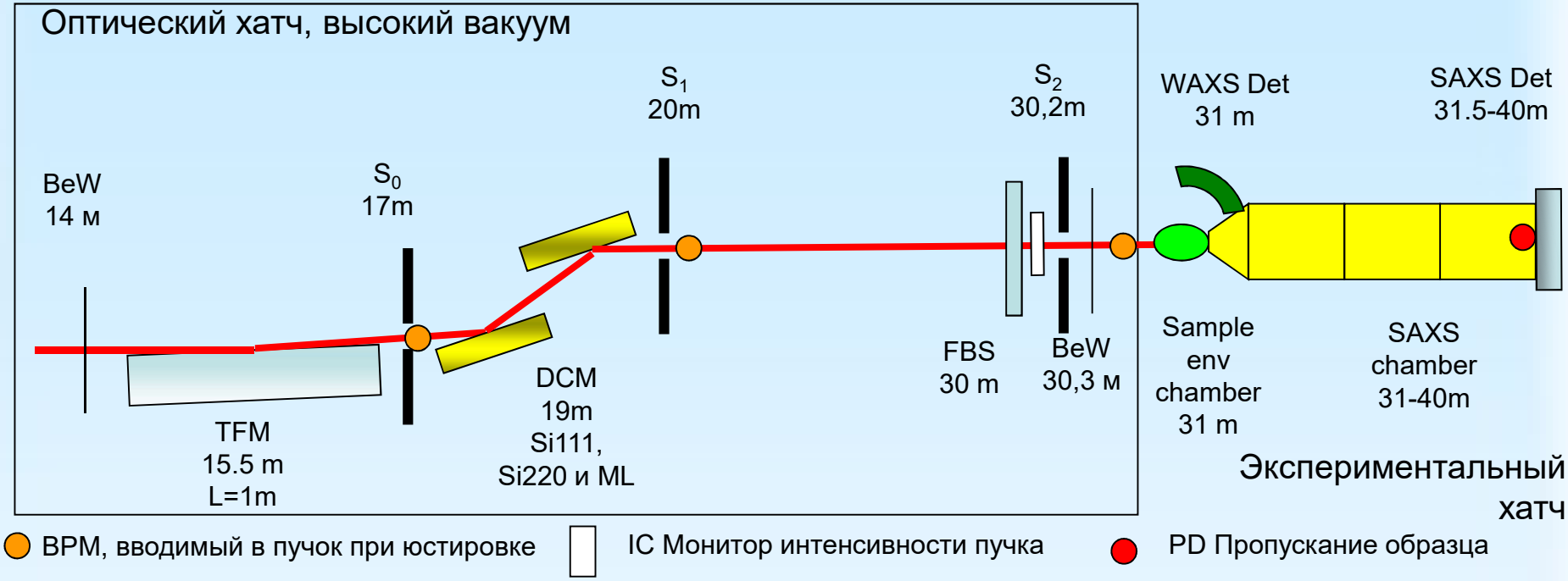
Картина рассеяния *I(**q**)*



Новая установка: Малоугловое рассеяние

Проект: А.А. Велигжанин

Методы: SAXS, **GISAXS**, ASAXS



BPM, вводимый в пучок при юстировке

IC Монитор интенсивности пучка

PD Пропускание образца

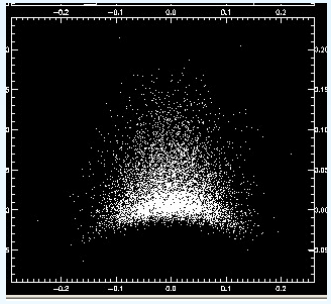
Источник излучения –
<u>поворотный магнит</u>, E_c= 7.3 кэВ

Размеры (FWHM) H*V=1*0.14 мм
Расходимость H*V=2*0.27 мрад

Фокус в точке 35 м
H*V = 1.2*0.3 мм

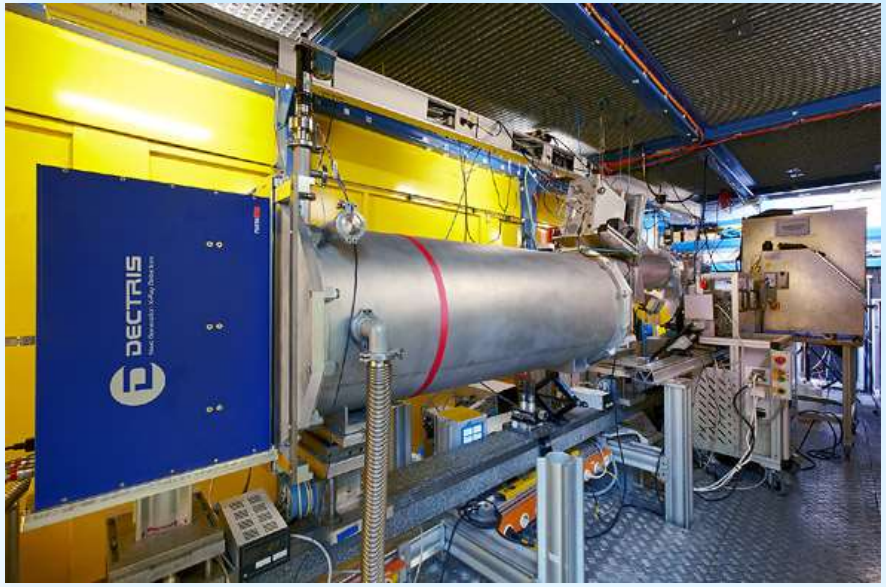
Диапазон энергии:
5-20кэВ

$\Delta E/E = 3 \div 5.6 \times 10^{-4}$



«Новая» установка: БиоМУР

- Разобрана и перевезена установка X33 накопителя DORIS-3 (Д.И. Свергуна)



- Оптическая схема аналогична станции «Дикси»
- БОльшая светосила из-за лучшего фокусирующего зеркала

Регулярная работа со 2й половины 2018 года, «робот» подготовки и смены образцов пока не запущен

Направления ведущихся исследований

Малоугловая дифракция

- Фазовые переходы в модельных липидоподобных системах
- структурирование межклеточного матрикса в биологических тканях (А.А. Вазина)

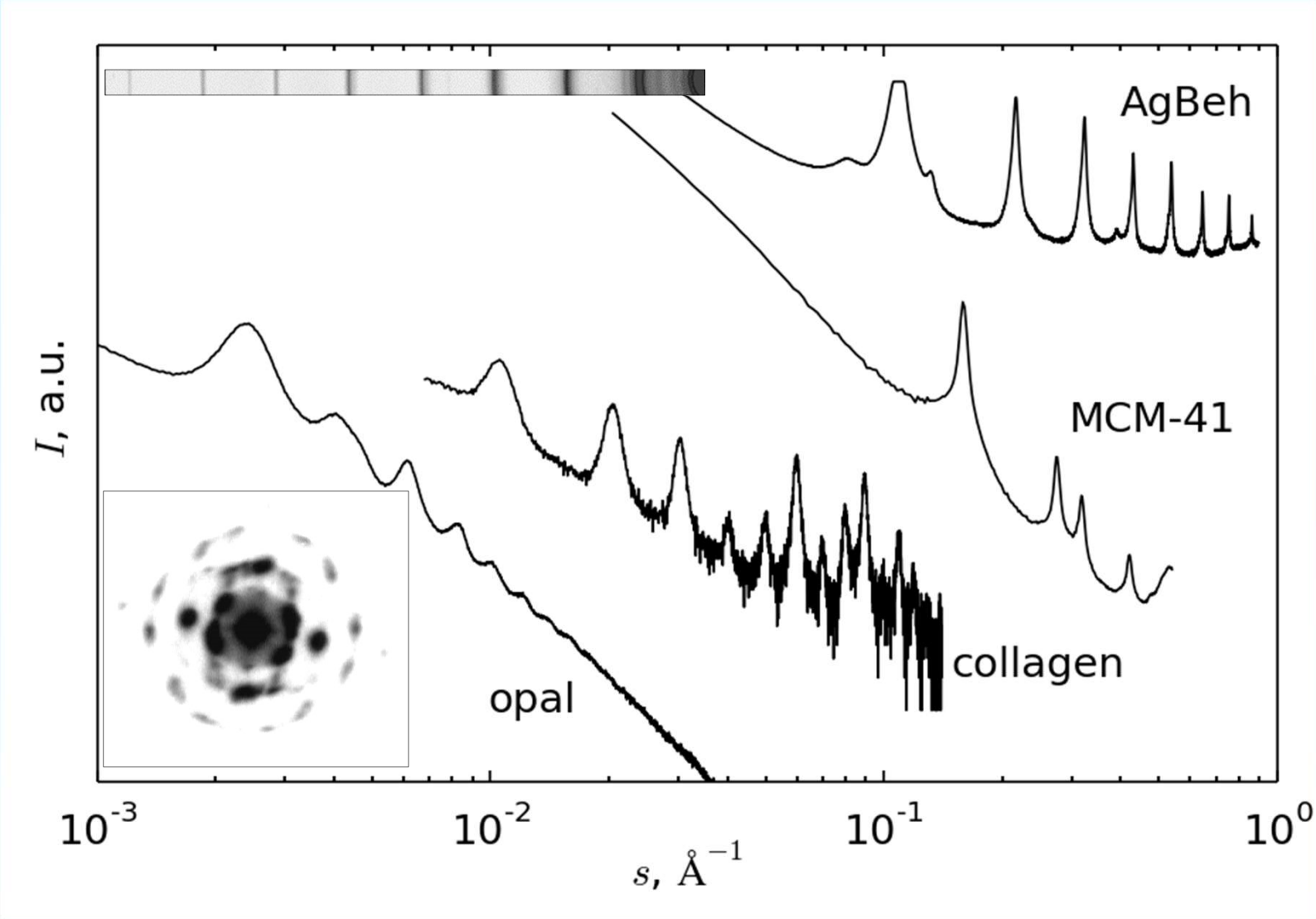
Ультрамалоугловая дифракция

- Искусственные опалы, фотонные кристаллы

Малоугловое рассеяние

- магнитные жидкости
- нанесенные катализаторы
- полимеры и металл / полимерные композиты
- углеродные материалы
- сплавы, стекла
- белки в растворах
- объекты культурного наследия

Мезоупорядоченные объекты

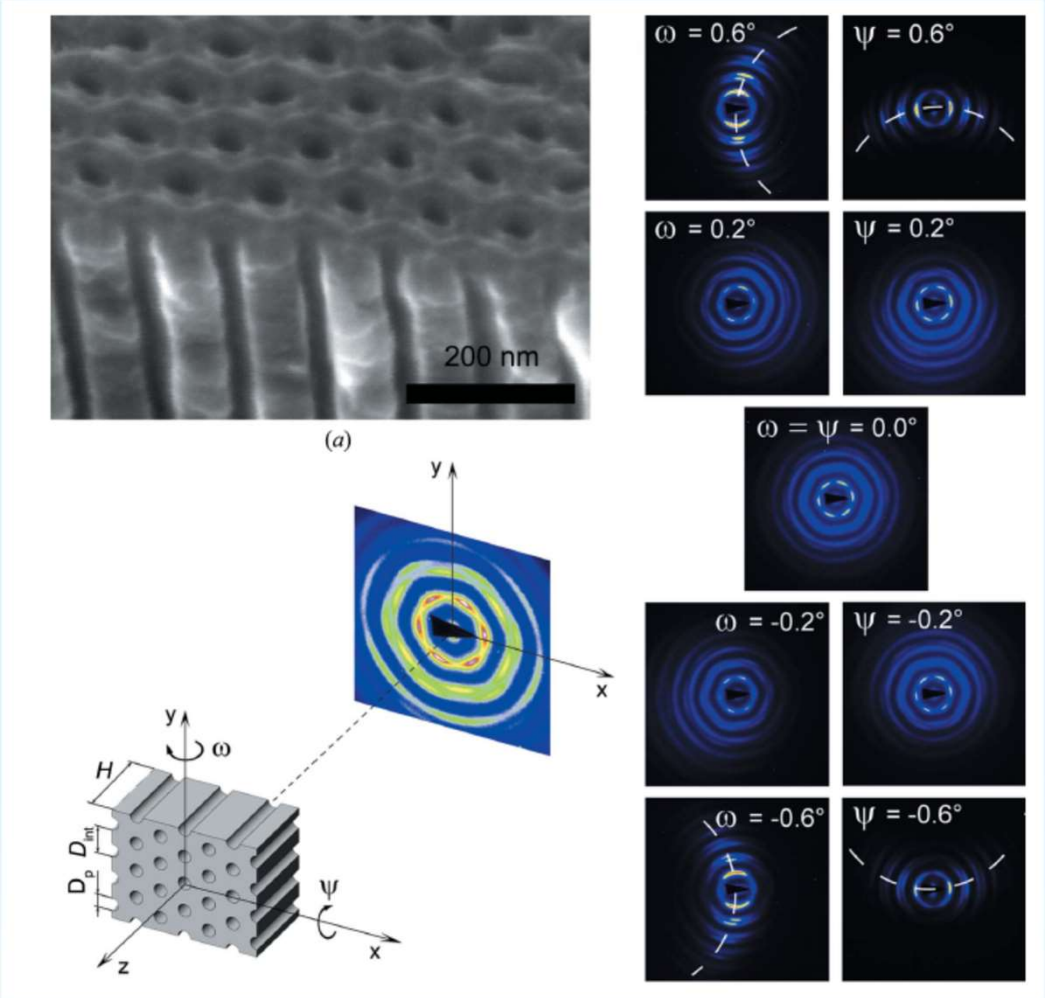


Journal of
Applied
Crystallography
ISSN 0021-8898

Received 17 May 2013
Accepted 18 September 2013

Longitudinal pore alignment in anodic alumina films grown on polycrystalline metal substrates[1]

Ilya V. Roslyakov,[a,b]* Andrey A. Eliseev,[a,b] Ekaterina V. Yakovenko,[c] Alexander V. Zabelin[c] and Kirill S. Napolskii[a,b]



Подходы к обработке данных

- Анализ экспериментальной кривой в «специальных» координатах вручную:
  Представление Гинье: log(I) *vs*. s^2
  (малоугловой предел) → радиус инерции
  Представление Порода: I s^4 *vs*. s
  (высокоугловой предел)
  Дважды логарифмические координаты: log(I) *vs*. log(s) выявление породовских интервалов – линейных участков степенной зависимости I(s)
- Оптимизация модели по начальным параметрам, заданным пользователем
- Фурье-преобразование с регуляризацией + оптимизация параметров модельного распределения рассеивающих центров (GNOM, GIFT и др.)
- Прямое статистическое моделирование внутренней структуры объекта ансамблем элементарных рассеивателей (шариков, кубиков определенного размера)
- Приближение формы рассеивающей частицы математическими функциями (сферические гармоники и т.п.)

интегральные

моно + поли

моно

Пакет ATSAS (Д. Свергун, В. Волков и соавт.)

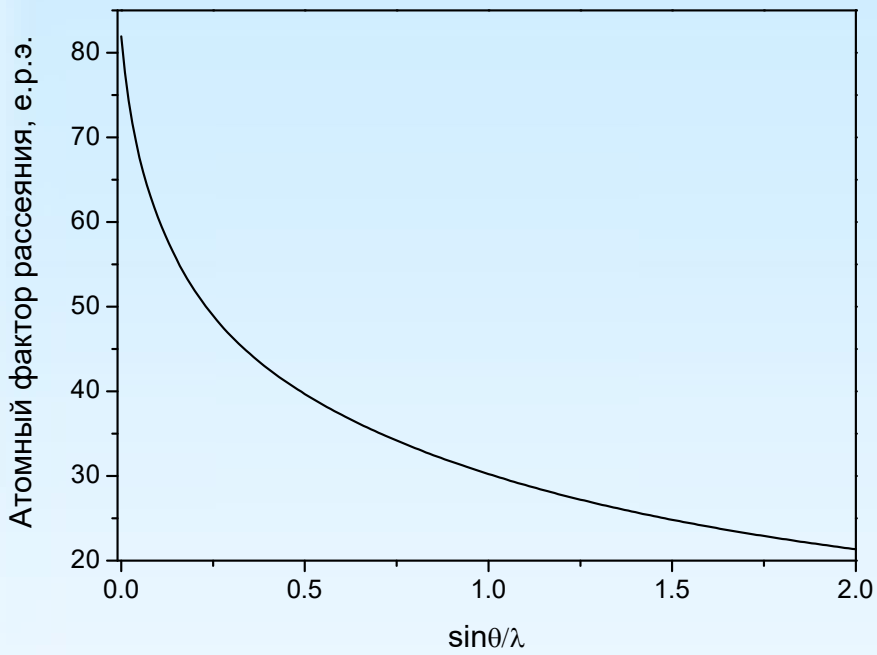
	Polydisperse and interacting systems **OLIGOMER** **MIXTURE** **PEAK** **EOM**		Database for rapid protein characterization **DARA**		*Ab initio* structure analysis **DAMMIF** / **DAMMIN** **SASHA** **GASBOR** **MONSA**
	processed data		regularized	d a t a	model
raw data	Data reduction and processing **PRIMUS** **AutoRg**	data	Data regularization **GNOM** **AutoGNOM**		Addition of missing fragments **CREDO**
	processed			m o d e l	model
PDB	Computation of solution scattering from atomic models **CRYSOL** **CRYSON**	amplitude	Rigid body modelling **MASSHA** **ASSA** **GLOBSYMM** **SASREF** **BUNCH**		Models averaging **SUPCOMB** **DAMAVER** Please check the compatibility of the programs.

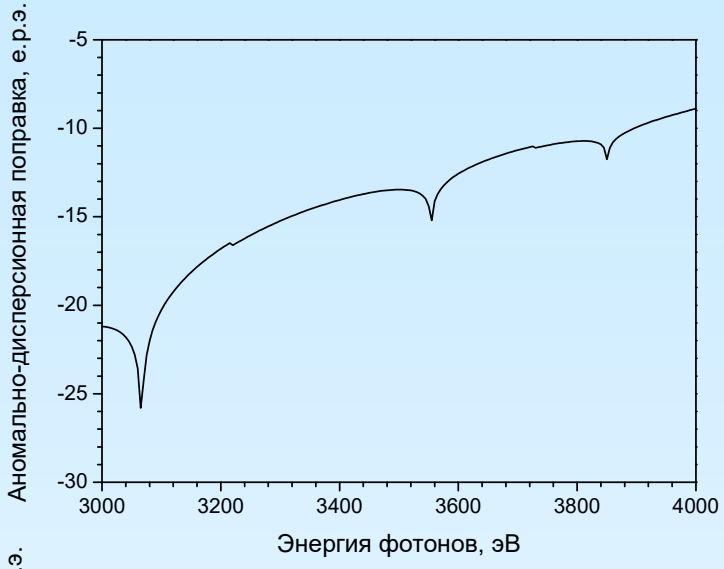
http://www.embl-hamburg.de/ExternalInfo/Research/Sax/software.html

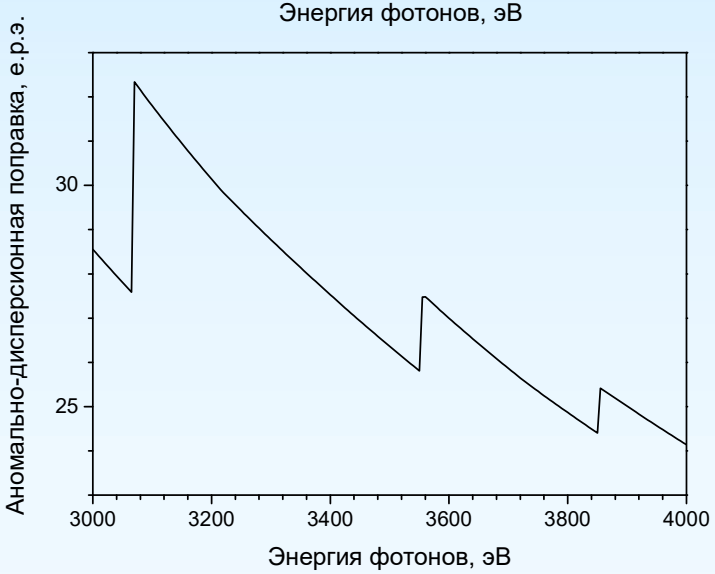
Дополнительно: ISGISAXS, SAXSFit, NIST SANS simulator

Аномальное МУРР (ASAXS)

$$f = f_0 + f' + if''$$



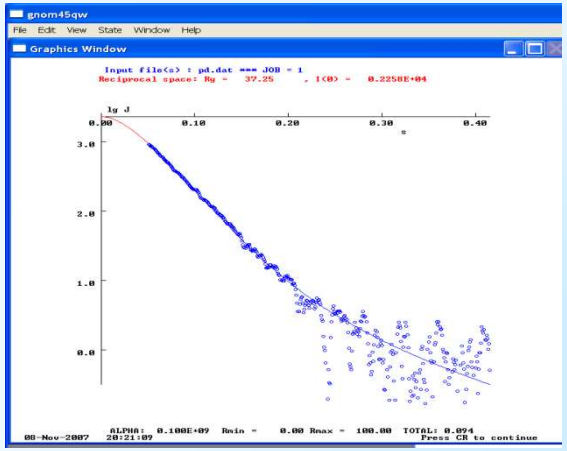


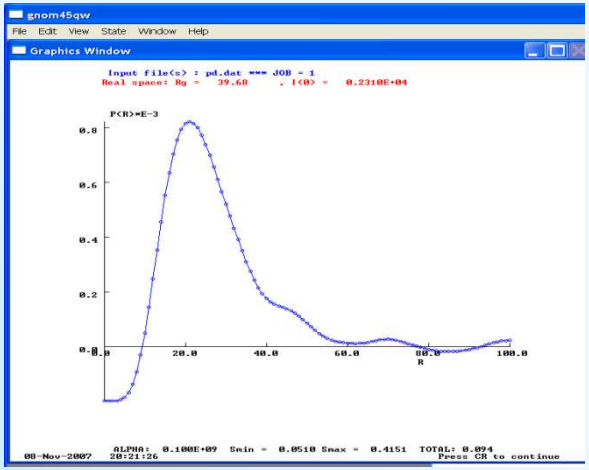


f_0, f', f'' для Pb (Z=82)

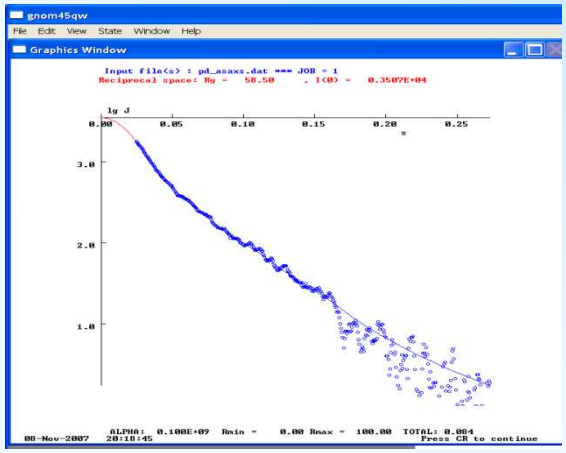
Данные SAXS для нанесенного катализатора Pd/сажа (20 масс.%, d_{Pd} ~3 нм)

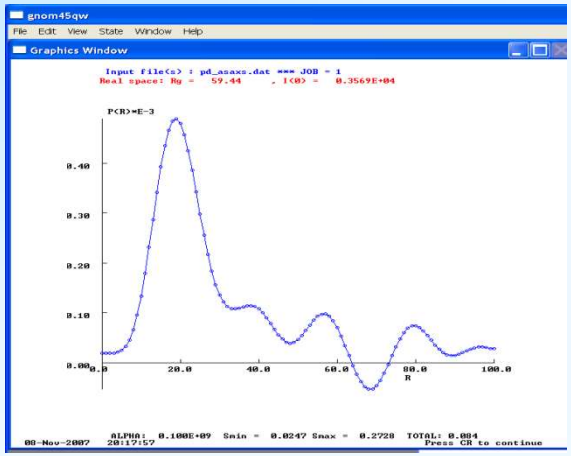
Традиционный подход: анализ разностной кривой Катализатор - носитель





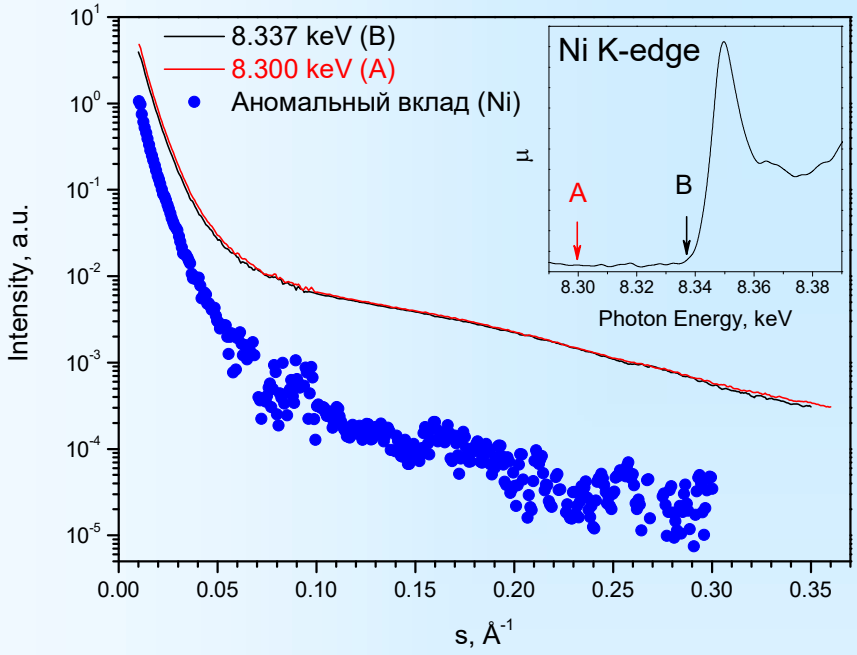
Использование ASAXS: измерения на одном образце при нескольких энергиях вдали и вблизи края поглощения анализируемого элемента



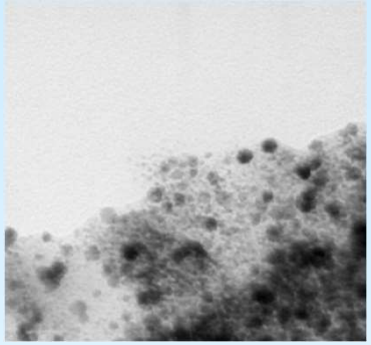


Наночастицы Au@NiO

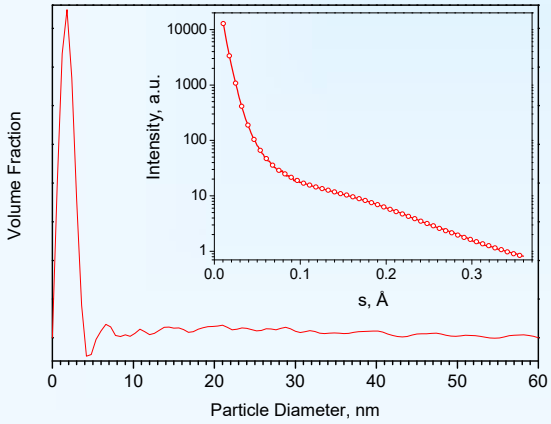
(А.Ю. Васильков, химфак МГУ)



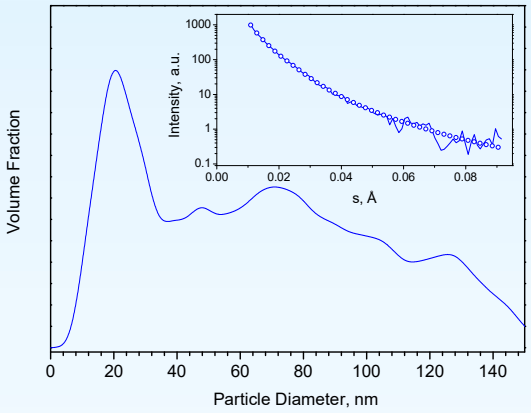
Данные SEM
(С.Николаев и др., химфак МГУ)

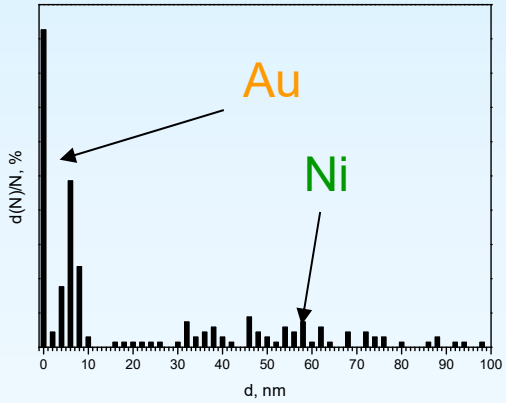


Преимущественно Au



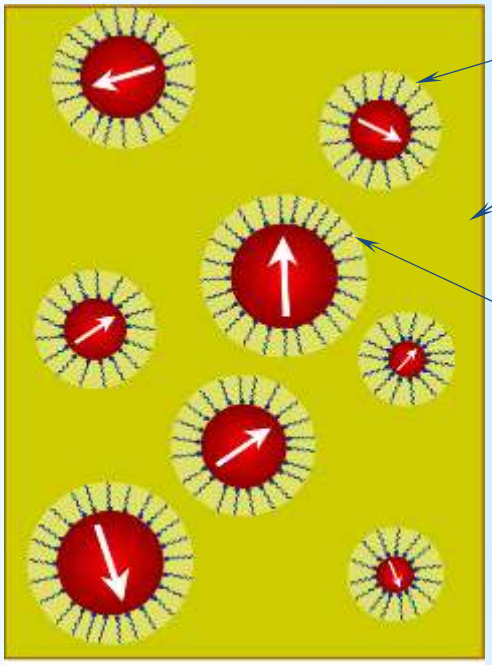
Вклад Ni





Примеры комплексных исследований XRD+SAXS: магнитные жидкости

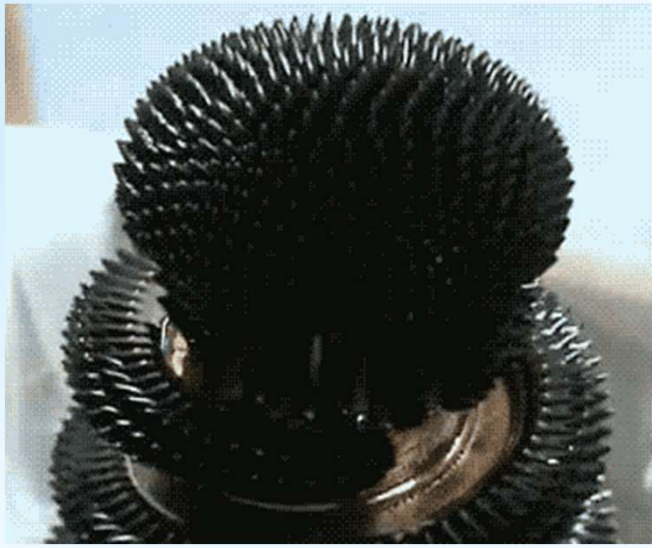
Совместная работа с ОИЯИ, Дубна (М.В.Авдеев)



Магн. наночастицы (например, Fe_3O_4), размер d = 2-30 нм
суперпарамагнитное состояние, магн. момент ~10^3-10^5 μ_B

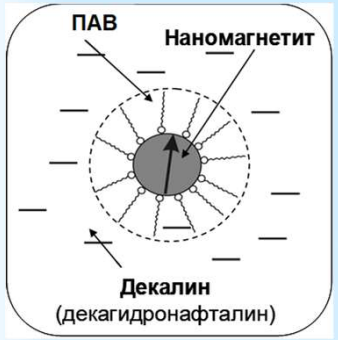
Жидкий носитель

Поверхностный слой ПАВ d = 1-2 нм,
стабилизирующий коллоидный раствор



<u>Потенциальные приложения</u>: создание магнитных устройств и сенсоров, биомедицина (магнитная томография, гипертермия, доставка лекарств)

Магнитные жидкости (М.В. Авдеев, ОИЯИ, Дубна)



Типы ПАВ:

Олеиновая кислота (ОК)

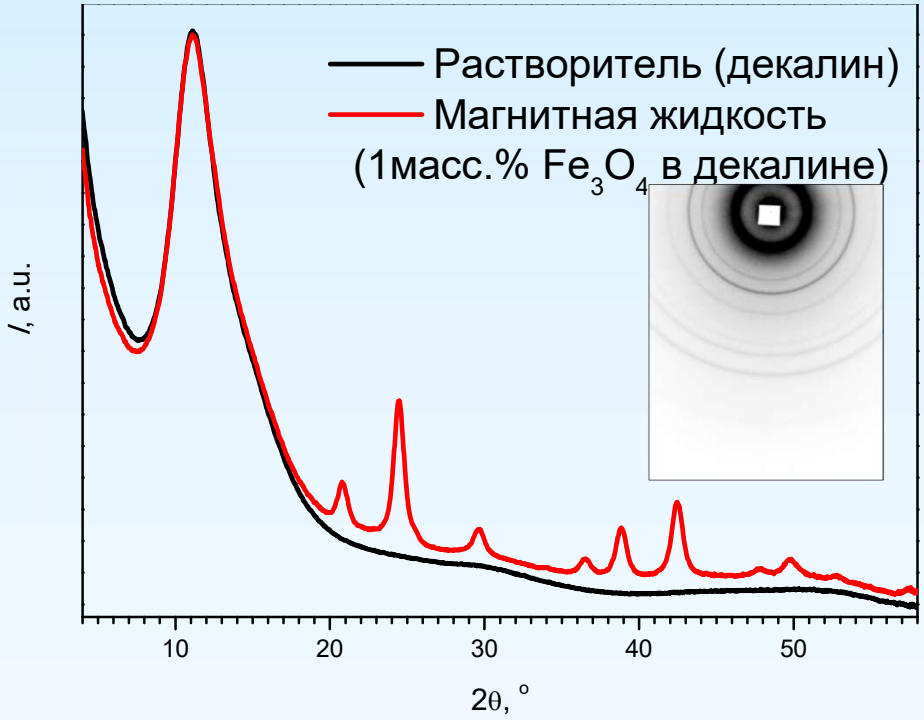
Стеариновая (СК)

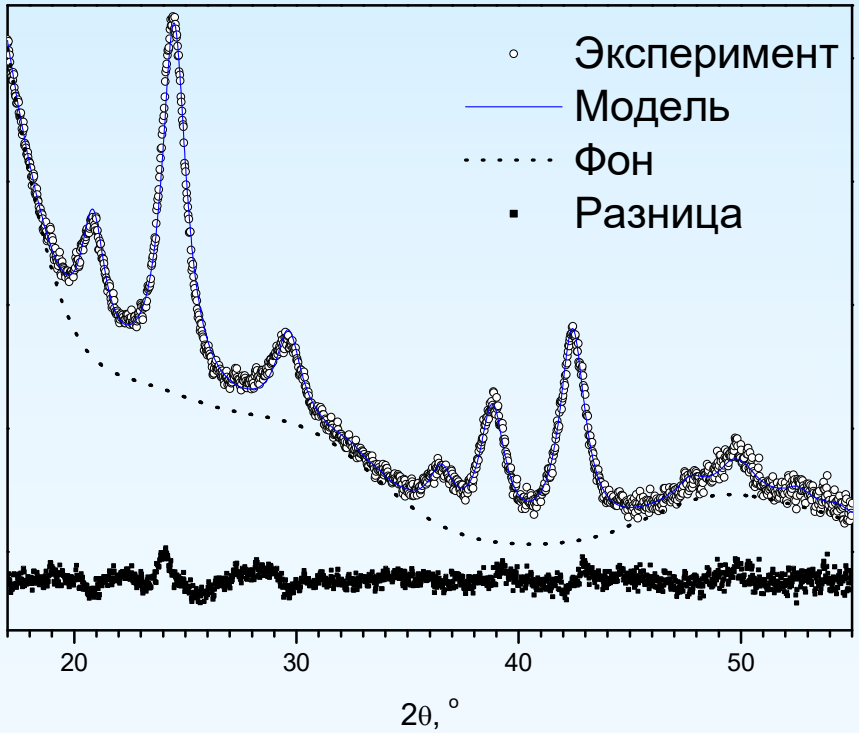
Пальмитиновая (ПК)

Миристиновая (МК

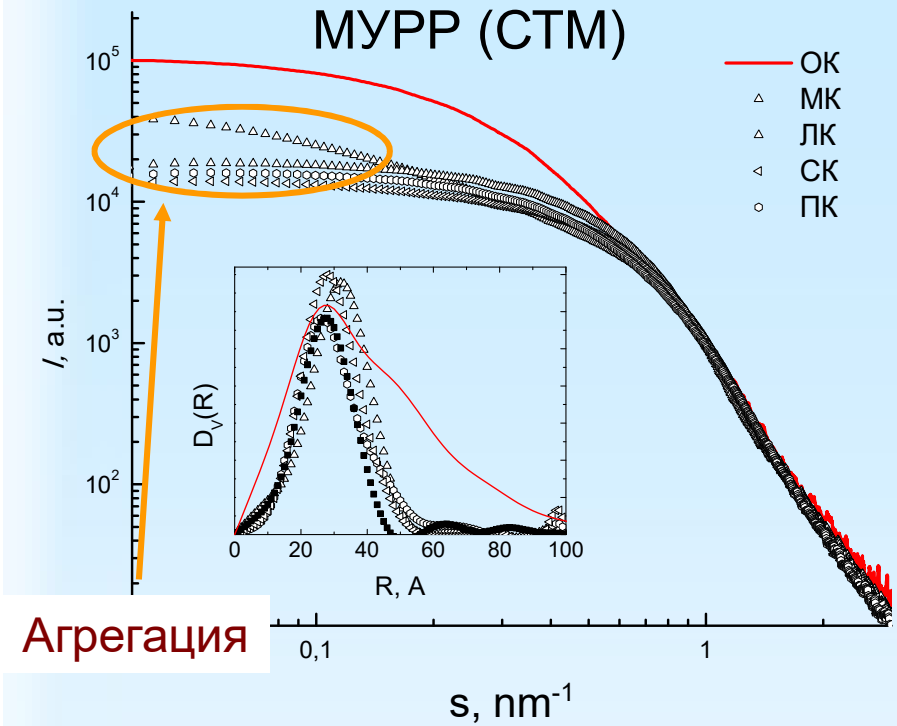
Лауриновая (ЛК)

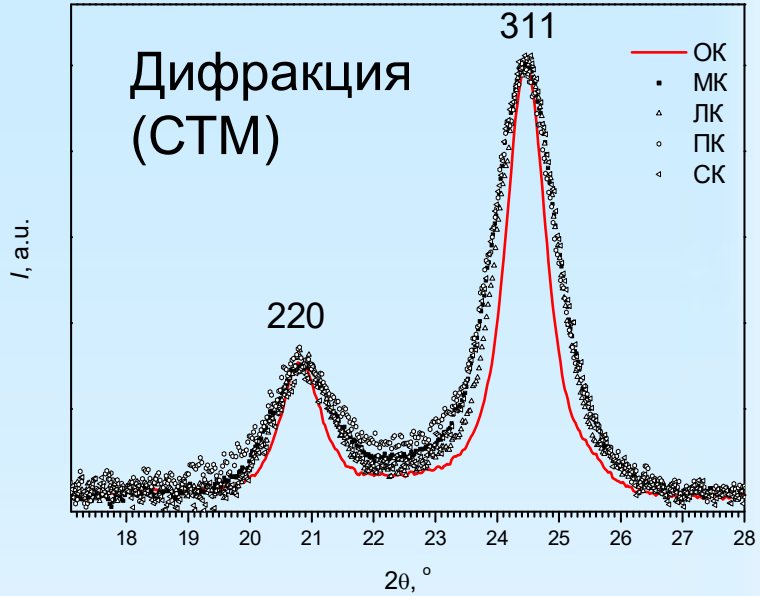
Результаты дифракции (СТМ)





Влияние стабилизирующего ПАВ на размер частиц





Радиусы частиц (в нм), оцененные разные методами

Образец	Измерения намагниченности	МУРН	МУРР	Дифракция
НМ/ОК	2.90	3.65	2.54; 4.67	4.30
НМ/СК	2.56	2.65	2.86	2.45
НМ/ПК	2.46	2.58	2.77	2.55
НМ/МК	2.46	2.76	2.74	2.50
НМ/ЛК	2.36	2.61	3.17	2.85

Магнитная ячейка (ДИКСИ)

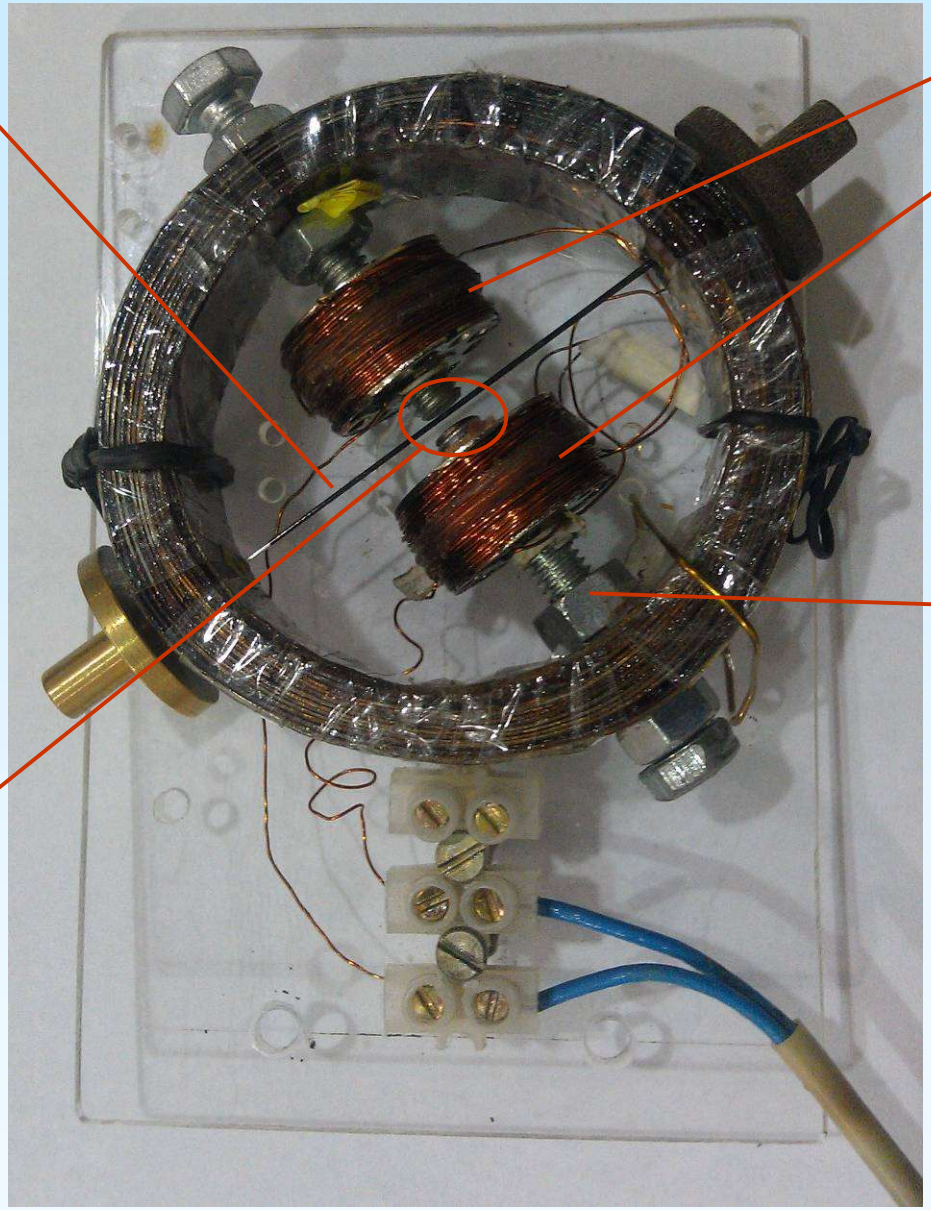
Образец в капилляре ∅0.7mm

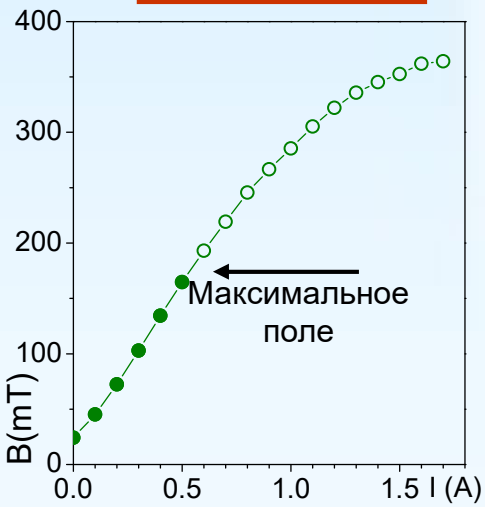
Электро-магниты

Пучок СИ

Сердечник

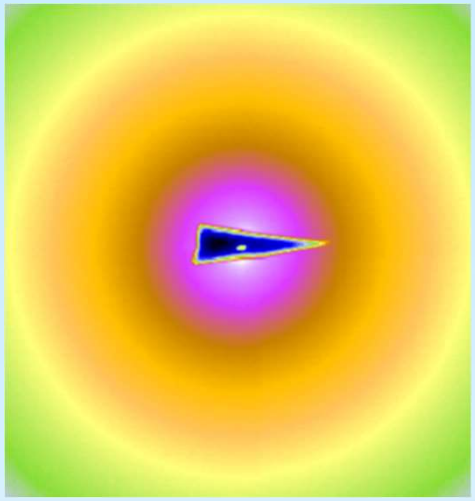
Магнитный зазор ~2mm



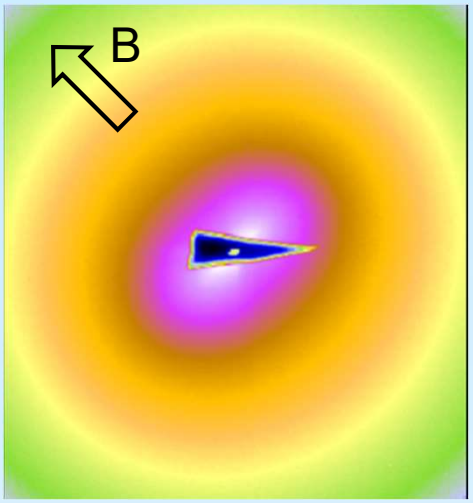


Анизотропия двумерных картин МУРР

Fe_3O_4



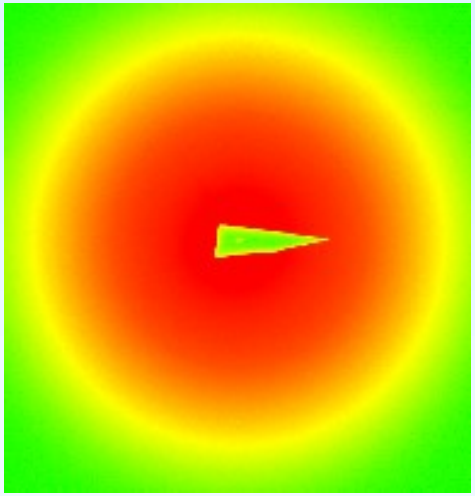
Слабое взаимодействие



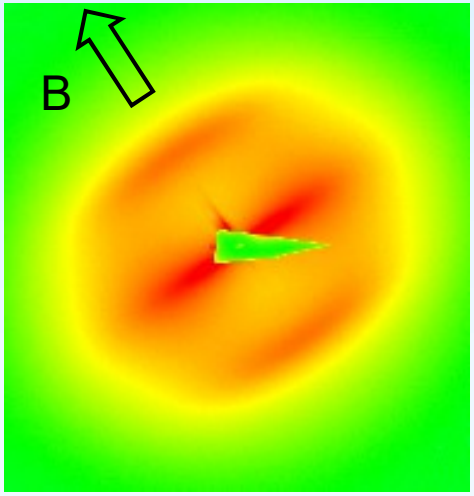
B = 0 mT

B = 160 mT

Co



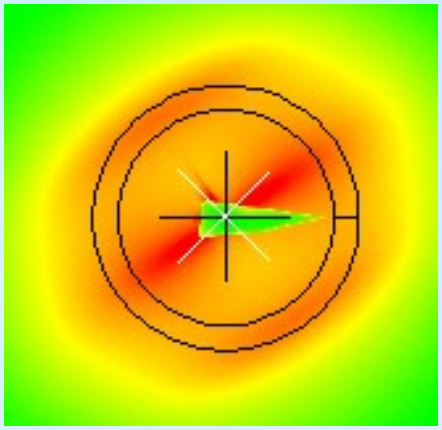
Сильное взаимодействие

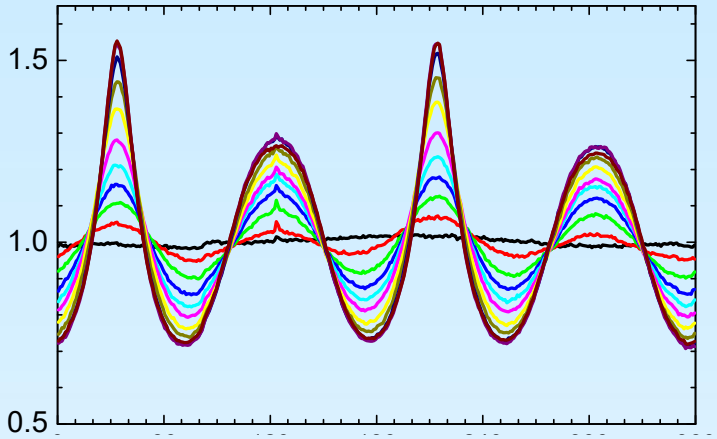


- Система отвечает на внешнее поле
- Частичное снятие усреднения позволяет судить о взаимодействии между частицами
- Полевая зависимость анизотропии – сила взаимодействия с полем

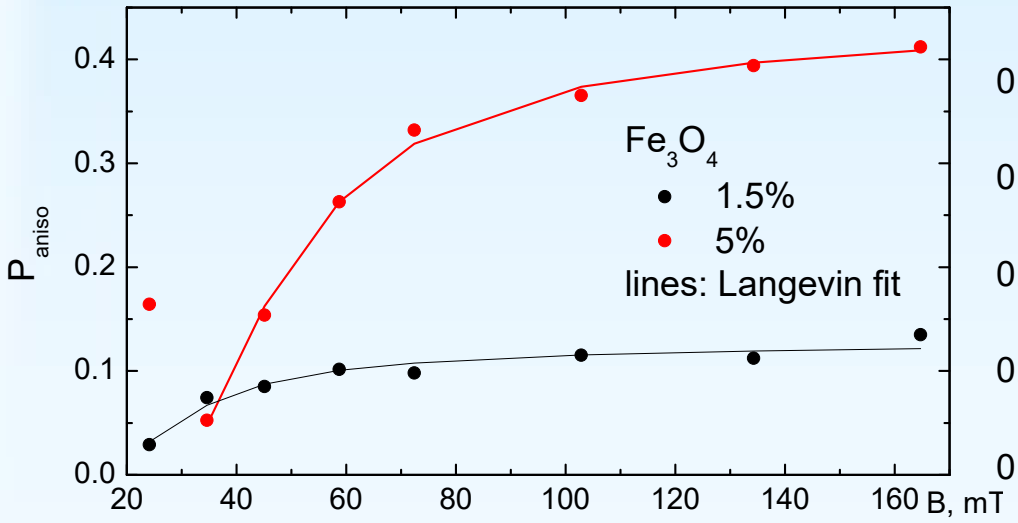
Количественная оценка анизотропии

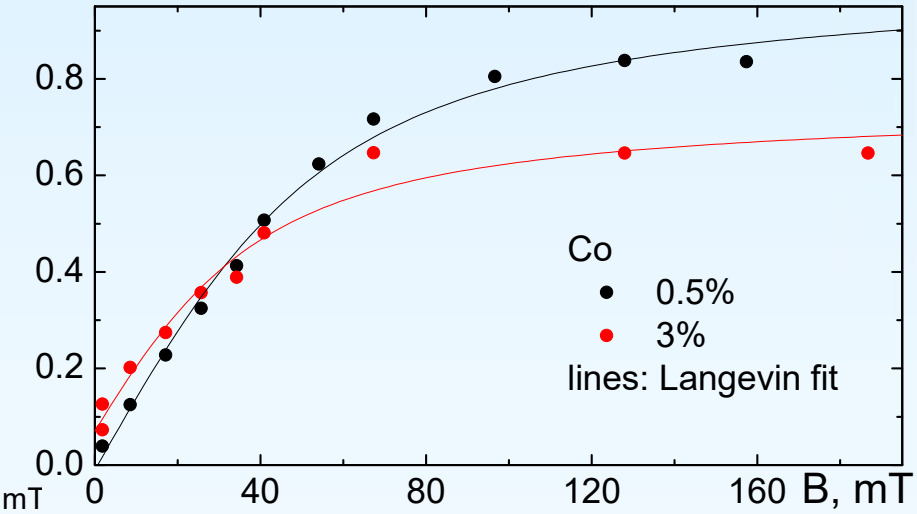
Азимутальная зависимость при некотором значении s



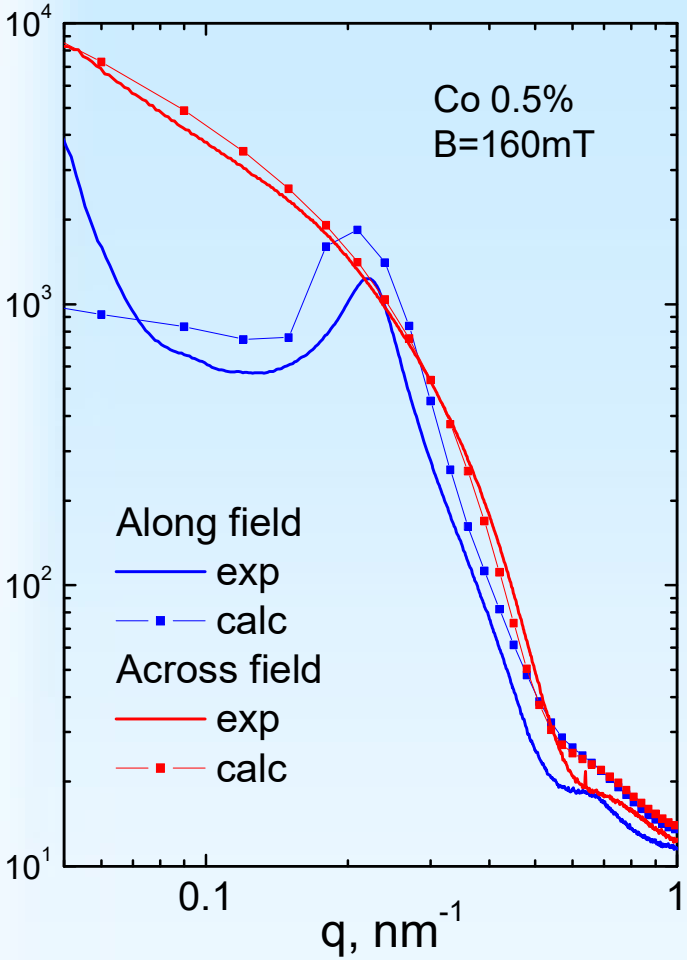


$$P_{aniso} = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{mean}}$$

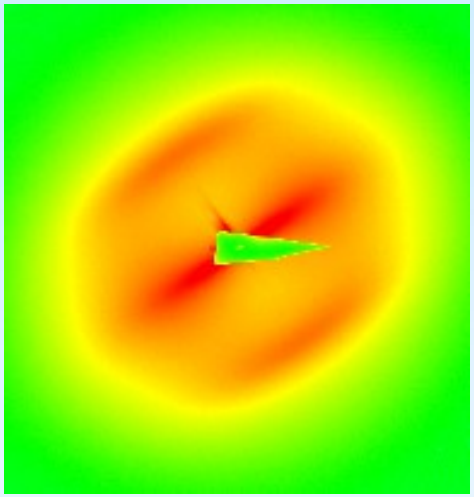


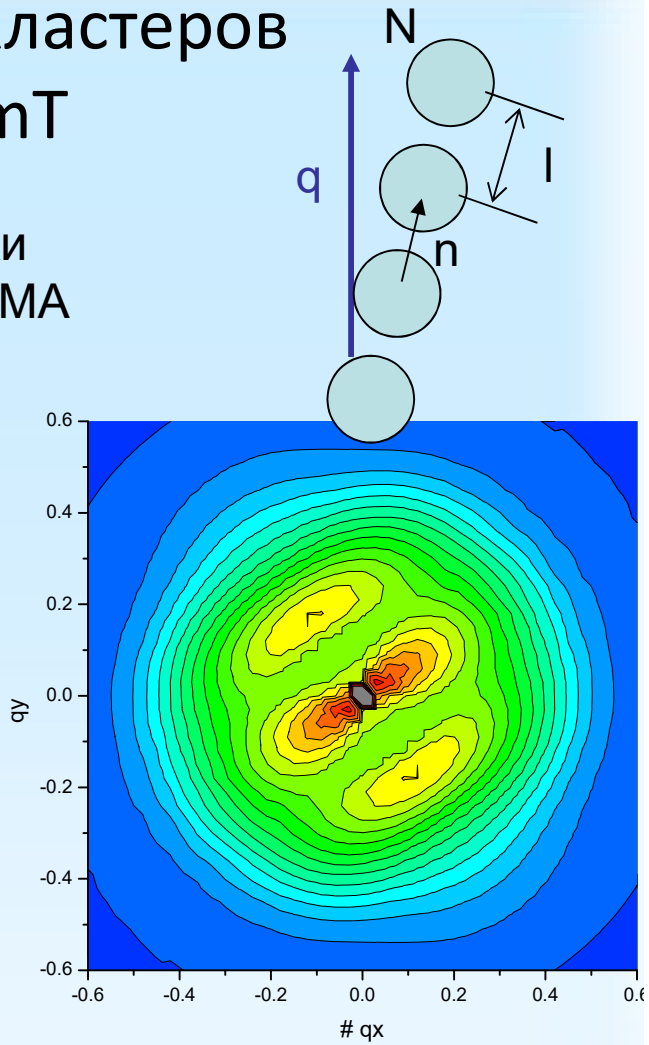


Численное моделирование кластеров Co 0.5% в поле B=160mT



Модель: цепочки
в приближении LMA





Sphere parameters	
Mean radius	R = 7.5 nm
Lognormal dispersity	w = 1.2
Chain parameters	
Number of particles	N = 20
Interparticle distance	L/R = 3.5
Fraction of particles in chains:	97%
Field	B = 160 mT,
Magnetic moment	m = $40\times10^3\mu_B$

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2015612220

«Программа ChainSAS для расчета малоуглового рассеяния на цепочечных агрегатах, выстраиваемых внешним полем»

Правообладатель: ***Федеральное государственное бюджетное учреждение «Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (RU)***

Автор: ***Велигжанин Алексей Александрович (RU)***

Заявка № **2014663169**

Дата поступления **17 декабря 2014 г.**

Дата государственной регистрации

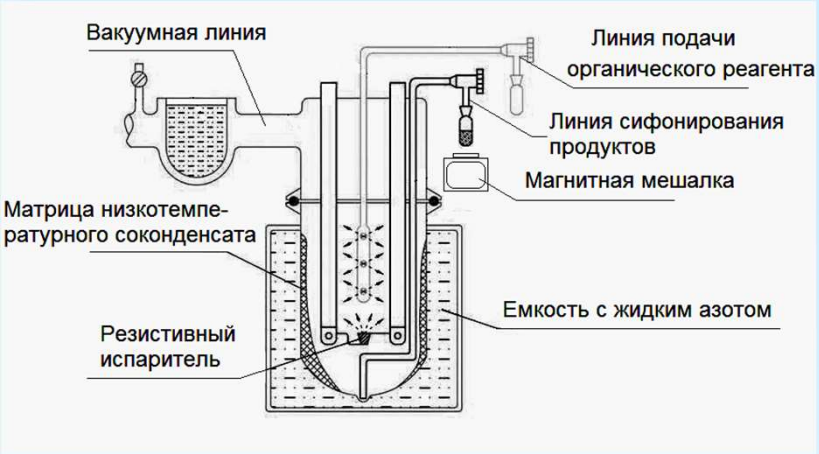
в Реестре программ для ЭВМ ***13 февраля 2015 г.***

Врио руководителя Федеральной службы по интеллектуальной собственности

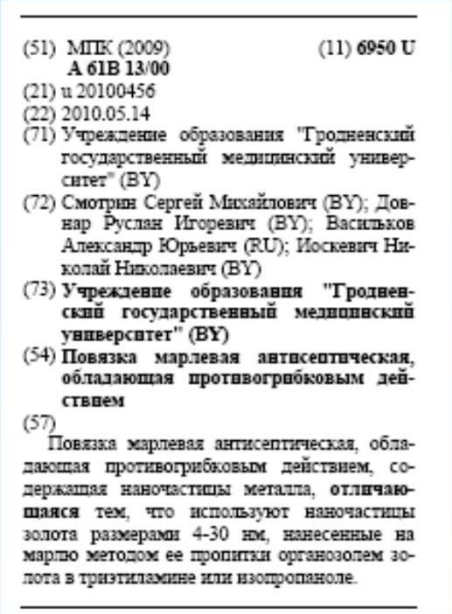
Л.Л. Кирий

Примеры комплексных исследований: хирургические антимикробные материалы Au/бинт

(А.Ю. Васильков, химфак МГУ, ИНЭОС РАН)



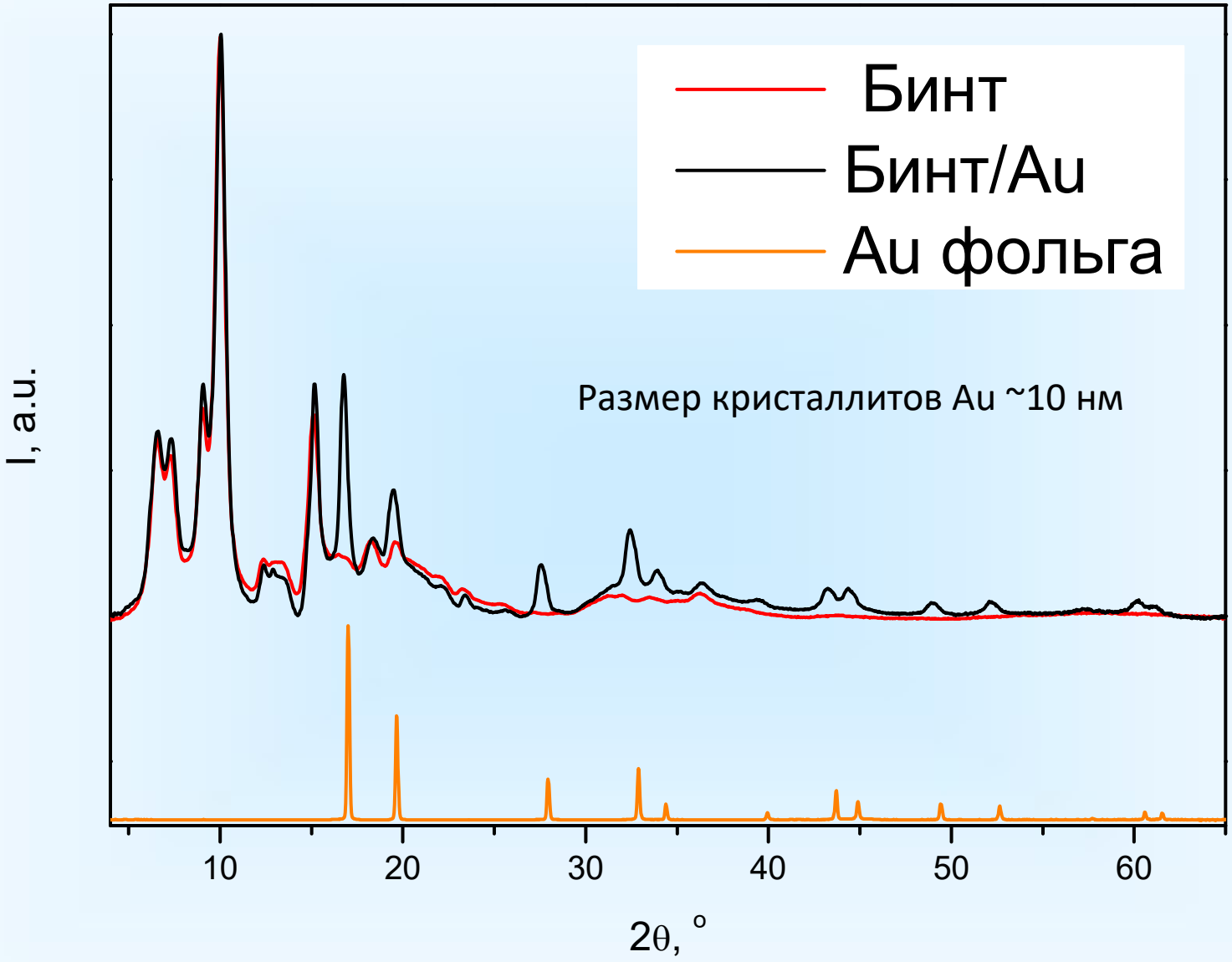
Патент республики Беларусь (2011)



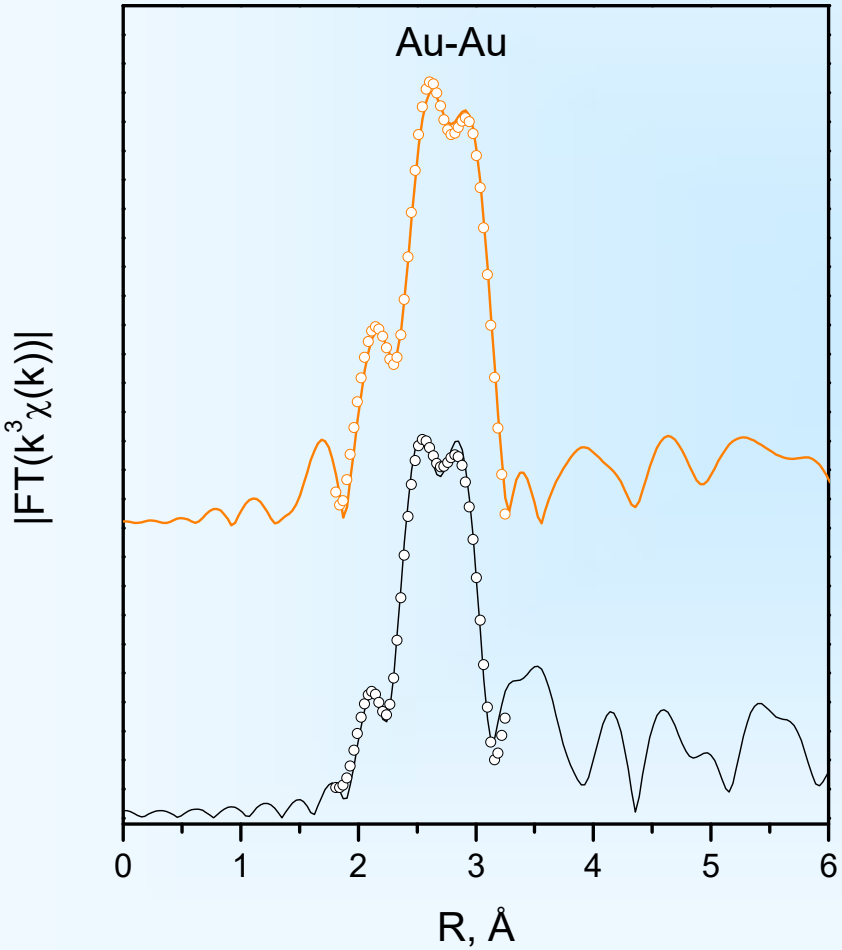
(51) МПК (2009) **A 61B 13/00** (11) **6950 U**
(21) u 20100456
(22) 2010.05.14
(71) Учреждение образования "Гродненский государственный медицинский университет" (BY)
(72) Смотрин Сергей Михайлович (BY); Довнар Руслан Игоревич (BY); Васильков Александр Юрьевич (RU); Иоскевич Николай Николаевич (BY)
(73) **Учреждение образования "Гродненский государственный медицинский университет" (BY)**
(54) **Повязка марлевая антисептическая, обладающая противогрибковым действием**
(57)
Повязка марлевая антисептическая, обладающая противогрибковым действием, содержащая наночастицы металла, **отличающаяся** тем, что используют наночастицы золота размерами 4-30 нм, нанесенные на марлю методом ее пропитки органозолем золота в триэтиламине или изопропаноле.

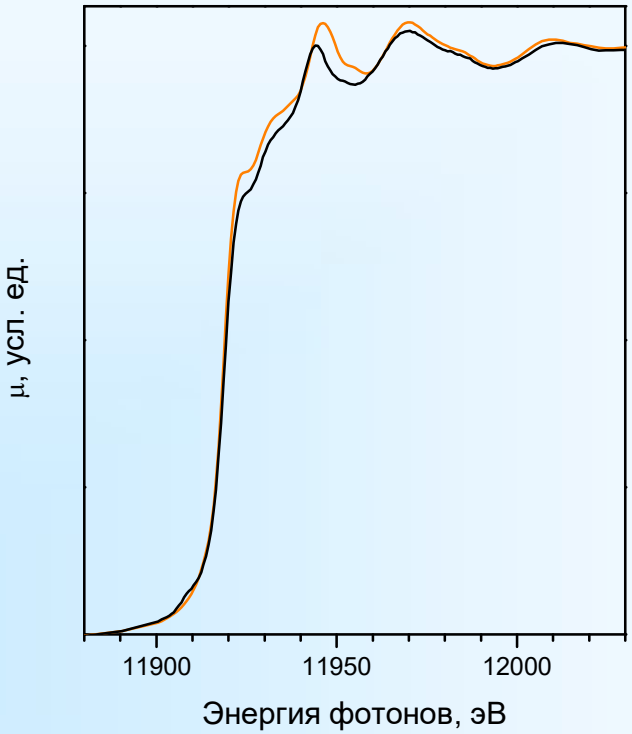
Au
4-30 нм

Рентгеновская дифракция



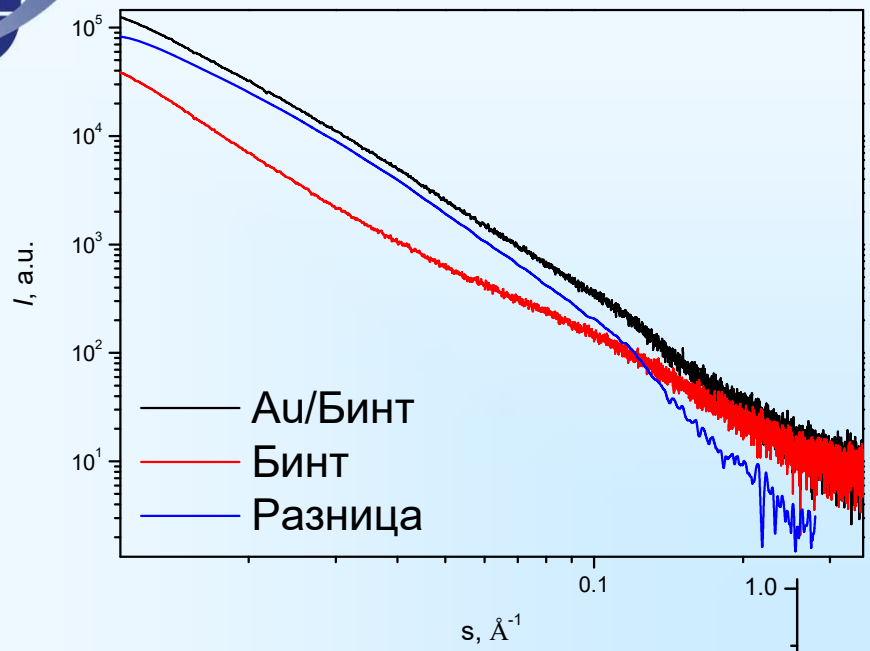
EXAXS/XANES

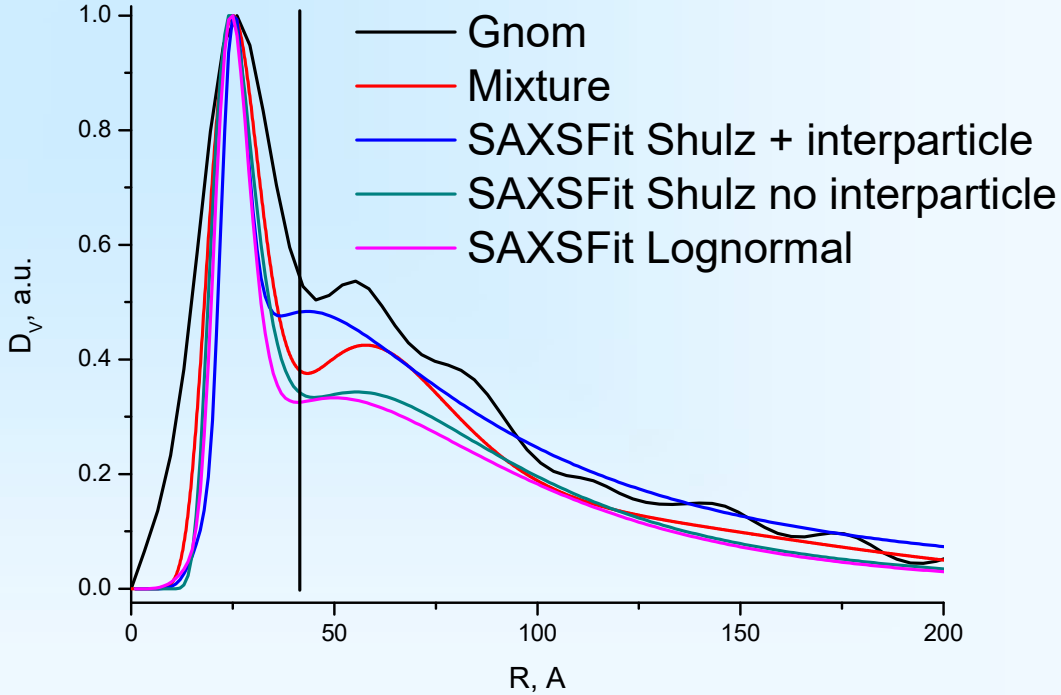




Образец	Координационная сфера	N	R, Å	σ^2 ,Å^2
Au фольга	Au-Au	12	2.88	0.0084
Модифицированный бинт	Au-Au	7.1 2.1	2.83 3.00	0.0054

Рентгеновское малоугловое рассеяние





Параметр	1-я компо-нента	2-я компо-нента	3-я компо-нента
Объемная доля, %	30.0	35.8	34.2
Диаметр, нм	5.3	12.5	27.5
Дисперсия, %	6.6	21.0	62.2

Опыт сотрудничества с ИРМТ НИЦ КИ по реакторным материалам (2007-2009)

ГК №02.523.12.3012 от 15.08.2007

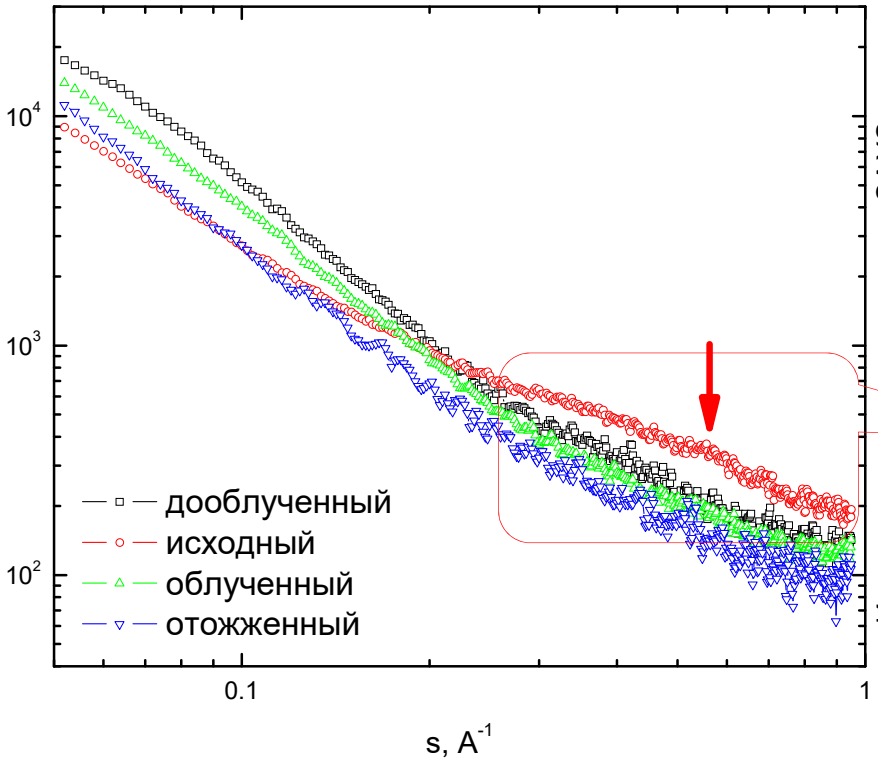
«РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОДЛЕНИЯ СРОКА СЛУЖБЫ ТЕПЛОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ, ЭКСПЛУАТИРУЕМЫХ ДЛИТЕЛЬНОЕ ВРЕМЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ В СОСТАВЕ ОТВЕТСТВЕННЫХ КОНСТРУКЦИЙ, НА ОСНОВЕ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ КОМПЛЕКСНОЙ МЕТОДИКИ АТТЕСТАЦИИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ, ОБУСЛОВЛЕННЫХ ФОРМИРОВАНИЕМ И ТРАНСФОРМАЦИЕЙ НАНОСТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ОБЛУЧЕНИЯ»

Объекты: образцы сварных швов корпусных сталей Балаковской АЭС

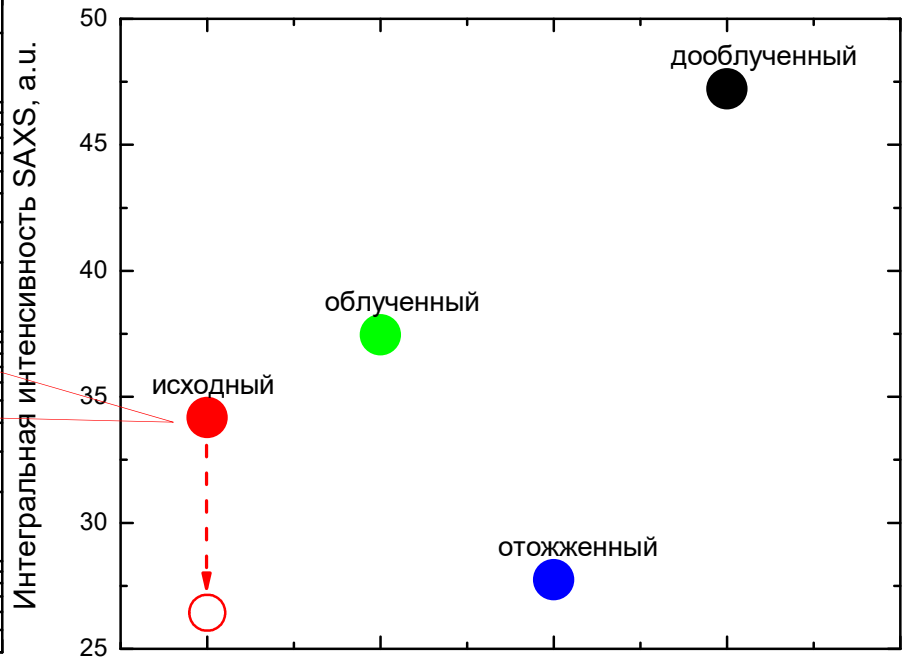
Методы: SAXS, XRD, EXAFS

Наноразмерные преципитаты Ni в реакторных сталях, определяющие радиационное охрупчивание: результаты SAXS

Экспериментальные кривые



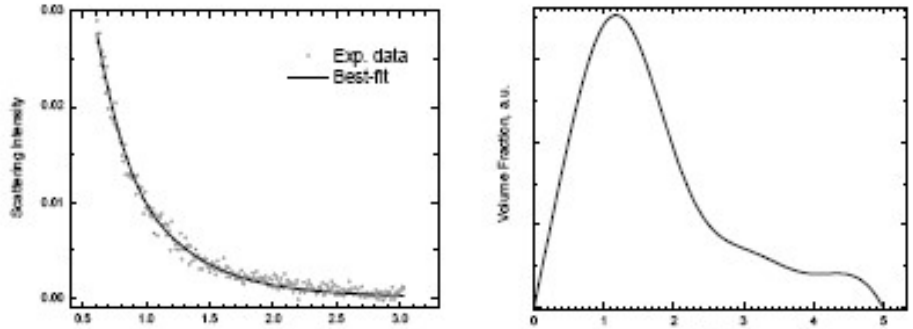
Интегральная интенсивность SAXS: «быстрый» критерий наноразмерной дефектности



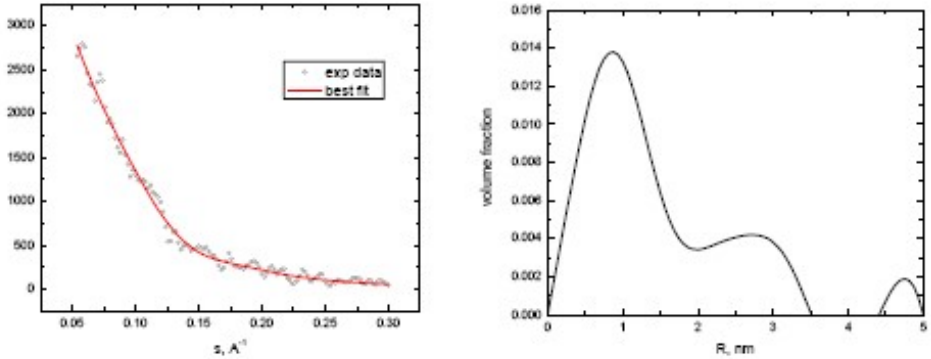
- Вклад только упругого рассеяния (учет высокого флуоресцентного фона)
- Поправки на интенсивность падающего пучка
- Поправка на толщину образца
- Время измерения 16-18 ч. на образец

Интерпретация разностных кривых в приближении полимодального распределения сферических частиц

Облученный – Исходный

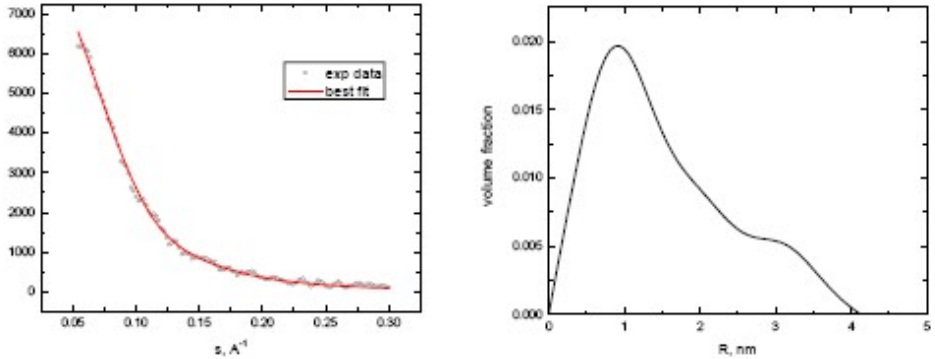


Облученный – отожженный



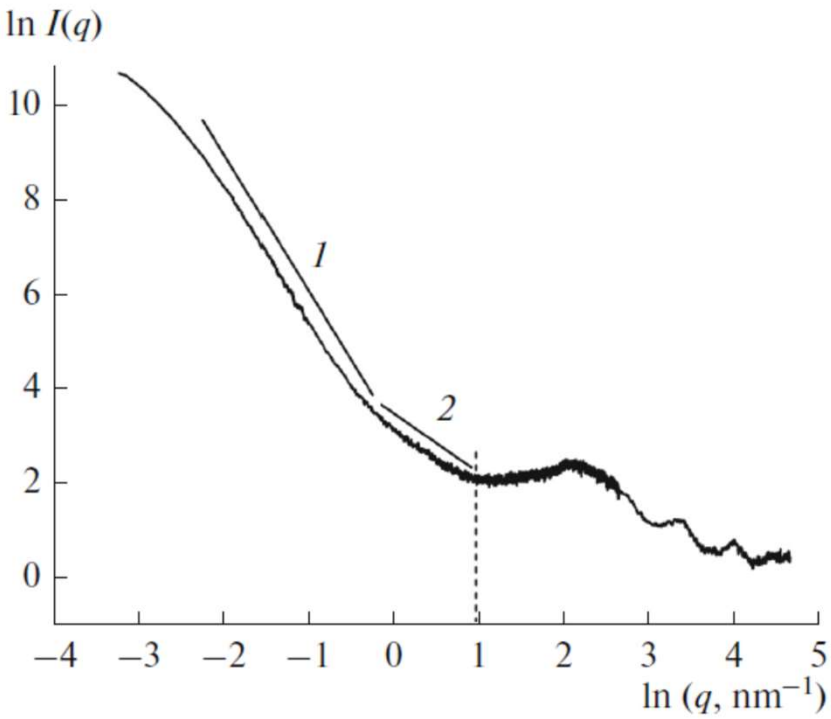
R ~ 1-3 nm

Дооблученный – отожженный



<u>Вывод:</u> размерные характеристики дефектов образующихся (исчезающих) в ходе облучения (термообработки) идентичны

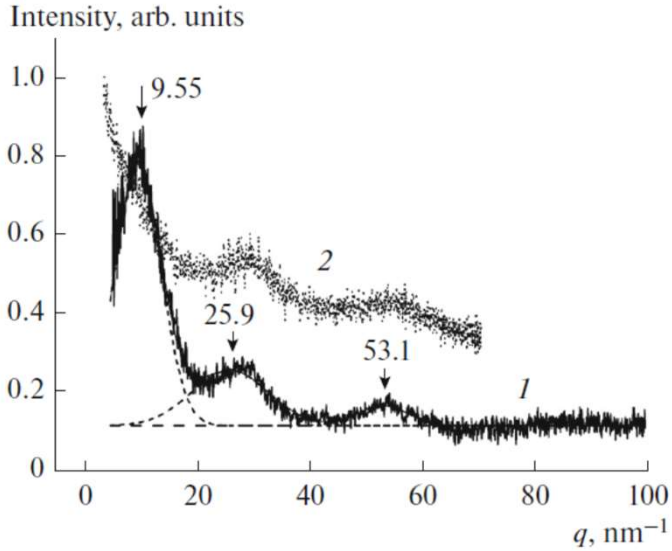
C:H,D-пленки, спонтанно образующиеся при плазменном разряде в Токамаке

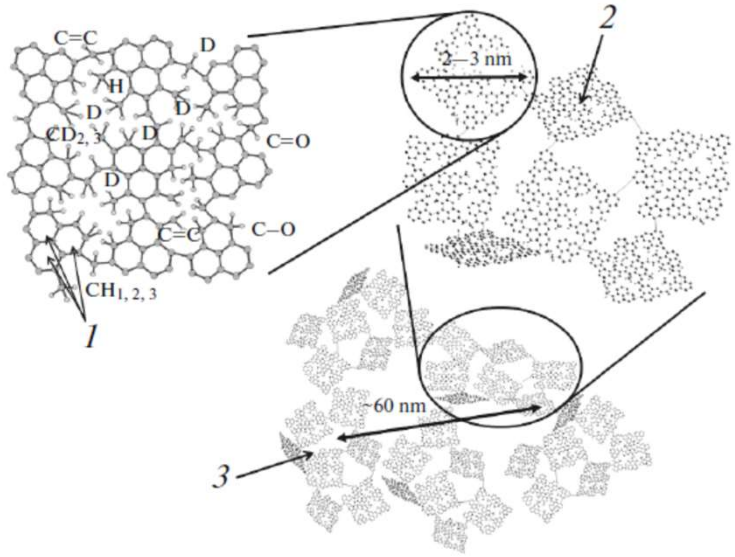


ISSN 1027-4510, Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2017, Vol. 11, No. 6, pp. 1208–1215. © Pleiades Publishing, Ltd., 2017. Original Russian Text © N.Yu. Svechnikov, V.G. Stankevich, B.N. Kolbasov, Y.V. Zubavichus, A.A. Veligzhanin, V.A. Somenkov, L.P. Sukhanov, A.M. Lebedev, K.A. Menshikov, 2017, published in Poverkhnost', 2017, No. 12, pp. 3–11.

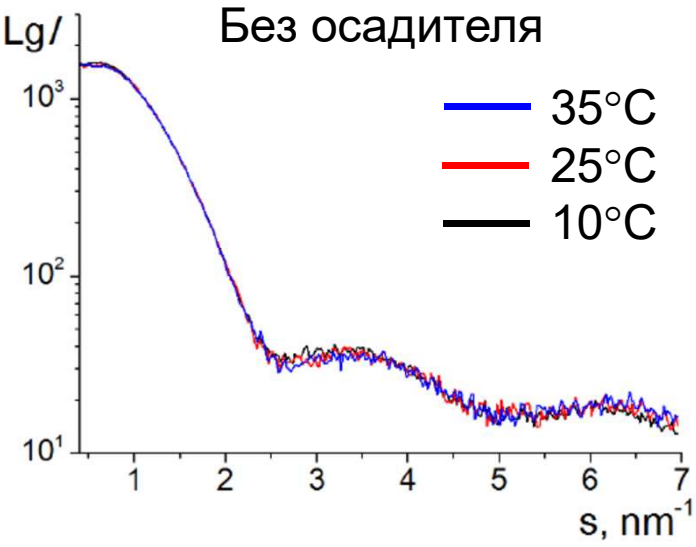
Cluster-Type Structure of Amorphous Smooth Hydrocarbon CD_x Films ($x \sim 0.5$) from T-10 Tokamak[1]

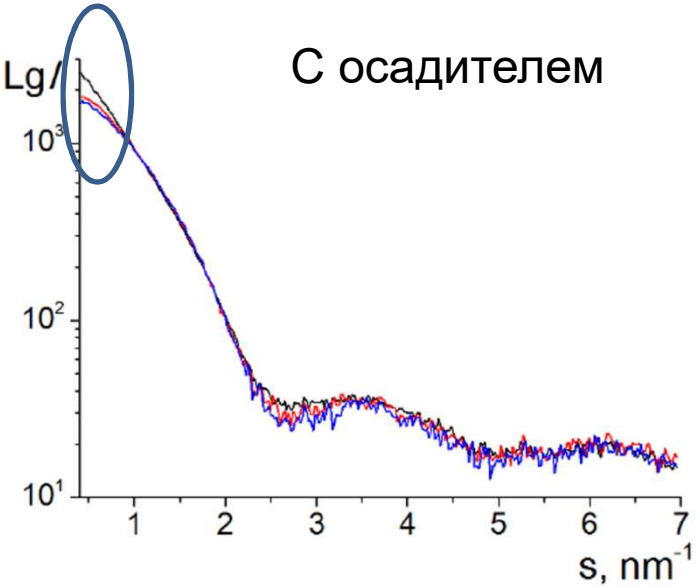
N. Yu. Svechnikov[a, *], V. G. Stankevich[a], B. N. Kolbasov[a], Y. V. Zubavichus[a], A. A. Veligzhanin[a], V. A. Somenkov[a], L. P. Sukhanov[a, b], A. M. Lebedev[a], and K. A. Menshikov[a]

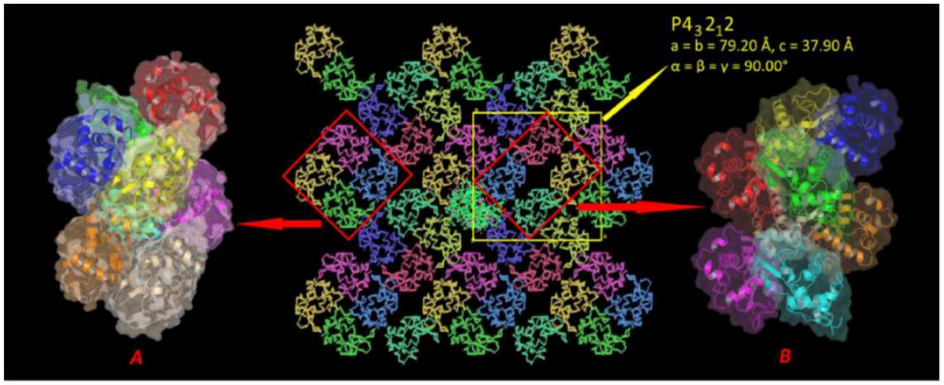




Начальная стадия кристаллизации лизоцима в растворе



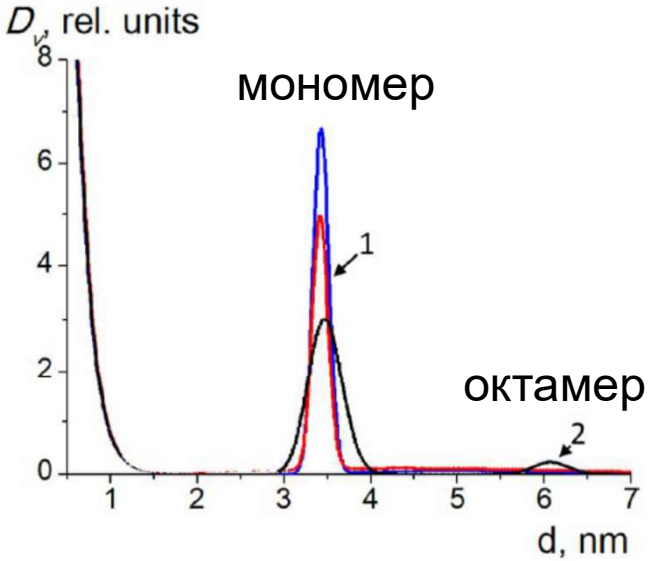




Investigation of the initial crystallization stage in lysozyme solutions by small-angle X-ray scattering

Mikhail V Kovalchuk, Alexander E. Blagov, Yulia A. Dyakova, Andrey Yu. Gruzinov, Margarita A. Marchenkova, Georgy S. Peters, Yury V. Pisarevsky, Vladimir I. Timofeev, and Vladimir V. Volkov

Cryst. Growth Des., **2016**, *16* (4), pp 1792–1797



Публикации по SAXS

2017

1. Gruzinov A.Yu., Zabelin A.V., Kiselev M.A. Short periodicity phase based on ceramide [AP] in the model lipid membranes of stratum corneum does not change during hydration. Chemistry and Physics of Lipids. 2017. V. 202. P. 1–5.
2. Molodenskii D.S. VecDec4SAS program for analyzing the dynamic processes observed by the small-angle scattering technique // Crystallography Reports. 2017. V. 62. № 1. P. 161–164.
3. Nagornyi A.V., Petrenko V.I., Avdeev M.V., Yelenich O.V., Solopan S.O., Belous A.G., Gruzinov A.Yu., Ivankov O.I., Bulavin L.A. Structural aspects of magnetic fluid stabilization in aqueous agarose solutions // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2017. Volume 431. P. 16–19.
4. Yevdokimov Y.M., Skuridin S.G., Semenov S.V., Dadinova L.A., Salyanov V.I., Kats E.I. Re-entrant cholesteric phase in DNA liquid-crystalline dispersion particles // Journal of Biological Physics. 2017. V.43. № 1. P.45-68.
5. Baskakova S.S., Volkov V.V., Laptinskaya T.V., Lyasnikova M.S., Voloshin A.E., Koval'chuk M.V. Nature of impurities during protein crystallization // Crystallography Reports, 2017, Vol. 62, No. 1, pp. 148–156.
6. Yarysheva A.Y., Bagrov D.V., Bakirov A.V., Tarasevich B.N., Grohovskaya T.E., Yarysheva L.M., Chvalun S.N., Volynskii A.L. Polyethylene–Poly(ethylene oxide) Hybrid Films Obtained by Crazing and Their Structural Peculiarities // Macromolecules. 2017. V. 50. № 7. P. 2881–2888.
7. Molodenskiy D.S., Shirshin E., Tikhonova T., Gruzinov A., Peters G., Spinozzi F. Thermally Induced Conformational Changes and Protein-Protein Interactions of Bovine Serum Albumin in Aqueous Solution Under Different pH and Ionic Strength as Revealed by SAXS Measurements // Physical Chemistry Chemical Physics. 2017. V. 19. 17143-17155.
8. Petrov A.A., Sokolova I.P., Belich N.A., Peters G.S., Dorovatovskii P.V., Zubavichus Y.V., Khrustalev V.N., Petrov A.V., Grätzel M., Goodilin E.A., Tarasov A.B. Crystal Structure of DMF-Intermediate Phases Uncovers the Link Between CH3NH3PbI3 Morphology and Precursor's Stoichiometry // The Journal of Physical Chemistry C. 2017. V. 21. P. 20739-20743.
9. Ровнягина Н.Р., Тихонова Т.Н., Молоденский Д.С., Ширшин Е.А. Детектирование конформационных изменений альбумина при его гликировании и термической денатурации методами флуоресцентной спектроскопии и малоуглового рентгеновского рассеяния // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. 2017. Т. 17. № 3. С. 179-190.

Публикации по SAXS

2018

1. Veligzhanin A.A., Frey D.I., Shulenina A.V., Gruzinov A.Yu., Zubavichus Ya.V., Avdeev M.V. Characterization of aggregate state of polydisperse ferrofluids: some aspects of anisotropy analysis of 2D SAXS in magnetic field // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2018. V. 459. P. 285-289.
2. Bashashin M., Zemlyanaya E., Zhabitskaya E., Kiselev M., Sapozhnikova T. Determination of the Vesicular Systems Parameters: Parallel Implementation and Analysis of the PTNS Vesicle Structure // EPJ Web of Conferences 2018. V. 173. P. 05003-1-4.
3. Dudnik A.O., Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Nikonorova N.I., Rukhlya E.G., Nikitin L.N., Yaminsky I.V., Volynskii A.L. Evolution of the Nanoporous Structure of High-Density Polyethylene during Drawing in Supercritical Carbon Dioxide // Macromolecules. 2018. V. 51. №3. P. 1129-1140.
4. Petrochenkov D.A., Veligzhanin A.A., Frey D.I., Chernyshov A.A. Riddle of the Nautilus: Specific Structural Features of Its Shell // Oceanology. 2018. V. 58. № 1. P. 38-44.
5. Khodan A.N., Kopitsa G.P., Yorov Kh.E., Baranchikov A.E., Ivanov V.K., Feoktystov A., Pipich V. Structural Analysis of Aluminum Oxyhydroxide Aerogel by Small Angle X-Ray Scattering // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12. № 2. P. 296–305.
6. Kuznetsov N.M., Shevchenko V.G., Stolyarova D.Yu., Ozerin S.A., Belousov S.I., Chvalun S.N. Dielectric properties of modified montmorillonites suspensions in polydimethylsiloxane // Journal of Applied Polymer Science. 2018. V. 135. № 32. P. 46614-1-9.
7. Zemlyanaya E.V., Kiselev M.A., Zhabitskaya E.I., Aksenov V.L., Ipatova O.M., Ivankov O.I. The Small-Angle Neutron Scattering Data Analysis of the Phospholipid Transport Nanosystem Structure // Journal of Physics: Conf. Series. 2018. V. 1023. P. 012017-1-6.
8. Nagornyi A.V., Avdeev M.V., Yelenich O.V., Solopan S.O., Belous A.G., Shulenina A.V., Turchenko V.A., Soloviov D.V., Bulavin L.A., Aksenov V.L. Structural Aspects of Fe3O4/CoFe2O4 Magnetic Nanoparticles According to X-Ray and Neutron Scattering // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2018. V. 12. № 4. P. 737–743.
9. Kuznetsov N.M., Stolyarova D.Yu., Belousov S.I., Kamyshinsky R.A., Orekhov A.S., Vasiliev A.L., Chvalun S.N. Halloysite nanotubes: Prospects in electrorheology // eXPRESS Polymer Letters. 2018. V. 12. № 11. P. 958-965.
10. Popov A.M., Boikova A.S., Volkov V.V., D’yakova Yu.A., Il’ina K.B., Konarev P.V., Marchenkova M.A., Peters G.S., Pisarevskii Yu.V., Koval’chuk M.V. Microfluidic Cell for Studying the Precrystallization Stage Structure of Protein Solutions by Small-Angle X-Ray Scattering // Crystallography Reports. 2018. V. 63. № 5. P. 713–718.

Заявки по SAXS (с 2019)

967 Созонтов Е. А. 2019-02-14 Развитие неразрушающего метода диагностики состояния и деградации коллагеновой структуры древних пергаменов

965 Самыгина В. Р. 2019-02-14 Исследование качества образца инактивированного вируса клещевого энцефалита как объекта для XFEL

962 Бакиров А. В. 2019-02-13 Структурные исследования гидрогелей на основе тройных блок-сополимеров лактида и этиленгликоля полученных методом температурно индуцированного микрофазового расслоения

937 Бакиров А. В. 2019-02-08 Исследование изменения надмолекулярной структуры полимеров при деградации

931 Рубцов И. А. 2019-02-08 Измерение МУРР от детонационного алмаза

930 Ефимова А. А. 2019-02-08 Изучение структуры бислойных мембран в липосомах

928 Амарантов С. В. 2019-02-08 Конформационные свойства термочувствительного гомополимера N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ДМАЭМ) в водном растворе

908 Яшина Е. Г. 2019-01-25 Исследование пространственной структуры массивов магнитных нанонитей на нано- и мезомасштабе

Заявки по SAXS (с 2019)

888 Можаев А. В. 2019-01-23 Исследования образцов (катализаторов и носителей) методом малоугловой рентгеновской дифракции проводятся в рамках выполнения работ по Соглашению № 14.586.21.0054 по теме Разработка триметаллических наноразмерных Ni(Co)MoW сульфидных катализаторов для глубокой гидропереработки нефтяных фракций и остатков

885 Бакиров А. В. 2019-01-24 Исследование процессов агрегации модифицированных наногелей с кремнеземным ядром и распределенными нонильными и триэтиленоксидными группами в оболочке в различных системах растворителей/осадителей

881 Тихомиров С. А. 2019-01-24 Определение кристаллической структуры полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров и углеродных волокон методом широкоугольной рентгеновской дифракции по договору KHPI-270318SR1

879 Рубина М. С. 2019-01-24 Исследование структуры металлсодержащих пористых гидрогелей на основе хитозана методом МУРР

861 Заблуда В. Н. 2019-01-24 Исследования температурной зависимости конформации аптамеров (ре 31)и белков (стрептовидин) методами МУРР

854 Бакиров А. В. 2019-01-24 Оптимизация условий получения крейзованных пленок на основе полилактида, полиамида и полиэтилена

840 Ермолаев Н. Л. 2019-01-24 Исследование наночастиц золота, полученных фотохимическим разложением золотоорганических комплексов непосредственно в полимерной матрице ПММА

832 Шуленина А. В. 2019-01-24 Исследование структуры агрегатов фуллеренов C60, химически модифицированных аминокислотными остатками, в водных коллоидных растворах методом SAXS

830 Ильина К. Б. 2019-01-24 Исследование образования олигомеров в кристаллизационных растворах белков

829 Бакиров А. В. 2019-01-24 Электрореологические жидкости на основе ммт модифицированного кватернизованным подидиметилсилоксаном

828 Кожунова Е. Ю. 2019-01-24 Термо- и pH-чувствительные микрогели на основе взаимопроникающих сеток: микроструктурное исследование

Специалисты ККСНИ в области SAXS

- Велигжанин А.А., к.ф.-м.н.
- Петерс Г.С.
- Шуленина А.В. (на полставки)
- Конарев П.В. (на полставки и в другом подразделении)
- А.В. Забелин – в группе каналов РЦ КИСИ
- Грузинов А.Ю. – работает в DESY (Германия)
- Молоденский Д.С. – работает в DESY (Германия)
- Фрей Д.И. – работает в Институте океанографии

Спасибо за внимание!!