

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ, ПУЧКОВ ЧАСТИЦ И ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

УДК 532.6, 543.444

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАПОЛНЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НЕСМАЧИВАЮЩЕЙ ЖИДКОСТЬЮ

© 2026 г. А. А. Белогорлов^{a, b, c, *, **}, Ю. Е. Горшкова^d, Г. П. Копица^{e, f},
А. И. Куклин^d, Д. В. Львов^{b, g}, П. Г. Мингалев^h, А. Н. Тюлюсов^{b, g}

^aИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

^bНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

^cАО “Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита “НИИГрафит”,
Москва, 141980 Россия

^dОбъединенный институт ядерных исследований, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

^eПетербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального
исследовательского центра “Курчатовский институт”, Гатчина, Ленинградская обл., 188300 Россия

^fФилиал НИЦ “Курчатовский институт” – ПИЯФ – Институт химии
силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^gНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, 117218 Россия

^hМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, 119991 Россия

*E-mail: AABelogorlov@ips.ac.ru

**E-mail: nrcki@nrcki.ru

Поступила в редакцию 25.05.2025 г.

После доработки 04.09.2025 г.

Принята к публикации 18.09.2025 г.

Методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) проведено исследование упорядоченной структуры пор порошка МСМ-41, покрытых слоем гидрофобного вещества. Исследования проводились на спектрометре ЮМО реактора ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна). Изучен процесс заполнения-вытекания несмачивающей жидкости (тяжелой воды) из наноразмерных пор материала при изменении внешнего давления. Для этого были спроектированы и изготовлены стенд и камера высокого давления, позволяющие проводить измерения методом МУРН в диапазоне давлений 1–1000 атм. Полученные результаты показывают, что данная методика позволяет исследовать процесс заполнения пор несмачивающей жидкостью в нанопористых материалах.

Ключевые слова: малоугловое рассеяние нейтронов, нанопористый материал МСМ-41, несмачивающая жидкость

DOI: 10.56304/S2079562926020016

1. ВВЕДЕНИЕ

Метод малоуглового рассеяния нейтронов [1] позволяет определять надатомную структуру вещества из данных об упругом рассеянии пучка частиц на объектах, размеры которых существенно превышают длину волны излучения. Распределение интенсивности рассеянного излучения зависит от параметров рассеивателя, что используется для изучения неоднородностей вещества с размерами $\sim 10\text{--}10^4 \text{ \AA}$ с помощью тепловых нейтронов с длиной волны $\sim 1\text{--}10 \text{ \AA}$. Метод МУРН позволяет восстановить микроструктурные параметры образца, например, размер рассеивателей и их удельный объем. Объектами исследования часто являются пористые материалы и процессы в них [2–4]. В

частности, исследовалась упорядоченная система пор в материале МСМ-41 [5]. В данной работе проводится анализ процесса заполнения водой пор нанометрового размера в гидрофобном материале методом МУРН. Отметим, что ранее данный метод не применялся для изучения процесса заполнения несмачивающими жидкостями нанопористых материалов.

Изучение взаимодействия несмачивающих жидкостей с нанопористыми материалами имеет многолетнюю историю. Эти системы интересны для создания аккумуляторов и демпферов механической энергии, систем пассивной защиты и доставки лекарств [6–9]. Недавние работы показали, что представляет большой интерес разра-

ботка методов определения не только распределения пор по размерам, но и их пространственно-го распределения в материале [10, 11].

2. МАТЕРИАЛЫ

В качестве исследуемого нанопористого материала нами был взят гидрофобизированный мезоструктурированный материал на основе SiO_2 МСМ-41-С1. Его основой является МСМ-41 (#643645-25G) производства фирмы Sigma-Aldrich, структура которого представляет собой систему гексагонально упакованных цилиндрических каналов [12]. Поверхность исходного материала была химически модифицирована однозвенным алкил-сианом на Химическом факультете МГУ. После модификации, МСМ-41-С1 исследовали методами низкотемпературной сорбции азота (Autosorb IQ, Quantachrome Instruments, США) и гелиевой пикнометрии (MicroUltrapyc 1200, Quantachrome Instruments, США) [13]. Были получены следующие характеристики пористого материала: удельная площадь поверхности $S_{\text{уд}} = (770 \pm 8) \text{ м}^2/\text{г}$, удельный объем пор $V_{\text{уд}} = (0.61 \pm 0.02) \text{ см}^3/\text{г}$, плотность каркаса пористого материала $(1.7833 \pm 0.0041) \text{ г}/\text{см}^3$, и средний радиус пор $\langle R \rangle = (1.06 \pm 0.02) \text{ нм}$. Следует отметить, что удельный объем пор, полученный методом жидкостной порометрии [14, 15], составляет $(0.29 \pm 0.02) \text{ см}^3/\text{г}$. Причина этой разницы здесь не обсуждается, но она может быть связана с разницей в способах и способности жидкости проникать во внутреннее поровое пространство материала.

Тяжелая вода (ТВ) имеет чистоту 99.8% (кафедра физики и техники реакторов Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова). Ранее для этого материала на легкой воде наблюдалось явление гистерезиса давлений заполнения и вытекания, а также явление невытекания несмачивающих жидкостей [16].

3. ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения методом МУРН процесса заполнения—вытекания в системе несмачивающая жидкость — нанопористый материал проводились на спектрометре ЮМО [17] реактора ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна). Для этого были спроектированы и изготовлены стенд и ячейка высокого давления.

Схема эксперимента представлена на рис. 1 и 2. Экспериментальный стенд аналогичен описанному в [14]. Верхнее и нижнее основания закреплены стойками. На верхнем основании установлен автоматический ромбовидный винтовой домкрат (максимальное усилие 2 т), а на нижнем основании — датчик силы с верхним пределом 20 кН. Экспериментальная ячейка со стержнем (диаметр стержня 1 см), вставленным в пробку через про-

кладки (на рис. 1 не показана крышка, фиксирующая пробку в камере ячейки), устанавливалась на датчик силы. Нижняя подвижная часть домкрата касалась верхнего конца стержня. Внутри корпуса ячейки находилась алюминиевая вставка с плоским пазом шириной 20 мм, высотой 30 мм и глубиной 5 мм (см. рис. 2). В паз помещался порошок МСМ-41-С1 массой $\approx 0.43 \text{ г}$. Оставшийся свободный объем был полностью заполнен ТВ объемом 28 см^3 . При движении домкрата вниз стержень перемещался внутри ячейки, что уменьшало внутренний объем ячейки и, следовательно, увеличивало давление в ячейке. Сила (F), действующая на стержень, регистрировалась датчиком силы, а давление в ячейке (P) определялось как $P = F/S$, где S — площадь поперечного сечения стержня 0.785 см^2 . Ячейка была рассчитана на давление до 1000 атм. Управление движением домкрата осуществлялось с компьютера с помощью программы, которая позволяла устанавливать необходимое давление в камере и контролировать его достижение, регистрируя сигнал с датчика силы. Стенд и ячейка размещались на регулируемом столике между коллиматором и детектором таким образом, чтобы нейтронный пучок проходил только через камеру экспериментальной ячейки и по оси, перпендикулярной центру паза алюминиевой вставки (см. рис. 2).

Нейтронный пучок на образце имел диаметр 14 мм и поток до $6 \cdot 10^6 \text{ н}/(\text{см}^2 \text{ с})$. Диапазон передаваемого импульса составлял $0.007\text{--}0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Экспериментальные данные регистрировались одновременно двумя детекторами, расположенными на расстоянии 4.5 и 13 м от образца [18]. Первичная обработка экспериментальных данных была реализована в программе SAS [19], в которой полученный спектр нормируется на независимый ванадиевый рассеиватель и вычитаются данные фонового образца [20]. Предварительно был получен фон для ячейки только с алюминиевой вставкой на воздухе. Все полученные зависимости представлены без учета фона.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлены полученные зависимости дифференциальных сечений рассеяния нейтронов $d\Sigma(q)/d\Omega$ от переданного импульса q при избыточных давлениях в диапазоне $0\text{--}702 \text{ атм}$.

Интенсивность однократного МУРН на гранулах порошка может быть выражена как:

$$d\Sigma(q)/d\Omega = \langle P(\mathbf{q})S(\mathbf{q}) \rangle, \quad (1)$$

где $P(\mathbf{q})$ — форм-фактор, определяемый параметрами цилиндрических пор, $S(\mathbf{q})$ — структурный фактор, определяемый корреляциями в пространственном расположении пор, а скобки $\langle \dots \rangle$ отвечают усреднению по ориентациям гранул порошка.

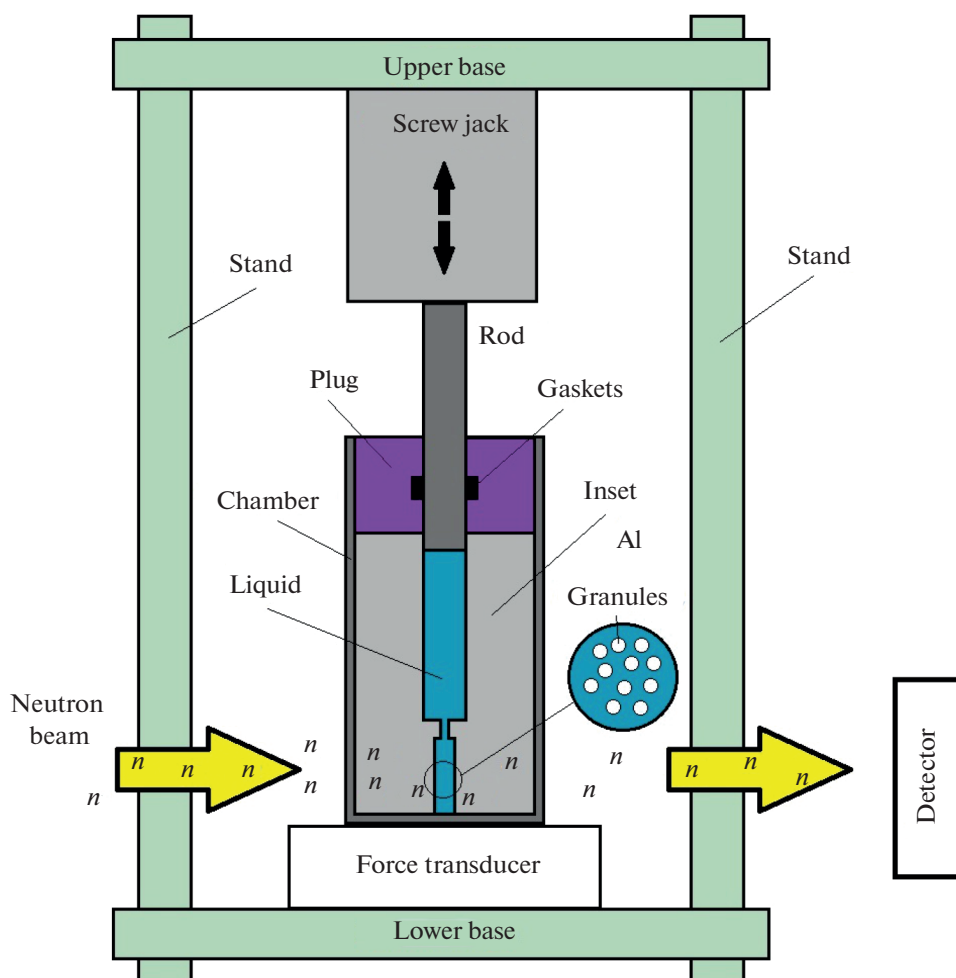


Рис. 1. Схема эксперимента, стенд и ячейка.

Представленные на рис. 3 зависимости имеют характерную особенность – ярко выраженный дифракционный пик при $q = 0.175 \text{ \AA}^{-1}$ и слабо выраженный второй пик при $q \approx 0.3 \text{ \AA}^{-1}$. Положение первого пика по порядку величины совпадает с результатами работы [5] и является характеристикой внутренней структуры гранул материала.

Положения пиков при дифракции на двумерной гексагональной решетке определяются соотношением $q_{hk} = \frac{4\pi}{a\sqrt{3}} \sqrt{h^2 + k^2 + hk}$, где (hk) – индексы Миллера, a – параметр решетки (расстояние между центрами ближайших пор). Соответственно, для первого (10) и второго (11) пиков имеем $q_{11}/q_{10} = \sqrt{3}$, что согласуется с рис. 3 и подтверждает, что поры в исследуемом материале образуют гексагональную решетку. Из положения первого пика находим параметр решетки $a = \frac{4\pi}{q_{10}\sqrt{3}} \approx 41.5 \text{ \AA}$.

Следует отметить, что положение пика не меняется с давлением. Это может служить доказательством того, что пространственная структура пор не меняется во всем диапазоне избыточных давлений.

На рис. 4 показаны примеры зависимостей МУРН для трех давлений. Эти давления соответствуют разным долям заполненного объема пор [14]. На вставке рисунка показана зависимость доли заполненного объема пор (θ) от давления (P) и выделены значения, соответствующие выбранным давлениям. Таким образом, кривые МУРН относятся к пустым порам МСМ-41-С1 (380 атм), частично заполненным порам МСМ-41-С1 (466 атм) и полностью заполненным порам МСМ-41-С1 (591 атм).

Результаты для полного сечения $\sum_q \frac{d\Sigma(q)}{d\Omega}$ при различных давлениях и экспериментальная зависимость изменения объема системы от давления

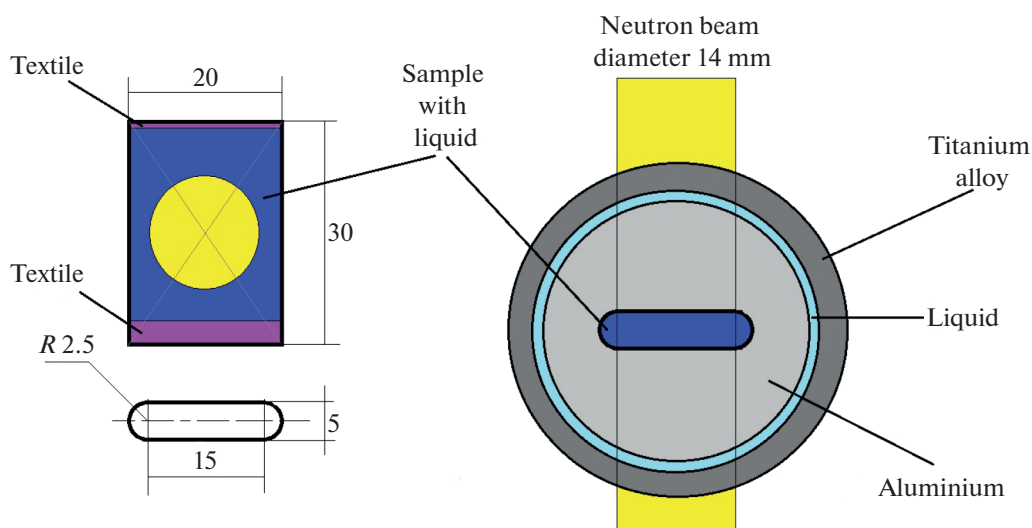
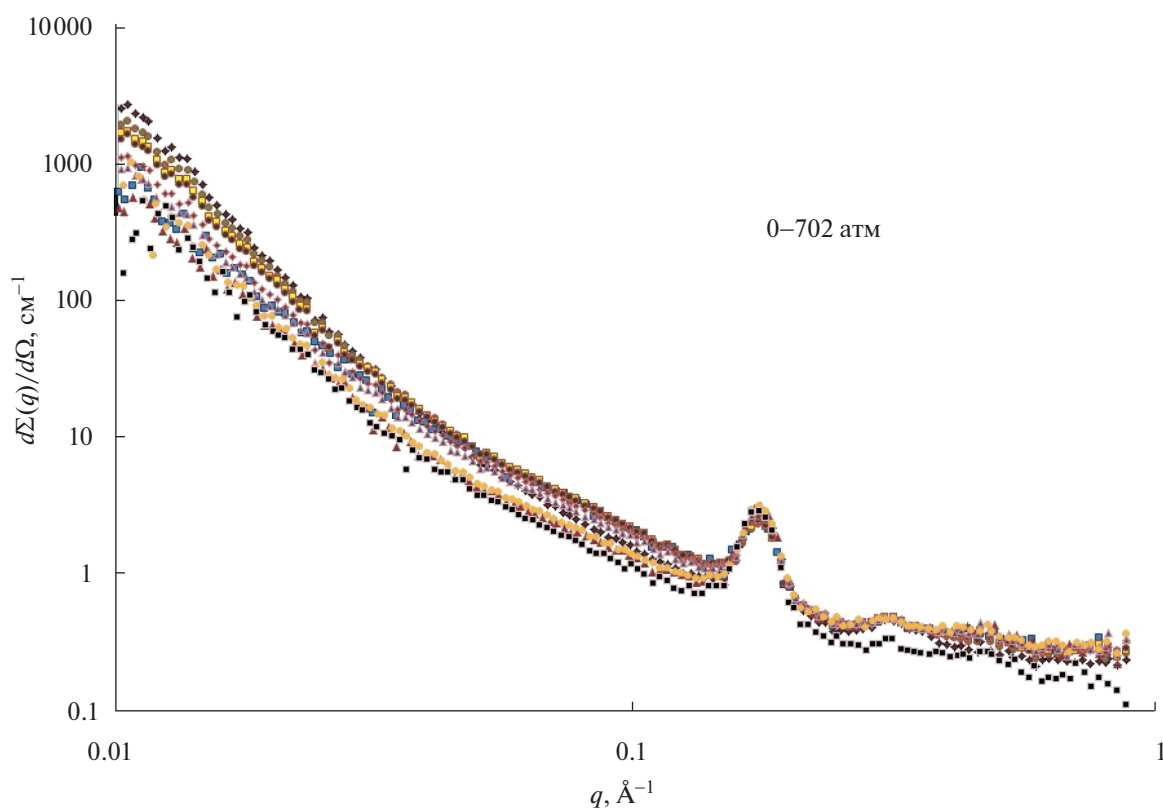


Рис. 2. Геометрия нейтронного пучка и образца.


 Рис. 3. Полученные зависимости дифференциальных сечений рассеяния нейтронов $d\Sigma(q)/d\Omega$ от переданного импульса q при всех избыточных давлениях (0–702 атм).

для исследуемой системы, полученные согласно [15], представлены на рис. 5. Видно качественное совпадение этих кривых.

Таким образом, можно сделать вывод, что измерение кривых малоуглового рассеяния позво-

ляет наблюдать процесс заполнения пор в исследуемом материале при изменении давления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках финансирования государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

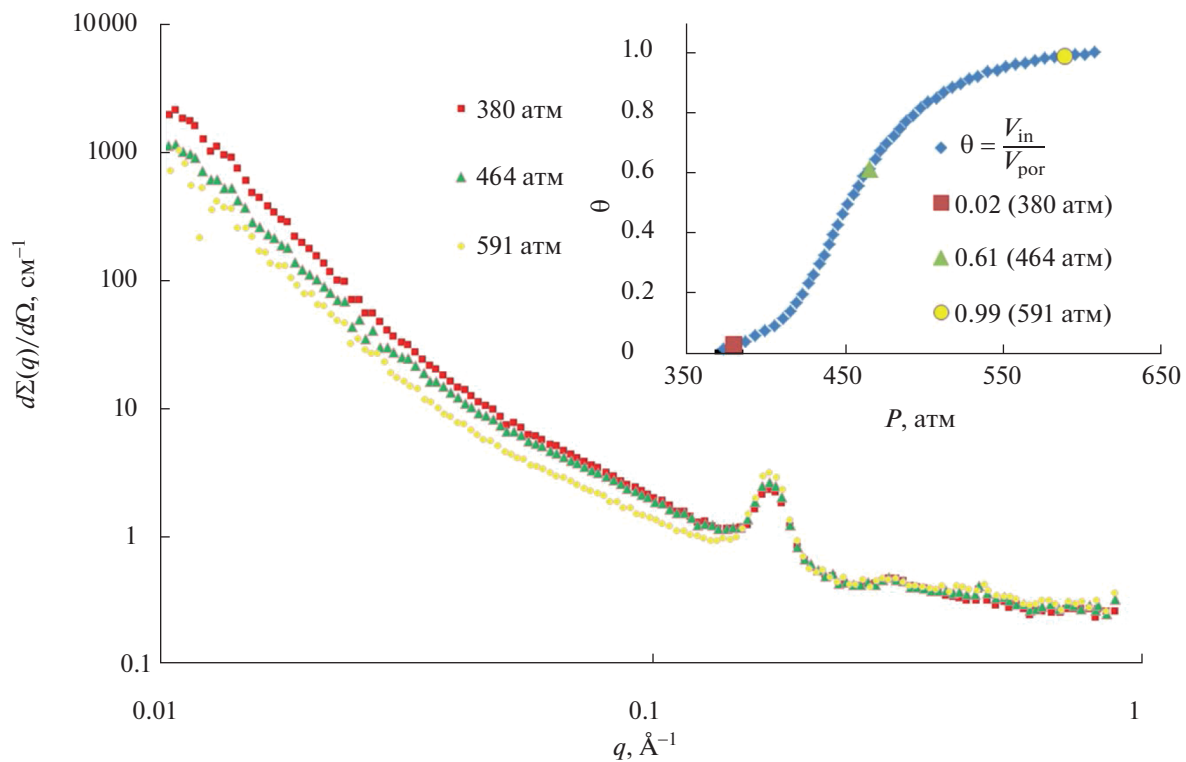


Рис. 4. Полученные зависимости дифференциальных сечений рассеяния нейтронов $d\Sigma(q)/d\Omega$ от переданного импульса q для трех значений заполненного объема пор и зависимость доли заполнения (θ) объема пор от давления.

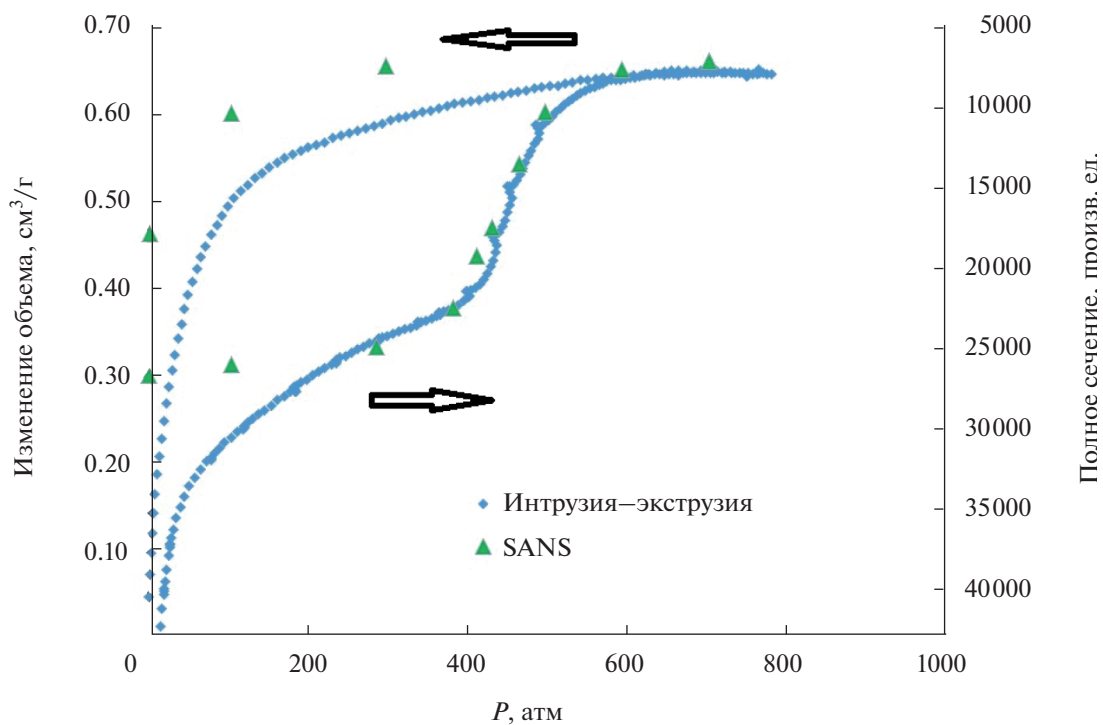


Рис. 5. Влияние давления в системе MCM-41-C1-D₂O на интенсивность прошедшего пучка и зависимость степени заполнения (θ) объема пор от давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Feigin L.A., Svergun D.I. Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering. 1987. New York: Plenum Press.
2. Glinka C., Nicol M., Stucky G., Ramli E., Margolese D., Huo Q., Higgins J., Leonowicz M. // J. Porous Mater. 1996. V. 3. P. 93.
3. Ludescher L., Morak R., Balzer C., Waag A.M., Braxmeier S., Putz F., Busch S., Gor G.Y., Neimark A.V., Hüsing N., Reichenauer G., Paris O. // Langmuir. 2019. V. 35. P. 11590.
4. Xu H. // Int. J. Coal Geology. 2020. V. 217. P. 103325.
5. Matovic B., Gorshkova Yu.E., Kottsov S.Yu., Kopitsa G.P., Butulija S., Minović Arsić T., Cvijović-Alagić I. // Diamond Relat. Mater. 2022. V. 121. P. 108727.
6. Suciu C.V., Iwatsubo T., Deki S. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 259. P. 62.
7. Xu B., Chen X., Lu W., Zhao C., Qiao Y. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. P. 203107.
8. Borman V.D., Belogorlov A.A., Tronin V.N. // Colloids Surf. A. 2018. V. 537. P. 540.
9. Esquivel-Castro T.A., Ibarra-Alonso M., Oliva J., Martínez-Luévanos A. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 96. P. 915.
10. Hu C., Sedghi S., Madani S.H., Silvestre-Albero A., Sakamoto H., Kwong P., Pendleton P., Smernik R. J., Rodríguez-Reinoso F., Kaneko K., Biggs M.J. // Carbon. 2014. V. 78. P. 113.
11. Belogorlov A., Borman V., Bortnikova S., Tronin V. // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 751. P. 012030.
12. Ying J.Y., Mehnert C.P., Wong M.S. // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. P. 56.
13. Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M. Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. 2004. Dordrecht: Kluwer Academic Publ.
14. Fadeev A.Y. and Eroshenko V.A. // J. Colloid Interface Sci. 1997. V. 187. P. 275.
15. Borman V., Belogorlov A., Grekhov A., Lisichkin G., Tronin V., Troyan V. // J. Exp. Theor. Phys. 2005. V. 100. P. 385.
16. Belogorlov A., Bortnikova S., Mingalev P. // J. Surf. Invest. 2017. V. 11. P. 425.
17. Kuklin A.I., Soloviev D.V., Rogachev A.V., Utrobin P.K., Yu S.K., Balasoiu M., Ivankov O.I., Sirotnin A.P., Murugova T.N., Petukhova T.B. et al. // J. Phys: Conf. Ser. 2011. V. 291. P. 012013.
18. Kuklin A., Islamov A.K., Gordeliy V. // Neutron News. 2005. V. 16. P. 16.
19. Soloviev A., Murugova T., Islamov A., Kuklin A. // J. Phys.: Conf. Ser. 2012. V. 351. P. 012027.
20. Ostanevich Y. // Macromol. Symp. 1988. V. 15. P. 91.

Application of Small-Angle Neutron Scattering to Study the Filling of Nanoporous Material with a Non-Wetting Liquid

A. A. Belogorlov^{1, 2, 3, *, **}, Yu. E. Gorshkova⁴, G. P. Kopitsa^{5, 6}, A. I. Kuklin⁴, D. V. Lvov^{2, 7}, P. G. Mingalev⁸, and A. N. Tyulyusov^{2, 7}

¹Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

³"NIIgrafit" JSC, Moscow, 111524 Russia

⁴Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

⁵Petersburg Nuclear Physics Institute named after Konstantinov, National Research Centre "Kurchatov Institute", Gatchina, Leningrad oblast, 188300 Russia

⁶Institute of Silicate Chemistry, Branch of the National Research Centre "Kurchatov Institute" – PNPI, Saint-Petersburg, 199034 Russia

⁷Institute for Theoretical and Experimental Physics, National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, 117218 Russia

⁸Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia

*e-mail: AABelogorlov@ips.ac.ru

**e-mail: nrcki@nrcki.ru

Received May 25, 2025; revised September 4, 2025; accepted September 18, 2025

Abstract—The small-angle neutron scattering (SANS) method was used to study the ordered structure of the pores of the MSM-41 powder coated with a layer of a hydrophobic substance. The studies were carried out on the YuMO spectrometer of the IBR-2 reactor (JINR, Dubna). The process of filling and leakage of a non-wetting liquid (heavy water) from nanosized pores of the material with a change in external pressure was studied. For this purpose, a stand and a high-pressure chamber were designed and manufactured, allowing measurements to be carried out using the SANS method in the pressure range of 1–1000 atm. The results obtained show that this technique allows studying the process of filling pores with a non-wetting liquid in nanoporous materials.

Keywords: small-angle neutron scattering, nanoporous material MCM-41, non-wetting liquid