

P13-2008-199

А. И. Куклин<sup>1</sup>, П. К. Утробин<sup>1,2</sup>, О. И. Иваньков<sup>1,3</sup>,  
А. П. Сиротин<sup>1</sup>, В. И. Горделий<sup>1,2,4,5</sup>

УСТАНОВКА ВЫСОКОГО ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО  
ДАВЛЕНИЯ НА МАЛОУГЛОВОМ  
СПЕКТРОМЕТРЕ **ЮМО**

---

<sup>1</sup>Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ, Дубна

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный,  
Московская обл.

<sup>3</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,  
физический факультет, Киев, Украина

<sup>4</sup>IBI-2, Forschungszentrum, Юлих, Германия

<sup>5</sup>Institute for Structural Biology, Гренобль, Франция

Куклин А. И. и др.

P13-2008-199

Установка высокого гидростатического давления  
на малоугловом спектрометре ЮМО

Разработана, создана и установлена на малоугловом спектрометре ЮМО автоматизированная установка высокого гидростатического давления, способная создавать давление до 4000 бар. Приведены схема, основные элементы, конструкционные особенности устройства. Описана методика заполнения образца, юстировки и работы с установкой высокого давления. Получены кривые рассеяния нейтронов на липидных мембранах и мицеллярных объектах. Образцы были помещены в камеру давления, подсоединенную к описываемой установке. Для сравнения приведены кривые рассеяния от липидных мембран, помещенных в кварцевые кюветы «Hellma» и в камеру давления.

Первые эксперименты по влиянию давления на липидные мембраны и мицеллярные объекты показали высокую надежность камеры высокого гидростатического давления и ее полную адекватность методу малоуглового рассеяния нейтронов.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И. М. Франка ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2008

Kuklin A. I. et al.

P13-2008-199

The Hydrostatic High Pressure Setup for the Small Angle Neutron  
Spectrometer YuMO

The automated hydrostatic high pressure setup was designed, constructed and installed at the small angle neutron spectrometer YuMO (Dubna, JINR). It can produce pressure up to 4000 bar. The scheme, basic elements and structural features of this device are presented. The procedure of filling pressure chamber with the sample, its positioning in the neutron beam was described. The neutron scattering curves of lipids and micelles objects were obtained. The samples were placed in a high pressure chamber connected to the described setup. The comparison of scattering curves for lipids in the Hellma cells and in the special pressure cell at  $p = 1$  atm was performed. The first experiments on influence of pressure on lipid membranes and micelles objects showed high fidelity of the high hydrostatic pressure chamber and its full adequacy to small angle neutron scattering.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2008

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы акцент исследований с использованием нейтронного и рентгеновского рассеяния все больше смещается в сторону изучения процессов, происходящих при различных видах внешнего воздействия (температура, давление, облучение светом и т. п.). Особый интерес у исследователей вызывает изучение изменений и процессов, связанных с влиянием давления [1–4]. Исследование растворов поверхностно-активных веществ, биологических и модельных липидных мембран проводится при относительно невысоких давлениях (в сравнении с твердым телом, например) — до нескольких кбар. Поэтому включение давления меняет представление о ставших уже классическими методах [5]. Высокая проникающая способность нейтронов и гамма-лучей позволяет проводить исследования такого типа с использованием камер высокого давления.

Интересные и многообещающие результаты дали первые опыты использования камеры высокого гидростатического давления на установке малоуглового рассеяния нейтронов на реакторе ИБР-2 (работы с мицеллярным раствором TDMAO [3]). Был обнаружен фазовый структурный переход в диапазоне температур между 287 и 325 К. С увеличением давления критическая температура возрастает:  $dT_m/dP \simeq 0,31^\circ \text{МПа}^{-1}$ . При низких давлениях образуются цилиндрические мицеллы с радиусом 1,94 нм. Камера давления в этих экспериментах была выполнена из TiZr-сплава с нулевой матрицей и работала по принципу поршень–цилиндр. Давление создавалось прессом, позволяющим за счет отношений площадей достичь высоких давлений. Камера была рассчитана на давления до 10 кбар и температуры от 10 до 80 °С [6]. Эксперименты, осуществленные с TiZr-камерой, позволили конкретизировать требования к установке высокого давления и, в частности, определиться с необходимым рабочим диапазоном давлений [3]. Технически сложное исполнение камеры и большие трудности в автоматизации показали необходимость упрощения и стандартизации установки. Это привело к созданию и использованию камер давления жидкостного типа, а проведенная на спектрометре ЮМО модернизация установки [7–9] позволила легко включать и контролировать дополнительные устройства.

## 1. ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Установка по созданию высокого гидростатического давления (до 4 кбар) изготовлена на основе механических компонент фирмы SITEC (Швейцария). Схема установки приведена на рис. 1. Основными компонентами установки являются: ручной пресс, дополнительная емкость для жидкости, манометр, вентили и соединительные трубки. Уплотнение реализуется по конусу (стандарт M16 × 1,5). Объем насоса — 7,5 мл, общий объем (без камеры давления до вентилей, ближайшего к ней) — примерно 26 мл. Давление устанавливается на удалении посредством шагового двигателя. Наблюдение за состоянием давления ведется с помощью манометра, на который направлена видеокамера. Таким образом, смена и контроль давления ведутся визуально с удаленного терминала. Такой подход позволил существенно увеличить число экспериментов с использованием высокого гидростатического давления на малоугловой установке. В дальнейшем планируется установить датчик давления, что позволит сделать систему с обратной связью.

Вид установки высокого давления, включенной в стандартную схему измерений на спектрометре ЮМО, показан на рис. 2. Для теста и проверки установки была изготовлена камера давления, похожая по устройству на камеру проф. Р. Винтера (университет г. Дортмунда, Германия) (см. Fig. 1(d) работы [2]). Камера представляет собой полый цилиндр, с одной стороны имеющий металлическую заглушку по типу конуса, а с другой — тefлоновый сепаратор, разделяющий внутреннюю часть камеры с образцом и рабочую

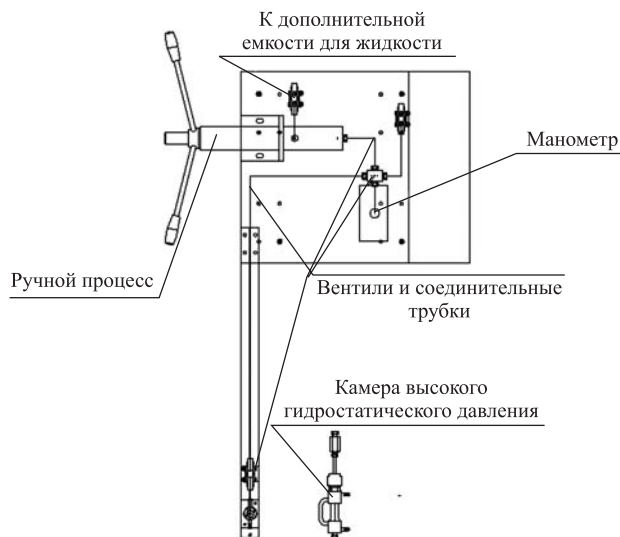


Рис. 1. Схема установки и камеры высокого гидростатического давления

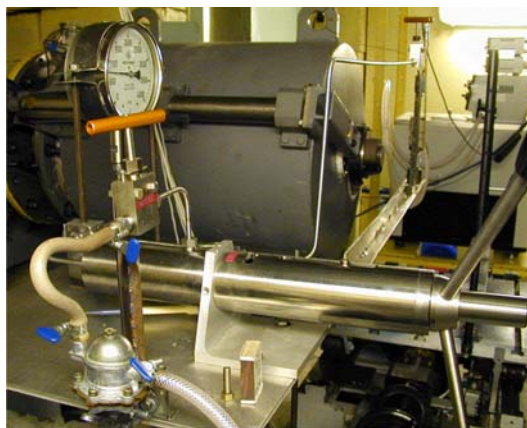


Рис. 2. Общий вид установки высокого гидростатического давления. Видны ручной пресс, манометр, вентили, соединительные трубки и камера высокого гидростатического давления

жидкость, которая передает давление от насоса к образцу. В качестве рабочей жидкости использовалась дистиллированная вода. Ее выбор обусловлен малой сжимаемостью. Была проведена проверка работы манометра установки высокого давления. С этой целью к нижней части камеры был подсоединен дополнительный манометр класса точности 1,5. Проведенная проверка показала совпадение показаний давления манометра установки высокого давления и контрольного манометра в диапазоне давлений до 1600 атм.

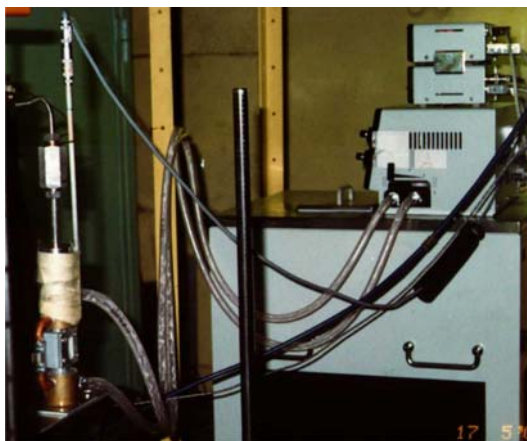


Рис. 3. Камера высокого гидростатического давления (слева), термодатчик (платиновое сопротивление Pt100) и термостат

Для уменьшения вклада в рассеяние от стенок камеры было изготовлено кадмиевое кольцо с двумя отверстиями.

Измерения проводились на модернизированной установке ЮМО в двухдетекторном варианте [7, 8], детекторы находились на расстоянии 5,18 и 12,96 м от образца. Используемый диапазон длин волн — от 0,7 до 6 Å. Юстировка камеры относительно пучка проводилась визуально, по лазерному лучу. Лазер установлен на диске юстируемого коллиматора [9]. Температурный режим задавался протоком жидкости от термостата «Lauda» к внутренней части камеры (см. Fig. 1(d) работы [2]). Контроль осуществлялся с помощью платинового сопротивления с градуировкой Pt100, размещенной на корпусе камеры давления (рис. 3). Большой объем камеры позволяет надеяться на отсутствие градиентов и достаточно быстрое прогревание (охлаждение) образца.

Для сравнения результатов и проверки образца после завершения эксперимента проводились дополнительные измерения, в которых растворы помещались в кварцевые кюветы «Hellma» с внутренней толщиной 1 и 2 мм.

Основные технические параметры установки приведены в таблице.

**Основные параметры установки высокого гидростатического давления на спектрометре ЮМО**

Технический параметр	Значение	Примечание
Давление, бар	0–4000	Максимально возможное для самой установки, исключая камеру высокого давления
Точность, %	2,5–10	Зависит от давления
Температура, °C	0–130	Определяется используемой камерой давления
Рабочий объем камеры, мл	4	Часть образца теряется при заполнении
Рабочий объем насоса, мл	7,5	—
Общий объем, мл	26	До вентилей перед камерой давления
Стандарт соединений	M16 × 1,5	Конус согласно стандартам SITEC
Контроль за давлением, бар	0–4000	Визуально с помощью видеокамеры по манометру, расположенному непосредственно после насоса
Изменение давления, бар	0–4000	В окне стандартной программы управления спектрометром с удаленного терминала

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первые тесты установки высокого гидростатического давления, проведенные на спектрометре ЮМО, показали ее высокую надежность и работоспособность. Была отработана процедура обезгаживания гидростатического носителя, в результате чего можно проводить эксперименты с существующей камерой в течение 3 ч при давлении до 1,5 кбар. При больших давлениях эксперименты не проводились из-за отсутствия соответствующей камеры давления. Точность задания давления в полуавтоматическом режиме составляет от 2,5 до 10 % в используемом диапазоне. Отработана методика заполнения камеры давлением образцом, юстировки камеры относительно пучка нейтронов, последовательности и оптимальных параметров при проведении эксперимента.

Тестовые эксперименты, проведенные с использованием установки высокого давления и описанной выше камеры, представлены на рис. 4. Из рассмотрения графика следует, что наклон кривых рассеяния от многослойных липидных бислоев DMPC в кварцевой кювете «Hellma» и в камере давления совпадает, что указывает на возможность использования такой камеры для исследования липидных мембран. Из отношения кривых (рис. 4) получена эффективная толщина камеры. На рис. 5 приведены кривые рассеяния в абсолютных единицах, полученные с использованием эффективной толщины камеры, откуда следует, что использование камеры высокого давления не вносит неконтролируемое дополнительное рассеяние и, соответственно, не требует дополнительной коррекции полученных результатов.

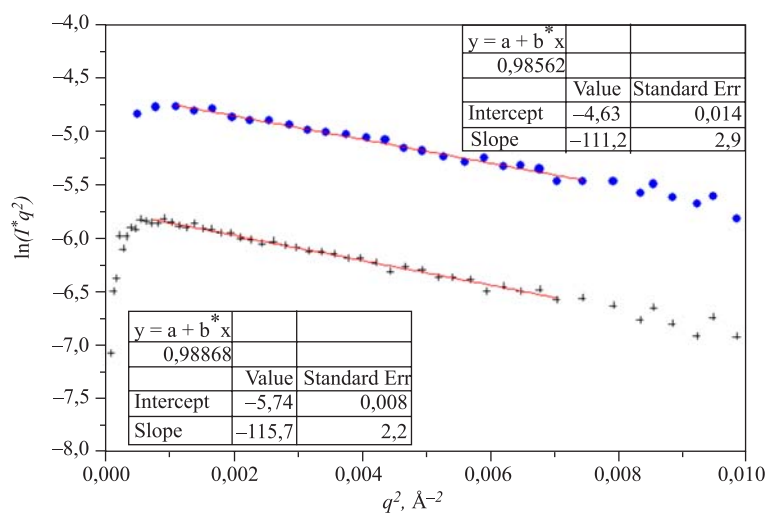


Рис. 4. Зависимость величины  $\ln(Iq^2)$  от  $q^2$  (построение Гинье для плоских объектов), полученная в эксперименте рассеяния на липидных мембранах. Наклон определяет толщину мембраны

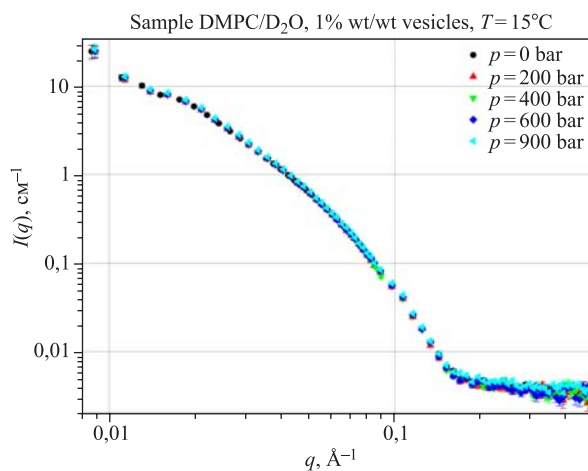


Рис. 5. Тестовые измерения DMPC. Кривая  $p = 0$  бар получена с использованием кварцевой кюветы,  $p = 200–900$  бар — с камерой высокого давления

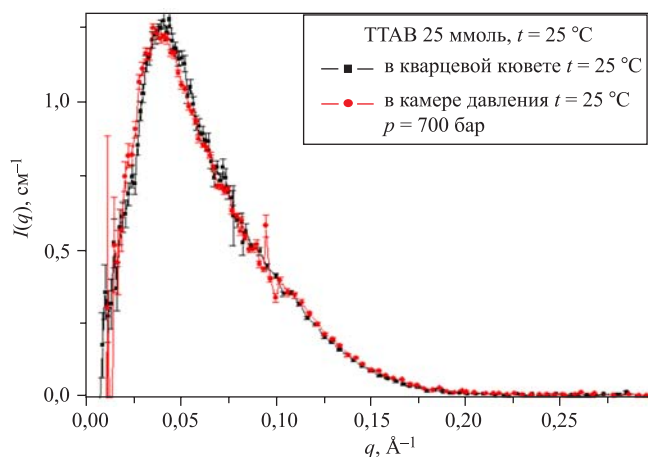


Рис. 6. Кривые рассеяния, представленные в абсолютной шкале сечения рассеяния как функция вектора рассеяния для мицеллярного раствора ТТАВ (концентрация 25 ммоль), измеренные за 10 мин в кварцевой кювете и в камере давления

Изучение влияния давления связано, прежде всего, с фазовыми переходами или быстрыми структурными изменениями образца, что накладывает существенные ограничения на время эксперимента. На рис. 6 представлена кривая рассеяния от мицеллярного раствора катионного поверхностно-активного вещества ТТАВг (тетрадецил триметил аммоний бромид) в абсолютных еди-



ницах сечения рассеяния, полученная с 10-минутной экспозицией. Такое короткое время измерения достаточно для данного образца. Оно достигнуто благодаря высокому коэффициенту пропускания камеры давления, большим потокам нейтронов на 4-м канале реактора ИБР-2 [10] и особенностям спектрометра ЮМО [11]. С использованием установки высокого гидростатического давления для мицеллярной системы ТТАВг были исследованы фазовые переходы в широком диапазоне температур, давлений и концентраций. Показано сосуществование жидкой и твердой фаз [12].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработанная, сконструированная и установленная на 4-м канале реактора ИБР-2 (спектрометр ЮМО) установка высокого гидростатического давления начала успешно работать в 2000 году. Средства автоматизации, позволяющие управлять ею с удаленного терминала, существенно упростили эксперимент и сократили время на его проведение. Уже первые полученные данные о структуре липидных мембран и мицеллярных растворов позволяют говорить, что результаты, которые будут получены с помощью нейтронного рассеяния и с применением высокого гидростатического давления, дадут новую информацию о структуре вещества и фазовых переходах в полимерных, биологических и коллоидных объектах.

Возможно подключение к установке любых камер давления, удовлетворяющих требованиям малоуглового эксперимента и имеющих соответствующий разъем для подсоединения.

Авторы благодарят проф. Р. Винтера за предоставленный образец камеры высокого давления, коллег за помощь в создании установки высокого давления, за критические замечания и чтение черновика статьи.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Kato M. et.al.* Quantitative Solution X-ray Scattering Study of Globular Proteins Under Pressure, High Pressure Research in the Biosciences and Biotechnology, Leuven University Press. Leuven, Belgium, 1997, P. 127–130.
2. *Winter R.* Synchrotron X-ray and Neutron Small-Angle Scattering of Lyotropic Lipid Mesophases, Model Biomembranes and Proteins in Solution at High Pressure // *Biochimica Biophysica Acta.* 2002. V. 1595. II, P. 160–184.
3. *Gorski N., Kalus J., Kuklin A. I., Smirnov L. S.* A Small-Angle Neutron Scattering Investigation of the TDMAO Micelle System at High Hydrostatic Pressure // *J. Appl. Cryst.* 1997. V. 30. P. 739–743.

4. *Ludwig H.* (Ed.) *Advances in High Pressure Bioscience and Biotechnology.* Springer, Berlin, 1998.
5. *Tauc P., Reyes Mateo C., Brochon J.-C.* Investigation of the Effect of High Hydrostatic Pressure on Proteins and Lipidic Membranes by Dynamic Fluorescence Spectroscopy // *Biochimica et Biophysica Acta.* 2002. V. 1595. P. 103–115.
6. *Gorski N. I., Ivanov A. N., Kuklin A. I., Smirnov L. S.* Small Angle Neutron Scattering Setup for High Pressure Measurements at IBR-2 // *High Pressure Research.* 1995. V. 14. P. 215–220.
7. *Куклин А. И., Исламов А. Х., Ковалев Ю. С., Утробин П. К., Горделий В. И.* Оптимизация двухдетекторной системы малоуглового нейтронного спектрометра ЮМО для исследования нанообъектов // *Поверхность.* 2006. № 6. С. 74–83.
8. *Kuklin A. I., Islamov A. Kh., Gordeliy V. I.* Two-Detector System for Small-Angle Neutron Scattering Instrument // *Neutron News.* 2005. V. 16, 3. P. 16–18.
9. *Куклин А. И., Сиротин А. П., Кирилов А. С., Исламов А. Х., Петухова Т. Б., Астахова Н. В., Утробин П. К., Ковалев Ю. С., Горделий В. И.* Автоматизация и окружение образца модернизированной установки ЮМО. Препринт ОИЯИ Р13-2004-77. Дубна, 2004.
10. *Куклин А. И., Бобарькина Г. Н., Богдзель А. А., Горделий В. И., Исламов А. Х., Коновалов В. Ю., Рогов А. Д., Флорек М.* Измерение и расчет методом Монте-Карло спектра пучка нейтронов. Параметры пучка малоугловой установки ЮМО на 4-м канале реактора ИБР-2. Препринт ОИЯИ Р13-2002-249. Дубна, 2002.
11. *Ostanevich Yu. M.* Time-of-Flight Small-Angle Scattering Spectrometers on Pulsed Neutron Sources // *J. Makromol. Chem.* 1988, *Macromol. Symp.* 15. P. 91–103.
12. *Islamov A., Haramagatti C. R., Gibhardt H., Kuklin A., Eckold G.* Pressure-Induced Phase Transitions in Micellar Solutions // *Physica B.* 2006. V. 385–386. P. 791–794.

Получено 26 декабря 2008 г.

Редактор *М. И. Зарубина*

Подписано в печать 20.02.2009.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,68. Уч.-изд. л. 0,84. Тираж 305 экз. Заказ № 56513.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований  
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: [publish@jinr.ru](mailto:publish@jinr.ru)

[www.jinr.ru/publish/](http://www.jinr.ru/publish/)