



中子散射技术在化学研究中的应用

刘栋, 孙光爱, 彭述明*

中国工程物理研究院, 核物理与化学研究所, 绵阳 621999

*通讯作者, E-mail: pengshuming@caep.cn

收稿日期: 2023-06-27; 接受日期: 2023-08-09; 网络版发表日期: 2023-11-07

国家自然科学基金(编号: 12275248, U21A2090, U1830205)资助项目

摘要 中子散射在化学、软物质、基础物理、地球科学、工程等领域应用广泛, 在不同领域的科学探索过程中发挥了关键作用. 中子具有不带电荷、穿透能力强、对轻元素敏感、能够进行无损检测等特点. 一方面, 弹性中子散射在氢元素富集的化学材料体系、高分子体系、生物大分子等体系的结构研究中独具优势; 另一方面, 非弹性中子散射测量的能量、散射矢量范围与这类材料体系的时间、空间尺度吻合, 非常适合化学过程的动力学研究. 本文将通过结合中国绵阳研究堆(CMRR)中子散射平台上的应用实例, 重点介绍国内外利用小角中子散射、中子反射、中子衍射、非弹/准弹性中子散射等代表性技术在化学反应机理研究、溶液中的化学过程、高分子化学、生物化学、材料化学、核化学和放射化学等领域的典型应用及前景.

关键词 中国绵阳研究堆, 中子科学平台, 中子散射, 化学, 软物质

1 引言

中子散射技术是一种利用低能中子的散射效应在原子、分子尺度上研究物质微观结构和运动规律的实验测量技术^[1]. 1932年查德威克(J. Chadwick)发现了中子^[2], 他也因为这一突出贡献获得了1935年诺贝尔物理学奖. 此后, 沙尔(C. G. Shull)利用中子揭示原子位置^[3], 布罗克豪斯(B. N. Brockhouse)利用中子分析原子微观动力学^[4], 中子开始作为物质微观探针而得以广泛应用, 二人因此于1994年共同被授予诺贝尔物理学奖.

能够为中子散射提供高强度稳定入射束流的中子源主要包括反应堆中子源^[5]和散裂中子源^[6]. 二者各具特点, 应用上能够实现互补和相互支持: 堆源能够提供

均匀的、能量较低的稳态束流, 其适合要求束流均匀的冷中子散射应用; 散裂源则提供高通量的、能量较高的脉冲束流, 其适合需要较高分辨率的散射研究. 国际上代表性的反应堆中子源有法国Grenoble的HFR堆、美国Oak Ridge的HFIR堆、日本JRR-3M堆、澳大利亚ANSTO的OPAL堆; 典型的散裂中子源有美国Argonne的SNS源、Los Alamos的LANSCE源^[7]、英国Rutherford实验室ISIS源^[8]、日本KEK的J-PARC源^[9]、欧洲ESS源^[6]等. 国内主要有三大国家中子源, 分别是位于四川的中国绵阳研究堆(China Mianyang Research Reactor, CMRR)^[10,11], 位于广东的中国散裂中子源(CSNS)^[12], 以及位于北京的中国先进研究堆(CARR)^[13,14]. 其中, CMRR中子科学平台谱仪的综合性优异、指标先进、原位设备丰富, 详细介绍可参

引用格式: Liu D, Sun G, Peng S. Applications of neutron scattering techniques in investigations of chemistry. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 2237–2249, doi: 10.1360/SSC-2023-0117

考先前综述^[1].

中子散射技术在不同领域中发挥了越来越重要的作用, 已经成为衡量一个国家科技综合实力的重要标志之一. 中子具有不带电荷、穿透能力强、对轻元素敏感、能够进行无损检测等特点^[15,16], 可帮助人们探究材料中原子、分子等的结构和动力学演化. 这些特点使得中子散射技术在化学、物理、材料、生物、能源、环境等诸多领域得到广泛应用^[17~21].

本文旨在综述国内外基于不同中子散射技术在化学研究中的典型应用和最新进展, 并通过基于CMRR开展的相关研究, 展示中子散射在化学反应机理研究、溶液中的化学过程、高分子化学、生物化学、材料化学、核化学和放射化学等领域的应用及前景.

2 中子散射基本原理

利用中子散射可以从动量和能量角度获取微观粒子的位置和运动信息. 实验上, 测量从样品处散射的中子在全空间的强度和能量分布, 测量信号可表达为实空间密度涨落的傅里叶变换.

中子散射遵循动量守恒和能量守恒的基本定律. 假设一个波矢为 k_i 的入射中子被原子核散射后, 其波矢变为 k_f . k_i 和 k_f 的矢量关系如图1所示, 其中, 2θ 为散射角, 动量转移 $Q=k_i-k_f$ 通常被称为散射矢量, 其量纲为长度的倒数. 如果散射时不发生能量交换($k_i=k_f$, $\omega=0$), 则为弹性散射, 如图1a所示, 此时散射信号反映物质内部的静态结构. 如果入射中子与正在平移、旋转或振动的原子发生相互作用, 可能发生能量交换($k_i \neq k_f$, $\omega \neq 0$), 此时称为非弹性散射, 如图1b所示, 其能够反映微观粒子的运动过程.

2.1 中子弹性散射

典型的弹性散射有小角中子散射、超小角中子散射、自旋回波小角散射、中子反射、中子衍射等. 中子弹性散射技术适用于高分子链构象、凝聚态结构、自组装体、界面等介观尺度(纳米到微米)的材料结构研究.

小角中子散射(small angle neutron scattering, SANS)是无损探测纳米尺度结构的有力工具^[22~24], 在基础科学和工程材料研究领域应用广泛^[25,26]. 通过解析SANS数据, 可获得材料内部散射体形状、尺寸、分布等信息^[27~29]. 作为测量物质亚微观结构的重要手

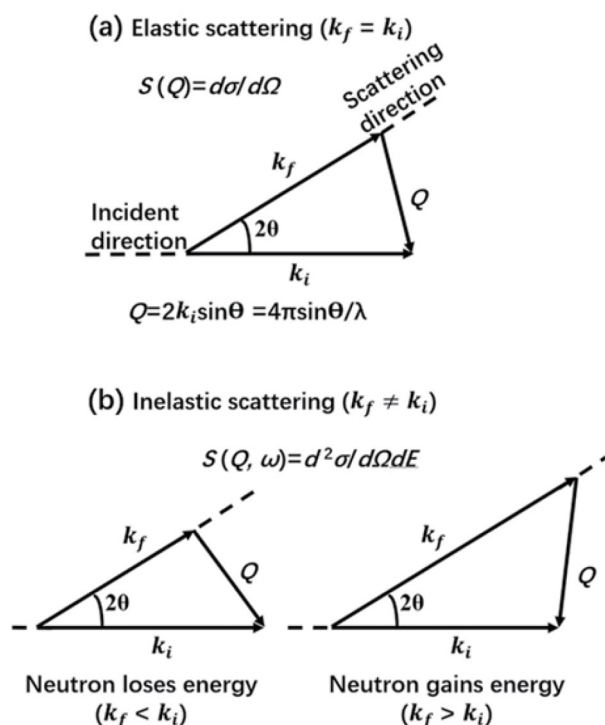


图1 弹性散射(a)和非弹性散射(b)原理示意图

Figure 1 Schematic illustration of elastic scattering (a) and inelastic scattering (b).

段, 通过与各类原位环境联用^[30~32], SANS在高分子材料^[33~36]、软物质^[37]、高分子复合材料^[38,39]、聚合物黏结剂含能材料^[40]、生物大分子^[41]、金属材料^[42]等研究体系中广泛应用. 此外, 从透射几何模式的小角中子散射可以衍生出掠入射小角中子散射(grazing-incidence small angle neutron scattering, GISANS). GISANS模式下, 中子以材料近临界角的小角度掠入射到样品表面, 发生掠入射散射^[43,44]. GISANS可以获取化学材料、高分子、生物蛋白等薄膜样品内纳米到亚微米尺度结构信息^[45]. 超小角子散射(ultra-small angle neutron scattering, USANS)探测的结构尺度可达 μm . 但是, 利用单晶多次布拉格反射实现USANS功能的模式会极大降低样品处的注量率(通常为 $10^4 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 量级, 而SANS通常为 $10^6 \sim 10^7 \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 量级). USANS单个样品测量时间一般为10 h量级. USANS常与SANS等手段结合以获取材料体系纳米级到微米级尺度的多层次结构信息^[46,47].

与常规SANS不同, 自旋回波小角中子散射(spin echo small angle neutron scattering, SESANS)使用自

旋回波长度 z 表示其探测尺度. 通过调节样品前后的进动磁场大小, 一次实验即可实现从纳米到微米尺度的结构探测, 能够覆盖SANS与USANS的主要区域^[48]. SESANS使用磁场编码极化中子进动, 从物理上对微分散射截面进行了傅里叶变换, 测量得到实空间散射信号, 避开了数学手段中的谱线畸变, 可以排除多重散射的干扰. 这为设计不同形状厚度的原位样品环境提供了更宽松的条件. 目前, 全世界可运行的SESANS谱仪仅有4台左右. 近期, 中国绵阳研究堆上研制出了国内首台SESANS谱仪^[49]. 基于SESANS测量的相关研究推动了生物大分子^[50]、嵌段聚合物^[51]、水凝胶^[52]、微米微球^[53]等体系的结构分析和认识进步, 展现了其在测量化学材料及软物质中聚集体分散体系在实空间密度涨落的能力和前景.

化学、生物体系中界面的结构及扩散、演化过程也是各类研究课题的重要关注点. 针对这一需求, 中子反射(neutron reflectometer, NR)是一个强有力的技术手段^[54]. 中子反射通过测量作为垂直于反射表面的散射矢量函数的镜反射率, 可获取中子散射长度密度与深度的关系. 人们能够利用中子反射检测多级薄膜膜层厚度、材料成分以及表、界面粗糙度信息^[55], 也可以研究包括高分子薄膜、生物膜等在内的膜材料表面的分子组装、接枝聚合反应机理、穿透、吸附等^[56,57]. 中子镜反射作为一种非破坏性测量技术被大量应用于表面、层状介质和界面研究中, 如聚合物表面化学, 金属、半导体、磁性和非磁性材料多层结构和薄膜物理等.

中子衍射(neutron diffraction, ND)也是一类弹性散射技术. 其大的散射角使其能较为灵敏地探测2.0 Å左右的晶格间距. 衍射及相关的衍生研究手段关注的对象通常是晶体结构. 利用中子衍射技术对轻元素原子占位的灵敏性, 可确定同位素或近邻原子的位置信息, 也可获得材料的晶体结构和磁结构信息. 与X射线衍射(XRD)相比, 中子衍射在研究含氢原子较多的化学材料、软物质、生物大分子的晶体结构以及结晶过程方面具有独特优势^[58-61]. 结合原位高压或温度加载条件, 中子衍射可以通过衍射峰位的偏移所反映的材料晶格常数的变化, 开展极端环境下的材料结构及相变、磁结构及相变等机理研究. 这些特点使得原位中子衍射在化学、材料科学、凝聚态物理、地球科学等领域得以广泛应用.

2.2 中子非弹性散射

中子非弹性散射技术的基本原理是其可以利用中子与分子(或原子)一次碰撞后的能量变化来探测分子能量的分布, 从而研究物质的动力学. 中子非弹性散射是指中子与散射体散射时发生了动量和能量转移的散射过程, 其双微分散射截面是中子非弹性散射测量的主要内容^[62]. 典型的中子非弹性散射谱仪包括中子三轴谱仪(triple-axis spectrometer, TAS)、飞行时间谱仪(time-of-flight, TOF)、背散射谱仪(backscattering)和中子自旋回波谱仪(neutron spin-echo, NSE)等.

1972年由匈牙利科学家Mezei发明的中子自旋回波技术, 可用于探测中子与样品作用后能量的微小变化, 实现了能量及时间分辨与束流强度的解耦合, 极大地提高了中子散射的能量分辨和尺度分辨能力^[63]. 中子自旋回波准弹技术所涵盖的自旋回波时间范围与软物质、生物体系(如蛋白质、单克隆抗体、细胞膜等)、金属等的功能和性能机理最相关的动力学时间尺度(ns及以上)十分匹配. 此外, 中子自旋回波准弹技术能够直接测量中间散射函数(intermediate scattering function, ISF)相对于自旋回波时间的演化, 通常被用来与分子动力学模拟等计算机模拟的数值结果进行直接比较和讨论. 从而省略了利用傅里叶变换把动力学结构因子转换成ISF这一复杂计算过程. 目前, 国内首台中子自旋回波准弹谱仪已在CMRR完成建设, 该谱仪的投入运行将为我国相关领域动力学和机理的研究、发展提供新的机遇.

3 中子散射在化学中的应用

中子散射技术被广泛应用于化学反应机理、溶液中的化学过程、高分子化学、生物化学、材料化学等领域的研究中. 一方面, 中子对轻元素敏感, 尤其是氢($b_H = -0.37 \times 10^{-12} \text{ cm}$)和氘($b_D = 0.67 \times 10^{-12} \text{ cm}$)的中子相干散射长度具有显著差异, 使得中子散射和中子衍射在研究含氢原子较多的化学材料、软物质、生物大分子的多尺度结构以及结构演化过程方面具有独特优势. 具体包括“衬度增强”、“衬度匹配”、“衬度变换”等技术手段^[64-67]. 以水溶液为例, 已知纯的水(H_2O)和重水(D_2O)分子式以及对应的密度(1.0 g cm^{-3} 和 1.1 g cm^{-3}), 即可计算出其散射长度密度分别为 -0.56×10^{10} 和 $6.33 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, 通过调节水和重水混合

溶液的比例, 可以获得与蛋白质、DNA、水溶性高分子、无机纳米粒子等相同的散射长度密度, 实现“衬度匹配”; 而通过选取散射长度密度差异更大的混合比例, 能够实现“衬度增强”; 而“衬度变换”是通过测试系列不同衬度差的散射曲线, 解耦合出对总散射强度有贡献的部分散射函数, 实现复杂体系中不同结构的研究. 衬度调节的一个特殊例子是“氘代链标记”, 是将高分子或生物大分子链整体氘代或者部分链段氘代等以实现不同的实验目的. 通过与指定氘代基团、结构标记相结合, 可以利用中子散射和衍射有效分辨特定组分的原子占位、基团结构、晶体结构、分子链构象信息和凝聚态结构等不同尺度的结构信息, 为化学过程提供结构示踪可能. 另一方面, 中子准弹和非弹技术所涵盖的时间尺度与软物质、生物系统(如蛋白质、单克隆抗体、细胞膜等)等的功能和性能机理最相关的动力学时间尺度(ns及以上)十分匹配, 在氢键断裂、转动弛豫、平移扩散、分子协同运动、大分子侧链扰动、翻转、构象转变等多时空尺度结构动力学和溶液动力学等研究中独具优势. 接下来将结合国内外相关领域的应用研究进展, 展示在解决具体化学问题过程中, 不同中子散射技术所发挥的作用.

3.1 化学反应机理研究

化学反应机理是描述某一化学变化经历的全部基元反应, 阐述复杂反应之间的内在联系. 通常反应机理详细描述了各步骤的发展过程, 一般包括过渡态的形成、化学键的断裂和生成, 以及各步骤反应动力学等. 化学反应机理的研究通常需要考虑反应物、催化剂、反应的立体化学、产物等多个方面. 而中子散射对轻元素敏感, 尤其是在研究含氢原子较多的化学材料、软物质、生物大分子的多尺度结构以及结构演化过程方面具有独特优势. 这类技术在化学反应机理揭示方面时常发挥重要作用.

中国科学院物理所于晓辉团队^[68]在低温、高压的极端条件下通过冰与甲烷气体反应生成可燃冰晶体. 他们与中国工程物理研究院核物理与化学研究所房雷鸣团队合作, 利用中国绵阳研究堆原位中子衍射, 搭建了高压、低温水合物合成与表征实验系统, 建立了具有气体充放、封存功能的高压气、水反应装置, 集成了低温装置, 可进行联合高压、低温的中子衍射原位表征研究. 相关的原位中子衍射结果显示, 研究

团队成功合成了稳定SI型结构的可燃冰-甲烷水合物. 另外, 合作团队还通过对水合物体系中充入惰性气体, 经过惰性气体与甲烷分子的动力学交换, 对可燃冰动力学稳定性进行了研究. 本次实验对了解可燃冰的形成机制和稳定条件, 以及如何高效开采和利用可燃冰具有重要意义.

高压科学中心李阔、郑海燕团队^[69]利用高压中子衍射和色谱分析质谱技术确定了对苯-六氟苯共晶体系施加极端压力制备 sp^3 杂化碳基材料的路径和反应机理. 具体路径为 [4+2]Diels-Alder、retro-Diels-Alder和1-1'耦合几步反应. 该研究为芳香化合物的压力诱导聚合提供了新思路, 同时还表明通过调控芳香化合物的取代基可以得到多样的 sp^3 杂化的碳骨架结构.

上海空间电源研究所汤卫平团队^[70]研究了电池固态电解质晶体结构和Li离子替换Na离子以后传导离子的结构演化路径, 如图2所示. 结果表明在保持原有骨架不变的情况下替换合成新材料是一种在提高固态电解质离子传导率方面行之有效的方法.

3.2 溶液中的化学

在各类溶液样品体系的研究中, 中子散射优势明显. 首先, 中子直接作用于原子核, 因此中子的穿透能力远强于X射线和激光, 非常适合于研究溶液样品体系. 其次, 氢和氘的中子相干散射长度差异显著, 在溶液体系中可以非常方便地通过“衬度匹配”、“衬度变换”、“衬度增强”等方法来选择性地观察特定的组分、结构或结构片段. 此外, 中子束线的能量在meV量级, 不会如同步辐射X射线那样对样品造成明显的辐照损伤, 非常适合无损地研究溶液体系中的分子结构及动力学过程. 因而, 中子散射在溶液中的化学反应过程、极端条件下材料溶解机理、分子自组装、聚集行为、胶束形成、离子吸附、界面吸附与脱附、大分子链构象转变及自组装、生物溶液演变等研究中被广泛应用.

北京大学裴坚团队^[71-75]利用小角中子散射开展了给受体共轭聚合物溶液组装结构的系统研究. 通过不同比例的邻二氯苯(良溶剂)与甲苯(不良溶剂)体系调控苯并二呋喃二酮(BDOPV)片段与联二噻吩(2T)片段共聚形成的共轭聚合物在溶液中的超分子组装结构. 实现了溶液状态下光电共轭高分子预聚集行为的

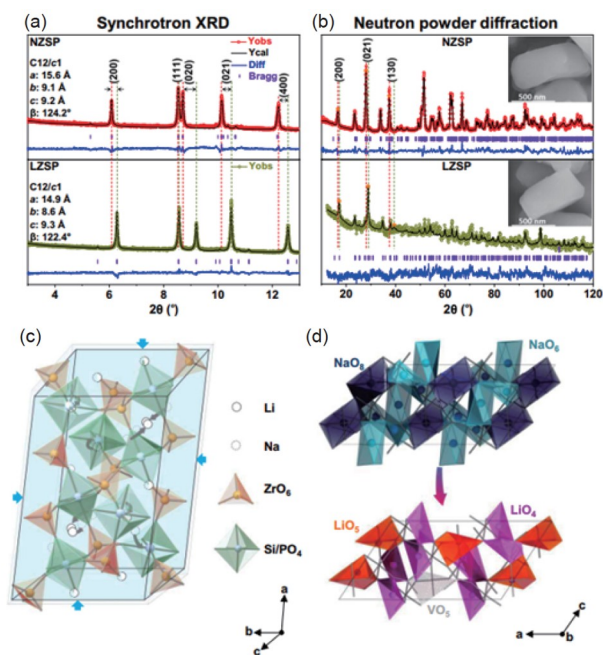


图 2 NZSP和LZSP固态电解质晶体结构. NZSP和LZSP粉末同步辐射XRD (a)和中子粉末衍射(NPD) (b)精修谱; (c) 保留 Na^+ 离子向 Li^+ 离子演化路径的多面体骨架; (d) 在骨架不变的情况下 Na^+ 离子向 Li^+ 离子多面体的演化^[70] (网络版彩图)

Figure 2 Crystal structures of NZSP and LZSP. (a) Refined powder synchrotron X-ray diffraction (XRD) and (b) neutron powder diffraction (NPD) patterns of NZSP and LZSP powders with the Rietveld method; (c) retained polyhedral skeletons containing the evolution path of Na^+ ions to Li^+ ions; (d) evolution of Na^+ ion to Li^+ ion polyhedrons within unchanged skeleton ^[70] (color online).

观察研究, 不仅证实了一直以来的理论预测, 也为材料理论中分子无序态向固态有序堆积的转变填补了证据空白. 该团队进一步合成了基于BDOPV骨架的三个共轭聚合物: FBDOPV-2T、FBDOPV-2F2T和FBDOPV-4F2T. 小角中子散射结合紫外-可见吸收光谱等研究显示, 这三种分子在溶液中具有不同的聚集态结构: 具有延展的共轭主链结构的FBDOPV-2T和FBDOPV-2F2T在溶液中组装成有序的一维蠕虫状聚集态结构; 具有扭曲链结构的FBDOPV-4F2T在溶液中形成无定形的交叉网络状聚集态结构. 光导率测试表明, 具有不同聚集态结构的分子表现出不同的载流子传输能力. 该系列工作阐述了共轭聚合物在溶液中的聚集态结构直接决定其薄膜中的载流子传输以及最终器件性能, 为后续共轭高分子载流子传输机理的研究提供了理论依据.

中国工程物理研究院核物理与化学研究所房雷鸣

团队^[76,77]利用中子深穿透性的特点, 发展了利用中子衍射原位测量高压下固体溶解度的方法, 并成功用于高压下NaCl溶解度的研究. 使用重水(D_2O)配制NaCl饱和溶液, 然后利用液体压腔进行加压. 原位实验表明: 加压过程中, 随着溶解度的增大, 饱和溶液变成非饱和溶液, 部分NaCl晶体发生溶解而导致NaCl晶体质量减少. 对国际上NaCl溶解度随压力的变化曲线以及高压下溶解机理的认识进行了丰富, 且将压力范围扩大到了600 MPa以上, 如图3所示.

3.3 高分子化学

虽然人类对天然高分子的利用历史悠久, 但高分子化学作为化学的一个分支学科, 在20世纪30年代才真正建立起来, 其以1953年诺贝尔化学奖得主施陶丁格(Hermann Staudinger)在1932年发表的关于高分子有机化合物的总结性论著作为起点^[78-80]. 此后, 高分子化学理论迅速发展, 与高分子相关的反应动力学、化学热力学、结构化学、高分子物理、生物高分子等分支学科逐渐建立起来, 形成了一门系统的高分子科学. 在分子化学中, 对高分子化合物的分子设计与合成、聚合反应与方法是两个重要方面. 具体例子如活性聚合、纳米粒子合成、超分子体系自组装等.

得益于中子散射的氢氘同位素分辨以及动力学研究能力, 高分子科学的发展与中子散射技术的发展紧密联系在一起. 在分子领域两个诺贝尔奖工作中, 中子散射都发挥了重要作用. 其一, 结合氘代链标记技术的小角中子散射, 通过测定高分子链在主体状态的形态与尺寸, 从实验上证明了1974年的诺贝尔化学奖获得者保罗·弗洛里(Paul Flory)提出的本体中聚合物链具有无规线团链构象的理论^[81,82]; 其二, 中子自旋回波准弹技术为1991年诺贝尔物理学奖德让纳(Pierre-Gilles de Gennes)的大分子链蠕虫模型, 提供了直接的实验证据^[83]. 近几十年来, 中子散射技术不断发展, 持续推动了高分子化学和高分子物理研究的深入.

Smyslov等^[84]利用葡萄糖醋酸杆菌纤维素和聚乙烯基三唑合成了一种新型互穿聚合物网络复合水凝胶. 他们结合USANS和SANS研究了1.6 nm~2.5 μm 范围内复合水凝胶的介观结构. 结果表明, 该体系具有三种不均匀性, 并进一步结合电子顺磁共振证实了吸收离子的数量可调. 这类复合水凝胶中的结构形成机理

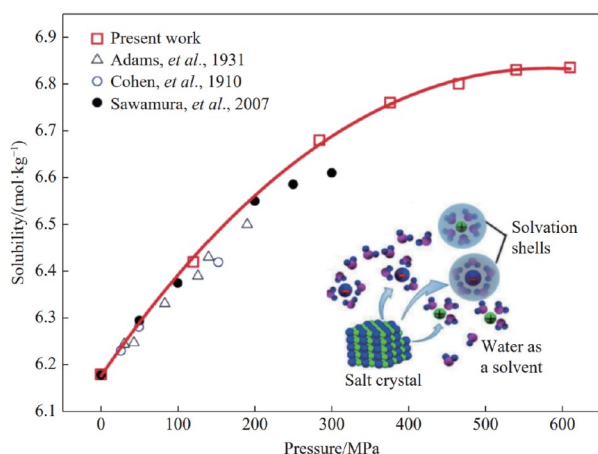


图3 NaCl的溶解度随压力的变化曲线^[76,77] (网络版彩图)
Figure 3 Solubility of NaCl at different pressures [76,77] (color online).

研究对制备再生聚合物材料具有重要意义。中山大学章明秋团队^[85]在两种含有可逆共价键的交联聚合物混合制备的互锁聚合物网络结构研究中取得了新认识,他们利用氘代试剂溶胀与小角中子散射测量,给出了互锁聚合物网络具有均匀相结构的有力证据。

Smith等^[51]采用可逆加成-断裂链转移(RAFT)水乳液聚合技术合成了一种甲基丙烯酸甘油酯-聚甲基丙烯酸苄酯(PGMA-PBZMA)二嵌段共聚物。如图4所示,利用自旋回波小角中子散射研究聚合物胶束结构时,可以直接测量浓度高达50 wt%的分散体系,不用考虑在小角中子散射中需要避免的多重散射问题。这可为具有浓度依赖的自组装体系研究提供新的解决方案。

华南理工大学股份超团队^[86-88]基于中子技术针对高分子亚纳米颗粒体系开展了系列研究。该团队将柔性聚合物聚环氧丙烷(polypropylene glycol, PPG)接枝到直径约2 nm的中空铜纳米笼分子(Cu-nanocage, Cu-CNC)的表面,制备了PPG-CNC多孔液体分子。利用选择性氘代技术和小角中子散射技术确认了其分子结构,以及受Cu-CNC表面受限效应影响的局部分子链堆积结构。

中国工程物理研究院核物理与化学研究所刘栋团队针对硅橡胶这类典型高分子纳米复合材料的多层级网络结构和构效关系等开展了研究。他们充分利用中子散射“氘代链标记”、“衬度匹配”和“衬度变换”手段^[89-91],并结合同步辐射X射线散射^[92]等技术,揭示了不同填料含量硅橡胶对应的填料网络结构图像;

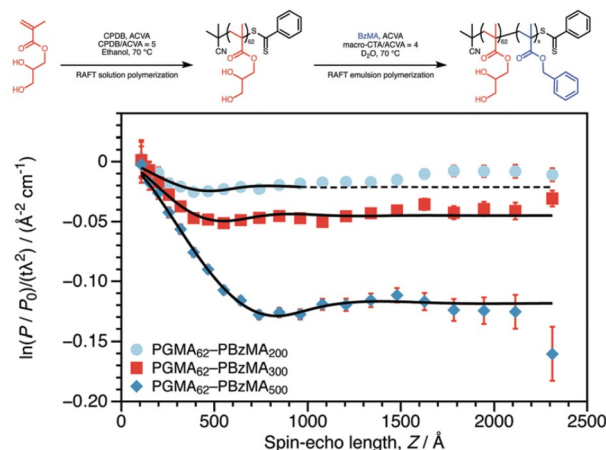


图4 PGMA₆₂-PBzMA_x二嵌段共聚物纳米粒子的合成方法;以及浓度为30 wt%的PGMA₆₂-PBzMA_x纳米粒子重水溶液的归一化SESANS信号^[51] (网络版彩图)

Figure 4 Synthesis of PGMA₆₂-PBzMA_x diblock copolymer, and normalized SESANS signal as a function of spin-echo length (Z) for 30 wt% dispersions of PGMA₆₂-PBzMA_x nanoparticles in D₂O [51] (color online).

解耦合了硅橡胶材料的多层级结构的界面、填料、基体结构参数,定量化描绘了界面结合胶结构;利用本构模型关联了外场条件下层级结构演化与材料宏观性能的关系^[93,94]。该团队开发了针对高分子弹性体的时间分辨原位中子散射技术,通过数据重构成功获取了 0.1 s^{-1} 应变速率下准平衡过程的包含界面和填料网络结构演化信息的4 s/每幅的时间分辨中子散射数据。基于此,对比了不同应变速率下材料服役性能的结构机理^[95],为理解橡胶体系中产生的各类力学响应和物理过程,如佩恩效应(Payne effect)、马林斯效应(Mullins effect)、阻尼减振等,提供了结构演化方面的参考。该团队近期正开展材料的合成设计及复合制备,以期调控产品目标性能。通过化学表面改性、硅烷偶联引发粒子表面接枝聚合等制备不同表面性能的单分散二氧化硅纳米粒子,并与工业白炭黑填料对比,揭示填料粒子表面性能对填充硅橡胶性能的影响。

3.4 生物化学和药物化学

生物化学是研究生命物质的化学组成、结构及生命活动过程中各种化学变化和进程的基础生命科学。对象包括细胞内各组分,如蛋白质、糖类、脂类、核酸等生物大分子的结构和功能。药物化学是建立在化

学和生物学基础上, 对药物结构和活性进行研究的一门学科。

一方面, 生物大分子和药物的化学结构包含大量氢元素, 另一方面, 生物大分子所处的环境通常是水, 因此可以利用重水和水对溶液环境进行中子散射衬度的调节。中子衍射、结合衬度变换技术的小角中子散射、准弹性/非弹性中子散射和中子自旋回波等技术在研究生物大分子结构、动力学及功能等方面应用广泛。

具体应用上, 利用中子散射揭示蛋白质和水分子或者药物小分子的结构和动力学过程, 可对新型高效生物制药的研发以及临床安全性等方面发挥重要作用。以单克隆抗体药物这种大分子蛋白质为例: 1975年 Köhler 和 Milstein^[96]发现了鼠杂交瘤技术, 开创了人类利用杂交瘤技术制备单克隆抗体的先河, 二人由此被授予1984年诺贝尔医学奖。近十年来, 基于中子散射的单克隆抗体研究开始出现。美国标准研究局(NIST)中子中心(NCNR)研究人员利用小角中子散射和衬度变换技术, 开展了不同单克隆抗体的结构研究。为寻求具有长时稳定性的固态生物制药配方并探究其结构演化机理, 设计了原位蒸汽池(VC)小角中子散射方案, 研究了制药配方过程中循环湿度、冻干、升温、保护剂等条件对蛋白质-蛋白质相互作用及蛋白质结构演化(包括可逆聚集、不可逆聚集、成簇)的影响, 如图5所示^[97]。英国散裂中子源ISIS、德国Jülich和美国NCNR等中子科学中心利用中子反射研究了单克隆抗体在不同表面、pH、流变场条件下的吸附行为^[98,99], 并考察了表面活性剂的竞争性吸附和对单克隆抗体分子的保护作用^[100]。德国Jülich和美国橡树岭团队利用中子自旋回波技术, 区分了单克隆抗体蛋白质分子的平动、转动、以及分子内运动, 观测到单克隆抗体片段在6~7 ns时间尺度和1 nm空间尺度的动力学^[101]。这些例子展示了中子散射技术在单克隆抗体等蛋白质药物制剂的研制、以及生物化学研究中的独特优势和广袤前景, 越来越受到科学界和制药工业的重视。

3.5 材料化学

材料化学是材料科学与现代化学等多学科交叉、渗透发展形成的新兴学科, 是我国经济建设与科技发展的重点学科之一, 在国民经济和前沿科技领域中起着不可替代的作用。材料化学以化学理论和无机非金

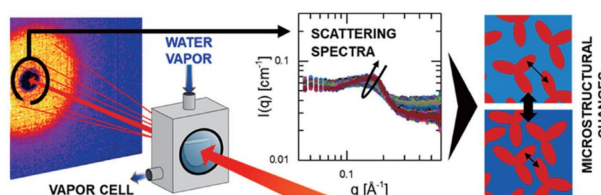


图5 原位蒸汽池(VC)小角中子散射研究生物制药(单克隆抗体)固体配方的微观结构演变对蛋白质稳定性的影响^[97](网络版彩图)

Figure 5 *In situ* vapor cell (VC) SANS characterization of the microstructural evolution of biopharmaceutical (monoclonal antibody) solid-state formulations with implications for protein stability^[97] (color online).

属材料工程为基础, 涉及纳米材料、无机功能材料、新能源材料、材料腐蚀及防护、电化学合成等。相关研究可以应用于材料的合成、制备、结构-性能研究等诸多方面。

中国科学技术大学谢毅院士团队^[102]利用高分辨中子衍射技术完成了析氧电催化电极材料——系列黑钨矿固溶体($\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{WO}_4$)中局部结构畸变程度的研究, 确定了结构畸变对价电子局域自旋态的调控是黑钨矿系列材料电催化性能提高的根源。

苏州大学王旻凹团队^[103]以烷基咪唑类离子液体作为溶剂, 将磷酸(H_3PO_4)、氯化锆(ZrCl_4)和尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)在溶剂中于180℃下进行离子热反应, 制备得到了具有优异化学稳定和热稳定性, 并具有本征、高效中温段质子传导效率的晶体材料, 命名为ZrP。该团队利用中子衍射技术研究燃料电池材料ZrP的晶体结构, 获得了材料中质子H的坐标位置, 发现 NH_4^+ 阳离子都是局域的, 而平衡质子是完全无序的。该研究为理解质子H在结构中的真实传递行为提供了重要信息, 也为设计更高效、稳定、新颖的质子传导材料提供了支撑和指导信息。

上海硅酸盐所许钊钊团队^[104]利用原位变温中子衍射技术研究了PZT陶瓷铁电/反铁电相边界三态转变过程中的原子再配置过程, 结果表明, 同一中间相可以转变成铁电相或反铁电相。这一转化过程依赖于短程或长程氧八面体倾斜对反极化或极化位移的抑制, 极大地丰富了人们对铁电/反铁电相边界结构相变的理解。

最近, 大连化学物理研究所陈萍团队^[105]利用中子衍射在变形的镧氢化物的超氢离子导电性研究中取得重大突破。稀土三氢化物以快速H迁移而闻名, 然而高

电子导电性阻碍了其应用。通过在晶格中制造纳米尺寸的晶粒和缺陷, LaH_x 的电子导电性可以被抑制超过5个数量级, 这将 LaH_x 转变为 -40°C 下的超离子导体, 具有创纪录的高H离子电导率 $1.0 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 和 0.12 eV 的低扩散势垒。中子衍射结果确认了材料中H原子的位置信息和H离子的传输路径, 如图6所示。将本研究开发的方法推广到其他氢化物材料, 将极大地扩大纯氢导体的材料范围。

3.6 核化学和放射化学

核化学和放射化学, 是用化学方法或化学与物理相结合的方法研究放射性物质、原子核、与原子核转变过程相关的化学问题的一门学科, 通常认为起始于1898年居里夫妇对钋和镭的分离和鉴定。该学科涉及核化学与放射化学基础、放化工艺、辐射化学、环境化学、同位素化学及有关分离分析方法等。原子能工业中最典型的核素代表有铀、钚、氚等。

铀于1789年由克拉普罗特(Martin Heinrich Klaproth)发现。钚于1940年被1951年诺贝尔化学奖得主西博格(Glenn Theodore Seaborg)和麦克米伦(Edwin Mattison McMillan)等首次合成。钚自辐照会产生氦(α 粒子)。氚于1934年被卢瑟福等利用核反应发现。氚蜕变时放出 β 射线后形成氦。为了理解核材料的特性, 需要掌握钚材料和储氚材料中氦与缺陷的相互作用、材料晶格损伤、氦泡初始形核、氦泡生长、氦泡对材料宏观性能信息影响等。针对材料中氦的演化行为, 研究人员利用小角中子散射、分子动力学模拟、透射电子显微镜等技术开展了相关研究。Seeger^[106]通过小角中子散射对钚-氦界面引起的散射进行了观测和分析, 研究了钚中氦泡及环境条件下的反应机理和演化特性。

另一个典型例子是“海水提铀”, 这一课题涉及化学、高分子、材料、核能、海洋等多学科领域。Nature曾将其列为“能改变世界的七种化学分离技术”之一^[107]。针对“海水提铀”中吸附机理研究需求, 中国工程物理研究院核物理与化学研究所谢雷等^[108]合成了一种聚丙烯腈(PAN)分子刷。经偕胺肟化将PAN上的腈基转变为偕胺肟基, 可对海水中的铀酰离子进行吸附。如图7所示, 利用中子反射实验技术, 作者原位研究了PAN分子刷在类海水溶液中的不同构象、不同离子对链构象的影响。中子反射显示, 铀酰离子浓度的增加使

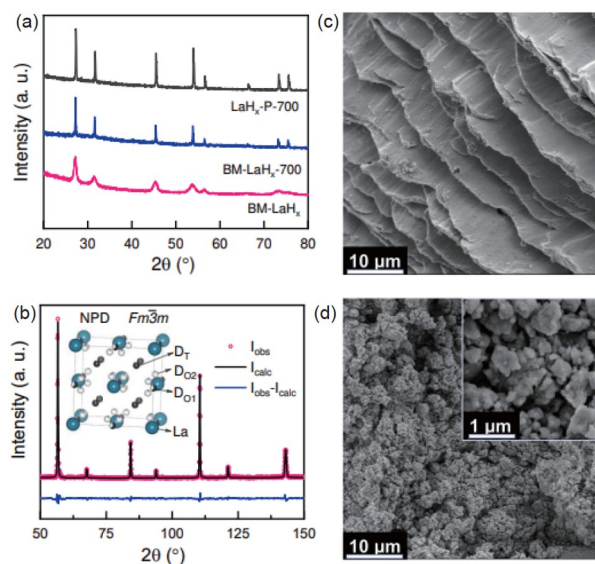


图6 BM- LaH_x 样品的结构和形貌。(a) 不同条件下制备的 LaH_x 样品的XRD图谱。(b) BM- LaD_x -700样品的Rietveld精修衍射谱。粉色圆圈和黑线分别代表观察到的和计算出来的图案, 蓝线是两个图案的差值。插图显示了 LaD_x 的结构。(c, d) La 粉末和BM- LaH_x 的扫描电子显微镜(SEM)图像^[105](网络版彩图)

Figure 6 Structures and morphologies of LaH_x samples. (a) XRD patterns of the LaH_x samples prepared under different conditions. (b) Rietveld refinement on NPD pattern of the BM- LaD_x -700. Pink circles and black line represent observed and calculated patterns, respectively; and blue line is the difference of the two patterns. The inset shows the $Fm\text{-}3m$ structure of LaD_x . (c, d) Representative SEM images of La powder and the BM- LaH_x ^[105] (color online).

得膜中铀酰溶液被排出, 这对铀酰离子进一步扩散进入膜层和被吸附都有较大影响。

4 总结与展望

本文通过介绍小角中子散射、中子反射、中子衍射、非弹/准弹性中子散射等中子散射技术在化学反应机理研究、溶液中的化学过程、高分子化学、生物化学、材料化学、核化学和放射化学等领域的应用研究及进展, 展现了中子散射在氢元素较为富集的化学材料体系、高分子体系、生物大分子体系研究中的特色和优势。另一方面, 中子散射的能量、散射矢量范围与这类材料体系的时间、空间尺度契合, 适合化学过程中结构和动力学的表征需求。然而, 相较于同步辐射的X射线束流的高强度($10^{12} \sim 10^{16}$), 中子束流强度较低($10^6 \sim 10^8$), 通常中子散射和衍射存在测量时间较长的问题。科研工作者在中子束强度的提高、中子光

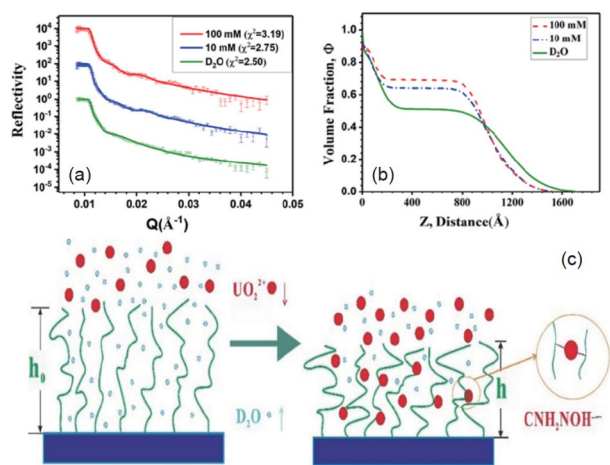


图 7 (a) 不同浓度铀酰离子溶液中偕胺肟化聚丙烯腈分子刷的中子反射实验曲线. (b) 对应的分子刷体积分数. (c) 铀酰离子吸附过程中分子刷构象变化示意图^[108] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Neutron reflectivity profiles of PAN brushes in uranyl ions solutions of different concentrations. (b) Volume fraction of the brushes. (c) Schematic diagram of conformational transformation of molecular brushes during uranyl ion adsorption ^[108] (color online).

学、中子探测、散衍射数据采集和处理程序的改进,以及在针对化学合成、聚合反应、蛋白质合成等过程中氘代技术的应用、结构解析等多方面,做了大量的努力,取得了系列进展^[58,59].为更好利用和发挥中子散射技术的特点,突破技术瓶颈,仍需化学和中子散射等相关领域研究人员协同攻关.

(1) 通过中子聚焦、中子器件及中子光路、探测器改进等,从提升束流通量和探测器效率方面,提高测试的时间分辨能力,以实现对化学过程和结构演化过程的原位监控(如杂化材料配体交换过程、大分子自组装过程、界面吸附脱附过程等).

(2) 充分发挥中子和X射线两种探针在散射研究应用中的互补优势.X射线通量高,在时间分辨上优势突出.但X射线依赖于体系内的电子分布,难以分辨近

邻元素和同位素,且高通量X射线尤其是同步辐射光需要考虑对样品体系的辐照损伤,在处理这类难题时中子散射的无损、同位素分辨、深穿透等优势可以发挥重要作用.

(3) 发展氘代和选择性氘代的系统性技术和理论.化学合成、生物制剂、同位素替换等方法,为中子散射“衬度增强”、“衬度变换”、“衬度匹配”、“氘代链标记”等实验设计和研究提供了材料基础保障,有利于帮助认识和理解各类化学过程、化学键/氢键相互作用机理、生物酶催化机理等.

(4) 发展更高能量分辨的准弹性/非弹性中子散射以及对应样品体系,为研究各类化学材料体系、软物质材料体系的动力学过程提供硬件支撑.

(5) 根据不同化学过程研究的需求,搭建与各类中子散射谱仪相匹配的环境加载装置,实现化学过程中材料结构和动力学的原位研究,为材料的设计、加工、使用等的优化和可靠性评估提供支撑.

(6) 从本文的应用实例可以看出,学科间的交叉、融合、渗透广泛而深入,不断发展推动着科学进步,学科交叉研究也体现了科学向综合性发展的趋势.2021年1月,国务院学位委员会、教育部印发通知,新设置“交叉学科”门类,成为中国第14个学科门类.如何促进学科交叉融合研究,一直都是世界各国面临的一个共同难题和挑战.中子散射与同步辐射等大科学装置,其发展和应用可以成为包括化学、物理、高分子、核物理与化学、生物、药学、地球科学等各领域科学家深入交流融合的交叉点.

我国三大中子源的兴建、完善,以及应用的不断拓展深入,为国家“四个面向”提供了坚强保障.中子散射技术的不断普及,势必将逐渐成为国内化学等学科研究的重要手段和依托,推动相关研究方向进步和相关产业升级.

致谢 感谢所有为CMRR中子科学平台建设和运行做出过和正在做出贡献的同事和国内外同行.

参考文献

- 1 Sun GA, Liu D, Gong J, Peng SM. *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2021, 51: 092009 (in Chinese) [孙光爱, 刘栋, 龚建, 彭述明. 中国科学: 物理学 天文学, 2021, 51: 092009]
- 2 Chadwick J. *Nature*, 1932, 129: 312
- 3 Shull CG, Strauser WA, Wollan EO. *Phys Rev*, 1951, 83: 333–345

- 4 Brockhouse BN. *Rev Mod Phys*, 1995, 67: 735–751
- 5 Jurns J, Middleton M, Williams R. *IOP Conf Ser-Mater Sci Eng*, 2020, 755: 012025
- 6 Clery D. *Science*, 2009, 324: 1247
- 7 Pynn R. Upgrades to the polarized neutron reflectometer asterix at LANSCE. Technical Report. Bloomington: Indiana University, 2015
- 8 Bennington SM. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2009, 600: 32–34
- 9 Seto H, Itoh S, Yokoo T, Endo H, Nakajima K, Shibata K, Kajimoto R, Ohira-Kawamura S, Nakamura M, Kawakita Y, Nakagawa H, Yamada T. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Gen Subj*, 2017, 1861: 3651–3660
- 10 Sun G, Zhang C, Chen B, Gong J, Peng S. *Neutron News*, 2016, 27: 21–26
- 11 Wang T, Pang B, Li X, Wang Y, Huang C, Gong J, Sun G, Liu D. *Softw Pract Exp*, 2021, 51: 438–448
- 12 Wang FW, Liang TJ, Yin W, Yu QZ, He LH, Tao JZ, Zhu T, Jia XJ, Zhang SY. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2013, 56: 2410–2424
- 13 Li T, Wu M, Jian X, Sun K, Chen D. *Nucl Phys Rev*, 2020, 37: 364 (in Chinese) [李天富, 武梅梅, 焦学胜, 孙凯, 陈东风. 原子核物理评论, 2020, 37: 364]
- 14 Chen DF, Liu YT, Wu MM. *Neutron News*, 2009, 20: 32–35
- 15 Ye C, Liu Y. *Physics*, 2006, 35: 8 (in Chinese) [叶春堂, 刘蕴韬. 物理, 2006, 35: 8]
- 16 Ding D, Ye C, Zhao Z. *Neutron Physics: Principles Methods and Applications* (in Chinese). Beijing: Atomic Energy Press, 2001 [丁大钊, 叶春堂, 赵志祥. 中子物理学: 原理, 方法与应用. 北京: 原子能出版社, 2001]
- 17 Yang C, Xie D. *Prog Phys*, 1994, 3: 49 (in Chinese) [杨传铮, 谢达材. 物理学进展, 1994, 3: 49]
- 18 陈和生. 中子散射技术及其在材料科学技术的应用. 见: 第195场中国工程科技论坛——中国科学仪器设备与试验技术发展高峰论坛(PFIT' 2014)、第四届中国能力验证与标准样品论坛暨2014国际冶金及材料分析测试学术报告会(CCATM' 2014). 北京, 2014
- 19 Fitter J, Gutberlet T, Katsaras J. *Neutron Scattering in Biology*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006
- 20 Imae T, Kanaya T, Furusaka M, Torikai N. *Neutrons in Soft Matter*. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011
- 21 Wang T, Chen J, Du X, Feng G, Dai T, Li X, Liu D. *Biochim Biophys Acta (BBA)-Gen Subj*, 2022, 1866: 130206
- 22 Tian Q, Yan G, Bai L, Chen J, Liu D, Chen L, Sun L, Huang C, Chen B, Nagy G, Wacha A, Almásy L. *J Appl Crystlogr*, 2018, 51: 1662–1670
- 23 Chen L, Sun L, Tian Q, Wang T, Chen J, Sun G, Huang C, Liu D. *J Inst*, 2018, 13: P08025
- 24 Peng M, Sun L, Chen L, Sun G, Chen B, Xie C, Xia Q, Yan G, Tian Q, Huang C, Pang B, Zhang Y, Wang Y, Liu Y, Kang W, Gong J. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2016, 810: 63–67
- 25 Zemb T, Lindner P. *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Amsterdam: Elsevier, 2002
- 26 Zhang R, Liu S, San-Miguel A, Schweins R, Le Floch S, Pischedda V. *Rock Mech Rock Eng*, 2021, 54: 3593–3608
- 27 Liu D, Song K, Chen W, Chen J, Sun G, Li L. *Nucl Anal*, 2022, 1: 100011
- 28 Hammouda B. Probing Nanoscale Structures – The Sans Toolbox. 2012, [http://www.ncnrmist.gov/staff/hammouda/the SANS toolbox.pdf](http://www.ncnrmist.gov/staff/hammouda/the%20SANS%20toolbox.pdf)
- 29 Keiderling U. *Appl Phys A*, 2002, 74: s1455–s1457
- 30 Tian N, Wang T, Tu X, Shui Y, Ju J, Sun G, Liu D. *Rev Sci Instrum*, 2020, 91: 015113
- 31 Wang T, Sun L, Chen L, Wang Y, Sun G, Liu D. *J Inst*, 2018, 13: T10008
- 32 Zákutná D, Graef K, Dresen D, Porcar L, Honecker D, Disch S. *Colloid Polym Sci*, 2021, 299: 281–288
- 33 Yang H, Liu D, Ju J, Li J, Wang Z, Yan G, Ji Y, Zhang W, Sun G, Li L. *Macromolecules*, 2016, 49: 9080–9088
- 34 Chen W, Liu D, Li L. *Polym Crystlization*, 2019, 2: 10043
- 35 Wang T, Tian N, Chen J, Huang L, Sun G, Gong J, Liu D. *Polymer*, 2019, 184: 121934
- 36 Kimata S, Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, Yamaguchi N, Karino T, Shibayama M, Kornfield JA. *Science*, 2007, 316: 1014–1017
- 37 Houston JE, Fruhner L, de la Cotte A, Rojo González J, Petrunic AV, Gasser U, Schweins R, Allgaier J, Richtering W, Fernandez-Nieves A, Scotti A. *Sci Adv*, 2022, 8: eabn6129
- 38 Kang XW, Liu D, Zhang P, Kang M, Chen F, Yuan QX, Zhao XL, Song YZ, Song LX. *Chin J Polym Sci*, 2020, 38: 1006–1014
- 39 Liu D, Li X, Song H, Wang P, Chen J, Tian Q, Sun L, Chen L, Chen B, Gong J, Sun G. *Eur Polym J*, 2018, 99: 18–26
- 40 Yan G, Fan Z, Huang S, Liu J, Wang Y, Tian Q, Bai L, Gong J, Sun G, Wang XL. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 20426–20432
- 41 Krueger S. *Curr Opin Struct Biol*, 2022, 74: 102375
- 42 Xu SS, Zhao Y, Tong X, Guo H, Chen L, Sun LW, Peng M, Chen MJ, Chen D, Cui Y, Sun GA, Peng SM, Zhang ZW. *J Alloys Compd*, 2017, 712: 573–578

- 43 Chen J, Huang L, Yang T, Yang C, Zhong S, Sun G, Yan G, Liu D. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2023, 1051: 168228
- 44 Jaksch S, Lieutenant K, Babcock E, Frielinghaus H. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2023, 1048: 167919
- 45 Nouhi S, Hellsing MS, Kapaklis V, Rennie AR. *J Appl Crystlogr*, 2017, 50: 1066–1074
- 46 Takenaka M, Nishitsuji S, Watanabe Y, Yamaguchi D, Koizumi S. *J Appl Crystlogr*, 2021, 54: 949–956
- 47 Yu L, Yakubov GE, Gilbert EP, Sewell K, van de Meene AML, Stokes JR. *Carbohydrate Polym*, 2019, 207: 333–342
- 48 Rehm C, Barker J, Bouwman WG, Pynn R. *J Appl Crystlogr*, 2013, 46: 354–364
- 49 Wang T, Tu X, Wang Y, Li X, Gong J, Sun G. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect A*, 2022, 1024: 166041
- 50 Iashina EG, Bouwman WG, Duif CP, Filatov MV, Grigoriev SV. *J Phys-Conf Ser*, 2017, 862: 012010
- 51 Smith GN, Cunningham VJ, Canning SL, Derry MJ, Cooper JFK, Washington AL, Armes SP. *Soft Matter*, 2019, 15: 17–21
- 52 Velichko EV, Buyanov AL, Saprykina NN, Chetverikov YO, Duif CP, Bouwman WG, Smyslov RY. *Eur Polym J*, 2017, 88: 269–279
- 53 Biswas P, Sen D, Bouwman W. *Powder Tech*, 2021, 378: 680–684
- 54 Junghans A, Watkins EB, Barker RD, Singh S, Waltman MJ, Smith HL, Pocivavsek L, Majewski J. *Biointerphases*, 2015, 10: 019014
- 55 Jacrot B. *Rep Prog Phys*, 1976, 39: 911–953
- 56 Fragneto-Cusani G. *J Phys-Condens Matter*, 2001, 13: 4973–4989
- 57 Nagy B, Ekblad T, Fragneto G, Ederth T. *Langmuir*, 2022, 38: 14004–14015
- 58 Chen JCH, Unkefer CJ. *IUCrJ*, 2017, 4: 72–86
- 59 O'Dell WB, Bodenheimer AM, Meilleur F. *Arch Biochem Biophys*, 2016, 602: 48–60
- 60 Niimura N, Bau R. *Acta Crystlogr Found Crystlogr*, 2008, 64: 12–22
- 61 Blakeley MP, Langan P, Niimura N, Podjarny A. *Curr Opin Struct Biol*, 2008, 18: 593–600
- 62 He W, Wang D, Wu H, Xiao Y, Zhang Y, He D, Feng Y, Hao YJ, Dong JF, Chetty R, Hao L, Chen D, Qin J, Yang Q, Li X, Song JM, Zhu Y, Xu W, Niu C, Li X, Wang G, Liu C, Ohta M, Pennycook SJ, He J, Li JF, Zhao LD. *Science*, 2019, 365: 1418–1424
- 63 Mezei F. *Z Physik*, 1972, 255: 146–160
- 64 Li M, Zhang M, Lai Y, Liu Y, Halbert C, Browning JF, Liu D, Yin P. *J Phys Chem C*, 2020, 124: 15656–15662
- 65 Wang Z, Lam CN, Chen WR, Wang W, Liu J, Liu Y, Porcar L, Stanley CB, Zhao Z, Hong K, Wang Y. *Phys Rev X*, 2017, 7: 031003
- 66 Han Z, Zuo T, Ma C, Li Y, Cheng H. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 678–692 [韩泽华, 左太森, 马长利, 李雨晴, 程贺. 中国科学: 化学, 2023, 53: 678–692]
- 67 Yin JF, Zheng Z, Yang J, Liu Y, Cai L, Guo QY, Li M, Li X, Sun TL, Liu GX, Huang C, Cheng SZD, Russell TP, Yin P. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 4894–4900
- 68 Yu X, Zhu J, Jin C, Zhao Y. *Modern Phys*, 2016, 1: 58–61 (in Chinese) [于晓辉, 朱金龙, 靳常青, 赵予生. 现代物理知识, 2016, 1: 58–61]
- 69 Wang Y, Dong X, Tang X, Zheng H, Li K, Lin X, Fang L, Sun G, Chen X, Xie L, Bull CL, Funnell NP, Hattori T, Sano-Furukawa A, Chen J, Hensley DK, Cody GD, Ren Y, Lee HH, Mao H. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1468–1473
- 70 Zhu L, Wang Y, Chen J, Li W, Wang T, Wu J, Han S, Xia Y, Wu Y, Wu M, Wang F, Zheng Y, Peng L, Liu J, Chen L, Tang W. *Sci Adv*, 2022, 8: eabj7698
- 71 Zheng YQ, Yao ZF, Lei T, Dou JH, Yang CY, Zou L, Meng X, Ma W, Wang JY, Pei J. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701072
- 72 Yao ZF, Zheng YQ, Li QY, Lei T, Zhang S, Zou L, Liu HY, Dou JH, Lu Y, Wang JY, Gu X, Pei J. *Adv Mater*, 2019, 31: 1806747
- 73 Yao ZF, Wang ZY, Wu HT, Lu Y, Li QY, Zou L, Wang JY, Pei J. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 17467–17471
- 74 Wang ZY, Di Virgilio L, Yao ZF, Yu ZD, Wang XY, Zhou YY, Li QY, Lu Y, Zou L, Wang HI, Wang XY, Wang JY, Pei J. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 20483–20488
- 75 Zheng YQ, Yao ZF, Dou JH, Wang Y, Ma W, Zou L, Nikzad S, Li QY, Sun ZH, Yu ZA, Zhang WB, Wang JY, Pei J. *Giant*, 2021, 7: 100064
- 76 Chen J, Hu Q, Fang L, He D, Chen X, Xie L, Chen B, Li X, Ni X, Fan C, Liang A. *Rev Sci Instrum*, 2018, 89: 053906
- 77 Fang L, Chen X, Xie L, He D, Hu Q, Li X, Jiang M, Sun G, Chen B, Peng S, Li H, Han T. *Chin J High Press Phys*, 2020, 34, 157: 49–62 (in Chinese) [房雷鸣, 陈喜平, 谢雷, 贺端威, 胡启威, 李欣, 江明全, 孙光爱, 陈波, 彭述明, 李昊, 韩铁鑫. 高压物理学报, 2020, 34, 157: 49–62]
- 78 Mülhaupt R. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 1054–1063
- 79 Frey H, Johann T. *Polym Chem*, 2020, 11: 8–14
- 80 Staudinger H. *Ber dtsch Chem Ges A B*, 1920, 53: 1073–1085
- 81 Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. New York: Cornell University Press, 1953

- 82 Flory PJ. *Proc R Soc Lond A*, 1976, 351: 351–380
- 83 de Gennes PG. *Angew Chem Int Ed*, 1992, 31: 842–845
- 84 Smyslov RY, Kopitsa GP, Gorshkova YE, Ezdakova KV, Khripunov AK, Migunova AV, Tsvigun NV, Korzhova SA, Emel'yanov AI, Pozdnyakov AS. *Smart Mater Med*, 2022, 3: 382–389
- 85 You Y, Peng WL, Xie P, Rong MZ, Zhang MQ, Liu D. *Mater Today*, 2020, 33: 45–55
- 86 Lai Y, Yang J, Cai L, Zhang M, He X, Yu H, Li M, Ning G, Yin P. *Adv Funct Mater*, 2023, 33: 2210122
- 87 Zhang M, Yu H, Zou Q, Li ZA, Lai Y, Cai L, Yin P. *CCS Chem*, 2022, 4: 3563–3572
- 88 Liu L, Liu S, Liu J, Lan L, Cui P, Yang J, Yin JF, Yin P. *Chin J Struct Chem*, 2023, 42: 100102
- 89 Huang LZ, Shui Y, Chen W, Li ZM, Song HT, Sun GA, Xu JZ, Zhong GJ, Liu D. *Chin J Polym Sci*, 2021, 39: 365–376
- 90 Shui Y, Huang L, Wei C, Chen J, Song L, Sun G, Lu A, Liu D. *Compos Commun*, 2021, 23: 100547
- 91 Shui Y, Huang L, Wei C, Sun G, Chen J, Lu A, Sun L, Liu D. *Compos Sci Tech*, 2021, 215: 109024
- 92 Huang LZ, Song K, Yang CW, Han JJ, Yang TT, Xu JZ, Sun GA, Li ZM, Liu D. *Polymer*, 2023, 274: 125926
- 93 Yang CW, Yang TT, Huang LZ, Han JJ, Sun GA, Xu JZ, Li ZM, Liu D. *Polymer*, 2023, 277: 125988
- 94 Han JJ, Yang TT, Yang CW, Huang LZ, Song K, Sun GA, Wei CS, Xu JZ, Li ZM, Liu D. *Compos Part A-Appl Sci Manuf*, 2023, 172: 107586
- 95 Yang TT, Shui Y, Wei CS, Huang LZ, Yang CW, Sun GA, Han JJ, Xu JZ, Li ZM, Liu D. *Compos Part B-Eng*, 2022, 242: 110100
- 96 Köhler G, Milstein C. *Nature*, 1975, 256: 495–497
- 97 Koshari SHS, Nayak PK, Burra S, Zarraga IE, Rajagopal K, Liu Y, Wagner NJ, Lenhoff AM. *Mol Pharm*, 2019, 16: 173–183
- 98 Kalonia CK, Heinrich F, Curtis JE, Raman S, Miller MA, Hudson SD. *Mol Pharm*, 2018, 15: 1319–1331
- 99 Mazzer AR, Clifton LA, Perevozchikova T, Butler PD, Roberts CJ, Bracewell DG. *J Chromatogr A*, 2017, 1499: 118–131
- 100 Zhang Z, Marie Woys A, Hong K, Grapentin C, Khan TA, Zarraga IE, Wagner NJ, Liu Y. *J Colloid Interface Sci*, 2021, 584: 429–438
- 101 Stingaciu LR, Ivanova O, Ohl M, Biehl R, Richter D. *Sci Rep*, 2016, 6: 22148
- 102 Shao W, Xia Y, Luo X, Bai L, Zhang J, Sun G, Xie C, Zhang X, Yan W, Xie Y. *Nano Energy*, 2018, 50: 717–722
- 103 Gui D, Dai X, Tao Z, Zheng T, Wang X, Silver MA, Shu J, Chen L, Wang Y, Zhang T, Xie J, Zou L, Xia Y, Zhang J, Zhang J, Zhao L, Diwu J, Zhou R, Chai Z, Wang S. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 6146–6155
- 104 Fu Z, Chen X, Nie H, Liu Y, Hong J, Hu T, Yu Z, Li Z, Zhang L, Yao H, Xia Y, Gao Z, An Z, Zhang N, Cao F, Cai H, Zeng C, Wang G, Dong X, Xu F. *Nat Commun*, 2022, 13: 1390
- 105 Zhang W, Cui J, Wang S, Cao H, Wu A, Xia Y, Jiang Q, Guo J, He T, Chen P. *Nature*, 2023, 616: 73–76
- 106 Seeger PA. Data reduction for neutron scattering from plutonium samples. Final report. Technical Report. Los Alamos: Los Alamos National Lab., 1997
- 107 Sholl DS, Lively RP. *Nature*, 2016, 532: 435–437
- 108 Xie L, Wang Y, Wang Y, Li X, Tian Q, Liu D, Sun G, Wang X. *Mater Lett*, 2018, 220: 47–49

Applications of neutron scattering techniques in investigations of chemistry

Dong Liu, Guangai Sun, Shuming Peng^{*}

Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China

**Corresponding author (email: pengshuming@caep.cn)*

Abstract: Neutron scatterings are widely used in the fields of chemistry, soft matter, basic physics, earth science, engineering, *etc.* The techniques benefit the scientific understanding in different fields. Neutron is characterized by its no charge, strong penetration ability, and sensitivity to light elements. On one hand, it has the capabilities and advantages to study the structure and structural evolution mechanism in chemical material, macromolecular, and biological systems, where hydrogen is relatively enriched. On the other hand, the ranges of neutron scattering energy and vector are consistent with the time and space scales of the above material system, so neutron scattering is suitable for studying the dynamics in chemical processes. This review introduces the typical applications of neutron scattering technologies, such as small angle neutron scattering, neutron reflection, neutron diffraction, and non-elastic/quasi-elastic neutron scattering, in investigations about mechanism of chemical reaction research, chemical processes in solution, polymer chemistry, biochemistry, material chemistry, nuclear chemistry and radiochemistry, *etc.*, by combining the relevant application examples in the international as well as the ones of China Mianyang research reactor (CMRR) neutron science platforms.

Keywords: China Mianyang research reactor, neutron scattering platform, neutron scattering, chemistry, soft matter

doi: [10.1360/SSC-2023-0117](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0117)