

# 物质介观结构的中子探测

朱 涛<sup>2,3</sup> 王黎明<sup>1,3</sup>

(1. 中国科学院高能物理研究所 100049; 2. 中国科学院物理研究所 100190;  
3. 散裂中子源科学中心 523803)

## 1. 引言

在我们的日常生活中,各种物质无论从形态上还是功能上,均呈现出丰富多彩的特色。一般认为微观(microscopic)世界的特征尺度大致在埃( $10^{-10}$ 米)或小于埃量级,20世纪80年代, Van Kampen 创造了介观(mesososcopic)一词,介观的特征尺度是从纳米( $10^{-9}$ 米)到微米( $10^{-6}$ 米),而特征尺度在  $1\ \mu\text{m}$  以上通常认为是宏观(macrosopic)世界了。显然,介观尺度范围内集中了众多重要的物理、化学和生物现象,随着纳米科学、生命科学的发展,物质介观结构的研究得到了蓬勃的发展。

对于宏观体系和微观体系而言,随着经典物理,及其后的量子论和相对论的逐步发展和完善,人类已经具有很成熟的理论,但这些理论大多数都不适用于介观体系。一般来说,介观体系的物质会具有宏观粒子的一些特性,又会具有微观粒子的一些特性,往往有完全不同于两者的特性,从而产生出新的科学现象。我们常见的生物体中的细胞,尺寸大于微米,属于宏观体系,但是细胞内含有水分子、无机盐离子、有机分子和生物小分子氨基酸、葡萄糖等就属于微观结构研究的对象,而生命体中最重要的无疑是DNA, DNA链的尺寸大约在几个纳米;氨基酸合成蛋白质后,蛋白质分子的直径一般在数十纳米左右,由此可见,生命科学研究中最重要的对象生物大分子就是属于介观体系。另外,各种细胞结构,例如核糖体、细胞核、染色体等都属于介观体系。除此之外,在化学研究中,由有机分子组成的聚合物,往往也属于介观体系。

伴随着衍射技术的发展,我们可以从微观(microscopic)上研究材料的结构特征,因此,与具有长程有序的晶体结构研究中常用的单晶或粉末衍射方法不同,介观体系的结构研究需要用精度更高的小角散射或反射手段。这些研究均可以用X射线或中子作为探测媒介来实现,但相比于X射线,中子还具有以下四个独特的优点。第一,中子是电中性的,因此具有比X射线更强的穿透本领,一些常用于制备薄膜的基底材料和盛装液体或软物质的容器,如硅、石英等,都可以被中子所穿透且衰减较少,有利于溶液样品、薄膜样品、固-液界面和软物质等的研究。第二,中子具有磁矩,通过中子极化装置可以产生极化中子。极化中子不仅受到原子核的作用,同时还受到样品原子磁矩的影响,利用这一点可以研究磁性材料的性质。第三,X射线的散射长度随着原子序数增加,但是中子散射长度随着原子序数的增加没有一定的规律,相比之下,中子散射对轻元素更灵敏。第四,中子实验一般损伤破坏低。例如中子反射测量中所用中子能量多为毫电子伏特量级,较X射线反射测量中所用射线的能量低了几个数量级,且没有电离属性,对样品的破坏性小,这对于生物活性样品的研究尤为重要。

在X射线或中子散射研究中,我们往往关注于散射矢量 $Q$ ,这里 $Q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ,即小的散射角 $\theta$ 即小 $Q$ ,对应于大的特征尺度,由此可见,小 $Q$ 范围的中子散射主要用于对物质的介观结构进行表征和研究,下面结合中子小角散射和中子反射的若干例子来介绍物质介观结构的研究特色。

## 2. 小角中子散射

小角中子散射(Small-angle neutron scattering, SANS)技术是一种常见的中子散射技术。顾名思义,SANS关注于在较小的散射矢量 $Q$ 区域的测量,SANS与材料晶体结构研究用到的中子衍射技术的最根本区别就是SANS测量用到的散射角较小,一般不超过20度。主流的SANS谱仪一般可以用来表征不超过200纳米的特征结构尺度。微小角中子散射和超小角中子散射技术可以进一步缩小 $Q$ 的范围,也即扩大特征尺度到微米量级。

物质的介观结构其实非常复杂,以胶体颗粒为例,胶体组装体中的粒子间复杂的相互作用会使材料表现出独特的机械性能,其中比较特殊的是由单层烷基链配体包覆的纳米颗粒材料,其在高温条件下也可以表现出出乎意料的弹性行为。范德华力是已知最弱的分子间相互作用力,这显然无法很好地解释纳米粒子之间存在的强相互作用,因而纳米粒子表面接枝的配体之间的有效缠结或穿插成为了最有可能的两类因素。近年来,通过将聚合物接枝到核心纳米颗粒(NPs)的表面上构建星型聚合物已经成为一种调节和丰富纳米复合材料性能的通用方法和策略,然而,NPs-聚合物复合系统的尺寸分布较宽,以及纳米颗粒表面结构和聚合物接枝密度难以确定,使得相关研究难以得到有效而令人信服的结论。为了更好地设计用于聚合物物理研究的星型聚合物纳米粒子系统。科研人员选择了金属有机多面体(Metal-organic polyhedron, MOP),MOP是由金属离子和多齿配体之间通过配位作用形成的一类纳米级笼状分子簇,是所需要的结构明确的星形聚合物纳米粒子系统中用作纳米颗粒的绝佳选择<sup>①</sup>。与常规纳米颗粒相比,MOP具有单分散的、结构明确的和可调节的表面特性,例如可以轻松替换表面官能团,这为制备所需的星形MOP纳米复合材料提供了极大的便利。另一方面,MOP本身已在催化、化学传感器、成像、氢存储、气体分离和分子识别等方面显示出大量的应用。

如图1所示,选用间苯二甲酸与二价铜离子配位形成的Cu-MOP作为星型聚合物内核,利用阴离子聚合合成单分散的聚苯乙烯(PS),通过后修饰合成具有单分散的间苯二甲酸端基的聚苯乙烯作为配体,合成了具有单分散且结构明确的聚苯乙烯-MOP复合系统(PS-MOP)。

小角度中子散射(SANS)和小角度X射线散射(SAXS)均是研究溶液结构和形态的有力方法,被用于研究溶液状态下PS-MOP的结构。如图2所示,SAXS和SANS数据同时表明,PS-MOP呈现出与核壳球形结构相似的特征,并且MOP上接枝的PS链比自由PS链更加伸直且僵硬。同时,进一步的数据拟合表明,在合成中作为溶剂保留的中空MOP核心内部的溶剂组成与用于溶解PS-MOP的纯氘代溶剂不同,这表明两部分之间无法进行溶剂交换。SANS结果证实了合成的PS-MOP的典型核壳特征,并揭示了溶液中MOP表面上聚合物链的相对密集堆积状态。

## 3. 中子反射

中子反射是通过分析来自样品的反射中子研究物质的表面和界面结构,是研究薄膜类材料表面及界面结构最有力的工具。利用中子具有高穿透性,对氢元素高灵敏性和对样品的低损伤等特点,在有机物薄膜和生物薄膜方面有着不可替代的作用,可用于解决生物膜缩胀,生物药物输运以及锂电池离子脱嵌的动态过程分析和聚合物薄膜,表面活性剂等材料的三维静态结构表征。中子反射测量可以获得薄膜样品的散射长度密度(Scattering length density, SLD),样品表面和界面结构的准确信息,包括薄膜厚度、表面粗糙度等。

薄膜太阳能电池是一种利用太阳光直接发电的光电半导体薄片,有机太阳能电池,是太阳能电池中的一种,主要是以具有光敏性质的有机物作为半导体的材料,以光伏效应而产生电压形成电流,实现太阳能发电的效果。有机太阳能电池具备柔

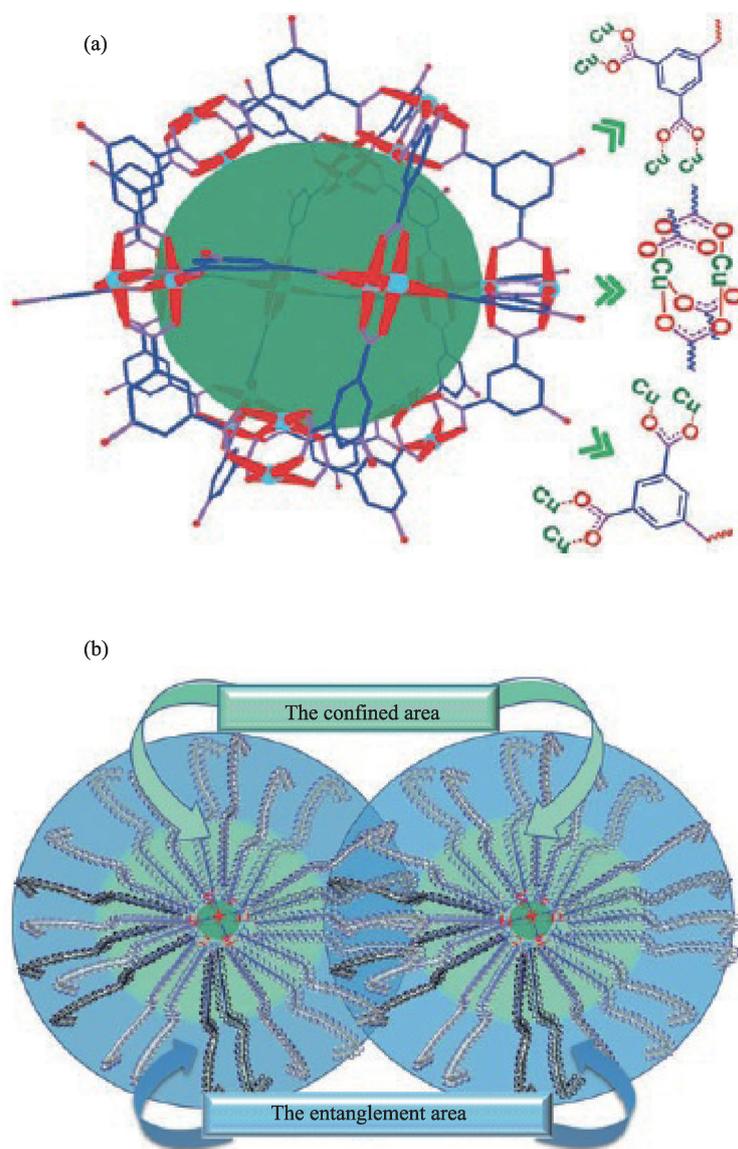


图1 Cu-MOP的结构示意和PS-MOP的结构示意

性、质量轻、颜色可调、可溶液加工、大面积印刷制备等特点。如图3所示,中子反射利用中子对轻元素(如氢,碳等)敏感及高穿透深度,成为了表征太阳能电池内部结构的不可替代的手段。

染料敏化太阳能电池主要是指以染料敏化的多空纳米结构TiO<sub>2</sub>薄膜为光阳极的一类太阳能电池。它是仿生植物叶绿素光合作用原理的太阳能电池。而NPC太阳能电池可选用适当的氧化还原电解质从而使光电效率提高,一般可稳定于10%,并且纳米晶TiO<sub>2</sub>制备简便,成本低廉,寿命可观。如图4所示,通过收集与薄膜反射作用后的中子,可

以得到薄膜的厚度,粗糙度及深度方向的中子散射长度密度,进一步由中子散射长度密度特性可以分析出深度方向上各组分的百分比,为优化太阳能电池制备工艺提供指导<sup>②</sup>。

层叠式有机聚合太阳能电池具有给体-受体的异质结构,结构如图5,太阳能活性层是由两种混合物构成,其中一种利用太阳能激发能带产生电子的给体,另一种接受电子的受体,这两种混合物组成了散装异质结,利用半导体层间的D/A界面(Donor—给体,Acceptor—受体)以及电子或空穴分别在载体和受体的异质结构中传输,完成太阳能到

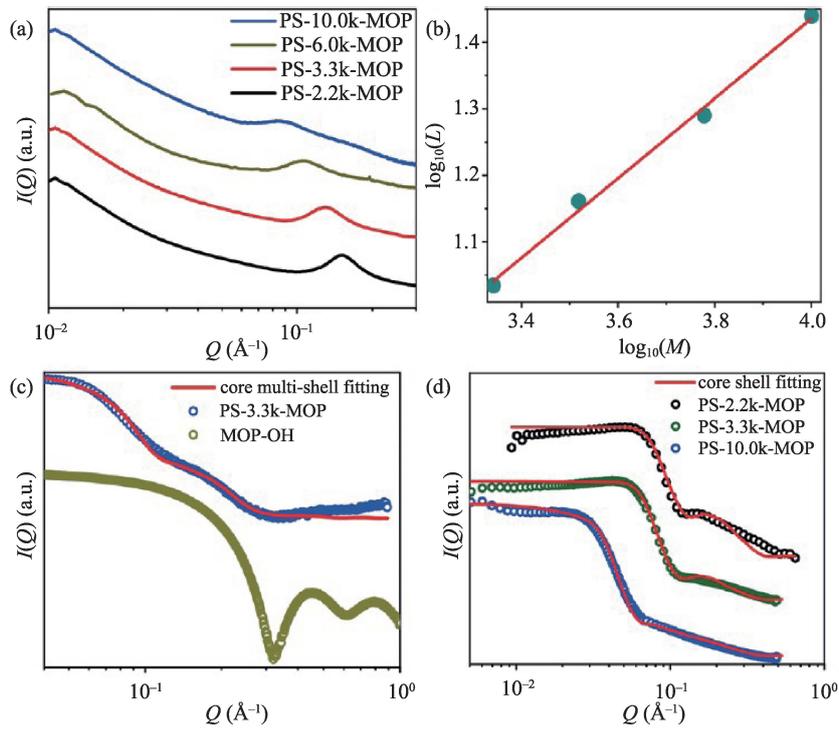


图2 PS-MOP的自体、溶液SAXS研究和SANS研究

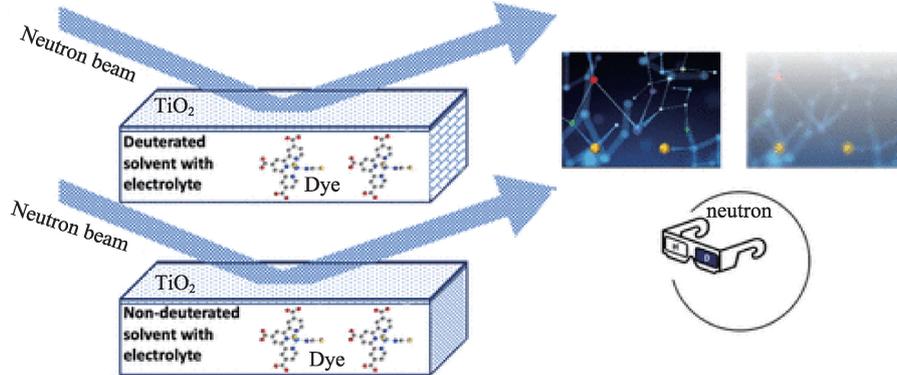


图3 利用中子反射表征太阳能电池的内部结构

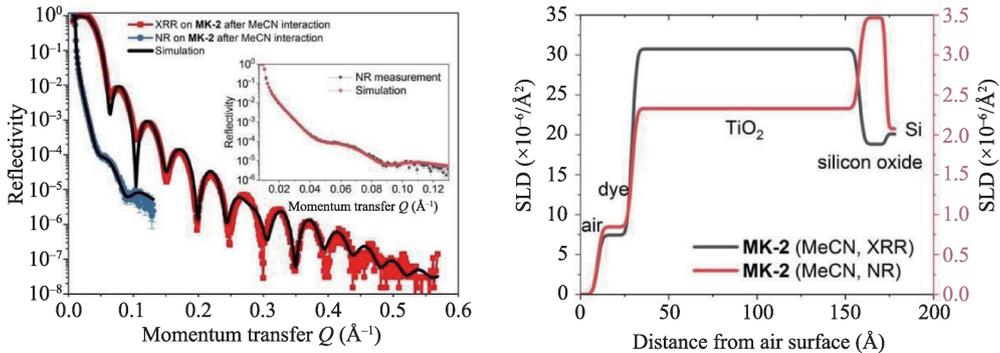


图4 通过染料敏化的纳米TiO<sub>2</sub>薄膜的X射线和中子反射得到深度方向的中子散射长度密度

电能的转换。因此,两种成分在层内的混合比例及相对结构对于太阳能电池的转换效率起着决定性

的作用,如图5所示,以层叠式高效有机聚合太阳能电池为例,有机聚合太阳能电池有源层为PM6/Y6:

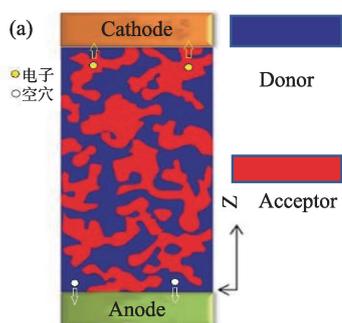


图5 层叠式高效有机聚合太阳能电池

PC<sub>71</sub>BM, 其三元太阳能电池显示效率超过 17%<sup>③④</sup>, 这里溶剂添加剂 1,8-二碘辛烷(DIO)对电池器件内

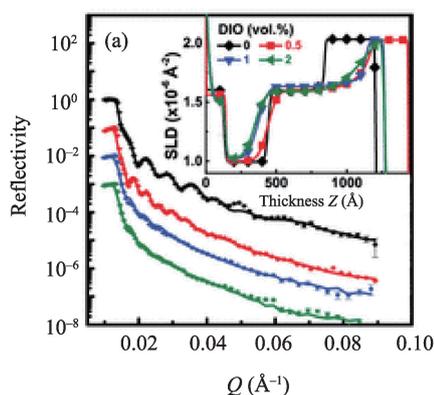


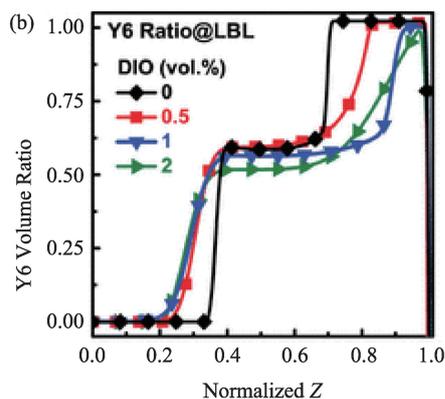
图6 (a)PM6/Y6:PC71BM的中子反射率曲线及其拟合结果, 右上角为拟合所得各样品 SLD;  
(b)归一化后的 SLD 曲线, 横轴对个薄膜厚度进行归一化, 纵轴显示为受体 Y6 在深度方向上的比例

综上所述,小角中子散射或反射的实验充分展示了相关材料从未报道的内部结构,为揭示这些材料物性及相应机制提供了重要的结构信息。介观尺度的物质材料还有许许多多,比如在化工材料制备过程中的相分离膜,各种可应用于工业和国家安全的特种合金,制备高性能化工、食品的各种催化剂等,这些材料除了晶体结构外,其成分上的变化,颗粒的形状,材料内部的孔洞结构等正是介观结构的研究尺度,当然,小角中子散射或反射在这些领域的运用场景也越来越复杂而广泛。

另外,由于介观尺度是软物质及生物活性物质的典型尺度,这些材料的特性更是丰富多彩,对我们日常生活也有着重要的影响,比如高分子聚合物以及生物大分子在界面上的吸附和构型转变行为、生物大分子或者药物载体与生物膜(脂质膜、磷脂膜、蛋白膜、细胞膜等)相互作用及其透膜机制等,

部成分的垂直分布起调控作用。

由图6可以看出,样品在深度方向上,形成了顶部纯 Y6 层,中间 PM6Y6 混合层和底部纯 PM6 层的结构。随着 DIO 的增加,在  $Z=0.2\sim 0.7$  的过渡层, Y6 的成分变的越来越宽,两个纯层之间的界面变得越来越不明显。由此可见,中子反射可探测有机薄膜内部结果,为结构优化提供依据。最重要的是,有别于 TEM, XPS 等技术手段只能提供局部信息,中子反射提供样品的全局平均信息,因此在用于解析材料的宏观物性方面更具信服力。



材料介观结构的深入认识是揭开其特性的基础,低损伤的小角中子散射和中子反射无疑将是相关介观结构的研究利器。

## 参考文献

- ① Mingxin Zhang, Yuyan Lai, Mu Li, Tao Hong, Weiyu Wang, Haitao Yu, Lengwan Li, Qianjie Zhou, Yubin Ke, Xiaozhi Zhan, Tao Zhu, Caili Huang, and Panchao Yin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 17412 (2019).
- ② Ke Deng, Jacqueline Cole\*, Jos Cooper, John Webster, Richard Haynes, Othman Al Bahri, Nina-Juliane Steinke, Shaoliang Guan, Liliana Stan, Xiaozhi Zhan, Tao Zhu, Daniel Nye, Gavin Stenning, *Langmuir* **37**, 1970 (2021).
- ③ Li-Ming Wang, Qingduan Li, Shengjian Liu, Zhixiong Cao, Yue-Peng Cai, Xuechen Jiao, Haojie Lai, Weiguang Xie, Xiaozhi Zhan, and Tao Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 24165 (2020).
- ④ Qingduan Li, Li-Ming Wang, Shengjian Liu, Lingzhi Guo, Sheng Dong, Guorong Ma, Zhixiong Cao, Xiaozhi Zhan, Xiaodan Gu, Tao Zhu, Yue-Peng Cai, Fei Huang, *ACS Energy Lett.* **5**, 3637 (2020).