## 小角度 X 光散射在高分子奈米結構 解析之應用

# Polymer Nanostructures Studied by Small Angle X-Ray Scattering

陳信龍、鄭有舜 Hsin-Lung Chen, U-Ser Jeng

> 本文對小角度 X 光散射的基本原理及其在高分子材料結構解析之應用作一概論性介紹。首 先講解小角度散射的特性曲線與材料結構間的關係,再討論幾個應用在高分子奈米結構分析 上的實例,包括嵌段共聚合物、DNA 錯合物與半結晶性高分子。

> This article provides an introduction on the basic principles of small angle X-ray scattering (SAXS) and its application in the studies of the structures of polymers. We first discuss how the scattering intensity profiles are related to different types of structures. Several examples are then presented to demonstrate the use of SAXS in polymer structure characterization. These examples include self-assembled block copolymers, DNA-cationic lipid complexes and semicrystalline polymers.

## 一、前言

在材料的研究發展中,深入解析材料的結構及 它的形成機制,並進一步瞭解結構如何控制材料的 性質,是極為重要的工作。因此科學家們致力於發 展各種可以偵測材料不同尺度結構的工具。對高分 子物理學家而言,運用各種實驗與理論工具來解析 高分子各種複雜的結構,並歸納出控制結構的變因 與統一機制,是長久以來的挑戰,這些研究成果不 僅為軟物質 (soft condensed matter)科學領域建立許 多新的創見,更為新世代高分子材料,如光電、能 源、生醫、奈米高分子等的研發提供了關鍵的基礎 平台。 高分子是由小分子單體或重複單元 (repeating unit) 以共價鍵串聯而成的長分子鏈,若由一種重 複單元組成,稱為均聚合物 (homopolymer);若由 二種或二種以上重複單元組成,稱共聚合物 (copolymer),共聚合物依重複單元的排列模式,又 分為雜亂型 (random)、交替型 (alternating)、嵌段 型 (block) 及接枝型 (graft) 共聚物。近年來高分子 精準合成技術的快速發展,使高分子化學家可以合 成出更複雜分子架構的高分子,如星狀 (star) 共聚 合物與樹枝體 (dendrimer) 等。

高分子材料可以呈現不同的物理狀態,包括液 態 (如高分子於熔融態及溶液態)、結晶態、玻璃態 及液晶態,高分子長鏈的特性大幅降低其分子運動 性,造成材料顯著的黏彈性(1)。另外,在有限的實 驗時間尺度 (experimental time scale) 下,高分子常 常無法形成其熱力學平衡態的穩定結構,而重複單 元間的連結性,也常使高分子相變化的 free energy landscape 出現多個局部極小值 (local minimum)<sup>(2)</sup>, 其結構形成過程的自由能變化,常常被限制在這些 極小值,無法再轉化為最穩定的平衡結構,所以實 驗上所觀察到的高分子結構往往是一種亞穩態 (metastable) 結構,而且具有階層性 (hierarchical) 特 徵,例如高分子進行結晶時,並無法達到百分之百 的結晶度,因而形成半結晶 (semicrystalline) 亞穩 狀態,在半結晶態中包含了奈米級厚度的晶層 (lamellae) 與無定形層,而它們進一步組織成微米 級尺寸的球晶 (spherulite)<sup>33</sup>。要完整建立高分子結 **構形成之機制**,各種特徵尺度結構的解析是必要 的,這些包括分子尺度的構形 (conformation) 結 **構、**奈米介觀尺度的超分子結構,及更大尺度的巨 觀結構與缺陷等。

本文主要介紹小角度 X 光散射 (small angle Xray scattering, SAXS) 在高分子奈米尺度結構解析的 應用, SAXS 是偵測 X 光與材料中的原子作用後, 在很小的散射角度所產生的散射強度,從散射強度 隨散射角度的變化,獲悉材料之奈米結構,其基本 的概念與大家較熟悉的大角度 X 光散射 (wide angle X-ray scattering, WAXS) 類似。只是 WAXS 所 值测的是在大散射角度的 X 光散射强度,因此能 解析的是數 Å 到數奈米尺度的原子或分子排列結 構,故 WAXS 通常被用來解析材料的晶體構造。 而 SAXS 可偵測數奈米到百奈米尺寸的結構,除 了可用於解析長程規則性 (long-range ordered) 的奈 米結構外,對於部分有序 (partially ordered) 或無序 (disordered) 系統的結構解析亦具有強大的功能 <sup>(4,5)</sup>。另外,配合樣品環境條件的控制,如溫度、 壓力、溼度、流場、電場等, SAXS 亦能精確地偵 測材料的相轉化點及不同環境對結構及相轉化現象 的影響。

以下我們先簡要描述 SAXS 的基本原理,再 介紹 SAXS 在高分子物理結構分析上的應用,主 要以筆者所研究之高分子材料作為實例。

## 二、小角度散射的基本原理與應用

X 光與物質的交互作用 (即電磁交互作用),主 要為光電吸收和來自於原子中束縛電子的彈性散 射。含大原子序原子的物質,因內含的束縛電子愈 多,其對 X 光的散射也就愈強。但若整個物質內 的電子分布是均匀無序的 (例如水),那麼物質對 X 光的散射也相對的沒有方向性的偏好,而在空間中 形成單調的均匀散射。

當材料內部的電子密度開始有不均匀的分布, 例如因相分離而形成電子密度不同的兩相區域,此 時材料對 X 光的散射模式會因電子密度在空間上 有了分布,而出現相對的散射強度分布特徵。而分 析 X 光散射強度隨散射方向的變化特性,可以獲 悉材料內部的電子密度分布,此分布即可表示材料 的平均結構。

現在從散射的基本理論來探討 X 光散射的模 式與材料結構的相互關係。我們考慮材料中兩個散 射點, P 與 O, 兩者距離為 r (向量), 如圖 1 所 示。 $s_0$  為入射光方向之單位向量,入射光沿  $s_0$  方 向行進遇到散射點 P 時,產生散射,我們考慮與 入射光方向夾角為  $\theta$  的散射光 ( $\theta$  稱為「散射 角」), $s_1$  為此散射光行進方向之單位向量,而此 散射光波的振幅 (amplitude) 為  $A_1$ 。同樣地,另一 散射點 O 亦產生散射,其散射光波的振幅為  $A_2$ , 而我們所偵測到的散射強度決定於這兩個光波振幅 的加成,在進行加成運算時我們須考慮兩個波的相



圖 1. 粒子對入射光的散射。P,O 二散射點因距離 r 而造成散射光之間的相差。

位差 (Δφ),此相位差與兩個光波到達偵測器 (detector)前所行進的路徑距離差(δ)有關,即

$$\Delta \phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \tag{1}$$

式中 $\lambda$ 為X光的波長。因 $\delta$ =  $\overline{QP}$  –  $\overline{OR}$ , 而  $\overline{QP}$  = **r**·**s**<sub>0</sub>、 $\overline{OR}$  = **r**·**s**<sub>1</sub>, 故

$$\Delta \phi = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = -\frac{2\pi(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0) \cdot \mathbf{r}}{\lambda} = -\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$$
(2)

式中  $\mathbf{q} = 2\pi(\mathbf{s}_1 - \mathbf{s}_0)/\lambda$ ,稱為「散射向量」(scattering vector),其絕對值為  $q = 4\pi \sin(\theta/2)/\lambda$ , SAXS 的實驗數據通常為一個散射強度 I(q) 隨 q 變化的曲線。

現將  $A_1$  表達為  $A_1 = A_0 b$  (b 稱為「散射長度」 (scattering length)),  $A_2$  則表達為  $A_2 = A_1 \exp(i\Delta\phi)$ , 將式 (2) 代入  $A_2$  中,則這兩個波的加成為:

$$A(\mathbf{q}) = A_0 b \left[ 1 + \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right]$$
(3)

散射光的強度 *I*(**q**) 為 *A*(**q**) 與其共軛複數的乘積, 即

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$$
  
=  $A_0^2 b^2 [1 + \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})] [1 + \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})]$  (4)

以上我們僅考慮兩個散射點所造成的散射光強度, 現考慮材料內有 N 個散射點,則散射振幅表示為

$$A(\mathbf{q}) = \sum_{i=1}^{N} b_i e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}$$
(5)

其中, b<sub>i</sub>與 **r**<sub>i</sub> 為第 i 個散射點的散射長度和其位置向量。在小角度散射的近似下,式 (5)可簡化為

$$A(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$
(6)

其中  $\rho(\mathbf{r})$  為散射長度密度分布函數,由此式可知,  $A(\mathbf{q}) 為 \rho(\mathbf{r})$  的傅立葉轉換 (Fourier transform)。根 據傅立葉轉換關係,我們知道  $\mathbf{q} \in \mathbf{r}$  的共軛 (conjugate),故在小的 q 值的 I(q) 所反映的是材料 較大尺度 (較大 r) 或較整體 (global) 的結構,而在 較大的 q 值的 I(q) 可反映出較局部的結構。例如有 一材料為許多奈米粒子聚集所構成,此材料的 SAXS 圖譜如圖 2 所示,在小的 q 值的 I(q) 可告訴 我們奈米粒子的排列方式與平均距離 (L),如奈米 粒子稍具規則性排列時,散射強度會出現一個主要 波峰,而  $L = 2\pi/q_m$  ( $q_m$  為波峰的位置),當 q 增加 時,其所對應的 I(q) 開始與較局部結構有關,如在 中間 q 區域的 I(q) 與奈米粒子的幾何特性或形狀因 子 (form factor) 有關,如形狀及平均尺寸,而在大 q 區域, I(q) 則反映奈米粒子更局部的結構,如表 面的結構。

SAXS 測量的是  $I(\mathbf{q})$ ,而非  $A(\mathbf{q})$ ,由於  $I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$ ,故  $I(\mathbf{q})$ 可表達為

$$I(\mathbf{q}) = A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$$
  
= 
$$\int \left[\int \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{u}+\mathbf{r})d^3\mathbf{u}\right]e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}d^3\mathbf{r}$$
 (7)

定義 
$$\gamma(\mathbf{r}) = \int \rho(\mathbf{u})\rho(\mathbf{u}+\mathbf{r})d^3\mathbf{u}$$
,故式 (7)表達為



圖 2.SAXS 在不同 q 區段所能解析之結構的示意 圖。在小的 q 值的 I(q) 所反映的是材料較較 整體的結構,而在較大 q 值的 I(q) 可反映出 較局部的結構。例如在小的 q 區域的 I(q) 可 告訴我們奈米粒子的排列方式與平均距離, 在中間 q 區域的 I(q) 與奈米粒子的幾何特性 有關,而在大 q 區域, I(q) 則反映奈米粒子 更局部的表面的結構。

$$I(\mathbf{q}) = \int \gamma(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d^3\mathbf{r}$$
(8)

 $\gamma$ (**r**)稱為「密度相關函數」(correlation function), 為電子密度函數的摺合積分 (convolution),故 *I*(*q*) 事實上是  $\gamma$ (*r*)的傅立葉轉換,如果我們將實驗所 得的 *I*(*q*)曲線作逆傅立葉轉換,我們僅能得到  $\gamma$ (*r*),而非直接反映材料結構的電子密度分布函數  $\rho$ (*r*)。總之,沒有一個路徑能使我們從 *I*(*q*)直接求 得  $\rho$ (*r*),因此利用小角度散射來解析材料的結構, 通常都需先假設一個模型 (model),利用這個模型  $\rho$ (*r*)的特性,推導出 *I*(*q*)或  $\gamma$ (*r*),再對實驗所量測 之 *I*(*q*)或  $\gamma$ (*r*)數據作擬合 (curve fitting),以指認出 材料的結構特徵。

高分子材料系統常用的結構模型大致可分為四 種<sup>(6)</sup>:

## (1) 懸浮粒系統 (Particulate System)

奈米粒子懸浮於一連續介質(溶劑)中,若粒 子濃度很小時,則可忽略粒子間作用力,此時粒子 散射光不會彼此干涉,故 *I*(*q*)僅與粒子的形狀因 子(form factor)有關,運用適當的模型來對實驗數 據作擬合,可以使我們解析粒子的幾何特性。高分 子溶液(高分子鏈可視為懸浮粒子)、嵌段共聚物 (block copolymers)所形成的微胞即屬於此種系統。

## (2) 兩相系統 (Two-Phase System)

材料中因相分離而形成電子密度不同的兩相, 但此時無法明顯區分何者為連續相,何者為非連續 相,而且相區域 (domain)可能具不規則的幾何形 狀。對於此類型的系統,我們可由 SAXS 圖譜求 得相區域的平均尺寸、相區域的比表面積 (specific interface)、界面 (interface)的厚度等。

## (3) 多成分均相系統 (Multi-Component Homogeneous System)

當兩種或兩種以上的高分子互相混合形成均匀 的單相掺合體 (blends),此時系統的濃度擾動 (concentration fluctuations) 會造成散射,我們可由 散射圖譜求得此系統之熱力學參數如 Flory-Huggins 作用力參數 (interaction parameter)等。

## (4) 週期性規則結構系統 (Periodic System)

材料具有長程規則之奈米結構,如嵌段共聚物 在熔融態因微相分離形成圓球微相 (microdomain), 這些微相間的作用力導致其形成規則之超晶格堆 積,如體心立方堆疊,此結構的規則度造成 X 光在 小角度產生繞射,故從 SAXS 圖譜可解析出微相的 堆積模式、微相的特徵間距與微相之幾何特性等。

## 三、懸浮粒系統與週期性規則結構系 統

以下我們針對前一節系統 (1) 及 (4) 搭配實驗 之實例作簡單的介紹。

## 1. 懸浮粒系統

考慮一個溶劑中含有多個粒子懸浮其中,我們可將此系統的散射強度(即式(8))用另一種方式表達,即將貢獻 *I*(*q*)的「個體散射」和「群體間的干涉」分開,此時式(8)便分解成<sup>(7)</sup>:

$$I(q) = n_p (\rho_p - \rho_m)^2 V_p^2 P(q) S(q)$$
(9)

其中  $n_p$  為系統中的懸浮粒子數密度 (number density),  $\rho_p$  和  $\rho_m$  分別為粒子和溶劑的散射長度密 度,  $V_p$  為粒子的體積, P(q) 為粒子的形狀因子, 係粒子本身結構引起的散射貢獻, S(q) 為結構因子 (structure factor),其反映了粒子間的排列特徵對散 射的貢獻。如果溶劑中的粒子密度不大,且粒子間 的作用力很小時,  $S(q) \approx 1$ ,散射的 I(q) 曲線由  $P(q) 主導,即 I(q) \propto P(q)$ 。

常見的球體、圓盤或桿狀體粒子等,其對應之 形狀因子 P(q) 皆有可解析的公式,下面簡列出幾 個常用的 P(q)<sup>60</sup>。

#### (1) 球體 (Sphere)

$$P(q) = \frac{9(\sin qR - qR\cos qR)^2}{(qR)^6}$$
(10)

R 為球體的半徑。

#### (2) 薄圓盤 (Infinitely Thin Disk)

$$P(q) = \frac{2}{q^2 R^2} \left[ 1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right]$$
(11)

R 為圓盤半徑, $J_1$  是第一階貝索函數 (the first order Bessel function)。

## (3) 細桿狀體 (Infinitely Thin Rod)

$$P(q) = \frac{2}{qL} \left[ Si(qL) - \frac{1 - \cos(qL)}{qL} \right]$$
(12)

L 為桿狀體的長度, 而

$$Si(qL) = \int_0^{qL} \frac{\sin u}{u} du \tag{13}$$

以高分子鏈而言,若其構形結構遵守高斯統計學 (Gaussian statistics),則其形狀因子為

$$P(q) = \frac{2(e^{-x} + x - 1)}{x^2} \tag{14}$$



圖 3.球體、薄盤與桿狀體形狀因子 P(q) 的模擬計 算曲線,從較大 q 區域處的線性斜率,我們 可以歸納出 I(q) ∝ q<sup>-α</sup>的散射級數特性。

其中  $x = q^2 R_g^2$ ,  $R_g$  為高分子鏈的環動半徑 (radius of gyration)。

以上之形狀因子並未考量粒子的半徑或長度分 布,事實上,粒子的尺寸分布如高斯 (Gaussian)分 布,史瓦茲 (Schultz) 分布等分布模型也可併入 *P*(*q*)的推導<sup>(7)</sup>。

圖 3 以 log-log 作圖顯示球體、薄盤與桿狀體形 狀因子 P(q) 的模擬計算曲線,從較大 q 區域處的 線性斜率,我們可以歸納出以下的散射級數特性:

$$I(q) \propto q^{-\alpha}$$

桿狀體、薄盤及球體所對應的  $\alpha$  值分別為 1、2 與 4。高斯分子鏈所呈現的級數特性為  $I(q) \propto q^{-2}$ ,而高 分子鏈溶於良溶劑 (good solvent) 中所對應的  $\alpha$  值 為 1.67。

若散射的粒子是由一小單體以重複的模式不斷 的堆疊而成碎形 (fractal) 的結構集團時,其集團的 質量與集團的線量 (linear dimension)  $r \in M \propto r^{p}$  的 關係<sup>(8)</sup>,而指數 D 不一定為整數,而是介於 1 和 d之間。在此 d 是 歐氏空間維數 (Euclidean dimension)。例如一般凝態物質的 D 和 d 是一樣的 (如先前所討論之桿狀體、圓盤),但對於孔洞材料 而言,在三度空間中 (d = 3),碎形的指數一般則在 2 和 3,這種碎形體在大 q 區域亦會呈現特定的散 射級數特性,即  $I(q) \propto q^{-p}$ 。高分子鏈事實上可以 視為一種碎形物體,其碎形結構指數為 2,溶於良 溶劑的高分子鏈的碎形結構指數為 1.67。

上述是運用大 q 區域的 I(q) 曲線來判定粒子的 幾何形狀特性,除此之外,我們可以分析小 q 區域 的散射強度,利用 Guinier 近似法來取得粒子的環 動半徑  $R_s^{(9)}$ 。對於不同形狀的粒子,在  $S(q) \approx 1$  及  $qR_s << 1$ 的情況下,式 (9)可簡化為

$$I(q) \approx n_p (\rho_p - \rho_m)^2 V_p^2 \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right)$$
(15)

如對上式取對數, $\ln[I(q)]$ 和 $q^2$ 會有一線性關係, 而此線性關係的斜率則為 $-R_s^2/3$ 。在此提醒讀者, 當粒子間的干涉明顯時(即S(q)在低q區段偏離1 圖 4. (a) 奈米黏土, Laponite, 分散在水溶液之 SAXS 曲 線,在大 q 區段可觀察到  $I(q) ∝ q^{-2} 之級數特性,顯$ 示奈米黏土粒子為盤狀結構,紅線為由盤狀之形狀因子對實驗曲線作擬合之結 果 。 (b) 此 系 統 之Guinier 圖,由斜率求得環動半徑為 6 nm。



而實質影響 *I(q)* 的情況),以 Guinier 近似求取粒子 大小的方式是不太合適的。

圖 4(a) 為一奈米黏土 (Laponite) 分散在水溶液 之 SAXS 曲線,這種奈米黏土可與高分子摻混, 形成具有高機械強度與高阻氣性的奈米複合材料, 在大 q 區段可觀察到  $I(q) \propto q^{-2}$  之級數特性,顯示 奈米黏土粒子為盤狀結構。由盤狀之形狀因子對實 驗曲線作擬合(紅線為擬合結果),可求得其半徑 約為 8.3 nm,厚度約為 1.2 nm。此系統之 Guiner 圖 (圖 4(b)) 顯示其環動半徑為 6.0 nm,與  $R_g^2 = R^2/2 + L^2/12$ 計算結果相近。

在膠體體系中,通常在散射粒子的濃度超過 1%時,尤其是帶電型的粒子,粒子間的相互干涉 散射漸趨明顯。此時,便不得不處理散射的結構因 子 *S*(*q*)。當然,體積分率、粒子大小、粒子間的黏 滯係數(短程作用力)、帶電與否(長程作用力),皆 是影響 *S*(*q*)的參數。也因此,在小角度散射中, 我們可藉由 *S*(*q*)來研究散射粒子間的電荷交互作 用與粒子的帶電或解離行為<sup>(7)</sup>。

為簡便計算,一般會先將各形狀的粒子化約為 一等體積球體,再來計算等效球體的 *S(q)*。而針對 作用特性,我們可假設粒子間的作用位能,如硬球 位能(粒子碰觸時作用力無限大,而不接觸時則無 交互作用)或硬球尤卡瓦(Yukawa)位能(粒子碰觸 時作用力無限大,此外,不接觸時則有遮蔽電位能 的電荷交互作用)<sup>(3)</sup>。有了粒子的等效直徑、體積分 率與作用位能,原則上,我們可推論出 *S(q)*。 圖 5 為嵌段共聚物 poly(ethylene oxide)-blockpolybutadiene (PEO-b-PB) 在熔融態的 SAXS 圖譜, 此系統中 PEO 鏈段形成球體微相分散在 PB 段所 形成之連續相,從圖中可觀察到一個寬廣的散射峰 與一個小肩膀 (shoulder) 訊號,顯示球體並未形成 一長程規則晶格排列 (如有長程規則排列則會出現 多個狹窄的繞射峰)。我們利用硬球 *S*(*q*) 及球體形 狀因子可對實驗數據作相當好的擬合,結果如圖 5 紅線所示,由此擬合我們可得知 PEO 球體的體積



圖 5. 嵌 段 共 聚 物 poly(ethylene oxide)-blockpolybutadiene (PEO-b-PB) 在熔融態的 SAXS 圖譜,此系統中 PEO 鏈段形成的球體並未形 成一長程規則晶格排列,紅線為利用硬球 S(q)及球體形狀因子對實驗數據擬合結果。



圖 6. 帶電碳六十一離聚物 (C<sub>60</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na]<sub>6</sub>) 的聚 集在水溶液的 SAXS 與 SANS 數據。圖中 σ、η 分別是聚集體的等效硬球直徑,體積分 率,N 為聚集數。圖中虛曲線為對 SANS 和 SAXS 實驗數據所作的同步擬合,以找出最 恰當的碳六十一離聚物的解離率,α。右上為 聚集粒子結構示意卡通圖。

分率為 0.081、平均半徑為 4.52 nm, 而等效硬球直徑為 15.4 nm<sup>(10)</sup>。

圖 6 顯示以硬球 S(q) 分析帶電碳六十一離聚物 (C<sub>60</sub>[(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>SO<sub>3</sub>Na]<sub>6</sub>) 的聚集在水溶液的 SAXS 與小角度中子散射 (SANS) 數據, $\sigma$ 、 $\eta$  分別是聚集體的等效硬球直徑與體積分率,N 為聚集數。圖中虛曲線為對小角度中子散射 (SANS,基本原理與SAXS 相同) 和 SAXS 實驗數據所作的同步擬合,以找出最恰當的碳六十一離聚物的解離率, $\alpha$ 。

## 2. 週期性規則結構系統

具週期規律的奈米結構在高分子材料中常見 到,最典型的例子為嵌段式共聚物因微相分離 (microphase separation)而自組裝成各種長程規則性 的結構,如一維堆積的層板 (1-D stacked lamellae)、 六角堆疊之圓柱 (hexagonally packed cylinders)及體 心立方堆積之圓球體 (BCC-packed spheres)等,如 圖 7 所示<sup>(11)</sup>。這些規則結構會使其對應之 SAXS 圖



圖 7. 嵌段共聚物 A 與 B 鏈段微相分離所產生的長 程規則性結構之示意圖,包括一維堆積的層 板、六角堆疊之圓柱及體心立方堆積之圓球 體

譜出現多個繞射峰,此時可直接沿用結晶學或粉末 繞射的 S(q) 特性來判斷其結構,通常可從觀察到的 繞射峰位置比例來作判斷,如繞射峰出現 1:2: 3:4… 的位置比,則表示系統呈現一維堆積之層板 結構,若出現 1: $\sqrt{3}$ : $\sqrt{4}$ : $\sqrt{7}$ : $\sqrt{9}$ : $\sqrt{12}$ 位置比 則為六角堆積圓柱結構,若為 1: $\sqrt{2}$ : $\sqrt{3}$ :  $\sqrt{4}$ : $\sqrt{5}$ … 則為體心立方堆積圓球結構,另一種 不常見的面心立方堆積圓球結構 (FCC-packed spheres) 則會導致 1:(4/3)<sup>1/2</sup>:(8/3)<sup>1/2</sup>…位置比例的 繞射峰。

圖 8 為一 PEO-b-PB 嵌段共聚物與 PB 均聚物 之掺合體在不同溫度所收集之 SAXS 圖譜,此系 統之 PEO 體積分率為 0.17,故 PEO 鏈段形成圓球 微相分散於 PB 鏈段與 PB 均聚物所形成之連續相 中。由圖 8(a) 顯示在 123 °C SAXS 曲線呈現位置 比為 1: $\sqrt{2}$ : $\sqrt{3}$ : $\sqrt{4}$ : $\sqrt{5}$ …的繞射峰,故 PEO 圓球在此溫度呈現體心立方堆積。隨著溫度上升至 142 °C,(8/3)<sup>1/2</sup> 相對位置之散射峰開始出現,而 3<sup>1/2</sup> 散射峰強度隨溫度上升而逐漸下降,另外在主要散 射峰的旁邊亦逐漸發展出一個相對位置為 (4/3)<sup>1/2</sup> 的 散射峰。圖 8(a) 顯示隨溫度上升,PEO 圓球的堆積 逐漸從體心立方晶格轉為面心立方晶格,此程序稱 為「有序-有序轉化」(order-order transition)<sup>(12)</sup>。 隨溫度再繼續上升,高階繞射峰逐漸消失(圖 8(b)),至 210 °C 時 SAXS 曲線剩下一寬廣的主要 圖 8.

一 PEO-b-PB 嵌段共聚物 與 PB 均聚物之掺合體在 不同溫度所收集之 SAXS 圖譜,此系統之 PEO 鏈 段形成圓球微相,隨溫度 上升,此系統呈現 BCC  $\rightarrow$ FCC $\rightarrow$ disordered micelles 之轉化現象。注意橫座標 軸為 $q/q_m(q_m)$ 為第一個散 射峰的位置),以較清楚顯 示各散射峰之相對位置。



散射峰(曲線與圖 5 相似),顯示 PEO 圓球的長程 規則排列消失,此時圓球排列僅有短程規則度 (short-range order),故此系統在 210 °C 時附近發生 了一「有序-無序轉化」(order-disorder transition)。

我們再以 DNA 與陽離子磷脂質 (cationic lipids) 錯合物為例,介紹如何運用 SAXS 解析其所 形成之一維堆積層狀結構。陽離子磷脂質是基因治 療使用的一種非病毒型載體 (nonviral vector),讓 DNA 與陽離子磷脂質形成錯合物後,磷脂質便可 帶著 DNA,轉移到體內病體細胞的細胞核內,進 行 DNA 的取代或彌補有缺陷的基因,並使其可以 進行基因的表現。過去研究發現,DNA 之轉染效 率 (transfection efficiency) 與錯合物的自組裝結構應 有很大之關連性<sup>(13)</sup>,故解析 DNA/陽離子磷脂質 錯合物的自組裝結構是相當重要的工作。

圖 9(a) 為 DNA 與一陽離子磷脂質 cholesteryl 3 $\beta$ -N-(dimethyl-aminoethyl) carbamate (DC-Chol) 之 錯合物在過量水條件下之 SAXS 圖譜,由圖中可 以看出錯合物呈現位置比例為 1:2:3 的繞射峰, 顯示錯合物形成一個一維堆積層狀結構,此時疏水 層與親水層交替堆疊,如圖 9(b) 所示<sup>(14)</sup>。依照 Bragg's law ( $d = 2\pi/q_m$ ),可算出兩層厚度的總和 (稱為「interlamellar distance」)為 6.28 nm。在 x >1.75,我們也可以觀察到在 q = 2.5 nm<sup>-1</sup> 有一散射



(a) DNA 與 DC-Chol 之錯合物在 過量水條件下之 SAXS 圖譜,由 圖中可以看出錯合物呈現位置比 例為 1:2:3 的繞射峰,顯示錯 合物形成一個一維堆積層狀結 構,如圖 (b) 所示。





峰 (q<sub>DNA</sub>),若依先前文獻<sup>(13)</sup>,這個散射峰代表 DNA 穿插在親水層內,形成具有規則性排列所造成,從 q<sub>DNA</sub>的位置可算出 DNA 與 DNA 之間的距離 (d<sub>DNA</sub>) 為 2.50 nm,如圖 9(b) 所示。

圖 9 的 SAXS 圖譜可進一步分析求得隨層狀堆 疊方向 (z 方向) 變化之電子密度分布圖譜,電子密 度圖譜係根據下列的方程式來計算<sup>(15)</sup>:

$$\rho_{e}(z) = \sum_{n} F_{n} e^{i\phi_{n}} \cos(q_{n}z)$$

$$= \sum_{n} q_{n} \sqrt{I_{n}(q_{n})} \varphi(n) \cos(q_{n}z)$$
(16)

式中, $q_n$ 為第 n 個散射峰的位置, $I_n(q_n)$ 為第 n 個 散射峰的強度, $\varphi(n)$ 為相位 (phase),對層狀系統 而言, $\varphi(n)$ 為 +1 或 -1。圖 10 為所求得之電子密 度分布圖,由圖中可知純 DC-Chol 在含水量為 30 wt%,在  $z \pm 1.36$  nm 的波峰表示 DC-Chol 親水頭 基的位置,在 z = 0 nm  $\sim \pm 1$  nm 的波谷則為疏水烷 鏈的位置。錯合物的電子密度分布與 DC-Chol 明 顯不同,此時在  $z \pm 3.12$  nm 多出一個波峰,這個 波峰為 DNA 所貢獻,故電子密度的圖譜證明



圖 10. DNA/DC-Chol 錯合物在層狀結構之電子密度 分布圖,純 DC-Chol 在 z±1.36 nm 的波峰 表示 DC-Chol 親水頭基的位置,在 z=0 nm ~±1 nm 的波谷則為疏水烷鏈的位置。錯合 物在 z±3.12 nm 多出一個波峰,這個波峰 為 DNA 所貢獻。



圖 11. Isotactic-polypropylene 在 113 ℃ 結晶後之 SAXS 圖譜

DNA 確實穿插於 DC-Chol 雙層膜的親水層中。

最後以結晶性高分子為例,介紹如何從 SAXS 數據解析其晶層厚度。當一結晶性高分子(如 polyethylene、polypropylene等)降溫至熔點以下 時,高分子鏈便可進行結晶,在結晶過程中,分子 鏈會折疊因而形成厚度比分子鏈長度小的晶層 (lamellae),由於高分子鏈自熔融態會彼此糾纏,故 此結晶程序無法達到百分之百結晶,而形成半結晶 (semicrystalline)這種亞穩狀態。在半結晶態中包含 了奈米級厚度的晶層與無定形層交替堆疊,故其形 態學可視為一一維堆疊之層狀形態,然而通常晶層 與無定形層厚度分布甚廣,故其對應之 SAXS 曲線 僅會呈現一較寬廣的散射峰,而沒有高階的散射峰 出現,如圖 11 為 isotactic-polypropylene 在 113 °C 結 晶後之 SAXS 圖譜。

我們可進一步將 SAXS 圖譜作傅立葉 cosine 轉換,得到一維相關函數 (one-dimensional correlation function),即將 SAXS 強度代入下式<sup>(6)</sup>:

$$\gamma_1(z) = \frac{\int_0^\infty I(q)q^2 \cos qz \, dq}{\int_0^\infty I(q)q^2 dq} \tag{17}$$

圖 12 為所得之一維相關函數,由圖中可知 γ(z) 為一震盪函數,第一個極大峰的位置為晶層與無定 形層厚度總和 (即 interlamellar distance),為 17.5



圖 12. 由圖 11 所計算出之一維關聯函數圖,第一 個極大峰的位置為晶層與無定形層厚度總 和。由 self-correlation triangle 作線性外插, 與第一個極小值所定義的基線的交點,即可 獲得無定形層厚度。

nm。在小 z 的區域 (z < 3 nm),  $\gamma(z)$  呈現線性遞減, 此區域稱為「self-correlation triangle」,將此線性關係 作外插,與第一個極小值所定義的基線 (baseline, 即圖中 B 水平線)的交點,即可獲得厚度較薄層板 的厚度值,一般結晶度高於 50% 的高分子,此厚 度為無定形層厚度,故從圖中可得知 i-PP 無定形層 厚度為 4.5 nm,故晶層之厚度為 17.5 - 4.5 = 13 nm。

## 四、結論

本文對 SAXS 應用於解析高分子奈米結構的 應用作了簡單的介紹,讀者應可體認到 SAXS 所 能涵蓋的結構尺寸範圍 (數奈米至百奈米之間)。對 於軟物質或剛性結構的奈米顆粒,如膠體、高分 子、生物薄膜、蛋白質等物質,SAXS 是一個相當 方便適當的結構解析工具。但須注意的是,由於新 興材料的結構日益精緻且複雜化,單一研究技術的 結果,已不太能完全解析由不同尺度特徵結構環環 相套而成的複合結構。因此不同散射工具間的相互 配合,以獲得寬廣的q值範圍之散射數據,常常是 必需的,如 SAXS 常與大角度 X 光散射 (WAXS)、 SANS、動態雷射散射 (DLS) 等搭配使用。另外, 與局部性解析的影像工具 (如穿透式電子顯微鏡 (TEM)、掃描穿透式電子顯微鏡 (STEM) 等) 的組 合運用,也常見於目前的結構研究中。

近年來由於 X 光光源品質的提昇,尤其是同 步輻射光源其強度與同調性不斷以倍數、級數在成 長,帶動了小角度散射實驗技術的擴展,此不僅將 SAXS 可研究的 q 值範圍推進到 10<sup>-3</sup> nm<sup>-1</sup>,可解析 微米級尺度的結構 (即單一設備可橫跨奈米到微米 的結構尺度),更將以往的靜態結構研究,推進到 分數秒級的動態結構變化的偵測。國內的 SAXS 研究的需求,也因奈米計畫的大幅成長而迅速攀 升。因應此快速的發展,國家同步輻射研究中心 (NSRRC)已建立小角度散射實驗環境與技術,以 配合國內在奈米粒子與軟物質結構的研究的開拓與 發展。

## 參考文獻

- R. A. L. Jones, *Soft Condensed Matter*, Oxford: Oxford University Press (2002).
- 2. M. Muthukumar, Eur. Phys. J. E., 3, 199 (2000).
- G. Strobl, *The Physics of Polymers*, 3rd edition, Berlin: Springer-Verlag (2007).
- 4. B. Chu and B. Hsiao, Chem. Rev., 101, 1727 (2001).
- 5. 鄭有舜,物理雙月刊,26,416 (2004).
- 6. R. J. Roe, *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*, New York: Oxford (2000).
- S. H Chen and T.-L. Lin, *Methods of Experimental Physics-Neutron Scattering in Condensed Matter Research*, eds. K. Skod and D. L. Price, New York: Academic Press, Vol. 23B, Chapter 16 (1987).
- 8. P. J. Schmidt, J. Appl. Cryst., 24, 414 (1991).
- 9. G. Porod, *Small-Angle X-ray Scattering*, London: Academic Press Inc., eds., O. Glatter; O. Kratky (1980).
- Y.-Y. Huang, J.-Y. Hsu, H.-L. Chen, and T. Hashimoto, Macromolecules, 40, 406 (2007).
- I. W. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford: Oxford University Press (1998).
- Y.-Y. Huang, H.-L. Chen, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 36, 764 (2003).
- I. Koltover, T. Salditt, J. O. R\u00e4dler, and C. R. Safinya, *Science*, 281, 78 (1998).
- C.-M. Wu, W. Liou, H.-L. Chen, T.-L. Lin, and U.-S. Jeng, Macromolecules, 37, 4974 (2004).
- E. Wachtel, N. Borochov, D. Bach, and I. R. Miller, *Chem. Phys. of Lipids*, **92**, 127 (1998).

- 陳信龍先生為美國麻州大學高分子科學與工程博士,
   現任國立清華大學化學工程系教授。
- 鄭有舜先生為美國羅德島大學物理博士,現任國家同步輻射中心副研究員。
- Hsin-Lung Chen received his Ph.D. in polymer science and engineering from the University of Massachusetts Amherst,

USA. He is currently a professor in the Department of Chemical Engineering at National Tsing Hua University.

• U-Ser Jeng received his Ph.D. in physics from the University of Rhode Island, USA. He is currently an associate researcher at National Synchrotron Radiation Research Center.