

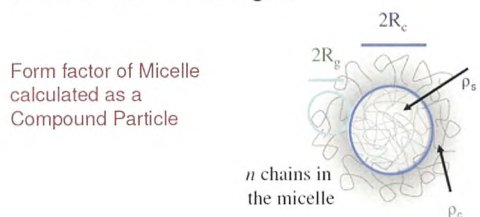
# Bløde materialer studeret med småvinkelspredning

Af Kell Mortensen, Forskningscenter Risø, DTU, Roskilde og Jan Skov Pedersen, Kemisk Institut og iNANO, Aarhus Universitet, Århus

Småvinkelspredning af røntgen- (SAXS) og neutronstråling (SANS) er blandt de væsentligste teknikker til eksperimentelle strukturelle studier af bløde materialer, såsom polymerer, biomolekyler og kolloider. De typiske dimensioner, som kan undersøges med SAXS og SANS er fra 10 til 1000 Å, det vil sige indenfor nanometer skalaområdet. SAXS og SANS kan derimod ikke give information på atomar længdeskala.

Røntgenkilder er normalt mange størrelsesordener mere intense end neutronkilder. Det gælder ikke blot røntgenstråling fra synkrotronfaciliteter, men også typiske laboratoriekilder. Dette betyder, at højkvalitets SAXS data normalt let kan optages på et laboratorieinstrument. Til gengæld har neutronspredning den helt unikke fordel, at spredningen fra forskellige isotoper af samme atom kan være meget forskellig. Det er den for de to hydrogenisotoper  $^1\text{H}$ , og tung-hydrogen isotopen deuterium,  $^2\text{H}$ . De to isotoper betegnes ofte henholdsvis blot H og D. Ved kemisk substitution af givne hydrogenatomer i en prøve med deuterium er det dermed muligt at fremhæve specifikke dele af strukturen uden at ændre systemets kemi og fysiske vekselvirkninger væsentligt.

For optimal udnyttelse af H/D-udveksling er det klart, at mange SANS studier involverer store syntese udfordringer, hvor hydrogen erstattes af deuterium på specifikke molekyllære positioner. En mere enkel *contrast variation* kan opnås ved at variere solventet som partiklerne er opløst i. I vandige opløsninger måles da i en række  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -blandinger.



$$F_{\text{mic}}(q) = n^2 \rho_s^2 F_s(q) + n \rho_c^2 F_c(q) + n(n-1) \rho_c^2 S_{cc}(q) + 2n^2 \rho_s \rho_c S_{sc}(q)$$

with

$$F_s(q) = 2 \pi^2 (e^{-x^2} + x^2 - 1), \quad x = (q R_g)^2$$

$$F_c(q) = [3(q R_c)^{-3} \{\sin(q R_c) - q R_c \cos(q R_c)\}]^2 = \Phi_s^2$$

$$S_{cc}(q) = \Phi_s x^{-1} (1 - e^{-x}) \sin(q R_c) / q R_c$$

$$S_{sc}(q) = x^{-2} (1 - e^{-x})^2 [\sin(q R_c) / (q R_c)]^2$$

**Figur 1.** Formfaktoren af en micelle udtrykt som sammensat af fast kerne omgivet af polymerkæder [2].

## Spredningsteori

For opløsninger kan udtrykket for spredningsintensiteten med god tilnærmelse reduceres til

$$I(Q) = n(\Delta\rho)^2 V^2 P(Q) S(Q) \quad (1)$$

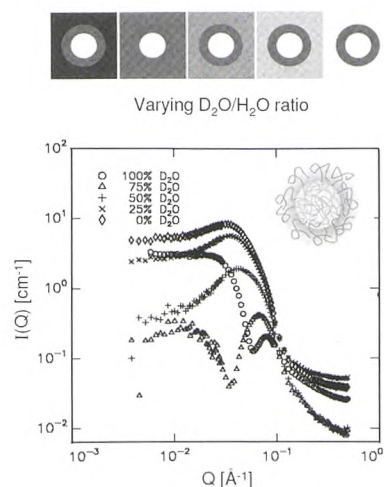
hvor  $n$  er antal partikler,  $V$  er volumen af en partikel,  $\Delta\rho$  er spredningskontrasten og  $Q$  er spredningsvektoren, som er proportional med sinus til spredningsvinklen. Form faktoren  $P(Q)$  er givet ved partiklernes

geometriske form, mens  $S(Q)$  angiver korrelationerne mellem forskellige partikler. For meget lave koncentrationer er  $S(Q) = 1$ .

$P(Q)$  kan kun for simple geometriske former udtrykkes ved analytiske matematiske udtryk [1]. Mere generelt må man benytte numeriske metoder til analyse af strukturen, eller modellere strukturen som *sammen-sat* af simple former. Modellen i figur 1 formulerer således formfaktoren for en polymer micelle som sammensat af kugler og ideelle kæder [2].

## Eksempel: PEO-PPO-PEO blok copolymerer i vand

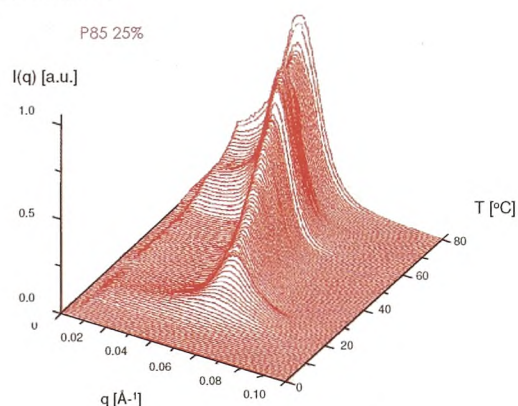
For at anskueliggøre typiske anvendelser af småvinkelspredning, gennemgås her et eksempel baseret på vandige opløsninger af blok copolymerer. Disse polymerkæder består af to eller flere *blokke* bestående af hver deres monomermolekyler. Blok copolymeren, som benyttes i dette eksempel, betegnes PEO-PPO-PEO, og består af en central poly(propylenoxid)-kæde (PPO) omgivet af to poly(etylenoxid)-kæder (PEO) i hver ende. Vandige systemer af PEO-PPO-PEO har en lang række egenskaber, der gør systemet velegnet som eksempel for anvendelse af småvinkelspredning på bløde materialer: Afhængigt af koncentration og temperatur kan de beskrives som uafhængige *random walk* polymerkæder, som miceller med sfærisk eller cylinderformet struktur, samt svagt eller stærkt korrelerede miceller.



**Figur 2.** a) Skematisk fremstilling af hvordan neutronerne ser miceller ved forskellige  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -blandinger. b) Eksperimentelle data af PEO-dPPO-PEO miceller målt ved forskelligt  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  vand-forhold.

Figur 2 viser et eksempel på et *kontrastvariations-* studie af miceller i vandig opløsning, hvor forskellige  $D_2O/H_2O$ -blandinger er anvendt. Figur 2a skitserer med gråtoneskala kontrasten for neutroner, dvs. hvordan neutronerne 'ser' micellerne. I illustration nr. 2 har vandfasen og den ydre micelle-skal samme 'gråtoning', og neutronstrålen 'ser' kun kernen. Tilsvarende gælder i illustration nr. 5, at det kun er skallen som ses.

Kontrastvariation er således en uhyre vigtig metode til strukturelle studier ved brug af neutronspredning. Da SAXS kontrasten er givet ved forskelle i elektrontætheder, kan den være meget forskellig fra SANS kontrasten. Derfor kan udnyttelse af kombineret SANS og SAXS samlet give langt større information end den enkelte teknik.

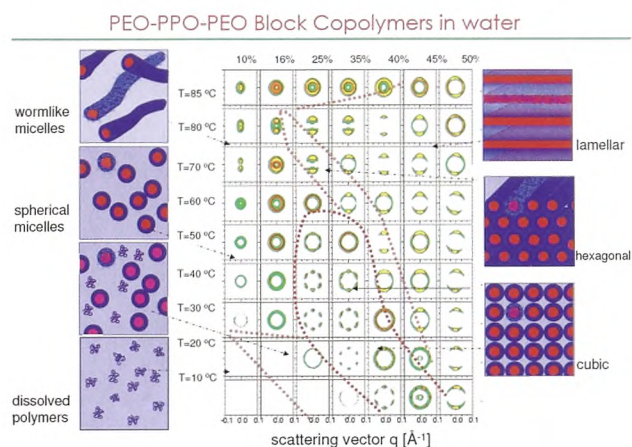


**Figur 3.** Eksperimentelle SANS data af en 25 % opløsning af PEO-PPO-PEO copolymerer i  $D_2O$ , målt som funktion af temperatur [3].

Figur 3 viser SANS data fra et system af PEO-PPO-PEO i tungt vand [3]. Bemærk at spredningen vokser med temperatur. Fra ligning 1 kan vi konkludere en temperatur induceret aggregering. Årsagen til denne aggregering er, at PPO bliver mere hydrofob med temperaturen, og derfor ønsker at undgå kontakt til vandfasen. Det opnås ved at danne miceller med PPO i kernen, og de hydrofile PEO blokke i grænsen til vandfasen. Et andet forhold, som karakteriserer spredningen vist i Figur 3, er, at der udvikles en karakteristisk top, hvilket fortæller at micellerne ved de højere temperaturer vekselvirker stærkt. Det skyldes primært at micelle koncentrationen øges. Mere detaljerede analyser viser, at micellerne effektivt vekselvirker som hårde kugler [3]. Derfor ses også såkaldt 'hård-kugle' krystallisation, når volumenfraktionen når den kritiske værdi på 0,47 [4]. Krystallisationen ses i Figur 3 som en svag ændring af top bredden ved 25 °C.

Ordne strukturer visualiseres imidlertid meget tydeligere, hvis materialet udsættes for et forskydningsfelt. Det krystallinske pulver af miceller omdannes da til en tekstur bestående af få domæner. Figur 4 viser spredningsdata på vandige opløsninger af PEO-PPO-PEO målt ved forskellige temperaturer og koncentrationer [4]. Diagrammet viser et righoldigt fasediagram for disse prøver, med faser bestående af polymerer i opløsning (lav-koncentration, lav-temperatur hjørnet),

micelle 'gas' fase med sfæriske miceller ved mellemtemperaturer og aflange miceller ved høje temperaturer, samt krystallinske micelle faser, inklusive kubisk, hexagonal og lamelle faser ved høje koncentrationer.



**Figur 4.** To-dimensionale spredningsdata af vandige systemer af PEO-PPO-PEO blok copolymerer, målt afhængig af temperatur og polymerkoncentration [4].

## Litteratur

- [1] J.S. Pedersen (1997), *Adv. Interface and Colloid Sci.* **70**, 171.
- [2] J.S. Pedersen, M.C. Gerstenberg (1996), *Macromolecules* **29**, 1363; J.S. Pedersen, M.C. Gerstenberg (2003), *Colloids and Surfaces A* **213**, 175.
- [3] K. Mortensen, J.S. Pedersen (1993), *Macromolecules* **26**, 805.
- [4] K. Mortensen (1996), *J. Phys.: Condens. Matter* **8**, A103.



Kell Mortensen har stået for opbygningen af og forskningen ved småvinkelneutronsprednings (SANS) apparaturet ved forskningsreaktoren DR3 på Risø indtil DR3's lukning, hvor apparaturet blev flyttet til PSI i Svejts. Han har arbejdet indenfor en række strukturelle områder, fra flux-linie gitte i superledende materialer til nanoskalastrukturer i bløde stoffer og er nu leder af biofysikgruppen på LIFE ved Københavns Universitet.



Jan Skov Pedersen, dr. scient., professor i Fysisk kemi, Kemisk Institut, Aarhus Universitet, tilknyttet iNANO Centeret. Beskæftiger sig fortrinsvis med strukturelle undersøgelser af nano-strukturerede materialer.