

散射技术在多酸溶液研究中的应用

郑昭^{1,2}, 赖钰妍^{1,2}, 张明鑫^{1,2}, 李牧^{1,2}, 陈坤^{1,2*}, 殷盼超^{1,2*}

1. 华南理工大学, 华南软物质科学与技术高等研究院, 广州 510640;

2. 华南理工大学, 发光材料与器件国家重点实验室, 广州 510640

* 联系人, E-mail: ck1982@mail.tsinghua.edu.cn; yinpc@scut.edu.cn

2018-06-29 收稿, 2018-07-22 修回, 2018-07-24 接受, 2018-08-17 网络版发表

中组部“千人计划”青年项目和广东省“珠江人才计划”引进创新创业团队基金(2016ZT06C322)资助

摘要 多金属氧酸盐(即多酸)是一大类主要由金属-氧多面体连接构成、结构明确、大小在纳米级(尺寸从1~10 nm)的分子簇。多酸因为其丰富的组成与结构,在催化、光电材料、单分子磁体、质子导体、磁性材料、生物材料等领域有着非常广泛的应用。但是如何设计与合成具有特定结构和功能的多酸分子簇,是多酸化学家面临的一个难题,需要对多酸的溶液行为进行深入的研究。随着表征技术的发展,人们利用各种信号源,例如,微波、(近)红外、可见光、紫外光、X射线和中子,发展而来的散射技术在研究材料的结构和动力学方面有着非常重要的应用。本文同时介绍了激光光散射技术(LLS)、小角X射线散射技术(SAXS)和小角中子散射技术(SANS)在多酸溶液研究中的应用,为研究多酸在溶液中的自组装行为、自识别行为、形貌结构、形成机理、反离子分布、分子间相互作用、受限小分子动态行为等提供强有力的技术支持。这些多酸结构与动态行为相关方向的探索对于发展新型多酸的合成方法以及优化多酸的功能具有重要的指导意义。

关键词 多金属氧酸盐, 溶液, 光散射, 小角 X 光散射, 小角中子散射

作为纳米科学与技术中的一个关键课题,在过去的几十年里单分散纳米颗粒,如树枝状分子、金属氧化物分子簇、巨型无机分子簇以及一些贵金属纳米分子簇等的合成、表征及其功能吸引了很多研究人员的注意^[1-6]。在这些单分散巨型无机分子簇中,多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs, 即多酸)是由前过渡金属形成的金属氧化物配位多面体通过共角、共边、共面等结合方式形成的金属含氧酸离子分子簇,尺寸分布1~10 nm(图1)^[7-11]。多酸的形成中涉及不同数量的金属离子中心和它们之间不同的结合方式,这使得金属氧化物多面体可以形成丰富的结构,典型的有Keggin型、Dawson型、Lindqvist型以及Anderson型。多酸也可以在溶液中通过自组装形成球型、环状、轮型等结构。这些丰富的结构和组成使得多酸在催化、单

分子磁体、光电材料、质子导体、磁性材料、生物材料等领域有着广泛的应用前景^[8,12-20]。

然而,如何设计与合成具有特定形貌、尺寸和功能的多酸分子,是多酸化学家面临的一项难题。实现这个目标,需要更详细地了解多酸在溶液中的结构和形成机理,积累更多关于多酸分子的理论基础。但研究物质的溶液行为是一件复杂的事情,尤其是当溶质粒子带电时。目前,用来描述简单离子溶液(例如,稀的NaCl水溶液)的理论中,比较受到大家认可的是Debye-Hückel理论。对于尺寸较大、带电荷的胶体粒子,其更多的是借助自身的电荷与溶剂间的作用,保证粒子暂时悬浮在溶液中,这在热力学上是不稳定的。根据Derjaguin-Landua-Verwey-Overbeek理论,胶体可以稳定分散于溶液中要归因于范德华吸

引用格式: 郑昭, 赖钰妍, 张明鑫, 等. 散射技术在多酸溶液研究中的应用. 科学通报, 2018, 63: 3313-3332

Zheng Z, Lai Y Y, Zhang M X, et al. The application of scattering technology in the study of polyoxometalate solutions (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 3313-3332, doi: 10.1360/N972018-00644

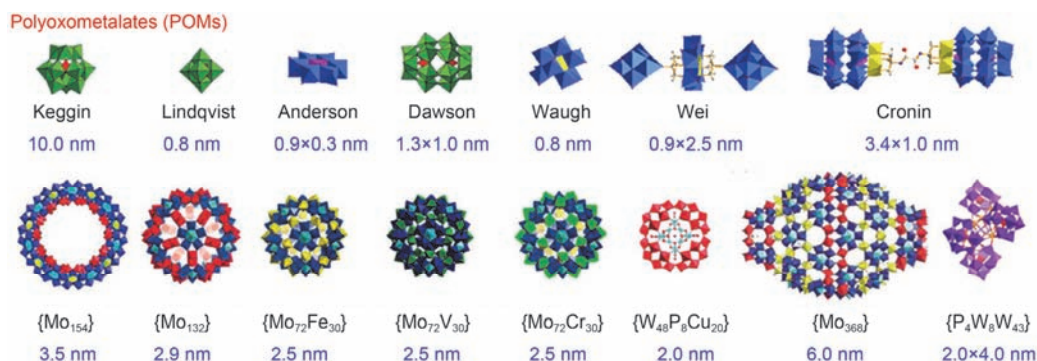


图1 (网络版彩色)各种形貌结构不同的多酸分子簇^[30]

Figure 1 (Color online) Various POM clusters with different structures and sizes. Copyright 2011 John Wiley & Sons^[30]

引力和静电排斥作用间的竞争关系。而巨型离子，其尺寸介于简单离子和胶束之间，它既无法当成点电荷处理，也与悬浮状态的胶体有很大区别。其中，多酸分子簇有着非常明确的分子结构、分子量和电荷密度，是研究巨型离子溶液体系的理想模型。认识多酸的溶液行为，对于解释巨型离子溶液无疑具有重要的意义^[21]。

利用各种信号源，例如，微波、(近)红外光、可见光、紫外光、X射线和中子，发展而来的散射技术在研究材料的结构和动力学方面有着非常重要的应用。通过检测粒子和信号源之间相互作用的结果，可以得到粒子大小、形状和内部结构等物理信息。许多表征技术已经被用于分析多酸本体与溶液的结构，如X射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、拉曼光谱、核磁共振波谱(NMR)、质谱(MS)、透射电子显微镜(TEM)、激光光散射(LLS)以及小角X射线散射(SAXS)等^[22~29]。

1 理论基础

1.1 SLS, SAXS, SANS理论基础

静态光散射技术(SLS)、SAXS和小角中子散射技术(SANS)的理论基础十分类似，主要是分析散射强度(I)与散射角度之间的关系，其实也就是分析 I 与散射波矢 q 之间的关系。

散射强度 I 与两个因素有关：

$$I(q) \propto S(q)P(q), \quad (1)$$

式中， $S(q)$ 是结构因子，代表位置/浓度分布(密度相关函数)的傅里叶变换， $P(q)$ 是形状因子。结构因子 $S(q)$ 是相关函数 $g(r)$ 的傅里叶变换。

$$S(q) = 1 + (4\pi/\rho) \cdot \int r[g(r) - 1] \cdot \sin(qr)dr, \quad (2)$$

式中， ρ 为粒子数密度。在考虑溶液中粒子之间的排斥作用时，常用硬球模型。根据Percus-Yevick近似，在固定浓度(c)下，当散射角为零时，结构因子可以表示为

$$S(q=0, c) = (1 - \varphi)^4 (1 + 2\varphi)^{-2}, \quad (3)$$

式中， φ 是等效球的体积分数，与粒子浓度有关：

$$\varphi = (4\pi R_{HS}^3 / 3M) N_A c, \quad (4)$$

式中， R_{HS} 为等效硬球的半径， M 代表粒子的摩尔质量， N_A 为阿伏伽德罗常数。

形状因子 $P(q)$ 与粒子的尺寸和形状有关。对于不同形状的粒子，对应不同的数学表达式^[31]，例如，长度 L 的刚性棍状粒子：

$$P(qL) = (2/qL) \cdot \int_0^{qL} (\sin x/x) dx - [(2/qL) \cdot \sin(qL/2)]^2, \quad (5)$$

其中 x 为对应距离的积分变量。

对于半径为 R 的实心球，

$$P(qR) = \int_0^\infty [3/(qR)^3 \cdot \{\sin(qR) - (qR) \cos(qR)\}]^2 dR. \quad (6)$$

外直径为 R_s ，内直径为 R_l 的空心球， $\gamma = R_l/R_s$ ，组成因子可表示为

$$P(qR_s) = \{3/[q^3 R_s^3 (1 - \gamma^3)]\}^2 \times [\sin(qR_s) - \sin(qR_l) - qR_s \cos(qR_s) + qR_l \cos(qR_l)]^2, \quad (7)$$

而回转半径为 R_g 的高斯链：

$$P(qR_g) = [2/(q^4 \cdot R_g^4)] \times [\exp(-q^2 R_g^2) - 1 + q^2 R_g^2]. \quad (8)$$

具有核-壳结构的球形粒子，有至少两种具有不同散射长度密度的物质，所以组成因子会更加复杂，通式为^[32]

$$P(q) = [v_1 d_1 \Phi(qR_1) + v_3 d_2 \Phi(qR_3) - v_2 d_2 \Phi(qR_2)], \quad (9)$$

其中, $\Phi(x) = [3(\sin x - x \cdot \cos x)/x^3]^2$, $v_k = (4\pi/3)R_k^3$, R_1, R_2, R_3 分别是核的半径、壳的内半径和外半径, d_1, d_2 分别代表核和壳与背景的散射对比度。

在研究稀溶液(低于接触浓度, 粒子之间不会相互接触)时, 相关方程通常称为Rayleigh-Gans-Debye等式:

$$Hc/R_{ex} = 1/M_w (1 + 2A_2 M_w \times c) (1 + q^2 R_g^2/3), \quad (10)$$

其中, $H = 4\pi^2 n_{st}^2 (dn/dc)^2 / N_A \lambda^4$, 是一个光学参数, n_{st} 是标准溶剂(常见的有苯、甲苯)的折光率, λ 指的是入射波波长, M_w 为溶质分子的重均分子量, A_2 是第二维里系数, dn/dc 代表折光指数随浓度变化的增量, R_g 指的是粒子的平均回转半径。 R_{ex} 是聚合物溶液的超瑞利比, 等价于 $R_{st}(I - I_0)/I_{st}(n^\beta/n_{st}^\beta)$, 式中 R_{st} 是标准溶液的瑞利比, I, I_0, I_{st} 分别是溶液、溶剂和标准液的散射强度, n 是溶剂的折光指数。指数 β 的范围为 $1 < \beta < 2$, 具体数值由仪器的光学几何结构决定, 例如, 狭缝光阑 $\beta=1$, 而针孔光阑因为限制了入射电子束的相关性, $\beta=2$ 。

由Rayleigh-Gans-Debye等式可以得到2个重要的参数: M_w 和 R_g 。比较常用的数据处理方式是Zimm图, 通过将散射强度外推到散射角度和粒子浓度为零, y 轴截距即为 M_w , 此外, 由斜率可计算得到 R_g 和 A_2 的值, 具体实例见图2。

对于各向异性粒子的稀溶液, 可以利用非偏振

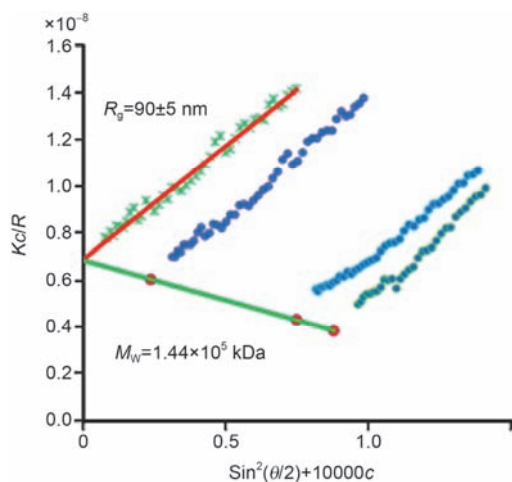


图2 (网络版彩色)三种不同浓度AC₆₀(带有12个羧酸官能团的富勒烯)的四氢呋喃溶液的Zimm图, 浓度分别为0.93, 0.65和0.20 mg/mL^[33]

Figure 2 (Color online) Zimm plot of three AC₆₀/THF solutions with different concentrations (0.93, 0.65, and 0.20 mg/mL). Copyright 2015 American Chemical Society^[33]

光的散射表征粒子的形状。处理这种各向异性现象, 要求我们测量垂直偏振入射光的垂直极化散射光和平极化散射光。综合偏振光散射强度和非偏振光散射强度, 可以把表面值($M_{w,app}, R_{g,app}$)转化为真值^[31]:

$$M_{w,app} = M_w (1 + 4/5\delta^2), \quad (11)$$

$$\langle R_{g,app}^2 \rangle = (1 - 4/5\delta + 4/7\delta^2) \times \langle R_g^2 \rangle / (1 + 4/5\delta^2), \quad (12)$$

$$R_{ex,HV}/Hc = 3/5\delta^2 M_w, \quad (13)$$

其中, δ 是与分子各向异性有关的参数, $R_{ex,HV}$ 为聚合物溶液的超瑞利比, 与仪器和聚合物溶液所用溶剂等物理性质相关的参数。

适合用SLS表征的是 R_g 在10~1000 nm的纳米粒子, 而SAXS和SANS技术可达到的 q 值更高, 可用于表征尺寸更小的粒子 ($R_g \sim 1$ nm)。SAXS技术的发展得益于新探测器的研发和同步X射线的使用, 这使得X射线的功率密度增高。公式(10)同样适用于SAXS, 其中

$$H \equiv e^4 [N(v - v_0)/VC]^2 / [(mC_0^2)^2 N_A], \quad (14)$$

式中, V 为稀溶液体积, N 代表粒子数, v, v_0, m, C, C_0 和 e 分别代表每个粒子的电子数, 单个粒子体积的溶剂所带的电子数、电子质量、光速、电子速度和电子电荷^[34]。在SAXS技术中, 散射对比度来源于溶质和溶剂之间电子密度的差异, 在SANS技术中是因为散射长度密度的差异, 而在LLS中, 散射对比度是因为折射率不同。SAXS计算中, 通常用Guinier方程在总的散射强度 I_{ex} 中, 提取出关于纳米粒子的 R_g 的信息:

$$\ln(I_{ex}) = (q^2 R_g^2)/3 + c, \quad (15)$$

其中, c 为常数。

1.2 动态光散射(DLS)理论基础

DLS是通过多通道数字相关器得到强度-强度时间相关函数:

$$G^{(2)}(\Gamma) = A \left(1 + b |g^{(1)}(\tau)|^2 \right) \quad (16)$$

式中, A 代表背景, b 是相干因子, $|g^{(1)}(\tau)|$ 指的是标准的电场相关函数。场相关函数可以通过CONTIN方法^[35]分析, 由下式得到特征线宽的分布(Γ):

$$|g^{(1)}(\tau)| = \int G(\Gamma) e^{-\Gamma \tau} d\Gamma. \quad (17)$$

忽略内部运动, 由得到的特征线宽 $G(\Gamma)$ 的归一化分布函数可以分析得到平均表观扩散系数:

$$D_{app} = \Gamma/q^2. \quad (18)$$

表面流体力学半径 $R_{h,app}$ 与 D_{app} 之间的关系可以

用Stokes-Einstein等式表示:

$$D_{\text{app}} = kT/6\pi\eta R_{\text{h,app}}, \quad (19)$$

式中, k 是玻尔兹曼常量, η 代表温度 T 时溶液的黏度. 由散射角度和溶质浓度皆为零时的扩散系数 D_0 , 可以得到 R_{h} 的绝对值:

$$D_{\text{app}} = D_0(1 + k_d c). \quad (20)$$

上式同样适用于稀溶液. 参数 k_d 与热力学第二维里系数有关:

$$k_d = 2A_2M_w - k_f - 2\nu, \quad (21)$$

式中, k_f 是摩擦系数, ν 是粒子的部分特定摩尔体积 (partial specific molar volume)^[21].

2 LLS在多酸溶液中的应用

LLS技术的发展已经相当成熟, 可分为SLS和DLS两大类. SLS测量样品散射的平均光强, 测量其角向分布, 可以得到关于 M_w , R_g 和 A_2 的信息; DLS则将散射光强因为密度和浓度不同而随时间变化的因素考虑在内, 经由多通道数字相关器得到强度-强度时间相关函数, 再通过CONTIN分析, 得到关于溶质扩散系数的信息, 最终得出平均流体力学半径(R_{h})和粒子大小分布^[36].

2.1 表征多酸在稀溶液中的自组装行为

大部分多酸可溶于水, 例如常温下 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 和 $\{\text{Mo}_{132}\}$ 的溶解度大于100 mg/mL. 但即使在极稀的溶液中, 这些大分子粒子也不是单个离子状态分散分布的. 如图3所示, 通过透射电子显微镜(TEM)可以观察到, 在 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 的稀溶液中, 存在大小约为

90 nm的球形聚集结构^[37]. 这是很让人惊讶的一件事情, 按常理来说, 带同种电荷、具有良好溶解性的亲水性巨型离子之间是不会相互吸引的. 更有趣的是, 当通过原子力显微镜(AFM)观察时, 研究人员发现在真空中聚集行为会消失, 意味着这种组装必须在溶液中进行^[38].

LLS技术是研究这类组装现象的有效方法. DLS和SLS联用, 可以表征复杂的溶液体系^[37]. 如图3所示, 浓度为0.010 mg/mL的 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 水溶液, 在pH 3.0时, 由DLS测得聚集体的平均 R_{h} 为45 nm, 且粒径分布比较窄. 对于球形物体, 平均流体力学半径与实际半径相等, 这与TEM结果(尺寸为90 nm)一致. 由Zimm图分析SLS结果, 表明聚集体的平均 M_w 为 $(2.54 \pm 0.25) \times 10^7$ g/mol, R_g 为45 nm. 若聚集体为实心球体, $R_{\text{h}} = 0.77R_g$. 而 $R_{\text{h}} = R_g$, 说明聚集体为中空球体. 由此, 可以确定 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 在水溶液中会自组装为一个类似囊泡状的中空球体结构, M_w 等价于1150个 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 巨型离子, 恰好可以组成一个半径为45 nm的单层球壳, 被称为“黑莓结构”(“blackberry” structure), 如图4所示^[37].

其他强电解质类型的杂多蓝(如 $\{\text{Mo}_{132}\}$, $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 和 $\{\text{Mo}_{368}\}$)在溶液中也有相似的自组装行为^[38,39-41]. 甚至一些嵌入多酸且不溶于水的金属纳米粒子也有相似的性质^[40]. 事实上, 对于亲水性巨型离子来说, 当它尺寸足够大, 并带有适量电荷时, 这种自组装现象是普遍存在的. 但多酸的形状并不会对最终组装体的几何结构产生很大影响, 可能是因为在“黑莓”结构表面, 这些巨型离子并不会直接

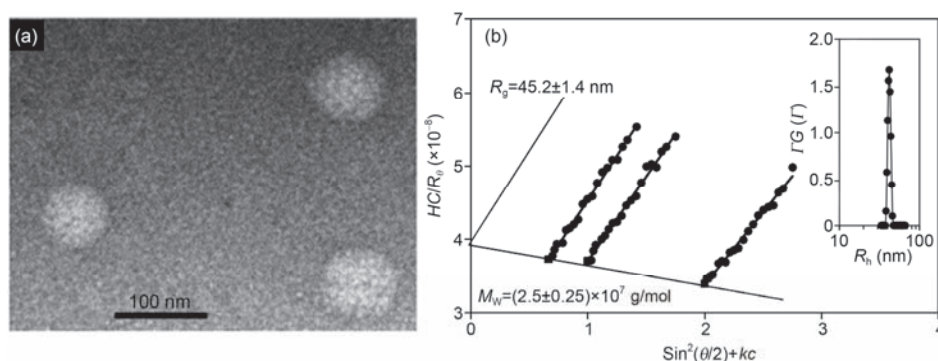


图3 $\{\text{Mo}_{154}\}$ 稀溶液形貌研究的TEM和Zimm图. (a) $\{\text{Mo}_{154}\}$ 巨型离子稀溶液的TEM图, 表明溶液中存在半径约为45 nm的球形粒子. (b) pH 3时, $\{\text{Mo}_{154}\}$ 水溶液SLS结果的Zimm图, 内插图为相同溶液DLS结果的CONTIN分析^[37]

Figure 3 The TEM image and Zimm plot on dilute aqueous solution of $\{\text{Mo}_{154}\}$. (a) TEM image on dilute aqueous solution of $\{\text{Mo}_{154}\}$ macroions showing the existence of spherical, ~45 nm radius assemblies. (b) Zimm plot based on the SLS study of the $\{\text{Mo}_{154}\}$ aqueous solutions at pH 3; inset: CONTIN analysis on the DLS study of the same solution. Copyright 2003 Nature Publishing Group^[37]

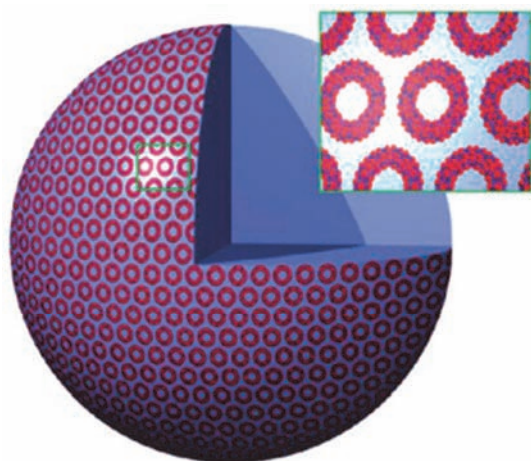


图4 (网络版彩色){Mo₁₅₄}水溶液中所形成黑莓结构的示意图^[37]

Figure 4 (Color online) Schematic plot showing the supramolecular blackberry structure formed by {Mo₁₅₄} macroions in aqueous solution. Copyright 2003 Nature Publishing Group^[37]

接触。

2.2 研究多酸在溶液中的自组装过程

“黑莓”结构在热力学上是稳定的，这一点和胶体体系完全不同^[21,42-45]。两亲性分子的自组装过程很快，而巨型离子的组装却是一个缓慢的过程^[21,46,47]。通过长时间的观测和动力学研究，发现其与病毒衣壳蛋白质的组装很相似^[21]。

2.2.1 自组装过程的动力学特性

“黑莓”结构形成过程缓慢，因而允许我们可以对其自组装机理进行详细的研究。图S1代表在不同浓度下，由SLS和DLS表征{Mo₇₂Fe₃₀}的组装过程^[45]。SLS结果显示，散射强度随时间增强，这说明在溶液中形成了尺寸较大的结构。DLS表明：(1) 在溶液中

存在分散的巨型离子($R_h \sim 1.2$ nm)和“黑莓结构”($R_h \sim 25$ nm)两种类型的粒子；(2) 随着第2个峰(大尺寸粒子)增大，第1个峰(小尺寸粒子)逐渐减小，说明分散离子在逐渐组装为“黑莓结构”；(3) 在整个组装过程中，“黑莓结构”的尺寸基本保持不变。综合以上信息，判断“黑莓”的形成机理如图5所示。单体形成二聚体(或者低聚物)，这一步直接决定组装速率；一旦低聚物形成，它们会快速组装成合适尺寸的“黑莓”组装体^[46,48]。

“黑莓结构”组装缓慢的原因是，从单个的巨型离子组装为“黑莓”需要跨越很高的能垒。由时间分辨SLS，研究在不同温度下{Mo₇₂Fe₃₀}水溶液初始的“反应”速率，发现随着溶液温度的升高，“速率”大大增大。根据阿仑尼乌斯方程 $\ln(k) = -E_a/RT + \ln A$ ，可以得到形成低聚物的活化能为 $\sim(115 \pm 8)$ kJ/mol，如图S2所示^[48]。

2.2.2 组装过程中存在停滞期

在不含或者含有少量一价阳离子(例如，浓度为0.017 mol/L的NaCl, NaBr, NaI或者Na₂SO₄)的{Mo₇₂Fe₃₀}水溶液中，SLS显示其组装与时间呈线性关系，类似于一级反应^[48]。同时，通过SLS发现在稀溶液中，{Cu₂₀P₈W₄₈}^[46]和{Mo₇₂Fe₃₀}^[48]的自组装过程中有一个停滞期。当在体系中加入盐、甘油、黏性溶剂或者水溶性溶剂时，这个停滞期会变得更明显(图S3)。整体来说，动力学曲线是S型的^[47]。

据报道，病毒衣壳形成的动力学曲线也是S型的^[51]。除此之外，酯的水解、囊泡的形成以及纳米粒子制备的动力学曲线也与此类似。这是两步反应的一个典型特征：在初始的停滞期，反应生成均聚物核；当核的数量达到临界值，低聚体或者单体会快速

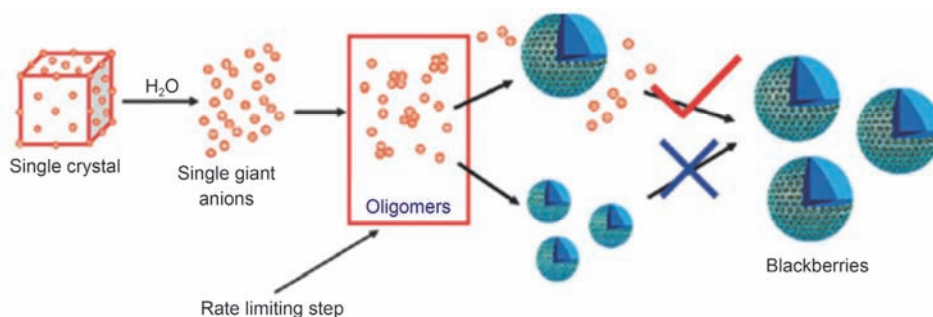


图5 (网络版彩色){Mo₇₂Fe₃₀}水溶液中，黑莓结构形成机理的示意图^[46,49]

Figure 5 (Color online) Possible mechanisms of {Mo₇₂Fe₃₀} blackberry formation in dilute aqueous solution. Copyright 2010 American Chemical Society^[46,49]

组装为“黑莓”结构^[47].

2.3 研究“黑莓结构”的组装、分解以及尺寸调控方式

“黑莓”的组装、分解以及尺寸调整,可以通过调整巨型离子的电荷密度、溶剂极性或者盐浓度来实现.

组装-分解的开关由电荷密度控制. 其中,巨型离子的电荷密度与溶液的pH、溶剂极性、浓度以及温度有关. 例如,当0.5 mg/mL {Mo₇₂Fe₃₀}水溶液的pH<2.9或在{Mo₁₃₂}的丙酮-水体系中,丙酮的体积分数超过70%,巨型离子都会因为电荷密度太小,而无法完成自组装. 在这种状况下,在{Mo₇₂Fe₃₀}水溶液添加盐或增加{Mo₁₃₂}丙酮-水体系中的水含量,可以重新引发自组装^[24,52]. 用相反的方式,可以实现“黑莓结构”的分解. 与{Mo₇₂Fe₃₀}类似,{Mo₇₂Cr₃₀}的组装与分解由pH控制,转变点为pH 2.7^[53]; {Mo₇₂V₃₀}在丙酮体积分数不超过90%同时不低于2%的丙酮-水体系中,都可组装为“黑莓”结构^[53].

电荷密度对于组装体的尺寸也有重要影响. 改变弱酸型的多酸溶液pH,改变强电解质类型多酸的溶剂极性,或者在巨型离子溶液中加入阳离子表面活性剂,都可以实现对组装体尺寸的调控. 在{Mo₇₂Fe₃₀}的水溶液中,“黑莓”的尺寸随着pH的增大而减小. pH 3.0时,“黑莓”的尺寸为50 nm; pH 6.0时,尺寸为15 nm(图S4)^[52]. pH由2.7增大到7.0,{Mo₇₂Cr₃₀}所形成组装体的尺寸由70 nm减小为40 nm^[53].

{Mo₁₃₂}的丙酮-水体系中,丙酮体积分数从3%增大到70%,组装体尺寸可由45 nm增大到100 nm.

含有长烷基链的阳离子表面活性剂与巨型离子以固定比例结合,可以精确减少巨型离子的有效电荷,如图6所示. 以{Mo₇₂V₃₀}为例,因为其电荷密度比较高,在极稀的水溶液中并不存在组装行为^[54]. 在体系中加入少量的水溶性阳离子表面活性剂,例如,溴化十六烷基三甲铵(CTBA)、正辛基三甲基溴化铵(OTBA),{Mo₇₂V₃₀}的电荷密度会减小,从而可组装为“黑莓”结构(图6).

电荷控制的组装过程,恰恰可以用来解释“黑莓结构”的形成机理,囊泡的尺寸与溶剂介电常数的成反比例关系^[55,56].

2.4 研究多酸溶液自组装过程中的自识别行为

自识别行为是生物分子中广泛存在的重要现象,与很多生物功能直接相关. 因此,了解自识别行为背后的机理至关重要^[21,47]. 多酸巨型离子具有与生物大分子相似的特征,是研究生物大分子自识别行为的理想模型. 因而可以设计一个简单的实验:将多酸巨型离子混合起来,观察其混合溶液在自组装过程中是否存在自识别行为. 其中,由近距离相互作用(例如疏水相互作用)驱动自组装过程不能用来观察自识别行为,例如,不同类型的表面活性剂混合在一起通常形成混合胶束. 相比之下,“黑莓”的形成是由远程的静电相互作用控制的,可以作为研究自识别行为的实验对象.

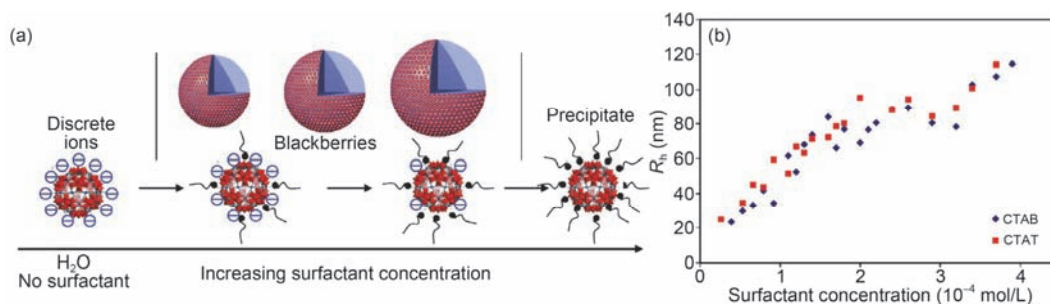


图6 (网络版彩色)阳离子表面活性剂对{Mo₇₂V₃₀}组装过程的影响. (a) 在{Mo₇₂V₃₀}水溶液中缓慢滴加烷基化的三甲胺氯化物阳离子表面活性剂,{Mo₇₂V₃₀}巨型离子的电荷密度逐渐降低,诱导黑莓结构的形成.随着表面活性剂加入量的增多({Mo₇₂V₃₀}电荷密度减少),黑莓结构的平均尺寸逐渐增大. (b) 由DLS测得,含有CTAB或者CTAT表面活性剂的{Mo₇₂V₃₀}水溶液的R_h. {Mo₇₂V₃₀}水溶液的浓度为0.5 mg/mL,等价于摩尔浓度2.6×10⁻⁵ mol/L^[54]

Figure 6 (Color online) The effect of cationic surfactants on the assembly process of {Mo₇₂V₃₀}. (a) Gradually introducing alkyl trimethylammonium halide cationic surfactants into the dilute aqueous solution of {Mo₇₂V₃₀} clusters can gradually decrease the charge density of the {Mo₇₂V₃₀} macroions and induce blackberry formation. The average blackberry size increases with increasing surfactant amount (i.e., decreasing charge density of {Mo₇₂V₃₀}). (b) Average hydrodynamic radius (*R_h*) of the {Mo₇₂V₃₀} blackberries in aqueous solution containing CTAB or CTAT, measured by DLS. The concentration of {Mo₇₂V₃₀} is 0.5 mg/mL, equivalent to a molar concentration of 2.6×10⁻⁵ mol/L. Copyright 2009 American Chemical Society^[54]

{Mo₇₂Fe₃₀}和{Mo₇₂Cr₃₀}这两种球形“Keplerate”分子簇都具有30个特征的活性M(H₂O)基团,可与非Mo原子配位,但是其表面水合层迁移率以及去质子化程度不同。{Mo₇₂Fe₃₀}的水配体可释放7个质子, {Mo₇₂Cr₃₀}的只能释放5个质子^[53]。研究{Mo₇₂Fe₃₀}和{Mo₇₂Cr₃₀}的混合水溶液,观测其自组装过程,以确定它们形成的黑莓结构是均质的还是由不同组分形成的(图7)。DLS结果表明,在溶液中存在两种不同尺寸的较大结构(图S5)。图中的2个峰分别对应于相同pH下{Mo₇₂Cr₃₀}水溶液和{Mo₇₂Fe₃₀}水溶液的峰。通过分析2个峰相对应粒子的元素种类,可以确认在其自组装过程中存在自识别行为。其中,2种“黑莓”结构可以通过过滤从母液中分离出来^[50]。

如第2.2.1节所述,低聚物的形成是“黑莓”形成的限速步骤。自组装前期(仍处于停滞阶段)的时间分辨SLS研究表明,新鲜制备的{Mo₇₂Cr₃₀}和{Mo₇₂Fe₃₀}水溶液的曲线斜率几乎相同,均有较小的停滞期,说明在溶液中,2个二聚体/寡聚体形成过程的动力学很相似。SLS研究还表明,不管是在停滞阶段还是随后的自组装过程中,在相同浓度下,单个多酸的组装速度要比混合物快,这意味着自识别行为早在低聚物形成时就已经存在。低聚物形成过程中能垒较大,这使得具有微小差异的粒子也能够进行自识别。根据目前的结果来看,产生自识别的最关键因素是这两种巨型离子之间微小的电荷密度差异。另外,30个等价的Cr^{III}(H₂O)和Fe^{III}(H₂O)基团的水配体在不稳定性

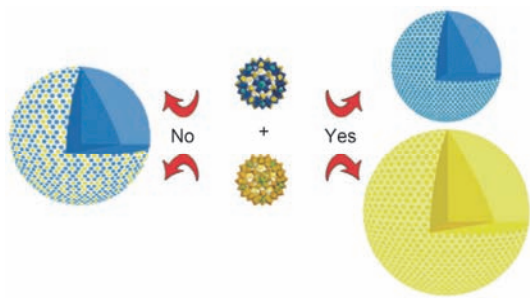


图7 (网络版彩色){Mo₇₂Fe₃₀}和{Mo₇₂Cr₃₀}混合水溶液的组装示意图。在混合水溶液中,{Mo₇₂Fe₃₀}和{Mo₇₂Cr₃₀}会分别自组装为不同的“黑莓”结构。{Mo₇₂Cr₃₀},{Mo₇₂Fe₃₀}以及巨型离子间的界面水,不会形成混合“黑莓”^[50]

Figure 7 (Color online) The assembly process in the mixed dilute aqueous solution of {Mo₇₂Fe₃₀} (top) and {Mo₇₂Cr₃₀}. In mixed dilute aqueous solutions, the clusters (polyhedral representation) {Mo₇₂Fe₃₀} and {Mo₇₂Cr₃₀} self-assemble into different (i.e., individual) blackberry structures of the Cr₃₀ and Fe₃₀ type—with interfacial water between the macroions—and do not form mixed species. Copyright 2011 AAAS^[50]

(例如停留时间)方面差别很大。因此,两种超结构中的巨型离子间的界面水迁移率和非均质性差异很大,其中,{Mo₇₂Cr₃₀}型“黑莓”的氢键网络更加致密和稳定。界面水的迁移率不同可以通过以下事实证实:Ca²⁺通过{Mo₇₂Cr₃₀}“黑莓”膜的传输速度要比{Mo₇₂Fe₃₀}所形成的结构慢3~4.57倍^[50]。

3 SAXS在多酸溶液中的应用

作为最重要也是应用最广泛的多酸研究技术,X射线衍射可以在原子级别表征多酸单晶的精确结构。但是获取可用于单晶衍射的高质量单晶是非常困难的,需要仔细地调整溶液结晶环境并挑选晶体。而在结晶过程中多酸结构很容易被破坏,导致晶体结构与溶液中的多酸结构产生偏差^[57,58]。红外光谱、拉曼光谱、核磁共振光谱也被用来表征多酸的结构,但是这些方法只能提供有限的关于化学键或原子的信息^[59,60]。同时,质谱也被用来研究溶液中可能的多酸种类以及一些多酸形成过程^[25,27]。然而,考虑到溶液体系的复杂性,仅获得有关分子质量的信息还不足以确认多酸的精细结构。另一方面,多酸的超分子聚集体通常具有较大的尺度(>10 nm),一般可以使用透射电子显微镜和动态光散射来研究^[23,24,28,29]。

对于多酸溶液的研究来说,SAXS有很多优势。SAXS可以表征从1 nm到数百纳米的结构,可以完全覆盖多酸及多酸超分子结构的尺度^[28,57,58,61~63];作为一种非破坏性的检测手段,液体和固体都可以使用SAXS来表征;而且该方法不需要经历复杂的制样过程,为原位分析样品提供了可能;除此以外,X光散射对于多酸主要元素组成之一的重金属尤其敏感,因而散射数据的信噪比很高。这些特点都使得SAXS成为一种研究多酸溶液的重要手段,可以从中得到许多信息,如形貌结构、形成机理、反离子分布与粒子间相互作用等^[24,57,58,63~68]。

3.1 表征溶液中多酸的形貌与行为

多酸的形貌结构与溶液行为为确定溶液中多酸种类与研究多酸之间较弱的相互作用提供了重要的信息。小角散射中的形状因子与多酸的形貌结构直接相关,但是需要合适的数据处理方法来从散射数据中提取与多酸形貌结构相关的信息。因为只有形状因子在确定粒子形貌时有用,所以需要通过稀溶液来消除结构因子的影响。但是过低的浓度会导致

信噪比较低,因此需要测试一系列不同浓度的样品来确定合适的溶液浓度.为了提取出溶液中与多酸形貌结构相关的信息,有3种方法被用来处理多酸溶液散射数据:(1)应用Guinier公式得到溶液中粒子的 R_g ^[61,62,69];(2)应用傅里叶变换得到距离对分布函数(pair distance distribution function, PDDF)^[22,29,59,63,70~72];(3)使用经典的模型拟合实验数据^[23,24,26,28,57,58,60,61,73~82].

在SAXS中,参数 R_g 被定义为所有电子到粒子重心距离的均方根,可通过将散射曲线低 q 值的区域应用Guinier公式拟合得到^[36].因此,溶液中粒子的空间尺度可以用 R_g 来估计.有些情况下,在溶液中可以形成具有不同尺寸的不同种类多酸,那么通过监控 R_g 的变化有助于了解溶液中多酸的形成或聚集等行为^[36,61,62].

在焦磷酸功能化过氧化铀纳米簇的合成中,SAXS被用来检测不同pH溶液中纳米簇种类的变化情况^[61].随着pH降低,纳米簇 R_g 先从7.65增加到9.01 Å,然后降低到8.32 Å,最后稳定在3.86 Å.这种阶段性的变化体现了一种多相的溶液体系.通过将 R_g 的分析与核磁共振波谱和X射线衍射结合,确定了多种纳米结构的形成途径,其中包含有多个聚集、解聚过程^[61].在相似的研究中,时间分辨的SAXS被应用于检测 $\{U_{20}P_6\}$ 分子簇在富含锂元素的溶液中的变化情况^[62].通过将SAXS数据分析(R_g 在48 h内从7.07 Å增加到7.67 Å)与时间分辨的拉曼光谱、 ^{31}P 核磁共振波谱以及晶体结构数据结合,研究人员提出了分子簇结构由 $\{U_{20}P_6\}$ 到 $\{U_{24}\}$ 的转化机理^[62].

PDDF将散射曲线从倒易空间转化为实空间距离对的概率分布^[36].由于信息是在实空间展现的,因此PDDF所给出的形貌信息比散射曲线要更加直观.一般的形貌和最大距离(D_{max})可以从PDDF中估计得到(图8).

为了研究一种Preyssler多酸 $[YP_5W_{30}O_{110}]^{n-}$ 在电化学还原下的影响,SAXS被用来表征其形貌^[70]. R_g 值表明这种多酸的尺寸与其所带电荷数无关.从得到的PDDF可以进一步说明带不同电荷的 $[YP_5W_{30}O_{110}]^{n-}$ 具有相同的尺寸与形貌,因为它们的PDDF完全相同(图S6).而这种非对称的PDDF表明该结构是一种空心结构.在研究含钴元素的多酸中, R_g 与PDDF被用来确认溶液中的多酸种类.当溶液pH从11降到5.5时,可得 $[Co_9(H_2O)_6(OH)_3(HPO_4)_2(PW_9O_{34})_3]^{16-}$ (Co_9)非常相似的PDDF,说明 Co_9 在该pH范围能够稳定存在.而

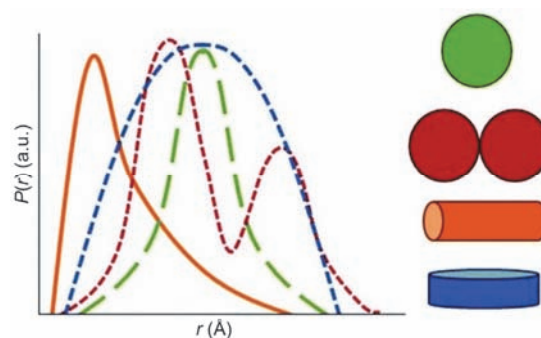


图8 (网络版彩色)不同形状粒子的PDDF^[59]

Figure 8 (Color online) PDDFs of particles with different shape. Copyright 2015 The Royal Society of Chemistry^[59]

当pH降到4.4以下时, R_g 与PDDF都发生了变化.当pH降到1.5时, R_g 与 D_{max} 分别降到4.8与13.3 Å. PDDF从双峰变为单峰,与Keggin型多酸一致(图S7).

由于SAXS提供的是整个样品信息的统计值,因此计算 R_g 与距离对分布函数需要考虑到整个体系的复杂性与多分散性.一般来说,对于多酸反应体系等较为复杂的样品,溶液中包含有许多不同种类的分子簇,均对散射的结果有贡献.因此如果希望通过计算分子簇的 R_g 得到相关信息,就需要考虑到溶液中共存的更大或者更小的结构,这些结构的存在对于 R_g 的准确性有很大的影响.另外一个问题是结构因子 $S(q)$ 的影响.只有当溶液浓度很稀时,才能够忽略结构因子的影响,这个时候Guinier公式才成立.然而,对于多酸分子簇的反应溶液,其浓度经常偏离稀溶液的条件,导致在散射曲线的低 q 值区域经常会有严重的上升或下降,即无Guinier区域出现,这时候无法应用Guinier公式得出 R_g ,或者结果有较大误差.

对于距离对分布函数而言,整个体系的多分散性同样会对其分析结果产生较大影响.与计算 R_g 类似,结构因子也会对结果产生影响.更重要的是,考虑到计算PDDF常用的间接傅里叶变换方法的原理, D_{max} 需要人为确定^[83].然而,确定 D_{max} 需要大量的反复实验以及一定的经验.不合适的 D_{max} 值的选取,特别是偏大的情况,可能会导致对较大距离处的PDDF的振荡峰产生错误的解读,然而其实这些振荡峰并不包含真实的信息,只是傅里叶变换下产生的一种过拟合的情况.

与 R_g 和PDDF可以直接从散射曲线中得到相比,模型拟合可以提供更多有关多酸在溶液中的形貌结构的信息.已有软件如Crysol可以从单晶衍射数据生

成理论散射曲线用来与实验曲线拟合. 通过比较实验曲线与理论曲线, 可以确定溶液中多酸的种类.

在 $\{\text{Mo}_{132}\}$ 形成机理的研究中, $\{\text{Mo}_{132}\}$ 结构在溶液中的稳定性通过使用理论曲线与实验散射曲线的拟合得到证实. 通过时间分辨SAXS关注几个特征振荡峰的变化, 监控了 $\{\text{Mo}_{132}\}$ 的形成过程^[57]. 在Keggin $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ 分析中, 使用晶体结构得到的理论曲线拟合实验曲线的方法确认了该核壳结构在水溶液中长期的稳定性. 通过调整核壳结构中核的位置, 生成了不同的模型及其理论散射曲线. 通过将这一系列理论曲线与实验曲线的对比, 发现核处在壳正中央的构象的拟合结果有着最小的方差, 展现出最佳的拟合结果(图S8)^[58].

在没有事先获得的模型如单晶结构模型的情况下, 也可以使用一些比较简化的通用几何模型来拟合. 到目前为止, 已经有各种不同形状模型的散射函数被推导出来, 并且大部分已经被SasView或SASfit等软件内置, 还有许多几何参数与多分散性等参数可调, 可以用来进行实验数据的拟合. 虽然这些模型比较粗略与简化, 但是通过这些模型的拟合可以获得尺寸与形状相关的大致信息. Liu课题组^[28]使用空心球壳模型拟合 $\{\text{Mo}_{132}\}$ 水溶液的SAXS曲线. 空心球壳的理论曲线与实验曲线在形状与峰位置等方面都符合得很好, 说明在溶液中存在空心球壳的结构(图S9). 该实验曲线也同使用Crysol从 $\{\text{Mo}_{132}\}$ 晶体结构计算的理论曲线符合得很好^[84]. 这些结果都表明 $\{\text{Mo}_{132}\}$ 在稀溶液中的稳定性较好. 他们还研究了基于多酸的表面活性剂, 一种六钼酸头部连有烷基尾部. 研究发现一种核壳模型的理论曲线与实验曲线

符合的很好. 这说明该表面活性剂通过自组装形成花状胶束结构(图9), 该结果被透射电子显微镜所进一步证实.

尽管在许多研究中有成功的应用, 模型拟合的方法仍存在问题. 通过单晶模型来拟合存在的问题首先是不能研究未知的结构, 必须先得到单晶数据. 然而生长单晶是非常困难的, 同时也存在分子簇的结构在结晶的过程中被破坏的可能, 导致溶液结构与单晶结构不符合. 使用几何模型来拟合虽然可以研究未知的结构, 但是对于多酸分子簇而言, 大部分已有的几何模型都过于粗糙, 许多多酸的结构不能用这些模型很好的描述. 如果没有其他的信息, 从众多模型中寻找合适的模型以及合适的参数只能通过大量的实验, 这将耗费大量的时间与精力.

除了上述方法, 一种从头算的方法最近被用来确定多酸在溶液中的形貌^[85]. 该方法不需要任何其他的信息, 直接从SAXS数据得到三维模型. 对于不同结构与尺寸的多酸, 该方法可以得到很好的结果. 使用这种方法, 小角散射数据的快速、自动化分析将成为可能. 在未来的多酸的研究中, SAXS与从头算方法的结合具有巨大的潜力.

3.2 观测多酸溶液中的反离子分布

在多酸的溶液体系内, 多酸表面高度密集的负电荷与带正电荷反离子之间的静电作用会对多酸的表面特性产生巨大影响, 因此想要研究多酸在催化和光敏材料等领域的潜在应用, 需要对多酸的反离子分布进行系统性的研究^[30,86-88]. 此外, 还可以通过改变阳离子种类调控多酸的结构和性能, 例如采用

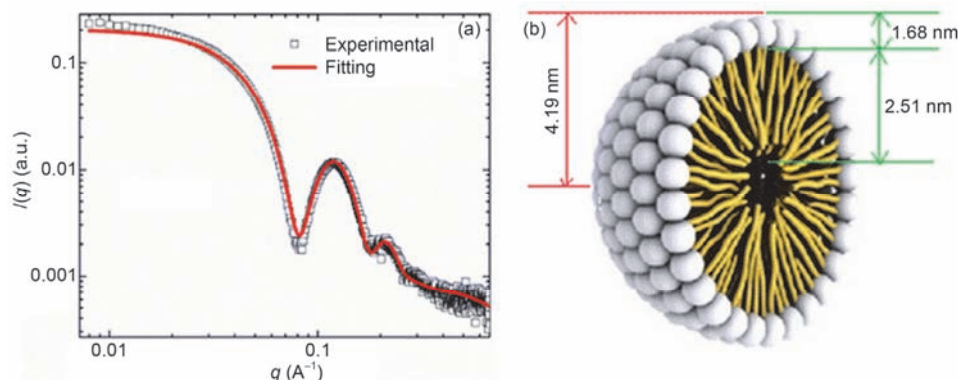


图9 (网络版彩色)溶液散射曲线以及核壳模型的拟合结果(a)以及胶束结构的图示(b)^[28]

Figure 9 (Color online) SAXS curve of solution and fitted with core-shell model (a) and graphical representation of the micelle structure (b). Copyright 2014 John Wiley & Sons^[28]

离子液体或阳离子表面活性剂作为反离子实现对多酸性能的调控. 相比于简单离子, 多酸离子尺寸较大, 负载的电荷数目更多, 而且极易溶于极性溶剂形成真溶液, 与热力学不稳定的胶体悬浮液完全不同^[20,21,30]. 因此, 多酸的溶液行为与电解质体系(例如简单离子和胶体体系)也有很大不同, 特别是多酸与反离子间的作用行为和电解质离子间作用行为完全不同. 此外, 还可以将多酸离子作为模型来解释聚电解质的溶液行为. 在聚电解质体系内存在聚合物链间和聚合物链内两种相互作用, 这导致聚电解质溶液性能分析变得十分复杂^[20,21,30]. 相比而言, 具有明确的刚性分子结构的多酸巨型离子可作为只考虑聚电解质聚合物链间的相互作用的简化模型^[21,89]. 因此, 用多酸作为模型, 研究其与反离子之间的相互作用, 可以帮助理解聚电解质间的“类电荷吸引”现象^[90].

多酸-反离子复合体属于离散的复杂离子体系, 可用小角X射线散射检测多酸周围反离子的特征结构. 多酸带有大量负电荷, 其与反离子之间的相互作用足够克服反离子的热运动, 使得反离子在多酸的表面富集^[20,21,30]. 在典型的富集情况下, 这些反离子可以直接与多酸的表面接触, 或者在多酸表面被一层或几层水分子层隔开^[20,21,30]. 多酸和反离子复合体模型依赖于多酸与反离子之间静电作用和水合作用的平衡关系. 尺寸较大的多酸和反离子间距通常很短, 这种情况下, 多酸-反离子复合体的尺寸和单独多酸的尺寸差不多. 因此, 具有重反离子(例如金属离子)的复杂体系很适合于用SAXS技术进行表征. 但是由于X射线对于电子密度较低的元素灵敏度低, SAXS并不能用于表征反离子是有机物或轻金属的复杂体系. 事实证明, 反离子在多酸表面的富集状态能够改变纯多酸的形状因子. 在小角X射线散射曲线的Guinier图分析中, 粒子回转半径的增长是判断反离子富集层形成的主要依据之一^[64]. 为了进行更精确的分析, 也常用PDDF计算多酸周围的反离子分布^[68]. 由于反常小角X射线散射(ASAXS)能够分离出SAXS数据中反离子分布的贡献, 因此这一方法能够提供更精确的反离子位置信息^[26]. 多酸周围反离子的交换或取代可以使用类似方法进一步确认^[26].

六铌酸盐 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$, 尺寸约为0.8 nm)是一类典型的Linqvist型多酸, 它是第一个利用SAXS直接观测多酸-反离子在溶液中形成离子对的多酸(图S10)^[64].

具体实验方案为, 在 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 的水溶液中加入不同量的碱金属离子(K^+ , Rb^+ 和 Cs^+)盐, 分别进行SAXS分析. 在典型的六铌酸盐SAXS曲线中, 相应溶液内复合离子的 R_g 可通过绘制Guinier图的方法计算得到, 即在低 Q 范围($R_g Q_{\max} < 1$)内做 $\ln[I(Q)]-Q^2$ 图^[64]. 由 R_g 的定义可知, 反离子的富集对 R_g 的影响主要取决于反离子的相对质量大小、多酸与反离子的相对距离和所富集反离子的数目. 具有不同类型反离子的六铌酸盐单晶结构可以从之前的研究中获得, 这些单晶结构是对多酸-反离子复合物的 R_g 进行理论计算的理想模型^[64]. 将通过SAXS实验获得的 R_g 与由单晶结构理论计算得到的 R_g 进行比对, 结果表明, 即使在溶液中, 反离子也是紧密结合于六铌酸附近, 这与单晶结构中的富集状态一致. 如图10所示, 在反离子没有过量的情况下, 仍可以观察到这种紧密的离子对结构, 这也说明了 $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$ 与反离子具有很强的相互作用^[64]. 但是, 当多酸的尺寸较大时, 由反离子不同而导致的 R_g 变化程度会大幅变小, 可以归入 R_g 值的误差范围内, 限制了这一方法的普适性.

在没有晶体信息的情况下, 可以通过对多酸SAXS数据的PDDF分析确定其附近的反离子分布. $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ (化学式为 $\text{Na}_8\text{K}_{14}(\text{VO})_2[\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3\}_{10}\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)_2\}_2\{\text{VO}(\text{H}_2\text{O})\}_{20}(\text{VO})_{10}(\{\text{KSO}_4\}_5)_2\} \cdot \text{ca.}150\text{H}_2\text{O})$ 是一种尺寸约为2.5 nm的中空球状多酸, 在稀溶液中它负载有31个负电荷^[68]. $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 稀溶液的SAXS曲线与典型的纳米中空球体模型的散射曲线很相似(图S11). PDDF(在某一离子内找到矢量距离为 r 的概率)可以通过对SAXS数据进行傅里叶变换获得, 它能够对具有物理意义的粒子构象进行描述. 当 r 值等于溶液中粒子的最大直径时, PDDF等于零. $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 稀溶液的SAXS数据(图S12)表明离散的 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ (最大直径为26 Å的中空球形离子)团簇不具有反离子富集结构. 有趣的是, 当 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 水溶液浓度增加到0.052 mmol/L以上或通过向溶液中加入丙酮, 使溶剂极性降低到某一值时, 在PDDF图中的长距离范围内会出现额外的峰. 在0~26 Å范围内, 原始分布函数未发生变化, 这表明存在离散的 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 巨型离子. 在PDDF图中其他的峰表明在大离子表面0.2~0.9 nm范围内有紧密结合的反离子存在. 如果降低溶剂极性或增加多酸浓度, 新峰的高度(概率)会越来越高(图S12)^[68]. 与此同时, 通过PDDF分析发现反离子富集状态的形成与黑莓结构多酸的

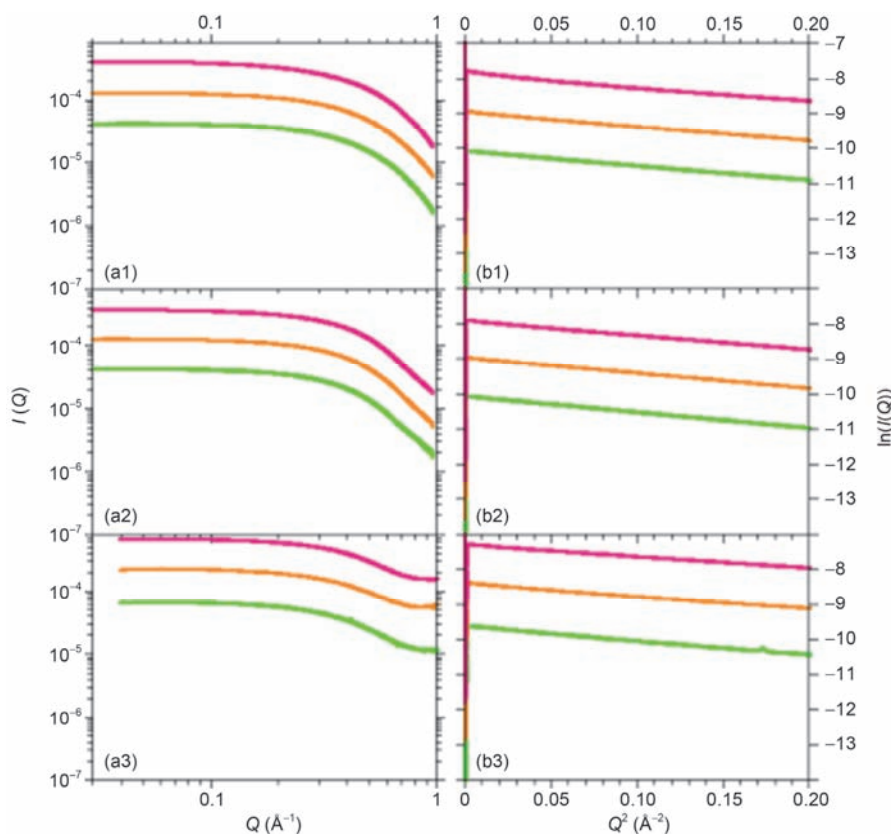


图10 (网络版彩色)不同浓度 $A_8Nb_6O_{19}$ 的SAXS谱图和Guinier谱图. (a) 3 mol/L AOH 中不同浓度的 $A_8Nb_6O_{19}$ 的SAXS谱图(A代表K(a1), Rb(a2), Cs(a3)), 浓度分别为 55.6, 16.7, 5.56 mmol/L. (b) 相应的Guinier谱图^[64]

Figure 10 (Color online) The SAXS data and Guinier plots of the $A_8Nb_6O_{19}$. (b) SAXS data for $A_8Nb_6O_{19}$ (A=K (a1), Rb (a2), Cs (a3)) in 3 mol/L AOH with concentrations of 55.6, 16.7, and 5.56 mmol/L. (b) The corresponding Guinier plots. Copyright 2009 John Wiley & Sons^[64]

形成是同步进行的. 这表明反离子在多酸表面的富集作用对多酸的自组装形态存在一定影响. 平均场模型被用于解释紧密结合的反离子在类电荷巨型离子之间的互相吸引中的作用. 改变溶剂极性是引发反离子结合以及巨型离子自组装的另外一种方式. 通过实验和计算发现, 巨型离子之间的类电荷吸引和自组装现象是由巨型离子-反离子结合引发的.

通过对多酸溶液进行ASAXS分析, 可以精确表征多酸周围的反离子分布. 该技术使用的同步辐射光源, 通常具有较大的X射线能量范围, 包含所有离子组成元素的吸收边, 从而获取有限的对比度的变化^[68,91]. 按照这一方案, 可以通过在反离子元素吸收边附近改变X射线电子能量, 来分离出散射曲线中反离子的贡献^[26]. 当有典型的重元素反离子存在时, 在 $0.05\sim 0.2\text{ \AA}^{-1}$ 的 Q 值范围内, 可以观察到 $I(Q)$ 的明显变化^[26]. 如图S13所示, 向 $\{Mo_{72}V_{30}\}$ 的水溶液中引入 Rb^+ , 散射曲线会发生明显的变化. 这些差异表明

在巨型离子溶液中, Rb^+ 是各向同性分布的. 这不仅证实了 Rb^+ 离子和 $\{Mo_{72}V_{30}\}$ 之间的结合作用, 而且说明了 Rb^+ 离子取代了 $\{Mo_{72}V_{30}\}$ 溶液中原来的反离子 K^+ . ASXAS技术可以区分稀溶液中不同的单价阳离子, 对于探索反离子在这些亲水巨型离子周围的分布情况具有重要意义. 同步辐射能够获得宽光谱的X射线, 因此这一技术在探索不同反离子分布方面有很重要的应用.

3.3 研究溶液中多酸分子间的相互作用

根据SAXS的倒易原理, 在小角度散射范围内, 大分子或中型分子结构会产生明显的信号, 这是小角散射技术表征软物质结构的核心优势之一^[34,92]. 在溶液体系中, 分子构象会随着分子溶质或溶剂性质的变化快速改变, SAXS技术是研究此类复杂体系的理想工具^[93]. 典型单组分溶液的SAXS曲线中, 散射强度由两个方面的贡献构成: (1) 形状因子, 反映

溶液中粒子的形貌结构; (2) 结构因子, 包括溶液中粒子间相互作用(相互排斥、相互吸引或聚集). 由于溶液中粒子间相互作用的空间尺度大于粒子的空间尺度, 因此, 在SAXS曲线数据低 Q 范围内, 可得到有关结构因子的丰富信息.

Antonio课题组^[66]通过SAXS技术研究了Keggin型杂多酸-三正丁基-正烷基磷酸酯(TBP)在溶液中的第三相体系. 这种第三相体系属于典型的复杂溶液体系. 通过散射数据分析可知, 平均的质量中心分布距离是18~24 Å. 同时, 通过Baxter黏球模型, 从SAXS数据中成功地得到了杂多酸溶剂合物与中等尺度结构之间的相互作用^[66]. 可通过比较相互作用能 $U(r)$ 和与相分离情况关联的 $-2K_B T$ 值的大小来判断在第三相中杂多酸溶剂合物的形貌结构^[66]. 相互作用能的计算方法如图S14中公式所示. 但是, 通过SAXS计算得出的 $U(r)$ 值是SANS计算结果的2.5倍. 这一差异可能是因为X光和中子对杂多酸核和外部有机结构的敏感程度不同^[66].

结合SAXS和MD模拟, Antonio课题组^[94]研究了带电胶体和蛋白质水溶液的短程吸引和长程排斥(SALR)行为, 如图S15所示. Keggin型杂多酸(HPAs)具有简单的电荷体系, 且在水溶液中带有不同电荷的Keggin型杂多酸皆为单分散的球形结构, 这使得其成为MD模拟和后续的SAXS数据处理的理想模型. 较为重要的是, 在小角数据的处理中, 总的背景散射强度被可分为2个部分: (1) 溶剂的散射; (2) 杂多酸的非相干散射. 第2部分的背景散射可以通过所有杂多酸原子形状因子的化学计量累加来估算. 减去背景散射之后, SAXS谱图的 Q 值在较大的区域内会有一个下降的趋势^[94]. 图S15(a)是部分SAXS数据. 除此之外, 在对比结构因子之前使用恒定参数将 $S(Q)$ 归一化. 基于以上假设, 溶液的温度、杂多酸浓度和杂多酸所带电荷数3个变量因素会导致溶液中杂多酸构象形态变化. 在水溶液中带有 $-3e$ (e 是1个电子所带电荷量)电荷量的杂多酸体系的结构因子具有2个相关峰, 表明溶液中既存在非连接单体, 又存在随机连接的Percolated状态单体^[94]. 但是, 水溶液中带有 $-4e$ 和 $-5e$ 的杂多酸体系SAXS图中结构因子曲线只有1个峰, 即只存在离散单体, 无连接状态单体. 围绕在HPAs周围的离子存在长程排斥, 但是, 在P-HPA离子间质子桥水桥氢键这种弱相互作用会产生近程吸引作用^[94]. 而对于存在近程和远程两种相互作用的

复杂体系, 通过SAXS采用P-HPA离子间平均作用力势函数(PMF)也能加以区分处理.

SAXS作为一种非破坏性测试手段, 非常适用于原位检测反应历程, 尤其是对于像杂多酸溶液这种复杂体系. 最近, Bera和Antonio^[65]巧妙地运用原位时间分辨SAXS证实水溶液中Keggin型杂多酸起始结晶过程存在2个步骤. Keggin溶液体系被推广至 $H_3PW_{12}O_{40}(P-HPA^{3-})$, $H_4SiW_{12}O_{40}(Si-HPA^{4-})$, $H_5AlW_{12}O_{40}(Al-HPA^{5-})$, 单还原P-HPA ($P-HPA^{4-}$), 双还原 $P-HPA^{3-}(P-HPA^{5-})$, 和单还原 $Si-HPA^{4-}(Si-HPA^{5-})$. 如图S16所示, 第1阶段: 在结晶的起始阶段, SAXS中同时存在单峰和双峰, 这表明在结晶开始之前, 水溶液中HPAs结构相关的液状相关结构形成^[65]; 第二阶段: SAXS曲线中, 在原来宽的相关峰上面堆叠着新的Bragg峰开始出现, 即, 在这一阶段既存在液状相关结构, 又存在晶体结构, 是两者共存的体系. 需要注意的是, 还原态的HPAs在处理时会被一定程度上氧化, 这使得以上分析变得复杂. HPA-HPA平均分布距离(d)和相关长度(ξ)这2个参数可以从SAXS曲线中推导出来, 也被用于判断结晶过程所处的阶段. 和传统观点中结晶过程会在溶液浓度达到平衡浓度之时立刻开始不同, 多酸的结晶过程需要经历2个阶段, 从电荷依赖的类浓溶液相态到亚稳态多相晶态转变. 而转变过程开始的时间会随多酸所带电荷量单调增加. 因此, 这一结晶过程主要受最稳定的氧化态所调控. 在这一过程中, 随着 d 和 ξ 的相应变化, 类浓溶液状HPA相首先演变成亚稳态多相晶态. 当达到 d 和 ξ 的临界值后, 亚稳态多相晶态出现, 再生长成平衡态晶体(图S16)^[65].

确实, 通过提取数据中的结构因子, SAXS可以作为一种通用的手段来研究溶液中多酸的相互作用. 这一方法已经被成功地运用于解释处于水溶液中多酸和极性溶液中阳离子表面活性剂之间的第三相的形成, 也被用于解释溶液中多酸的长程作用^[66]. 以上的发现都加深了我们对纳米尺度分子的理解, 并提升了我们设计多酸基多功能复合材料的能力.

4 SANS在多酸溶液中的应用

与X射线相比, 中子散射具有如下功能: (1) 可以分辨轻元素、同位素和原子序数紧邻的元素, 补充了X射线技术不能表征有机成分的空白. 例如, 氢和氘这对同位素对中子的散射具有差异性, 因而通过

对杂化材料相应结构进行氘代处理,可以选择性地提取杂化材料的结构信息^[20,36,57,58]; (2) 对于有自组装行为的杂化分子来说,中子散射的能量(毫电子伏到几百电子伏;其中,冷中子<5 meV;热中子,~25 meV)、散射矢量范围($0.00003\sim 100\text{ \AA}^{-1}$)完全满足杂化分子多尺度结构组装的时间、空间尺度要求,可以对杂化分子自组装过程中结构变化的动力学机制进行表征; (3) 中子散射表征手段对样品具有较好的穿透性,且属于无损检测,可对杂化软物质体系进行原位表征,因此中子散射是测定杂化材料有机成分的结构、构象和形态的有效手段^[57,58,95].

4.1 研究受限在纳米笼中氢原子动力学行为

Baglioni课题组^[96]利用非相干准弹性中子散射技术(QENS)研究了结构为 M_{30} -二十面体,尺寸约为2.5 nm的镓钾型钼氧酸纳米笼中氢原子的单粒子弛豫动力学. QENS是一种独特的中子散射技术,它在原子尺度上结合了空间和时间分辨率,能够在几埃的长度尺度上研究弛豫过程的几何特征,其时间尺度为皮秒至纳秒. 此外,由于氢独特的非相干中子散射截面,所观察到纳米笼的动力学在很多情况下与样品中氢原子的动力学直接相关,这极大地简化了数据建模以及与分子动力学(molecular dynamics, MD)的比较模拟.

为了更好地理解纳米笼内水分子的动力学行为以及内部配体的化学性质对纳米笼本身动力学的影响,这篇报道选取了具有疏水腔的中性 $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 和具有高亲电性空穴的 $\{Mo_{72}V_{30}\}$. 其中,位于 $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 纳米笼腔内的19个乙酸根配体,形成了一种独特的疏水壳(由于乙酸根配体中甲基的存在), $\{Na(H_2O)_{12}\}$ 簇被封装在直径约8 Å的壳内,与被包裹水分子的氧原子形成二十面体. 此外,分子之间的氢键网络可以认为是两个椅形 $\{(H_2O)_6\}$ 环和钠离子形成的夹心结构,是研究限制在疏水层表面水分子行为的理想模型. $\{Mo_{72}V_{30}\}$ 与 $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 具有相同的骨架结构,但是内部没有疏水基团,可用来作为对照结构研究内部配体化学性质对纳米笼本身动力学的影响^[96].

Baglioni课题组^[96]主要运用了飞行时间(time-of-flight, TOF)光谱仪和具有两种能量分辨率和不同能量窗口的背散射光谱仪BASIS,研究了甲基、笼内水分子和笼本身的动力学行为. 研究甲基时,是通过圆盘斩波器光谱仪(DCS)、3 Å入射中子与 $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 样

品作用获得散射数据. 在这种配置下,仪器对时间尺度的动态变化很敏感,时间分辨可以达到几个皮秒. 之前的研究表明,形成纳米笼的氢原子的运动小于纳秒尺度,且纳米笼内水分子的平移运动小于仪器时间尺度的分辨率,因此得到的数据主要反映了系统中氢原子的局部动力学行为,从而可以观测到纳米笼腔内乙酸盐配体中甲基基团的行为. 其他的运动可能要么太慢、太快,要么强度可以忽略不计,被视为准弹性增宽. 此外,样品是干的,不存在水合水的作用,因此得到的数据直接反映了甲基氢的行为. 通过散射数据的拟合,计算得到氢原子的回转半径为 $r=(1.00\pm 0.01)\text{ \AA}$; 氢原子的比例 $A_{CH_3}=0.23\pm 0.01$. 实际上,甲基中氢的理论回转半径为0.99,与实验观察值一致. 就 A_{CH_3} 而言,从化学式可以直接得出,干燥的 $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 样品中甲基的氢原子的比例为0.21,与拟合结果0.23很接近,证明在这种实验条件下观测到的确实是甲基氢的行为^[96].

通过拟合不同温度下弛豫率 $\Gamma(Q)$ 与 Q 的曲线可知,弛豫率 Γ 与 Q 没有相关性,因此取不同温度下 Γ 的均值与温度 T 做的阿伦尼乌斯方程曲线,与实验所得数据曲线拟合性很好,并得到活化能 E_A 和前因子 Γ_∞ . 分别为 $(11.2\pm 0.2)\text{ kJ/mol}$ 和 $(115\pm 9)\text{ meV}$. 该结果与处于玻璃态的无定形固体,例如,聚醋酸乙烯酯(PVAc)乙酸酯基团中的甲基动力学结果进行比较,据报道其活化能为 3.7 kJ/mol ,比 $Mo_{72}Cr_{30}$ 小3倍. 将数据与有机金属分子晶体进行比较,所得情况类似. 同时,也与从多晶泛醌 Q_0 中甲氧基甲基动力学研究中得到的活化能数值7.0和13.5 kJ/mol比较接近^[96].

在研究受限水分子的动力学行为时,研究人员对 $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 的BASIS数据进行了讨论研究. $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 纳米笼空腔内包含12个由 Na^+ 阳离子配位的水分子. $\{Mo_{72}Cr_{30}\}$ 纳米笼的乙酸根配体也位于空腔内,从而形成了保护水分子的疏水壳. 在这种配置下,仪器的时间分辨达到几十皮秒到1 ns,正好覆盖笼内水分子动力学行为的时间尺度,且主要是水分子质心平移运动的动力学行为. 通过与研究甲基氢时相同的方法拟合散射数据,在不同温度下将弛豫率 Γ 对 Q 作图(图11),发现在低 Q 值范围内, Γ 与 Q 没有相关性;但是当 $Q>Q^*$ 时, Γ 与 Q 成线性关系,这是Volino和Dianoux(VD)模型的典型特征. VD模型描述的是对称球体中扩散行为的散射定律(图S17)^[96].

水分子的约束半径 γ_{conf} 和所涉及的水分子的比

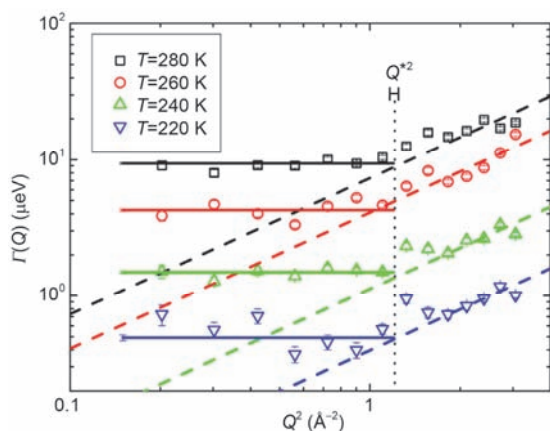


图 11 (网络版彩色){Mo₇₂Cr₃₀}受限水分子弛豫率 Γ 与 Q 的相关性^[96]
Figure 11 (Color online) Q dependence of the fwhm investigated of {Mo₇₂Cr₃₀} sample. Copyright 2009 American Chemical Society^[96]

例 p 应与温度无关. 通过分析计算得出, 在各个温度下 γ_{conf} 和 p 的平均值分别为 (2.88 ± 0.03) Å和 0.167 ± 0.001 . 其中, 实验得出的 γ_{conf} 与从 Q^* 算出的 $\gamma_{\text{conf}} = (2.83 \pm 0.02)$ Å相符, 但实验得出的 p 与由分子式得到的0.11相差较大. 这可能是因为, 在拟合时有些动力学行为没有考虑. 从VD模型可以推断出笼内12个水分子的运动具有一定的协同性, 但暂时没有办法直接证实^[96].

将扩散系数 D 对 $1/T$ 作图, 拟合阿伦尼乌斯方程曲线, 得出约束在腔内水分子的运动比水本体慢, 比水合水快(图12). 虽然水本体的扩散行为没有明显的阿伦尼乌斯特性, 但在228 K时, 另外2个样本显示出明显的热激活的行为. {Mo₇₂Fe₃₀}中水合水的活化能为43.7 kJ/mol, 源于水与基质之间氢键的形成与断裂; 而限制在{Mo₇₂Cr₃₀}腔内的水的活化能为 (25.4 ± 0.2) kJ/mol^[96].

采用弹性扫描测量手段研究纳米笼本身的动力学行为, 样品使用氢化和部分氧化的{Mo₇₂V₃₀} , 这种纳米笼内不含甲基, 可以用以研究笼子本身的振动动力学. 经过数据处理发现笼内原子的运动是谐波; 在室温下原子的均方位移约为1 Å²; 干燥样品中构筑纳米笼的金属原子和水分子的均方位移大致相等. 通过比较{Mo₇₂Cr₃₀}和{Mo₇₂V₃₀}纳米笼, 发现在整个研究温度范围内, {Mo₇₂V₃₀}的氢原子迁移率高于{Mo₇₂Cr₃₀} , 表明高电荷的{Mo₇₂V₃₀}纳米笼比中性{Mo₇₂Cr₃₀}纳米笼刚性更强(图S18)^[96].

实际上, 早在2009年时, Baglioni课题组^[97]就运用上述准弹性中子散射方法, 研究了紧密排列的

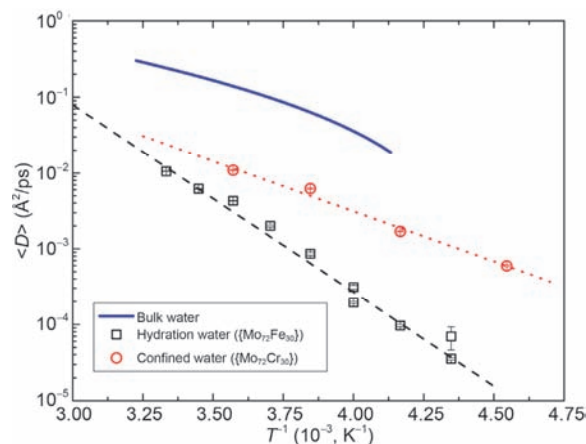


图 12 (网络版彩色){Mo₇₂Fe₃₀}结合水(□)和分子内受限水分子(○)扩散系数 D 对 $1/T$ 作阿伦尼乌斯拟合曲线^[96]
Figure 12 (Color online) Arrhenius plot of the diffusion coefficient of water hydrating {Mo₇₂Fe₃₀} (squares) and confined within {Mo₇₂Cr₃₀} (circles). Copyright 2009 American Chemical Society^[96]

{Mo₇₂Fe₃₀}纳米笼之间水分子的动力学行为. 通过对数据的处理和分析, 发现纳米笼之间的水分子具有扩散行为, 而且与水本体的性质有很大差异. 纳米笼中水分子扩散行为的弛豫时间具有一定的分散性, 这可能与笼内水分子处于不同的环境有关. 在所研究的范围内, 弛豫温度的温度依赖性可以用阿伦尼乌斯定律来描述, 表明了这种扩散行为可被热活化. 活化能来自于纳米笼内的结晶水与纳米笼亲水性表面的键断裂所放出的热量. 还发现在<1 ps的时间尺度内, 与相邻水分子及纳米笼键连水分子自身的振动是一种谐波, 平均振幅为0.3 Å. 与本体水相比较, 由于与纳米笼之间存在比较强的作用力, 使得纳米笼间的水分子在300~240 K的温度范围内, 运动能力明显不如本体水强^[97].

4.2 得到有机配体部分的结构信息和超分子信息

最近, Bauduin课题组^[98]在研究多金属氧酸盐/聚乙二醇体系在水中的相互作用时, 同时利用了小角X光散射技术和中子散射技术来表征样品结构. 研究人员研究了 α -Keggin型多酸(比如 α -硅钨酸和 α -磷钨酸)吸附在覆盖有极性有机物(例如, 蔗糖和环氧乙烷)的中性柔软表面上这一过程. 研究者选取了 α -磷钨酸(PW, 图S19)和以PEG(EO_{*x*})为基底的非离子型表面活性剂的极性头部, 即寡聚PEG链, 为研究对象, 来避免表面张力对实验结果的影响, 并且使用了侧重点不同的几种测试技术来研究PW-EO_{*x*}之间的相

互作用^[98].

其中, 为了得到EO₄寡聚体上的结构和超分子信息, Bauduin课题组^[98]在D₂O中对PEG200/PW混合物进行了SANS实验. 使用SANS表征PEG-PW体系的好处是: 与D₂O相比, PW几乎不产生信号, 并且在整个 q 范围内有恒定的散射强度. 因此, 只需考虑PEG200的相干散射.

图 S19 为 50 mmol/L 的 PEG200 和不同浓度的 PW(0, 12.5 和 25 mmol/L), 对应于 1/0, 4/1 和 2/1 的 PEG/PW 摩尔比, 在 D₂O 中的 SANS 光谱. 50 mmol/L 的 PEG200 的光谱为球状物体的典型散射. 添加 PW 导致前向散射 $I(0)$ 增加, 且散射光谱向较低 q 有轻微偏移, 这表明有较大结构形成. 然而, 12.5 和 25 mm 之间的光谱差异还是很小的. 由于 PEG 相互间没有斥力, 研究人员使用了 Guinier 模型, $I(q)=I(0)\exp(-q^2R_g^2/3)$, 来模拟这个过程. 模型显示组装体的平均回转半径从 0.5 nm(0 mmol/L PW) 增长到 0.7 nm(12.5 mmol/L PW), 0.8 nm(25 mmol/L PW), 表明加入 PW, 散射物体的尺寸会变大. 但当粒子内存在相互作用力时, 这种计算方法是存在问题的, 尤其是对于 25 mmol/L PW. 假设体系中物质无规分布, 可得 $I(0)$ 值为

$$I(0)=nV_2(\Delta\rho)^2, \quad (22)$$

其中, n 是散射体的浓度, V 代表体积. 假设 PEG200 寡聚体仅对 SANS 中的散射信号有贡献, 且 PEG200 主要由 EO₄ 组成, 则前向散射强度可以简写为

$$I(0)=[EO_4]N_{agg}V_{EO_4}^2(\rho_{D_2O}-\rho_{EO_4})^2, \quad (23)$$

其中, $[EO_4]$ 为 PEG200 的浓度, N_{agg} 为 EO_x-PW 组件中 EO₄ 的数量, $V_{EO_4}^2$ 为 EO₄ 的分子体积, ρ 为 D₂O 和 EO₄ 的散射长度密度. 由于其他参数为已知量, 所以仅通过调整 N_{agg} 来拟合实验光谱. 通过这种方法获得的 N_{agg} 值为 1.0, 2.0 和 2.2, 对应于 0, 12.5 和 25 mmol/L 的 PW, 当考虑粒子间相互作用时, 误差大于 0.5. 在溶液中, 为 PEG 单体和 PEG 与 PW 相缔合(PW-EO₄, PW-2(EO₄), PW-3(EO₄) 等)的混合物, 因此只能估计平均 N_{agg} 值. 从 SANS 结果可以得出结论, 浓度为 50 mmol/L 的 PEG200 在纯水中并不发生聚集, 是 PW 的加入导致 PEG200 聚集. 结合 SAXS/SANS 结果, 判断 PW-PEG200 纳米组装体平均由两个 PEG 寡聚物包围多酸

组成^[98].

5 总结与展望

利用不同的光源(激光、X射线和中子)发展而来的激光光散射技术、小角X光散射技术和中子散射技术, 为多酸溶液行为的研究提供了非常有力的技术支持. 其基本原理是通过检测粒子与信号源之间的相互作用, 得到关于粒子大小、粒子形状和内部结构的物理信息. 其中, 通过光散射技术可以得到与粒子重均分子量、回转半径、平均流体力学半径以及粒子大小分布有关的信息, 其主要用于表征多酸在溶液中的自组装行为. 小角X射线散射技术在多酸溶液的研究中也有很多优势, 借助 SAXS 可以表征多酸在溶液中的形貌结构及行为. 而小角中子散射技术可以精确区分原子序数紧邻的元素, 利用此项技术, 可以对多酸中受限氢原子的动力学行为进行深入研究. 借助三种散射技术, 我们对于多酸的各种性质行为, 小到结构形貌、分子间相互作用、受限小分子行为, 大到多酸的自组装行为及过程、自识别性质, 都有了一定的认识, 这对于设计多酸分子的结构与功能有很重要的指导意义.

然而, 在多酸的基础研究上还有许多等待我们解释的问题, 尤其关于多酸的基础性问题. 首先, 多酸的结构-功能相关性, 由同种元素组成的多酸分子(例如, H₃PW₁₂O₄₀ 和 H₆P₂W₁₈O₆₂, 结构分别为 Keggin 与 Dawson 型)其性质有很大差异, 其中对应的结构与性质之间的关系是需要我们深入研究的, 结构再大一点可以扩展到 {Mo₁₅₄} 与其组装体“黑莓结构”之间, 同样的多酸单元, 组装之前与组装之后, 其性质有哪些变化, 原因又是什么? 另外一个基础性问题是关于多酸的制备, 在多酸分子的合成过程中 pH、还原剂、催化剂分别是怎样起作用的, 是否可以得到系统的结论, 由此来指导我们合成具有特定基团、结构的多酸分子? 此外, 多酸自组装为较大分子簇的动态过程以及多酸-有机物杂化材料中多酸的形貌与行为等. 这些问题的解决对于扩展多酸分子的应用具有很深远的意义, 而散射技术因为其本身特有的优势, 势必会对我们进一步了解多酸的溶液行为具有很大的作用, 这也将使得我们设计与合成具有特定结构与功能的多酸分子成为现实.

参考文献

- 1 Fielden J, Cronin L. Coordination clusters. In: Atwood J L, Steed J W, ed. *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*.: Taylor & Francis, 2005
- 2 Jadzinsky P D, Calero G, Ackerson C J, et al. Structure of a thiol monolayer-protected gold nanoparticle at 1.1 Å resolution. *Science*, 2007, 318: 430–433
- 3 Takeda N, Umemoto K, Yamaguchi K, et al. A nanometre-sized hexahedral coordination capsule assembled from 24 components. *Nature*, 1999, 398: 794–796
- 4 Tomalia D A, Baker H, Dewald J, et al. A new class of polymers: Starburst-dendritic macromolecules. *Polym J*, 1985, 17: 117–132
- 5 Tomalia D A, Frechet J M. Introduction to the dendritic state. In: Tomalia D A, Freshet J M, eds. *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*. New York: John Wiley & Sons, Ltd., 2002
- 6 Tomalia D A. Birth of a new macromolecular architecture: dendrimers as quantized building blocks for nanoscale synthetic polymer chemistry. *Prog Polym Sci*, 2005, 30: 294–324
- 7 Caruso F, Kurth D G, Volkmer D, et al. Ultrathin molybdenum polyoxometalate-polyelectrolyte multilayer films. *Langmuir*, 1998, 14: 3462–5
- 8 Cronin L, Müller A. From serendipity to design of polyoxometalates at the nanoscale, aesthetic beauty and applications. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7333–7334
- 9 Müller A, Kögerler P. From simple building blocks to structures with increasing size and complexity. *Coord Chem Rev*, 1999, 182: 3–17
- 10 Müller A, Kögerler P, Dress A W M. Giant metal-oxide-based spheres and their topology: From pentagonal building blocks to keplerates and unusual spin systems. *Coord Chem Rev*, 2001, 222: 193–218
- 11 Müller A, Gouzerh P. From linking of metal-oxide building blocks in a dynamic library to giant clusters with unique properties and towards adaptive chemistry. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7431–7463
- 12 Clemente-Juan J M, Coronado E, Gaita-Arino A. Magnetic polyoxometalates: From molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing J. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7464–7478
- 13 Lv H, Geletii Y V, Zhao C, et al. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7572–7589
- 14 Palilis L C, Vasilopoulou M, Douvas A M, et al. Solution processable tungsten polyoxometalate as highly effective cathode interlayer for improved efficiency and stability polymer solar cells. *Sol Energy Mat Sol C*, 2013, 114: 205–213
- 15 Pope M T, Müller A. *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity*. Netherlands: Springer, 1994
- 16 Song Y F, Tsunashima R. Recent advances on polyoxometalate-based molecular and composite materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7384–7402
- 17 Toma F M, Sartorel A, Iurlo M, et al. Efficient water oxidation at carbon nanotube-polyoxometalate electrocatalytic interfaces. *Nat Chem*, 2010, 2: 826–831
- 18 Wang S S, Yang G Y. Recent advances in polyoxometalate-catalyzed reactions. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962
- 19 Wang Y, Weinstock I A. Polyoxometalate-decorated nanoparticles. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7479–7496
- 20 Yin P, Li D, Liu T. Solution behaviors and self-assembly of polyoxometalates as models of macroions and amphiphilic polyoxometalate-organic hybrids as novel surfactants. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7368–7383
- 21 Liu T. Hydrophilic Macroionic Solutions: What happens when soluble ions reach the size of nanometer scale? *Langmuir*, 2010, 26: 9202–9213
- 22 Fullmer L B, Molina P I, Antonio M R, et al. Contrasting ion-association behaviour of Ta and Nb polyoxometalates. *Dalton Trans*, 2014, 43: 15295–15299
- 23 Haso F, Yang P, Gao Y, et al. Exploring the effect of surface functionality on the self-assembly of polyoxopalladate macroions. *Chem Eur J*, 2015, 21: 9048–9052
- 24 Kistler M L, Bhatt A, Liu G, et al. A complete macroion—“blackberry” assembly—macroion transition with continuously adjustable assembly sizes in {Mo₁₃₂} water/acetone systems. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6453–6460
- 25 Nakamura I, Miras H N, Fujiwara A, et al. Investigating the formation of “molybdenum blues” with gel electrophoresis and mass spectrometry. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6524–6530
- 26 Pigga J M, Teprovich J A, Flowers R A, et al. Selective monovalent cation association and exchange around Keplerate polyoxometalate macroanions in dilute aqueous solutions. *Langmuir*, 2010, 26: 9449–9456

- 27 Robbins P J, Surman A J, Thiel J, et al. Use of ion-mobility mass spectrometry (IMS-MS) to map polyoxometalate Keplerate clusters and their supramolecular assemblies. *Chem Commun*, 2013, 49: 1909–1911
- 28 Yin P, Bayaguud A, Cheng P, et al. Spontaneous stepwise self-assembly of a polyoxometalate-organic hybrid into catalytically active one-dimensional anisotropic structures. *Chem Eur J*, 2014, 20: 9589–9595
- 29 Yin P, Li T, Forgan R S, et al. Exploring the programmable assembly of a polyoxometalate-organic hybrid via metal ion coordination. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 13425–13432
- 30 Yin P, Li D, Liu T. Counterion interaction and association in metal-oxide cluster macroanionic solutions and the consequent self-assembly. *Isr J Chem*, 2011, 51: 191–204
- 31 Chu B, Zhou Z. Scattering techniques applied to food systems: Light scattering and small angle X-ray scattering. In: *New Techniques and Applications of Physical Chemistry to Food Systems*. New York: Van Nostrand Reinhold, 1993. 245
- 32 Wu D Q, Chu B, Lundberg R D, et al. Small-angle X-ray scattering (SAXS) studies of sulfonated polystyrene ionomers. 2. Correlation function analysis. *Macromolecules*, 1993, 26: 1000–1007
- 33 Yin P, Lin Z, Wu J, et al. Charge-regulated spontaneous, reversible self-assembly of the carboxylic acid-functionalized hydrophilic fullerene macroanions in dilute solution. *Macromolecules*, 2015, 48: 725–731
- 34 Glatter O, Kratky O. *Small Angle X-ray Scattering*. London: Academic Press, 1982
- 35 Provencher S W. A Fourier method for the analysis of exponential decay curve. *Biophys J*, 1976, 16: 27–41
- 36 Zemb T, Lindner P. *Neutrons, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*. Amsterdam: Elsevier, 2002
- 37 Liu T, Diemann E, Li H, et al. Self-assembly in aqueous solution of wheel-shaped Mo_{154} oxide clusters into vesicles. *Nature*, 2003, 426: 59–62
- 38 Muller A, Diemann E, Kuhlmann C, et al. Hierarchic patterning: Architectures beyond “giant molecular wheels”. *Chem Commun*, 2001, 19: 1928–1929
- 39 Chen B, Jiang H, Zhu Y, et al. Monitoring the growth of polyoxomolybdate nanoparticles in suspension by flow field-flow fractionation. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 4166–4167
- 40 Zhang J, Keita B, Nadjio L, et al. Self-assembly of polyoxometalate macroanion-capped Pd^0 nanoparticles in aqueous solution. *Langmuir*, 2008, 24: 5277–5283
- 41 Zhu Y, Cammers-Goodwin A, Zhao B, et al. Kinetic precipitation of solution-phase polyoxomolybdate followed by transmission electron microscopy: A window to solution-phase nanostructure. *Chem Eur J*, 2004, 10: 2421–2427
- 42 Liu G, Cai Y, Liu T. Automatic and subsequent dissolution and precipitation process in inorganic macroionic solutions. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 16690–16691
- 43 Liu G, Kistler M L, Li T, et al. Counter-ion association effect in dilute giant polyoxometalate $\text{As}^{\text{III}}_{12}\text{Ce}^{\text{III}}_{16}(\text{H}_2\text{O})_{36}\text{W}_{148}\text{O}_{524}^{76-}(\{\text{W}_{148}\})$ and $\text{Mo}_{132}\text{O}_{372}(\text{CH}_3\text{COO})_{30}(\text{H}_2\text{O})_{72}^{42-}(\{\text{Mo}_{132}\})$ macroanionic solutions. *J Cluster Sci*, 2006, 17: 427–443
- 44 Liu T. Supramolecular structures of polyoxomolybdate-based giant molecules in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 10942–10943
- 45 Liu T. An unusually slow self-assembly of inorganic ions in dilute aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 312–313
- 46 Liu G, Liu T, Mal S S, et al. Wheel-shaped polyoxotungstate $\text{Cu}_{20}\text{Cl}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184})^{25-}$ macroanions form supramolecular “blackberry” structure in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10103–10110
- 47 Zhang J, Li D, Liu G, et al. Lag periods during the self-assembly of $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ macroions: Connection to the virus capsid formation process. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 15152–15159
- 48 Liu G, Liu T. Thermodynamic properties of the unique self-assembly of $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ inorganic macro-ions in salt-free and salt-containing aqueous solutions. *Langmuir*, 2005, 21: 2713–2720
- 49 Zlotnick A, Johnson J M, Wingfield P W, et al. A theoretical model successfully identifies features of hepatitis B virus capsid assembly. *Biochemistry*, 1999, 38: 14644–14652
- 50 Liu T, Langston M L, Li D, et al. Self-recognition among different polyprotic macroions during assembly processes in dilute solution. *Science*, 2011, 331: 1590–1592
- 51 Casini G L, Graham D, Heine D, et al. *In vitro* papillomavirus capsid assembly analyzed by light scattering. *Virology*, 2004, 325: 320–327
- 52 Liu T, Imber B, Diemann E, et al. Deprotonations and charges of well-defined $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ nanoacids simply stepwise tuned by pH allow control/variation of related self-assembly processes. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 15914–15920
- 53 Kistler M L, Liu T, Gouzerh P, et al. Molybdenum-oxide based unique polyprotic nanoacids showing different deprotonations and related assembly processes in solution. *Dalton Trans*, 2009, 26: 5094–5100
- 54 Kistler M L, Patel K G, Liu T. Accurately tuning the charge on giant polyoxometalate type Keplerates through stoichiometric interaction with cationic surfactants. *Langmuir*, 2009, 25: 7328–7334

- 55 Ribot F, Escax V, Martins J C, et al. Probing ionic association on metal oxide clusters by pulsed field gradient NMR spectroscopy: The example of Sn_{12} -oxo clusters. *Chemistry*, 2004, 10: 1747–1751
- 56 Van Lokeren L, Willem R, van der Beek D, et al. Probing the anions mediated associative behavior of tin-12 oxo-macrocations by pulsed field gradient NMR spectroscopy. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 16087–16091
- 57 Yin P, Wu B, Li T, et al. Reduction-triggered self-assembly of nanoscale molybdenum oxide molecular clusters. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 10623–10629
- 58 Yin P, Wu B, Mamontov E, et al. X-ray and neutron scattering study of the formation of core-shell-type polyoxometalates. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2638–2643
- 59 Jackson M N, Kamunde-Devonish M K, Hammann B A, et al. An overview of selected current approaches to the characterization of aqueous inorganic clusters. *Dalton Trans*, 2015, 44: 16982–17006
- 60 Qiu J, Dembowski M, Szymanowski J E S, et al. Time-resolved X-ray scattering and Raman spectroscopic studies of formation of a uranium-vanadium-phosphorus-peroxide cage cluster. *Inorg Chem*, 2016, 55: 7061–7067
- 61 Dembowski M, Colla C A, Hickam S, et al. Hierarchy of pyrophosphate-functionalized uranyl peroxide nanocluster synthesis. *J. Inorg Chem*, 2017, 56: 5478–5487
- 62 Dembowski M, Colla C A, Yu P, et al. The propensity of uranium-peroxide systems to preserve nanosized assemblies. *J. Inorg Chem*, 2017, 56: 9602–9608
- 63 Nyman M. Small-angle X-ray scattering to determine solution speciation of metal-oxo clusters. *Coord Chem Rev*, 2017, 352: 461–742
- 64 Antonio M R, Nyman M, Anderson T M. Direct observation of contact ion-pair formation in aqueous solution. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6136–6140
- 65 Bera M K, Antonio M R. Crystallization of keggins heteropolyanions via a two-step process in aqueous solutions. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7282–7288
- 66 Bera M K, Ellis R J, Burton-Pye B P, et al. Structural aspects of heteropolyacid microemulsions. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 22566–22574
- 67 Demars T J, Bera M K, Seifert S, et al. Revisiting the solution structure of ceric ammonium nitrate. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 7534–7538
- 68 Pigga J M, Kistler M L, Shew C Y, et al. Counterion distribution around hydrophilic molecular macroanions: The source of the attractive force in self-assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 6538–6542
- 69 Fullmer L B, Malmberg C E, Fast D B, et al. Aqueous tantalum polyoxometalate reactivity with peroxide. *Dalton Trans*, 2017, 46: 8486–8493
- 70 Antonio M R, Chiang M H, Seifert S, et al. In situ measurement of the Preyssler polyoxometalate morphology upon electrochemical redox chemistry: A redox system with Born electrostatic ion solvation behavior. *J Electroanal Chem*, 2009, 626: 103–110
- 71 Goberna-Ferrón S, Soriano-López J, Galán-Mascarós J R, et al. Solution speciation and stability of cobalt-polyoxometalate water oxidation catalysts by X-ray scattering. *Eur J Inorg Chem*, 2015, 2015: 2833–2840
- 72 Hou Y, Zakharov L N, Nyman M. Observing assembly of complex inorganic materials from polyoxometalate building blocks. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16651–16657
- 73 Falaise C, Neal H A, Nyman M. U(IV) aqueous speciation from the monomer to UO_2 nanoparticles: Two levels of control from zwitterionic glycine ligands. *Inorg Chem*, 2017, 56: 6591–6598
- 74 Falaise C, Nyman M. The key role of U-28 in the aqueous self-assembly of uranyl peroxide nanocages. *Chem Eur J*, 2016, 22: 14678–14687
- 75 Goberna-Ferron S, Park D H, Amador J M, et al. Amphoteric aqueous hafnium cluster chemistry. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 6221–6224
- 76 Izzet G, Abecassis B, Brouri D, et al. Hierarchical self-assembly of polyoxometalate-based hybrids driven by metal coordination and electrostatic interactions: From discrete supramolecular species to dense monodisperse nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 5093–5099
- 77 Ling J, Qiu J, Burns P C. Uranyl peroxide oxalate cage and core-shell clusters containing 50 and 120 uranyl ions. *Inorg Chem*, 2012, 51: 2403–2408
- 78 Qiu J, Ling J, Jouffret L, et al. Water-soluble multi-cage super tetrahedral uranyl peroxide phosphate clusters. *Chem Sci*, 2014, 5: 303–310
- 79 Qiu J, Nguyen K, Jouffret L, et al. Time-resolved assembly of chiral uranyl peroxo cage clusters containing belts of polyhedra. *Inorg Chem*, 2013, 52: 337–345
- 80 Qiu J, Spano T L, Dembowski M, et al. Sulfate-centered sodium-icosahedron-templated uranyl peroxide phosphate cages with uranyl bridged by μ - η^1 : η^2 peroxide. *Inorg Chem*, 2017, 56: 1874–1880
- 81 Renier O, Falaise C, Neal H, et al. Closing uranyl polyoxometalate capsules with bismuth and lead polyoxocations. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 13480–13484
- 82 Wylie E M, Peruski K M, Weidman J L, et al. Ultrafiltration of uranyl peroxide nanoclusters for the separation of uranium from aqueous solution. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 473–479

- 83 Svergun D I. A direct indirect method of small-angle scattering data treatment. *J Appl Crystallogr*, 1993, 26: 258–267
- 84 Svergun D, Barberato C, Koch M H J. CRY SOL. A program to evaluate X-ray solution scattering of biological macromolecules from atomic coordinates. *J Appl Crystallogr*, 1995, 28: 768–773
- 85 Li M, Wang W, Yin P. A general approach to access morphologies of polyoxometalates in solution by using SAXS: An *ab initio* modeling protocol. *Chem Eur J*, 2018, 24: 6639–6644
- 86 Gao J B, Zhang Y N, Jia G Q, et al. A direct imaging of amphiphilic catalysts assembled at the interface of emulsion droplets using fluorescence microscopy. *Chem Commun*, 2008, 3: 332–334
- 87 Rickert P G, Antonio M R, Firestone M A, et al. Tetraalkylphosphonium polyoxometalate ionic liquids: Novel, organic-inorganic hybrid materials. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4685–4692
- 88 Wang Y L, Li W, Wu L X. Organic-inorganic hybrid supramolecular gels of surfactant-encapsulated polyoxometalates. *Langmuir*, 2009, 25: 13194–13200
- 89 Müller A, Peters F, Pope M T, et al. Polyoxometalates: Very large clusters-nanoscale magnets. *Chem Rev*, 1998, 98: 239–271
- 90 Liu Z, Liu T, Tsige M. Elucidating the origin of the attractive force among hydrophilic macroions. *Sci Rep*, 2016, 6: 26595
- 91 Sztucki M, Di Cola E, Narayanan T. Anomalous small-angle X-ray scattering from charged soft matter. *Eur Phys J*, 2012, 208: 319–331
- 92 Kratky O, Porod G. Diffuse small-angle scattering of X-rays in colloid systems. *J Colloid Sci*, 1949, 4: 35–70
- 93 Kratky O. X-Ray small angle scattering with substances of biological interest in diluted solutions. *Prog Biophys Mol Biol*, 1963, 13: 105–173
- 94 Bera M K, Qiao B, Seifert S, et al. Aggregation of heteropolyanions in aqueous solutions exhibiting short-range attractions and long-range repulsions. *J Phys Chem C*, 2015, 120: 1317–1327
- 95 Wang Z, Daemen L L, Cheng Y, et al. Nanoconfinement inside molecular metal oxide clusters: Dynamics and modified encapsulation behavior. *Chemistry*, 2016, 22: 14131–14136
- 96 Faraone A, Fratini E, Garai S, et al. Incoherent quasielastic neutron scattering study of the relaxation dynamics in molybdenum-oxide Keplerate-type nanocages. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 13300–13312
- 97 Faraone A, Fratini E, Todea A M, et al. Dynamics of water in voids between well-defined and densely packed spherical nanocages acting as polyprotic inorganic acids. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 8635–8644
- 98 Buchecker T, Le Goff X, Naskar B, et al. Polyoxometalate/polyethylene glycol interactions in water: From nanoassemblies in water to crystal formation by electrostatic screening. *Chemistry*, 2017, 23: 8434–8442

补充材料

- 图 S1 由 SLS 和 DLS 表征 $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ 的组装过程
- 图 S2 $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ 组装为黑莓结构的活化能和热力学示意图
- 图 S3 $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ 溶液散射强度和 R_h 随时间的变化曲线
- 图 S4 不同 pH 下 0.5 mg/mL $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ 水溶液中黑莓结构的平均流体动力学半径
- 图 S5 $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ 和 $\{\text{Mo}_{72}\text{Cr}_{30}\}$ 混合水溶液的组装过程的 DLS 分析
- 图 S6 $[\text{YP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{n-}$ 的结构模型和 PDDF
- 图 S7 5 mmol/L 的 Co_9 在 pH 1.5, 4.0, 8.0, 11 溶液的 SAXS 曲线(a)和 PDDF(b)
- 图 S8 $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ 结构示意图及其 SAXS 曲线
- 图 S9 $\{\text{Mo}_{132}\}$ 水溶液的 SAXS 实验曲线与理论曲线
- 图 S10 利用 SAXS 精细观测多酸结构
- 图 S11 0.26 mmol/L $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 在多种比例丙酮/水的混合溶剂中获得的双对数 SAXS 数据谱图
- 图 S12 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 稀溶液的 SAXS 数据及溶剂极性对 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 组装的影响
- 图 S13 向 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 的水溶液中引入 Rb^+ 后散射曲线的变化
- 图 S14 巴克斯特黏球模型用于 SAXS
- 图 S15 带电胶体和蛋白质水溶液的短程吸引和长程排斥(SALR)行为
- 图 S16 原位时间分辨 SAXS 分析
- 图 S17 弛豫率 Γ 与 Q 的相关性及 Γ 对 $1/T$ 的阿伦尼乌斯拟合曲线
- 图 S18 $\{\text{Mo}_{72}\text{Cr}_{30}\}$ 和 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 纳米笼的原子均方位移对比图
- 图 S19 在 0, 12.5 和 25 mmol/L PW 的存在下, 50 mmol/L PEG200 的 SANS 谱图

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责。

Summary for “散射技术在多酸溶液研究中的应用”

The application of scattering technology in the study of polyoxometalate solutions

Zhao Zheng^{1,2}, Yuyan Lai^{1,2}, Mingxin Zhang^{1,2}, Mu Li^{1,2}, Kun Chen^{1,2*} & Panchao Yin^{1,2*}¹ South China Advanced Institute for Soft Matter Science and Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;² State Key Laboratory of Luminescent Materials and Devices, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China

* Corresponding author, E-mail: ck1982@mail.tsinghua.edu.cn; yinpc@scut.edu.cn

Polyoxometalates(POMs), a large group of well-defined nanoclusters, are formed by linking early-transition-metal oxide polyhedrons through shared corners, edges and planes. POMs are widely used in various fields, such as catalysis, single molecular magnets, photoelectric materials, proton conductors, magnetic materials, and biomaterials, due to their abundant compositions and structures. However, how to design and synthesize POMs with specific structure and function remains a challenge for researchers. In-depth studies of POMs' solution behavior are required to solve this problem. Scattering techniques, using microwaves, (near)infrared, visible light, ultraviolet light, X-rays, and neutrons as probe, are employed to investigate the structure and dynamics of materials. By detecting the interactions between the probe and the particles, physical properties, such as particle size, shape and internal structure, can be determined. This article focuses on the application of laser light scattering (LLS), small angle X-ray scattering (SAXS), and small angle neutron scattering (SANS) in the study of polyoxometalate solutions. By LLS, researchers discovered the self-assembly of POM macroanions, for example, researchers find the supramolecular blackberry structure formed by {Mo₁₅₄} macroions in aqueous solution. Meanwhile the self-assembly processes and the self-recognition behaviors were determined, in mixed dilute aqueous solutions, the clusters {Mo₇₂Fe₃₀} and {Mo₇₂Cr₃₀} self-assemble into different “blackberry” structures of the Cr₃₀ and Fe₃₀ type. SAXS are employed to study POMs' morphology and solution behavior, determine the counterion distribution around POMs in solutions, and probe the interactions among POMs in solutions. The effect of Rb⁺ on the assembly process, and the effect of solvent polarity on the assembly process, all of these can be determined by SAXS. Moreover, the kinetic behaviors of confined hydrogen atoms in POMs and the morphology of POMs in hybrid materials can be obtained through SANS. Researchers study the difference between the mean square displacement measured in fully hydrogenated and partially deuterated {Mo₇₂V₃₀} by SANS. These studies are instructive to the design of POMs' structure and function. However, there are still many basic problems of POM need to be solved. For example, the correlation between structure and properties of POM. And in the preparation of POM, how do the reducing agent, pH and catalyst work? Solving these basic issues requires numerous chemists' effort. Scattering techniques play a key role in the study of polyoxometalate solutions since the structure and morphology information of nanoscale molecules can be obtained. With its unique advantages, scattering techniques will promote the development of POM.

polyoxometalate, solution, laser light scattering, small angle X-ray scattering, small angle neutron scattering

doi: 10.1360/N972018-00644