

表面单分子膜的垂悬液滴方法研究^{*}

普小云 柳清菊 张中明 林理忠

(云南大学物理系, 昆明 650091)

(1997 年 5 月 7 日收到)

提出一种扩展或收缩气/液界面单分子层的分子密度, 用荧光成像技术检测单分子层的扩展或收缩效果的新方法——垂悬液滴分析方法. 此方法通过改变液滴体积, 对液滴界面上的表面活性剂分子实施扩展和收缩, 具有 Langmuir-Blodgett (LB 槽) 的功能. 对表面活性剂荧光分子, 用液滴的激光感生荧光图像, 可以实时测量液滴界面的相对分子密度变化; 用偏振荧光分析技术, 可获取荧光偶极矩在液滴界面的相对取向. 对罗丹明(B)表面活性剂分子 ODRB 的实验结果表明: 1) 表面单分子层分子密度在压缩过程中遵循 $\sigma/\sigma_0 = (D_0/D)^2$ 规律; 2) ODRB 分子是以接近“平躺”的方式吸附在液滴界面.

PACC: 6817; 0768

1 引 言

以界面有序单分子膜层 (Langmuir-Blodgett 膜, 缩写为 LB 膜) 为基础组装成的超分子体系, 在功能材料和化学、生物器件的设计方面已进入实用阶段, 并获得广泛的应用^[1,2]. 扩展和压缩表面单分子膜的分子密度, 确定单分子膜的取向结构是 LB 膜研究中的关键技术. Langmuir 槽结合模天平分析技术是沿用至今的传统分析方法. 本文报道用垂悬液滴系统压缩表面单分子膜的分子密度, 用荧光成像法检测压缩效果并分析单分子膜的取向结构. 垂悬液滴 (pendant drop) 传统上用于测定液体表面张力^[3-5], 由于液滴系统体积小、温度均匀, 具有分析试剂用量少、改变和控制系统温度容易等 Langmuir 槽不具备的特点. 通过控制液滴的体积, 可以实现 Langmuir 槽扩展和收缩表面膜层分子密度的功能. 液滴系统的激光感生荧光成像方法由 Arnold 等^[6,7] 提出, 并在微液滴系统 (microdroplet) 由 Barnes 等^[8] 在确定罗丹明(B)表面活性剂的分子取向研究中获得成功应用. 但是, Arnold 和 Barnes 的研究对象均为表面分子密度一定的单个微液滴 ($d = 6-15 \mu\text{m}$). 我们将上述荧光成像方法应用在检测垂悬液滴表面单分子膜的压缩效果以及确定膜层在压缩过程中的分子取向结构变化, 推导出了测量表面膜层分子取向结构的计算公式, 计算并绘制了表面活性荧光分子的荧光图像强度截面分布图. 对罗丹明(B)表面活性剂分子 (ODRB) 的实验结果表明, 垂悬液滴系统结合荧光成像分析方法是一种可行的分析单分子膜结构的新方法.

^{*} 云南省自然科学基金资助的课题.

2 实 验

1) 光路设置 如图 1 所示, 锁模 Nd:YAG 激光器发出的 $1.064\ \mu\text{m}$ 的红外激光经 LBO 晶体倍频后, 由 $1/4$ 波片转变为圆偏振的绿色激光. 激光束经一倒装望远镜准直扩束, 并由红外滤光片滤除残余红外光后, 以一光斑为 $5\ \text{mm}$ 左右的平行光束激励液滴样品. 样品处的激光功率约为 $10^6\ \text{W}/\text{cm}^2$. 在激励光束方向上, 液滴上染料分子的感生荧光经光阑限光、窄带干涉滤光片滤除 $532\ \text{nm}$ 的激励光, 并经检偏器检偏后, 由透镜成像在 512×512 像元的面阵 CCD 探头上. 和 CCD 联接的可作图像分析的 OMA 系统将此荧光图像数字化后存储记录.

2) 垂悬液滴的控制 用环氧树脂将内径为 $0.1\text{--}1\ \text{mm}$ 的不锈钢针头粘结在内径为 $1\ \text{mm}$ 的微量注射器针头上, 并固定于三维可调支架上. 注射器抽动杆与步进马达控制的螺旋微进器移动端联接, 设定移动速度后, 液滴体积的压缩和扩展速率可自动或手动控制.

3) 样品的制备 用微量注射器吸入一定数量的去离子蒸馏水后, 驱动步进马达在针头上垂悬一个直径为 $2\ \text{mm}$ 左右的水滴. 选用文献[8]报道的罗丹明(B)表面活性剂分子(octadecyl Rhodamine B, 或 ODRB)为分析对象. ODRB 为普通罗丹明(B)分子在荧光生色团上链结一个憎水的碳氢链基团形成的表面活性剂分子. 将 ODRB 溶于挥发性很强的二氯甲烷溶剂中, 浓度为 $10^{-6}\ \text{mol}/\text{L}$. 用另一个固定于三维可调支架上的微量注射器将一定数量的分析溶液过渡到垂悬水滴上. 由于样品溶液的比重大, ODRB 分子集中在液滴下部, 在激光辐射下发出黄色的荧光, 随着溶剂分子挥发以及 ODRB 分子沿液滴表面扩散, 经 $2\ \text{min}$ 左右, 液滴各处的荧光强度不再变化, ODRB 分子均匀地分布在液滴表面. 当液滴直径为 $1.82\ \text{mm}$ 时, 估计 ODRB 分子在液滴表面上的平均分子面积为 $55\ \text{nm}^2$ 左右.

4) 荧光强度的处理 在荧光图像中, 我们取边缘上的光强分析分子密度和分子取向变化情况. 在一定的位置上, 取邻域的 5 个像元计数减背景计数后的均值作为该位置的光强.

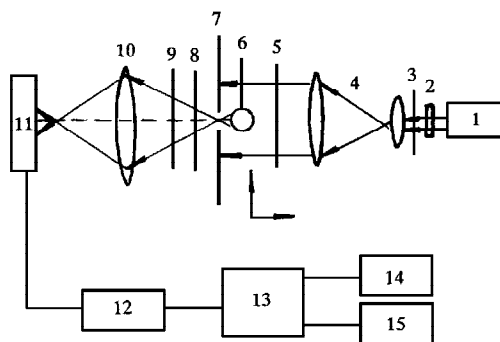


图 1 光路及仪器设置 1 为锁模 Nd:YAG 激光器; 2 为 LBO 晶体; 3 为 $1/4$ 波片; 4 为倒装望远镜; 5 为红外滤光片; 6 为垂悬液滴样品; 7 为限光光阑; 8 为窄带干涉滤光片; 9 为检偏器; 10 为成像透镜; 11 为面阵 CCD 探头; 12 为 OMA 控制器; 13 为 OMA 主机; 14 为打印机; 15 为绘图仪

3 理 论

如图 2(a) 所示建立实验室坐标系 XYZ 以及分子坐标系 xyz . 液滴近似作为球体考

虑, φ 为经度角, ψ 为纬度角; 在球面上任意一点 σ' 的表面活性剂分子荧光偶极矩和该点球面法线间以 θ 角随机分布, 入射的平行光束沿 $-Z$ 方向传播. 则液滴荧光强度分布 I_F 可以表示为

$$I_F(\varphi, \psi, \theta) = \sigma(\varphi, \psi) I(\varphi, \psi) R^2(\varphi, \psi, \theta), \quad (1)$$

式中 $\sigma(\varphi, \psi)$ 为球面上表面活性剂分子的密度分布函数; $I(\varphi, \psi)$ 为入射激光强度在球面上的分布函数; $R^2(\varphi, \psi, \theta)$ 为荧光偶极矩分布函数. 下面分别进行讨论.

1) 偶极矩分布函数和分子取向 取偶极矩 $\rho r = 1$, R^2 中的 Z^2 分量对平行于 XOY 平面放置的探测器无信号贡献; X^2 和 Y^2 分量含角度 χ 参量, 在 $0-2\pi$ 内作统计平均后,

$$X^2(\varphi, \psi, \theta) = \cos^2 \varphi \cos^2 \psi \cos^2 \theta + (1/2) \sin^2 \theta (\sin^2 \varphi + \cos^2 \varphi \sin^2 \psi), \quad (2)$$

$$Y^2(\varphi, \psi, \theta) = \sin^2 \varphi \cos^2 \psi \cos^2 \theta + (1/2) \sin^2 \theta (\cos^2 \varphi + \sin^2 \varphi \sin^2 \psi), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} R^2(\varphi, \psi, \theta) &= X^2(\varphi, \psi, \theta) + Y^2(\varphi, \psi, \theta) \\ &= \cos^2 \varphi \cos^2 \theta + (1/2)(1 + \sin^2 \psi) \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (4)$$

当 $\psi=0$ 时, 在平行于 XOY 平面上的液滴边缘偶极矩强度分布为

$$X^2 = \cos^2 \theta \cos^2 \varphi + (1/2) \sin^2 \theta \sin^2 \varphi, \quad (5)$$

$$Y^2 = \cos^2 \theta \sin^2 \varphi + (1/2) \sin^2 \theta \cos^2 \varphi, \quad (6)$$

$$R^2 = \cos^2 \theta + (1/2) \sin^2 \theta. \quad (7)$$

将检偏器的通光方向平行于 X 轴, 取荧光图像两个边缘位置 $\varphi = 0, \pi/4$ 处作测量,

$$X^2(0, 0, \theta) / X^2(\pi/4, 0, \theta) = \cos^2 \theta / [(1/2) \cos^2 \theta + (1/4) \sin^2 \theta] = k. \quad (8)$$

当分子和入射光在液滴边缘分布均匀时, (9) 式决定的 k 值就是相应位置处的荧光强度比值, 可由 $\cos \theta = [k/(4-k)]^{1/2}$ 直接确定取向角; 否则, 由 (1) 式,

$$I_F(0, 0, \theta) / I_F(\pi/4, 0, \theta) = I_1 \sigma_1 X^2(0, 0, \theta) / I_2 \sigma_2 X^2(\pi/4, 0, \theta) = k_1. \quad (9)$$

注意到 (4) 式中 R^2 与 φ 无关, 作无偏振探测,

$$I_F(0, 0, \theta) / I_F(\pi/4, 0, \theta) = I_1 \sigma_1 / I_2 \sigma_2 = k_2, \quad (10)$$

$k = k_1 / k_2$, 用 k_1 / k_2 取代 (8) 式中的 k 值即可确定取向角.

2) 探测方向分子密度分布 如图 2(a) 所示, 作球体处理的液滴和 Z 轴对称, 可由 XOZ 面上的截面圆 ($\varphi=0$) 绕 Z 轴旋转 ($\varphi=0 \rightarrow 2\pi$) 得到. $\varphi=0$ 时的截面圆如图 2(b) 所示, 它在探头平面 (XOY) 上的投影为一直线段. 设表面活性剂分子沿圆周分布均匀, 其在探测方向投影线上的密度分布计算如下:

在图 2(b) (左半部) 中, 将单位圆半径 n 等分, n 值由荧光像在探头面上所占的像元数决定. 在探头面投影直线上, 与第 i 个像元对应的分子密度 σ_i 以及相对密度分布函数 σ_{ri} 分别为

$$\sigma_i \propto \Delta \alpha_i = (2ni - i^2)^{-1/2} \quad (i = 0, 1, \dots, n), \quad (11)$$

$$\sigma_{ri} = \sigma_i / \sigma_1 = [(2n - 1) / (2ni - i^2)]^{1/2} \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (12)$$

3) 激光强度分布 如图 2(b) (右半部) 所示, 由于光线折射, 在 $\Delta r_i = 1/n$ 的间距内激光对液滴前后表面辐射通量的分布不同. 用几何光学方法, 取 N 条均匀的光线计算. 对前表面, 光的辐射通量是均匀的, 其值为 $I_F = N/n$; 对后表面, 折射后的光线偏向 Z 轴,

如图 2(b)所示,在后表面偏转距离为 $r_i \approx r_i \pm \Delta r_i$ 间的激光辐射通量 $I_b(r_i)$ 满足如下关系:

$$I_b(r_i) = \left[\sum N(t_i - \alpha) \right] / n \quad (i = 0, 1, \dots, n), \quad (13)$$

式中 $r_i = \sin \beta_i = \sin(2\theta'_i - \theta_i)$; $\theta'_i = \arcsin((3/4)\sin \theta_i)$ (取液滴折射率 $m = 4/3$); β_i 有一对最大值, $\beta_{\max} = \pm 21^\circ$, 与此最大偏转角对应的偏转距离为 $r_{\max} = \pm 0.358$; N_i 为折射在 $r_i - r_i \pm \Delta r_i$ 间的光线数, $\sum N_i = N$; α 为表面及体内分子对入射光的吸收率; t_i 为入射角为 θ_i 的光线对应的透过率, 其值满足菲涅耳公式. 以 I_f 和 $I_b(r_i)$ 作为 r_i 对应球面上的入射激光强度, 取 $\alpha = 0.15$ 计算截面圆上各处的入射光强度.

4) 荧光强度分布 $\varphi = 0$ 时截面圆的前后表面在探头面投影线上的荧光强度分布分别为

$$I_{Ff} = \sigma_{ri} I_f R^2(\varphi = 0, \pi + \psi, \theta), \quad (14)$$

$$I_{Fb} = \sigma_{ri} I_b(r_i) R^2(\varphi = 0, \psi, \theta). \quad (15)$$

由于荧光成像透镜的焦距远大于液滴尺寸, $I_F = I_{Ff} + I_{Fb}$. 由 (4) 式, $R^2(\psi) = R^2(\pi + \psi)$, 有

$$I_F(0, \psi, \theta) = \sigma_{ri} (I_f + I_b(r_i)) R^2(0, \psi, \theta). \quad (16)$$

荧光强度分布由图 2(c)给出. 取 $\theta = 0$, $n = 91$ (与图 3 的实验结果对应).

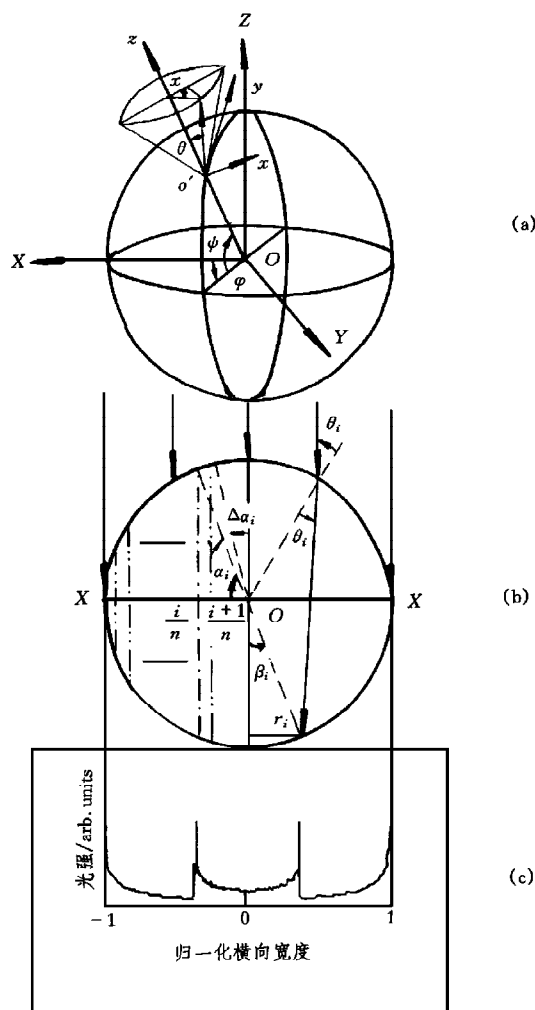


图 2 荧光强度分布理论计算结果 (a)为坐标系的选择;(b)为 $\varphi = 0$ 时球体截面圆;(c)为截面圆对应的荧光强度分布

4 实验结果与讨论

图 3 和图 4 分别为压缩前后 ODRB 分子在液滴上的荧光图像. 在压缩后的 ODRB 分子液滴后面置入 X 方向的偏振器, 得到与图 4 对应的偏振荧光图像, 见图 5. 液滴受重力作用沿竖直方向被稍稍拉长, 图像沿横向最大宽度上 ($\varphi = 0$) 的荧光强度分布见各图下方 (已用横向最大宽度值归一化). 取 ($\varphi = 0, \psi = 0, \pi$) 的两个边缘位置处光强平均值作分子

密度随液滴尺寸变化关系,得表 1 所示数据.

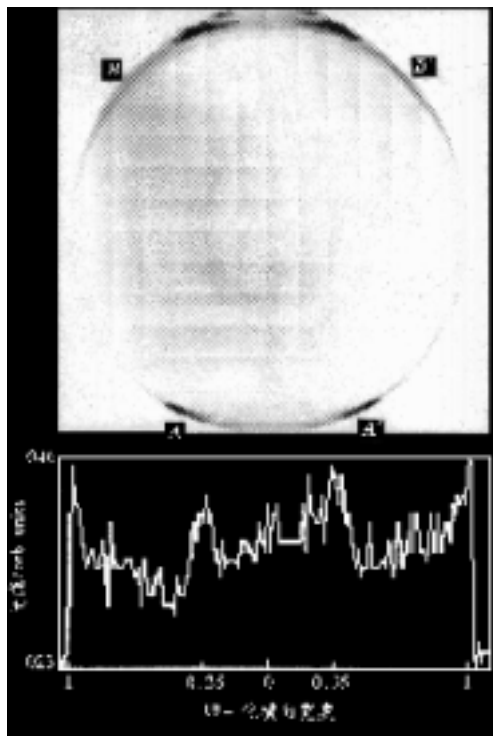


图 3 ODRB 分子的荧光图像(上)及横向光强分布(下) 液滴横向尺寸 $D=1.82$ mm

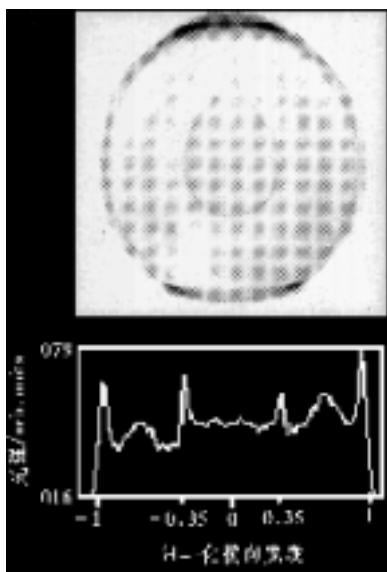


图 4 图 3 所示液滴压缩到横向尺寸 $D=1.06$ mm 时的荧光图像

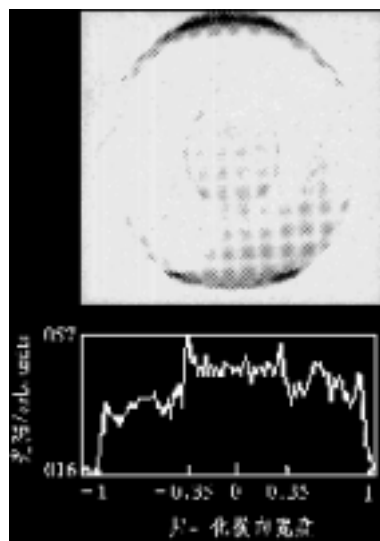


图 5 图 4 所示液滴加入 X 方向检偏器后的荧光图像

表 1 表面分子的压缩效果

液滴直径 D_i/mm	荧光强度 I_i (计数)	光强比 I_i/I_0	直径平方比 $(D_0/D_i)^2$	分子面积(实验) S_{ei}/nm^2	分子面积(理论) S_{di}/nm^2	相对偏差 $((S_{ei} - S_{di})/S_{di})/\%$
$D_0 = 1.82$	626	1.00	1.00	55.0	55.0	0.0
$D_1 = 1.71$	830	1.32	1.13	41.7	48.7	14
$D_2 = 1.57$	904	1.44	1.34	38.2	41.0	6.8
$D_3 = 1.42$	940	1.50	1.64	36.7	33.5	9.6
$D_4 = 1.32$	1218	1.95	1.90	28.3	28.9	2.1
$D_5 = 1.23$	1365	2.18	2.19	25.3	25.1	0.8
$D_6 = 1.06$	1805	2.88	2.95	19.1	18.6	2.7

1) 表面活性剂分子的压缩效果 将液滴近似作为球体考虑,并假定在压缩过程中 ODRB 分子未向液滴体内扩散,分子均匀分布在液滴表面,则表面分子密度应满足如下关系:

$$\sigma(D)/\sigma(D_{\max}) = (N/\pi D^2)/(N/\pi D_{\max}^2) = (D_{\max}/D)^2, \quad (17)$$

式中, N 为 ODRB 的分子总数; D 为液滴直径,由于荧光强度正比于产生荧光的分子数,

$$I_F(D)/I_F(D_{\max}) = \sigma(D)/\sigma(D_{\max}) = (D_{\max}/D)^2. \quad (18)$$

从表 1 的第 3 列和第 4 列可见,实验数据很好地满足如上关系.此结果表明,以上假设成立.压缩过程中 ODRB 分子未向体内扩散,压缩是均匀和理想的.

垂悬液滴在重力以及和针头接触面上的表面张力作用下维持平衡.对一定的针头直径,液滴过大则会掉落,过小则会缩入.在本实验中,液滴直径从 1.82 mm 收缩到 1.06 mm,分子面积的压缩比为 2.95 倍,相应于 ODRB 分子从 55 nm² 的分子面积压缩至 19 nm².分子面积的最大压缩比 γ 和最大直径压缩比之间满足 $\gamma = (D_{\max}/D_{\min})^2$ 关系.有限的压缩比是这种方法的主要缺点.

2) 表面层分子的取向确定 用(8)~(10)式介绍的方法确定分子取向.由图 5,测得检偏条件下 $\varphi=0$ 和 $\pi/4$ 处的荧光强度比值 $k_1=0.05$;无偏振条件下,由图 4 测得此光强比值 $k_2=0.98$, $k=k_1/k_2=0.051$.由(6)式求得荧光偶极矩的取向角度 $\theta=84^\circ$,即荧光偶极矩和液滴表面切线间夹角为 $90^\circ-\theta=6^\circ$.这一结果与 Barnes 等^[8]的报道(在微液滴中)是一致的.随液滴体积收缩,由(8)式定义的 k 值在 0—0.05 间随机变化.考虑到荧光图像的噪声因素,我们认为 ODRB 分子荧光偶极矩以小于 6° 左右的倾角近似“平躺”地吸附在液滴表面,在分子面积从 55 nm² 压缩到 19 nm² 的过程中,此取向角度基本不变.

3) 荧光强度分布特征 荧光强度沿最大横向宽度上的实验分布曲线(图 3 下)与理论分析曲线(图 2(c))相比较,两者基本符合.其表现为:1) 四个峰值出现的相对位置完全一致.图 3 中,内侧两峰值出现在 $r=\pm 0.35$ 位置上,此值与由 $r_i=\sin(2\theta'_i-\theta_i)$ 式计算的光线最大偏转值 $r=\pm 0.358$ 符合甚好.它说明,中间两峰值产生于光线在液滴后表面上会聚后,入射光强的增加;边缘两峰值则贡献于边缘探测方向上分子密度的增加.2) 图 5 中最大横向直径方向“心形”位置处($\varphi=0$, $\psi=90^\circ-\beta_{\max}$)的荧光强度满足 $I_F(\psi, \theta)=c'R^2(\psi, \theta)$,式中 c' 为常量.荧光偶极矩 X^2 分量与 R^2 之比满足

$$X^2/R^2 = (\cos^2 \phi \cos^2 \theta) + (1/2)(\sin^2 \theta \sin^2 \phi)/[X^2 + (1/2)\sin^2 \theta]. \quad (19)$$

以 $\phi = 90^\circ - 21^\circ = 69^\circ$, $\theta = 84^\circ$ 代入(19)式,求得 $X^2/R^2 = 0.5$. 此结果说明,加入 X 方向检偏器后,“心形”位置上的荧光仍有较高的强度. 这一计算结果与图 5 所示的实验结果相符甚好. 3) 如果 ODRB 分子扩散到液滴体内,由于入射光经后液面反射,会在此液面前会聚成光强很强的“热斑”(hot spot)^[7],位于热斑处的少量 ODRB 分子就可在两内侧峰间形成很强的荧光峰. 图 3 和图 4 中内侧两峰间均无显著峰值(图 3 中的尖峰为噪声). 这一现象同样表明:压缩过程中 ODRB 分子未扩散于液滴体内.

对于理想球体,荧光图像的外侧和内侧均应为圆形分布;无偏振条件下,荧光强度在圆环上均匀分布. 由于液滴受重力作用变形,外侧圆环沿重力方向(Y 轴)拉长;内侧圆环则变形为对称于重力方向的“心形”分布. 荧光图像的外侧,除和针头接触处的顶端有较强的荧光(针头上吸附的 ODRB 分子引起)外,在上下端面两侧出现两对对称的亮斑 AA' 和 BB'. 分析认为,受重力作用后的液滴,在 AB' 和 A'B 方向上形成一对对称的“谐振腔”,部分陷入液滴内的激光和荧光,以大于临界入射角的角度贴近液滴内表面以全反射方式行进,在 AB' 和 A'B 两个 Q 值较高的方向形成稳定且较强的光场分布,并从斑点处切线方向泄漏出来而形成亮斑. 关于这个问题,我们将另文讨论.

5 结 论

1. 垂悬液滴方法是一种有效的压缩单分子膜分子密度的新方法. 受液滴的体积压缩比限制,分子面积的最大压缩比 γ 与最大直径压缩比间满足 $\gamma = (D_{\max}/D_{\min})^2$.

2. 垂悬液滴结合偏振荧光成像方法,是一种方便可靠的确定具有荧光色团的表面活性剂分子在水面上取向角度的新方法. 通过收缩液滴体积,可以确定表面活性荧光分子的分子取向随分子面积的变化关系.

3. ODRB 分子的荧光偶极矩以 6° 左右的倾角近似“平躺”地吸附在液滴表面. 此吸附角度基本上不随表面层 ODRB 分子密度变化.

- [1] G. G. Roberts, Langmuir-Blodgett Film (Plenum Press New York, 1990).
- [2] A. Ulman, Introduction to Ultrathin Organic Film (Academic Press, San Diego, 1990).
- [3] J. M. Andreas, E. A. Hanser *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **42**(1938), 1001.
- [4] C. E. Stauffeo, *J. Phys. Chem.*, **69**(1965), 1933.
- [5] F. K. Hansen, G. Rodsurd, *J. Colloid Interface Sci.*, **141**(1990), 1.
- [6] S. Arnold, S. Holler *et al.*, *Optics Lett.*, **20**(1995), 773.
- [7] S. Arnold, L. M. Folan, *SPIE*, **1862**(1993), 218.
- [8] M. D. Barnes, C. Y. Kung *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 3931.

STUDY OF USING PENDANT DROP TECHNIQUE IN LANGMUIR-BLODGETT FILMS

PU XIAO-YUN LIU QING-JU ZHANG ZHONG-MING LIN LI-ZHONG

(*Department of Physics, Yunnan University, Kunming 650091*)

(Received 7 May 1997)

ABSTRACT

The pendant drop technique has been used to compress and expand the monolayer film, both the surface density of surfactant molecules and surfactant orientation on the surface of a pendant drop can be determined with polarized fluorescent image for the surfactant molecules which has a chromophore. The experiment on octadecyl Rhodamine B (ODRB) molecules shows that: (1) The surface density of ODRB follows the formula $\sigma/\sigma_0 = (D_0/D)^2$ in the compressing process. (2) The ODRB molecules are absorbed on the surface of pendant water drop in the way of lying flat. (3) The pendant drop method is a reliable and convenient technique for compressing the surface density of surfactant molecules.

PACC: 6817; 0768