科学通报
第40卷 第18期 CHINESE SCIENCE BULLETIN 1995年9月

原子力显微术研究相分离混合单分子膜中微晶畴的多相性

吴海明 肖守军 韦 钰
(东南大学、国家教委分子与生物分子电子学开放实验室，南京 210096)

关键词 混合单分子膜 微晶畴 原子力显微术(AFM)

近10年来，利用荧光显微术和布儒斯特角显微术等光学观测手段，已对气-液界面上两亲性分子的微晶畴结构(Domain)进行了广泛的研究[1]. 但是，这些研究主要集中在单组分单分子膜从液态扩张相(LE)到液态凝聚相(LC)的相变过程，很少涉及混合单分子膜的畴结构与相行为. 这一状况主要源于光学显微术在分辨率上的局限性. 新近出现的原子力显微术(AFM)由于其具有极高的分辨率，为混合单分子膜Domain结构的观测提供了十分有效的手段. 这里，我们报道在混合单分子膜——花生酸(AA)和5, 10, 15-三苯基-20-(4-d1-α-苯丙氨酰氨基)苯基卟啉(TPPP)中所形成的Domain以及Domain的某些生长过程.

1 实验部分

AA和TPPP被分别配成1.00×10^{-3} mol/L的氯仿溶液，铺膜前以2:1的摩尔比混合均匀. 将100 μL的混合溶液滴加到600 cm^2的亚相上，亚相为纯水，其pH值通过加入NaOH和HCl来调节，在铺膜过程中和铺膜之后，使用垂直提拉法转载混合膜，提膜和压膜速度分别为4 mm/min, 0.04 nm^2/分子·min. 转移至新鲜解理云母基片表面的单层膜用于AFM观测；转移到玻璃基底上的多层膜用于紫外可见光谱的测定.

2 结果与讨论

图1(a),(b)是中性亚相条件下混合膜在表面压$\pi=0$ mN/m和$A=1$ nm^2/分子时的AFM图象. 图1(a)的样品在铺膜时制备，图1(b)的样品于铺膜后5 min制备. 图中显示了两类不同的结构：高度较高的圆形或无规状Domain分布在相对低矮的背景中，两类结构间的高度差为(2.5±0.3)nm. 我们将Domain归属为处于液态凝聚相(LC)的AA，而将背景区域归属为TPPP单分子膜. 其原因如下：首先为纯AA和TPPP单分子膜高度的差异. 通过AFM测量膜中缺陷处基底至膜表面的垂直距离可以获得单分子膜的高度信息. 纯AA单分子膜在LC相和固相时的高度为(2.5±0.3)nm；而TPPP单分子膜在紧密排列状态下仅可达到(1.5±0.3)nm. 其次，Domain的密度随AA在混合膜中比例的改变而变化. 第三是基于AFM针尖对LB膜表面作用的结果. 提高成象时AFM针尖与LB膜间的作用力，可在纯TPPP LB膜中产生由于TPPP分子聚集而形成的三维球状结构. 这一结构同样也可生成于混合膜中的背景区域. 而在纯AA LB膜以及混合膜中的Domain区域却不

1994-06-21收稿，1995-03-25收修改稿

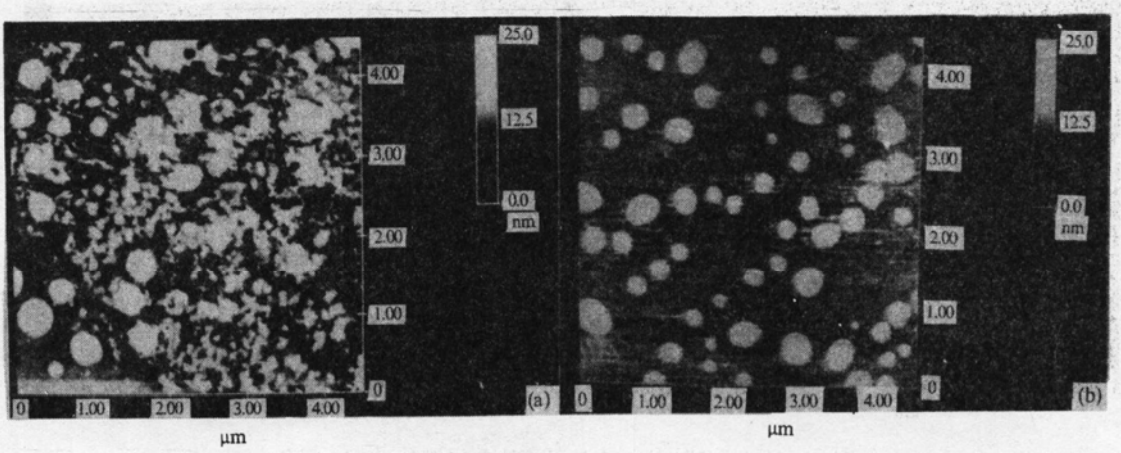


图 1　混合 AA/TPPP 单分子膜在 $\pi=0$ mN/m 及 $A=10$ nm^2/ 分子时不同时间的 AFM 图象

(a) 为刚铺膜时; (b) 为铺膜后静止 5 min

能产生这一结果.

图 1(a) 中有两个特征的 AA Domain 区, 圆形 Domain 区和无规状 Domain 区. 两种Doain 比 TPPP 背景区高约 2.5 nm, 均由于 LC 相的 AA 构成. 无规状 Domain 倾向于聚集起来形成圆形 Domain. 很显然, 无规状 Domain 处于畴生长早期, 并将通过相互聚集以及收缩边界而形成圆形 Domain. Domain 呈现为圆形结构, 在降低表面能量方面是有利的. 这个过程进行得很快, 在溶剂挥发完时就已完成, 无规状 Domain 的聚集过程仅能在铺膜状态时观察到. 铺膜后 5 min, 无规状 Domain 消失, 代之以分布均匀的圆形 Domain (图 1(b)), 这是混合单分子膜在低表面压下的典型结构. 在高表面压时, 某些圆形 Domain 将被压融在一起形成更大和更不规则的 LC 相 Domain.

混合单分子膜的 Domain 结构还能被亚相 pH 值所影响. 图 2 给出了 pH=3.0 时混合膜的 AFM 图象. 在 $\pi=5$ mN/m 时 (图 2(a)), 对比图 1(b), 除了具有相似的圆形 AA Domain 外, 还存在两种特征结构. 一种为"脚印"状 Domain (结构 A), 尺寸约为 0.2 μm, 比 AA 的 LC 相 Domain 低约 1.8 nm. 另一种结构 (结构 B) 分布在圆形及"脚印"状 Domain 之间, 与圆形 Domain 具有相似的高度, 但结构看上去比较疏松, 造成在 AFM 图象中的亮度不如圆形的 AA LC 相 Domain, 它实际上是由 AA 和 TPPP 交融在一起形成的. 结构 A 和结构 B 同样也可见于 $\pi=0$ mN/m, $A=10$ nm^2 的混合膜中 (图 2(b), 但它们分离得不如(图2(a)) 中的清晰.

我们分别测定了相应于图 1 和图 2 的样品连同纯 TPPP 的氯仿溶液及 LB 膜的紫外可见光谱 (图 3). 在氯仿溶液中 (1.00×10^{-5} mol/L), TPPP 单个分子的吸收谱在418 nm(Soret带),515 和 550 nm(Q_y 带),590 和 646 nm(Q_x 带). 但纯 TPPP LB 膜的 Soret 带有一个明显的红移和增宽效应, 从 418 nm 移到 435 nm 处, Q_y 和 Q_x 也略有变化. 这表明了单分子膜中 TPPP 聚集体的形成. 无论 pH 在 2.0 和 12.0 间怎样变化, 纯 TPPP LB 膜具有基本相同的吸收光谱. 中性条件下的 AA/TPPP 混和膜也和纯 TPPP LB 膜具有相同的吸收谱, 表明混合膜中的 TPPP 与其在纯膜状态时的聚集状态基本一致. pH=3 时, Soret 带出现了一个肩峰, 位置在 460 nm 左右, 这表明又有一个新的 TPPP 聚集态出现, 并且在这一新的聚集态中, TPPP 分子间作用力应比其在中性混合膜中要强[2].

根据上述光谱分析, 图 2 中 TPPP 应具有一个分子间具有较强作用的聚集态, 它不可能对

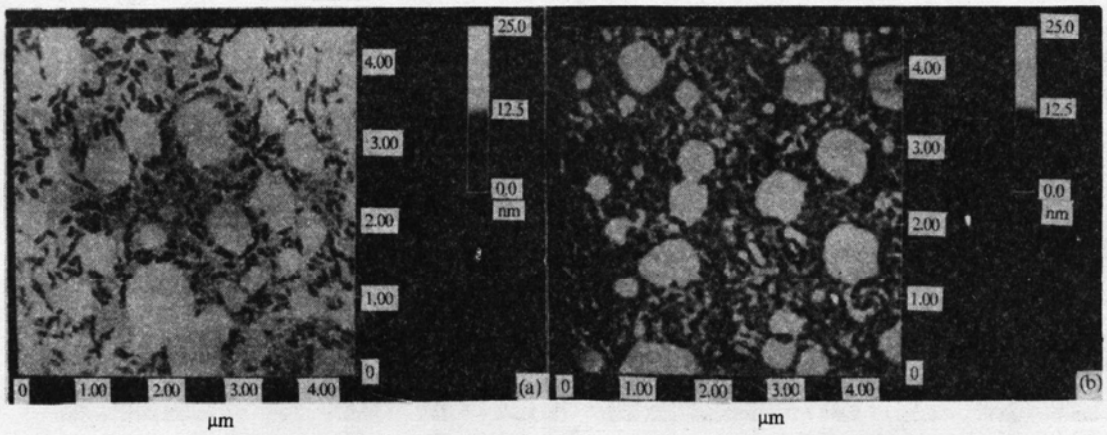


图 2 pH=3.0 时混合 AA/TPPP 单层膜的 AFM 图象

(a)为 π=mN/m, A=10 nm^2/ 分子; (b)为 π=5 mN/m

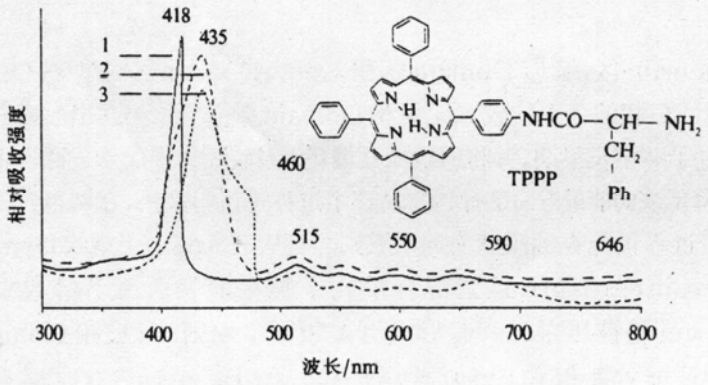


图 3 UV-Vis 吸收光谱

曲线 1 为 TPPP 氯仿溶液; 曲线 2 为纯 TPPP LB 膜(pH 2.0～12.0)及中性时的混合 AA/TPPP LB 膜; 曲线 3 为 pH=3 时的混合 AA/TPPP LB 膜

应于 AA 与 TPPP 互混的结构 B, 460 nm 处的吸收峰应是由结构 A 形成的. 在此结构中, TPPP 的聚集态不同于图 2 背景中 TPPP 的聚集状态. 从光谱(435 nm)中还可看到, TPPP 分子在结构 B 中的相互作用状况与其在中性条件混合膜的背景区域中的情形基本类似.

综上, 通过对中性和酸性亚相条件下制备的 AA/TPPP 混合单分子膜的 AFM 研究, 我们首次观察到了一个 Domain 生长的中间过程和 Domain 的多相性现象.

参 考 文 献

1 Henon S, Meunier J. Microscope at the brewster angle: directobservation of first-order phase transition in monolayers. Rev Sci Instrum, 1991, 62: 936～939

2 Yoneyama M, Fujii A, Maeda S *et al*. Formation of porphyrin domain arrays at the air-water interface. Chemistry Letters, 1991, 923～929