

固-液界面可聚合脂多层膜的 X 射线散射研究*

胡书新¹ 李秀宏¹ 吴兰生¹ 贾全杰² 麦振洪¹ 李明^{1;1)}

1 (中国科学院物理研究所 北京 100080)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 报道在北京同步辐射装置上有关固-液界面的研究结果,在漫散射站成功实现了固-液界面的 X 射线散射测量. 将二乙炔酸的异丙醇溶液滴在硅基底表面,溶剂挥发后形成晶态二乙炔酸多层膜. X 射线在位观测实验表明,和水长时间接触后,水分子渗透到多层膜亲水界面,样品呈液晶态. 在大尺度上分子膜的热起伏符合液晶的线性弹性理论模型,但小尺度上分子的位移主要由缺陷引起. 光照聚合后分子膜的弯曲模量变大,缺陷引发的分子位移场范围也增大.

关键词 固-液界面 X 射线散射 脂多层膜 可聚合

1 引言

很多有重要应用价值的物理化学过程都发生在固-液界面,对溶液中多数自组织过程的理解更是离不开对固-液界面的研究. 但相对表面研究而言,研究固-液界面的手段和方法目前还非常少见,且有各自的局限性,需要不断开发新的而且有效的实验方法. 从结构分析的观点来看,目前比较有效的是原子力显微镜及其类似设备,另一个重要研究手段就是 X 射线或中子散射. 原子力显微镜及其变种在研究纯粹的固-液界面方面有其独到的优点. 对于界面自组织过程而言,人们还对所形成的微观结构感兴趣,固-液界面的 X 射线或中子散射技术在这方面有不可替代的作用,尤其是当固-液界面对外界扰动敏感时. 同步辐射光源为人们观察固-液界面提供了高亮度的 X 射线,世界上几乎所有第二代以上同步辐射装置都有专门用于液体界面研究的散射仪. 本文报道我们在北京同步辐射装置(BSRF)漫散射站关于固-液界面散射实验方面的初步工作.

本工作研究固-液界面可聚合二乙炔酸多层膜的热起伏以及由缺陷引起的散射. 脂多层膜的研究对理解许多生物过程有帮助^[1]. 例如,通过对膜间相互作用的研究以及对膜弹性模量的测量,可以检验关于细胞膜的微观结构模型. 分子电子学的兴起

也与脂多层膜有重要联系^[2]. 用 Langmuir-Blodgett 技术,人们将表面活性剂单分子膜从溶液表面转移到固体表面,形成具有特殊光电性质的结构. 最近出现的直接在溶液中利用溶致液晶作为模板制作有机-无机复合结构的技术,更激发了人们对脂多层膜结构研究的兴趣^[3]. 在体相中形成的结构,往往是类粉末状,宏观上表现为各向同性,处理散射数据时要做方向平均,但有些至关重要的信息会丢失. 由于界面的作用,有可能形成沿界面法线取向的复合结构,从而提高其应用价值. 取向单一的结构也为研究其相互作用的细节提供方便. 近年来有越来越多的工作集中到在固-液界面堆积的分子多层膜上来,开发固-液界面的研究手段也就显得日益重要.

2 实验方法

实验平台为 BSRF 漫散射站的 Huber 六圆衍射仪,该衍射仪探测器臂安装在大 χ 圆上,在正常配置下可以完成反射率和漫散射测量. 探测器绕 χ 轴转 90 度,可以实现非共面测量,完成诸如掠入射衍射等实验功能. 样品台有 4 个自由度, $\varepsilon, \varphi, \chi$ 和 z . 实验时用自行设计的封闭室样品池代替通用测角头,安装到样品台上(见图 1). 不锈钢样品池厚度为 3mm,底部固定一 10mm \times 3mm 样品,窗口用 Mylar

* 国家自然科学基金(10274096)和中国科学院知识创新工程资助

1) E-mail: mingli@aphy. iphy. ac. cn

膜封闭,溶液由注射器送入. 样品池温度从室温到 99℃ 可调节,控温精度为 0.05℃.

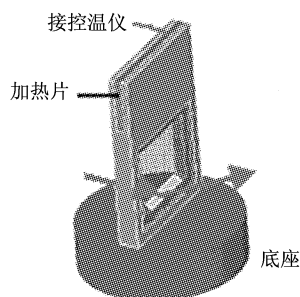


图 1 液体样品池示意图

池厚 3mm, X 射线从窗口进入,在界面反射后

从另一个窗口射出. 样品池通过底座直接固定在衍射仪的 χ 圆上.

制备样品所用试剂为 8,10-二炔二十三碳酸 (TCDA) (Fluka, 重结晶后使用); 异丙醇 (A. R.); 氯化镉 (A. R.); 过氧化氢 (30%, A. R.); 浓硫酸 (>95%, A. R.); 氨水 (25%, A. R.); 超纯水 (电阻率为 $1.8 \times 10^5 \Omega \cdot m$). 将抛光后的硅片浸泡于 $H_2O:H_2O_2:H_2SO_4 = 5:1:1$ (体积比) 的混合溶液中加热 20min, 用超纯水反复冲洗后, 再浸泡于 $H_2O:H_2O_2:NH_3 \cdot H_2O = 5:1:1$ (体积比) 的混合溶液中加热 20min, 用超纯水反复冲洗, 得到亲水硅片. 处理后的硅片保存于超纯水中备用, 使用前在氮气流中晾干. 配制 2mmol/L TCDA 的异丙醇溶液, 用微量进样器在亲水处理后的硅片 ($3 \times 10 \text{ mm}$) 上点样. 样品在密闭的容器中放置 12h 后取出, 于干燥器中干燥 24h 后浸泡于 50℃ 的氯化镉溶液 48h 以上. 样品 A 在同步辐射实验前不再做任何处理, 样品 B 用紫外光辐照聚合. 样品 B 的聚合在 245nm 的紫外光辐照下进行, 在通风橱中将样品直接放置于紫外灯下 10cm 处辐照 5min 后使用.

测量前将样品硅片放入液体样品池底部, 用 Mylar 膜封闭 (普通保鲜膜亦可), 用注射器将 $CdCl_2$ 送入样品池. 测量时将样品池固定在衍射仪的测角头上, 其余实验方法和普通散射实验类似^[4].

3 结果与讨论

图 2 是样品 A 和 B 的反射曲线, 图 2(a) 是他们各自于浸泡前在空气-固体界面的反射曲线. 可以看出长时间浸泡已经改变了样品的微观结构. 这种改变从第 2 个 Bragg 峰相对强度的变化可以看出. 样品浸泡前第 2 个 Bragg 峰满足消光条件, 这是由

于在脂双层中表面活性剂尾链与尾链相接处的缺电子层引起的^[5]. 长时间浸泡后小分子 (包括水分子、金属盐离子等) 渗透到膜的亲水部分, 达到平衡后, 可以将薄膜看成是约束在固-液界面的液晶层状相. Landau-Peierls 不稳定性导致各脂双层的强烈起伏^[6], 消光条件被削弱, 因此样品 A 在溶液中的反射曲线的第二个 Bragg 峰变强. 对于样品 B, 由于在放入水中之前已经聚合, 分子之间的相对滑动被冻结, 所以仍然表现出消光现象. 提高温度以后, 脂双层的热起伏变强, 消光现象消失.

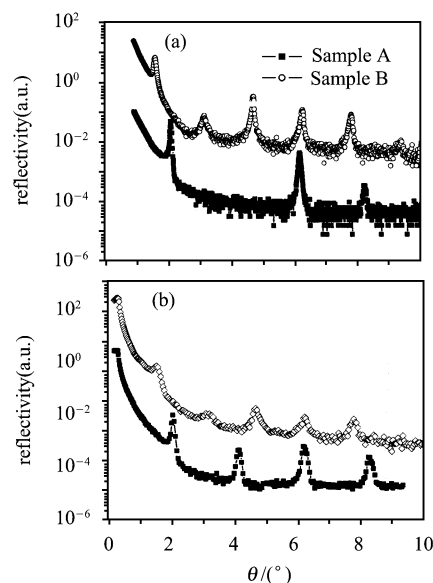


图 2 样品的反射率曲线

(a) 没有经过浸泡且在空气中测量的结果, 可以看到明显的偶次消光现象; (b) 在水中测量的结果. 样品 A (下面曲线) 和样品 B (上面曲线) 分别是没有聚合和聚合后的样品.

束缚在固-液界面的脂肪酸分子多层膜处于溶致液晶的层状相, 由于 Landau-Peierls 不稳定性, 各脂双层存在强烈的热起伏. 这表现在起伏的相关函数的对数发散性. 记 $u(r, z)$ 为某一距硅表面 z 处的脂双层相对其平均位置的起伏, 则相关函数 $g(r, z) = \langle [u(r, z) - u(0, 0)]^2 \rangle$ 满足如下关系^[6],

$$g(r, z) \sim \frac{k_B T}{4\pi\sqrt{KB}} \times \begin{cases} \ln z, & r = 0 \\ \ln r^2, & z = 0 \end{cases}, \quad (1)$$

其中 k_B 是 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, K 是弯曲模量, B 为压缩模量. 根据 X 射线散射的运动学理论, 散射强度正比于相关函数的 Fourier 变换^[7],

$$I(q) \sim \int \exp[-0.5n^2 q_0^2 g(r)] \exp[iqr] d^3 r, \quad (2)$$

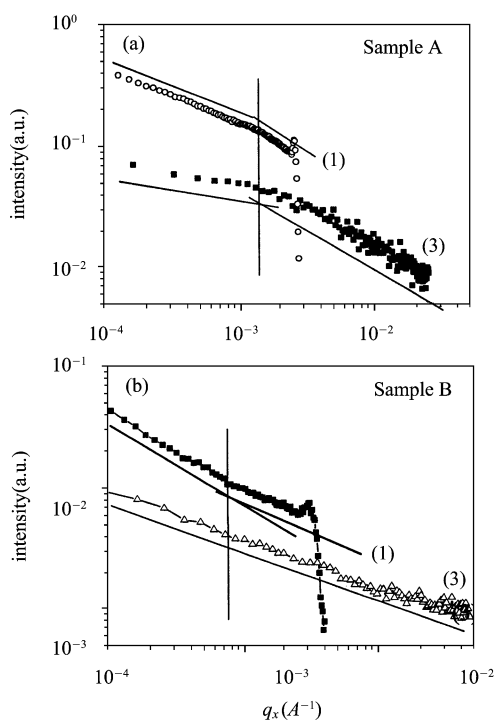


图3 样品的漫散射曲线,皆为浸泡后且在水中测量的结果

样品 A 和样品 B 分别是没有聚合和聚合后的样品. 数字代表 Bragg 衍射指数. 直线帮助读者了解曲线的变化规律.

可以看出对数关联函数导致漫散射强度的幂律衰减. 在实验中漫散射强度的测量是通过固定 2θ 于某一 Bragg 角的两倍,在 Bragg 角附近摇摆样品而得到的. 探测器前狭缝在 y 方向完全放开,相当于对 q_y 积分. 图 3 是实验测量的漫散射曲线(在双对数坐标中为直线). 可以看出当 q_x 较小(对应于实空间的大尺度)时,漫散射强度呈现幂律衰减. 实验表明,经过长时间的浸泡后,水溶液已经渗透到多层膜的亲水界面,并达到了热力学平衡. 这证实了我们的设想,即在界面的取向有机分子多层膜可以作为形成有机-无机复合结构的模板. 事实上,光谱测量表明,若在溶液中通 H_2S 气体, S^{2-} 可以和亲水界面的 Cd^{2+} 反应生成 CdS . 另一个更有意思的结果是当 q_x 较大(对应于实空间的小尺度)时,漫散射强度也呈现幂律衰减,但幂指数发生了变化. 这种变化的渡越尺度(crossover length)大约为 50nm. 关于这种变化的原因,目前还找不到一个完全合理的解

释. 理论上有人曾经预言小尺度的热起伏主要由分子间的相对滑移决定(protrusion mode)^[8,9],也就是说由于热运动,层内分子会突出其平均位置,造成局部无序. 但 protrusion mode 起作用的范围只有几纳米,不能解释我们所观察到的现象. 特别是对于已经聚合的膜,分子之间的相对滑移被冻结, protrusion mode 即使存在,也只能在更小的尺度范围起作用. 但如图 3(b)所示,该样品的 crossover length 却比没有聚合的膜要大.

对比聚合前后样品的漫散射曲线,当 q_x 较小,聚合样品漫散射曲线的幂指数的绝对值大于没有聚合的样品的幂指数. 其原因在于聚合后分子膜的弯曲模量变大(见式(1)). 当 q_x 较大时,两个样品的漫散射曲线的幂指数几乎相等. 因此读者看到没有聚合的样品的漫散射曲线上凸,但聚合后样品的漫散射曲线下凹.

一种不太严格但又能解释部分实验现象的假设是样品中存在缺陷. 在 q_x 较大时,缺陷引起的附加散射占主导地位. 实验中观察到的渡越长度(crossover length)对应于缺陷位移场的有效范围. 聚合后膜的弯曲模量变大,缺陷位移场的有效范围增大,因此渡越长度变大.

4 结论与展望

我们在漫散射站成功实现了固-液界面的 X 射线散射测量. X 射线在位观测实验表明,与水长时间接触后,水分子渗透到多层膜亲水界面,使本来处于结晶态的有机分子膜样品呈液晶态. 在大尺度上分子膜的热起伏符合液晶的线性弹性理论模型,但小尺度上分子的位移主要由缺陷引起. 光照聚合后分子膜的弯曲模量变大,缺陷引发的分子位移场范围也增大.

在固-液界面发生着非常丰富的物理化学过程,包括分子在界面的吸附、表面活性剂在界面的组装、分子膜在界面的束缚、以及薄膜在界面的生长等等,不胜枚举. 固-液界面 X 射线漫散射实验的成功拓展了 BSRF 上 X 射线的应用范围,很多发生于固-液界面的物理化学过程可以在我们的实验装置上进行研究.

参考文献 (References)

- 1 Nossal RJ, Lecar H. *Molecular and Cell Biophysics*, Addison-Wesley Publishing Company, 1991
- 2 黄春晖, 李富友, 黄岩谊. 光电功能超薄膜, 北京大学出版社, 2001
- 3 Manne S, Aksay I A. *Curr Opin Solid St & Mat Sci*. 1997, **2** (3): 358
- 4 JIANG X, ZHENG W, WU J et al. *Rev. Sci. Instrum*, 1995, **66** (2): 1694
- 5 Matsuda A, Sugim Fukui T et al. *J. Appl. Phys.*, 1997, **48**(2): 771
- 6 Chaikin P M, Lubensky T C. *Principles of Condensed Matter Physics*, Cambridge University Press, 1995
- 7 LI M, Tikhonov A M, Schlossman M L. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, **86** (2): 5934
- 8 Goetz R, Gommper G, Lipowsky R. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **82**(1): 221
- 9 Salditt G, Vogel M, Fenzl W. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**(17): 178101

X-Ray Scattering of Polymerizable Lipid Multilayers Aligned at Liquid-Solid Interfaces *

HU Shu-Xin¹ LI Xiu-Hong¹ WU Lan-Sheng¹ JIA Quan-Jie² MAI Zhen-Hong¹ LI Ming^{1;1)}

¹ (Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

² (Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract We report our recent experimental results on solid-liquid interfaces. A set-up for X-ray scattering from the liquid-solid interfaces has been successfully installed at the Diffuse Scattering Station of the Beijing Synchrotron Radiation Facility. The samples were prepared by evaporation of isopropanol solutions of 10,12-Tricosadiynoic acid (TCDA) deposited on clean silicon surfaces. The in situ X-ray measurements show that the multilayers transit from a crystalline state to a liquid crystalline state after contacting with water solutions for a long time. The linear elastic theory of liquid crystals can account for the thermal fluctuations of the bilayers only on large scales. The deviation from the linear elastic theory is attributed to the existence of defects in the multilayers. This hypothesis is supported by the observation that polymerization enlarges the displacement field of the defects.

Key words liquid-solid interfaces, X-ray scattering, lipid multilayers, polymerizable

* Supported by National Natural Science Foundation of China(10274096) and Knowledge Innovation Project of Chinese Academy of Sciences

1) E-mail: mingli@aphy. iphy. ac. cn