

LANGMUIR BLODGETT 多分子层

Monique Dupeyrat

(巴黎第六大学物理化学实验室, 法国)

一、LANGMUIR BLODGETT 多分子层

Langmuir Blodgett 多分子层是由不溶物(两亲分子)的单分子层按一定规律组成的集合体。此类实验一般是在 Langmuir 槽上进行的。图1是其示意图。图中A表示飘浮于液体表面的一个栅栏, 可以通过与之相连接的天平记录膜中表面压的变化, B表示可移动的活塞, 可用之改变膜的表面积。实验方法如下: 在 Langmuir 槽中放满液体, 于其表面上铺展一层两亲分子的单分子膜。将一块板通过液面浸入液体中, 然后拉出来, 多次重复此操作(图2)。当板通过液面时, 一部分原来在液面上的两亲分子吸附于板的表面, 逐步堆积成有一定结构的多分子层。

由于原来在单分子层中的两亲分子转移到板的表面, 表面吸附层的密度下降, 表面压降低。移动活塞B, 使表面压回到原来的值。在恒定表面压时测定膜的面积, 将膜面积的变化(亦即沉积到板上去的单分子层面积)相对于浸入及拉出循环过程作图, 可得三种类型的曲线, 示于图3。

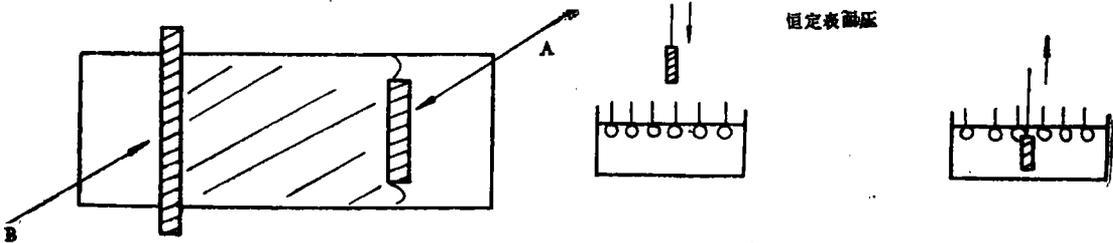


图1 Langmuir 槽

图2 建立多分子层的实验方法

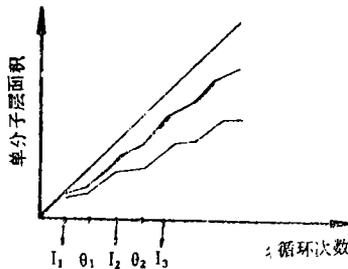


图3 沉积单分子层面积—循环次数关系图

本文 1984 年 10 月 8 日收到。

*本文根据 Dupeyrat 教授访华讲学录音整理

图中纵座标为沉积在板上的单分子层面积。横座标中 I_1, I_2, I_3 各为板相继浸入液体中的次数; θ_1 及 θ_2 为相继从液体中拉出来的次数。如果浸入液面时板面上吸附一层单分子层, 拉出液面时在原来的单分子层上又沉积了一层同样面积的吸附层, 则得一直线, Blodgett 称之为 Y 型。如果第一次浸入 (I_1) 时, 板上沉积一层单分子层, 而第一次拉出 (θ_1) 时, 板上不发生吸附, 则得一阶梯形曲线, 称为 X 型。处于中间状态的曲线为 XY 型; 即当板拉出液面时虽然能吸附一些两亲分子, 但不如浸入时吸附得多。

图 4 示出可能的作用机理。图 4 (A) 表示板通过不溶单分子层浸入时的情况。液面与板面的夹角为钝角, 原来吸附在液面上的两亲分子转移到板面上, 以非极性的尾巴对着板面, 极性基团伸向水。图 4 (B) 表示板通过液面拉出来时的情形, 液面与板面形成锐角。原来在液面的两亲分子以其极性基团对着板面上的第一吸附层。所以当板浸入液体及拉出液体时吸附的面积完全一样。 Y 型多分子层吸附图象如图 5 (A)。另一种情况是当浸入时, 板面与液体自由表面的接触角为锐角, 其第一吸层的分子定向如图 5 (B) 所示。但从液中拉出来时, 板面与液面的接触角不是钝角, 例如为锐角或直角, 此时不能发生吸附, 待再次浸入溶液时才有第二层分子沉积上去。 XY 型为中间情形, 当板浸入时, 分子定向如正常的 Y 型, 但拉出液体时, 吸附的面积小于浸入时的面积, 所以得 XY 型 (图 5 C)。

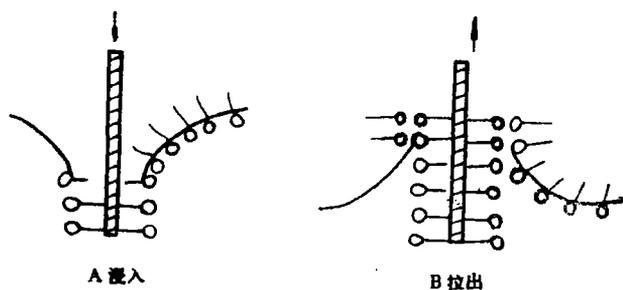


图 4 沉积机理

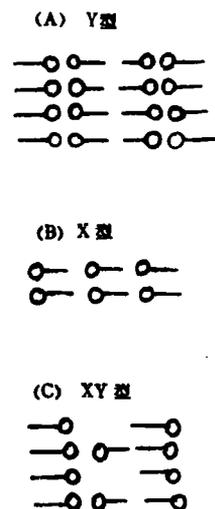


图 5 多分子层的分子图象

为了验证这种机理, 用 X 光谱仪对多分子层的结构进行研究。发现, 只存在 Y 型的结构, 而无 X 及 XY 型。说明以上分析的机理只适用于 Y 型多分子层。再则, 我们所用的实验方法中通过活塞的移动来测量单分子层的面积, 精确度不够, 不足以反映微观分子的相互作用。为了研究机理, 需要其它更精确的实验方法。

二、研究多分子层结构的实验方法

1. X 光谱

用 X 光谱研究散射体系的基本原理是 Bragg 公式, $2d \cos \phi = k\lambda$ 。此法对轻元素不适用, 其天然晶体的 $2d$ 约为 30 \AA , ϕ 太小, 不易测定。由硬脂酸形成的多分子层, 其 $2d$ 约为 50 \AA 。

可用 λ 光谱测定。

2. 光学性质

硬脂酸是弱酸，它的盐若处于不同 pH 下，会得到比例不同的硬脂酸及盐的混合物。将这种混合多分子层浸入非极性溶剂中，硬脂酸溶入溶剂，原来多分子层中因抽去了硬脂酸分子，形成空洞。Blodgett 称此现象为“Skeletonization”(骨架化)。有空洞的多分子层的折光指数与原来有很大不同。

$n_{原来} > n_{形成空洞后}$

从我们实验室得到的结果，其折光指数从 1.20 到 1.48 变化。所以可将多分子层的结构与折光指数联系起来。使用时只需知道溶液的 pH，即可通过折光指数知道多分子层的结构。图 6 为过程的示意图。StA 表示硬脂酸盐，StH 表示硬脂酸。

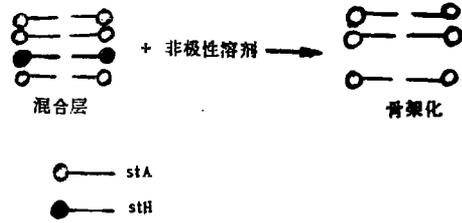


图 6 骨架化过程示意图

3. 电性质

Langmuir Blodgett 多分子层以及骨架化后的多分子层介电常数不同，这是一种非常有趣的性质。而且多分子层的介电常数与折光指数之间也有关系。

三、检测多分子层均匀性的实验方法

只有结构均匀的多分子层才有应用价值。考察均匀性常用以下方法。

迁移速率 τ

定义：

$$\tau = \frac{\text{单分子层的面积变化}}{\text{板上覆盖的面积}}$$

如果单分子层的面积变化刚好等于板上覆盖的面积，则 $\tau = 1$ 。用 τ_i 及 τ_o 分别表示浸入及拉出液体时的迁移率，则

$$Y \text{ 层} \quad \tau_i = \tau_o = 1$$

$$XY \text{ 层} \quad \tau_i = 1, \tau_o < 1$$

$$X \text{ 层} \quad \tau_i = 1, \tau_o = 0$$

2. 测量相继浸入及拉出时的迁移功

原理：将板通过铺展在表面上的单分子层浸入溶液，然后再拉出来。与此同时，通过与之相连接的天平测量板所受到的力，用记录仪画出力与板拉移关系图。

为了在一张图上同时表示出浸入及拉出时板上受到的作用力与位移的关系，在记录浸入及拉出过程时记录纸反向移动。得到的图称为一个循环。由这种循环的形状可知如下情报：

①分子在板上沉积的均匀性

②迁移功(W)的值

③接触角(θ)值

接触角的关系式为

$$\cos \theta = \frac{-G_{\text{wet}}}{\gamma} \quad (1)$$

式中 G_{wet} 为润湿功, γ 为表面张力。对于迁移过程,

$$\cos \theta = \frac{-G_{\text{transfer}}}{\gamma} \quad (2)$$

式中 G_{transfer} 为迁移单位面积单分子层所需的自由焓。

又

$$G = H - TS$$

式中 TS 为过程中产生的热量, 忽略不计。因此可近似地认为

$$G_{\text{transfer}} \approx H = -W_{\text{transfer}}$$

式中 W_{transfer} 为单位面积的迁移功。最后得到

$$\cos \theta = \frac{W_{\text{transfer}}}{\gamma} \quad (3)$$

图7示出一些实验结果。图7(A)是润湿力的实验。用一块玻璃板先浸入水中, 再逐步往上拉, 板与液面的夹角 α 逐步变化, 当 $\alpha = \theta$ 时, 夹角不再发生变化。此时被拉起的弯月面的重量达到最大, 这个过程表示在力与位移曲线上为 OA 线。天平上受的力为表面张力与板表现重量的总和。随着板逐步从液体中拉出来, 浮力逐步减小; 达到 A 点后, 虽然弯月面的重量不再改变, 板的表观重量却不断变化, 所以 AB 线有一定斜率。此斜率是由于浮力引起的, 常称 Archimed 斜率。

板浸入液体时, 板面与液面的夹角立即达到接触角 θ , 所以在作用力与距离关系图上 $O'C$ 线为垂直线。 CD 线是一条无规律的曲折线, 这意味着板的各个不同部位接触角不同。由图还可以计算润湿功及接触角。发现, 前进接触角大于后退接触角 (板浸入时为前进接触角, 拉出时为后退接触角), 两者均小于 90° 。

图7(B)为玻璃板通过单分子膜浸入及拉出的循环图。单分子膜由硬脂酸组成, 水相 $\text{pH} = 6.3$, 加入 BaCl_2 10^{-4} mol/l , 恒定表面压 $p = 23 \text{ mN/m}$ 。通过其它方法测得 $\tau_i = 1$, $\tau_o = 1$, 所以为 Y 型多分子层。此循环图有如下特点:

①板拉出时的迁移功 (W_o) 与润湿功数值不同, 但符号相同, (对比图7(B)及7(A))

②板浸入时的迁移功 (W_i) 为负值

③板浸入时由浮力产生的斜率与拉出时相同, 而且 Archimed 斜率线是平滑的。这说明分子是均匀地沉积到板上去的, 在板的不同部位迁移功都相同

④由 W 及表面压数据可以计算接触角 θ , 得到 $\theta_o < 90^\circ$, $\theta_i > 90^\circ$ 。说明板拉出来时接触角为锐角, 浸下去时为钝角。这正是 Y 型多分子层沉积机理。

图7(C)的体系为硬脂醇单分子膜, 液相为水, 表面压 $p = 25 \text{ mN/m}$, 玻璃板。 $\tau_o = 1$, $\tau_i = -1$ 。 $\tau_i = -1$ 的物理意义为, 吸附由一层分子的板浸入液体中时, 原来吸附在板上的分子又回到液面上。从循环图上可以得到 W_o, W_i , 均为正值。计算得到的接触角数据 θ_o 及 $\theta_i < 90^\circ$ 。这种沉积机理不是 Langmuir Blodgett 型的。在 Langmuir Blodgett 多分子层吸附时, 分子的极性基团是粘在板上的; 而现在, 当板从液体中拉出来时, 单分子层与板之间带了一薄层水; 当板再浸入液体时, 这薄层水带着吸附层从板上滑下来, 分子又回到液面的单分子膜上去。

图7(D)的体系为硬脂酸, 溶液的 $PH=6.4$, 其中加入 $10^{-4} \text{mol l}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 表面压 $p=25 \text{mN/m}$. 第一次循环为 Y 型多分子层. 图上所示为第二次循环, 其 $\tau_0 = \frac{1}{2}, \tau_1 = 1$, 为 XY 型多分子层. 此循环的特点是无论浸入或拉出时曲线斜率都不等于 Archimed 斜率, 且斜率线无规则. 在拉出过程时 $\tau = \frac{1}{2}$, 说明沉积只是部分的. 此过程可用以下公式来解释,

$$W = W_{\text{分子}} \times \delta_{\text{表面密度}} \quad (4)$$

式中 W 为单位面积的迁移功, $W_{\text{分子}}$ 为迁移每个分子所需之功, δ 为板上分子的表面密度. 由于板的各个部位表面密度不同, 所以单位面积的迁移功亦不是恒定值, 在图上反映出曲线的斜率与 Archimed 斜率不符. 曲线是不规则的, 说明沉积是不均匀的. 图上示出理

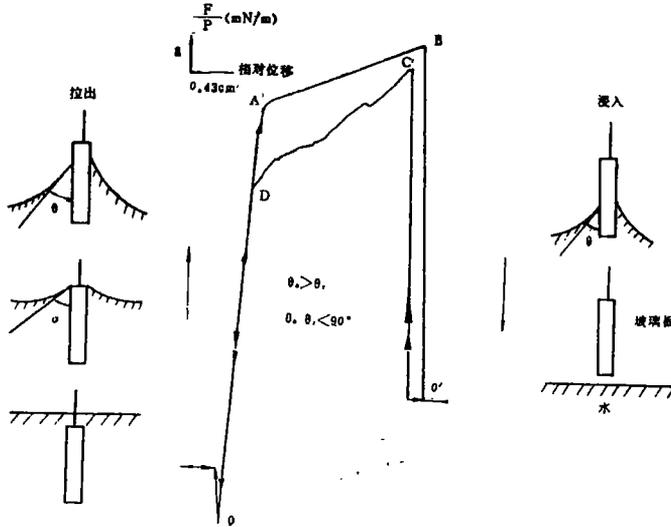


图7(A)

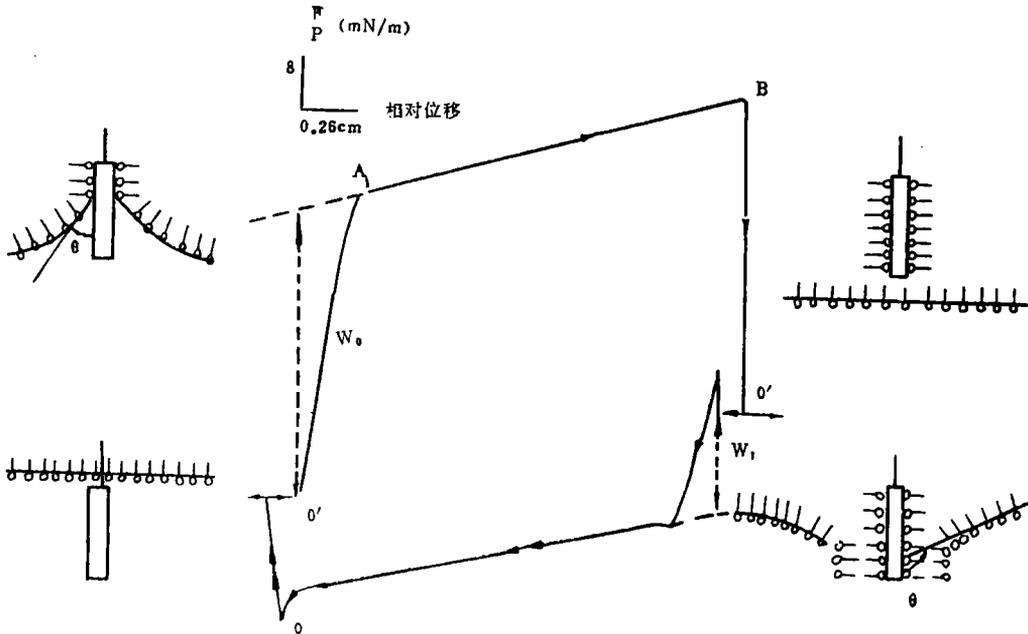


图7(B)

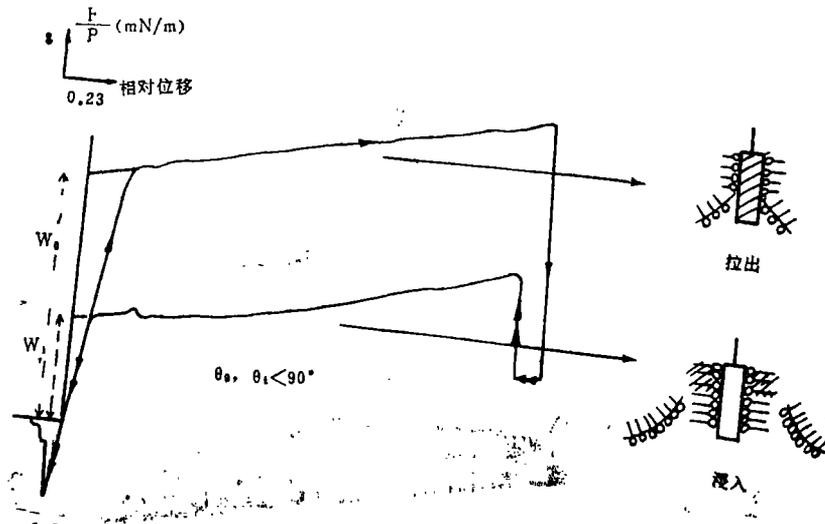


图 7 (C)

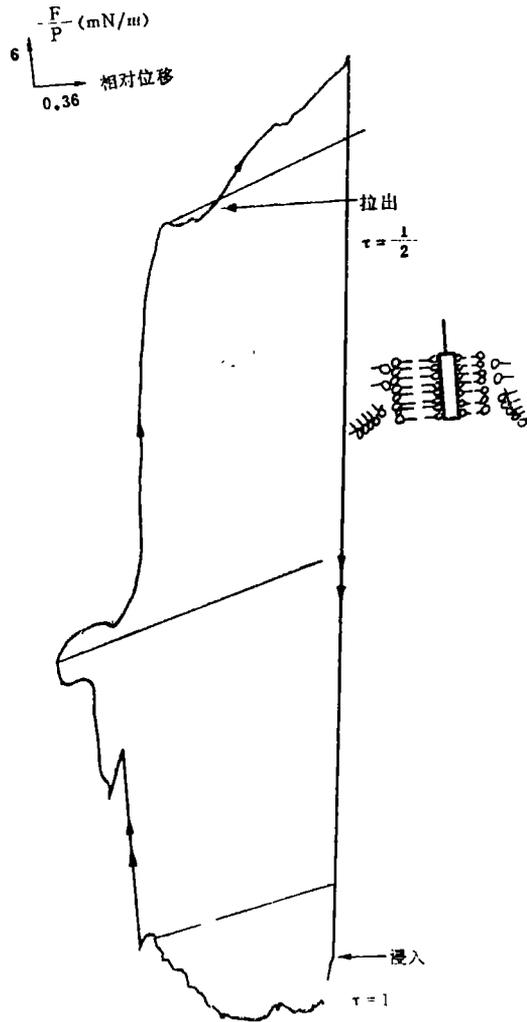


图 7 (D)

论计算出的 Archimed 斜率线。

以上例子说明,通过这种实验方法我们可以得到关于分子在板上沉积的均匀性,迁移功及接触角等情报。

四、由迁移功及表面张力计算两亲分子的极性头之间以及憎水尾巴之间的相互作用能

为了进一步定量研究,需推导迁移功、表面张力与两亲分子极性头之间以及憎水尾巴之间相互作用功的关系式。图 8(A) 示出一块在空气中覆盖着单分子层的板, 浸入吸附有单分子膜的水中时, 由于尾巴—尾巴相互作用, 吸附层发生迁移。



图 8(A) 浸入液体时, 两亲分子在板上的定向示意图

用公式表示为,

$$W_i = \gamma + W_{tt} \quad (5)$$

式中 W_i 为浸入时之迁移功, γ 为表面张力, W_{tt} 为尾巴之间的作用功。

图 8(B) 表示原来在水中覆盖有一层分子的板, 通过水表面的单分子层拉出来的情形。分子极性头必须首先失水, 才能相互作用而发生吸附层迁移。

$$W_o = \gamma + 2W_{dh} + W_{hh} \quad (6)$$

式中 W_o 为拉出时的迁移功, W_{dh} 为分子极性头之间的相互作用功。

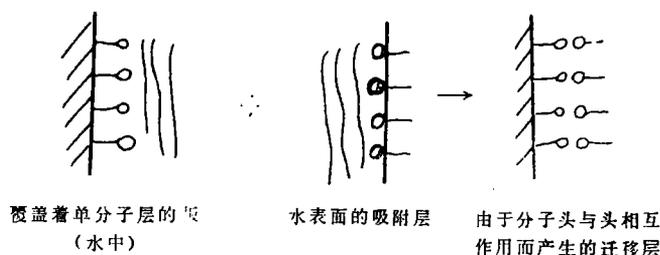


图 8(B) 从液体中拉出时两亲分子在板上定向示意图

由公式(5)及(6), 通过测量迁移功可求得 W_{tt} 及 W_{hh} 。虽然这是两个宏观参数, 但可以量度分子之间的微观作用力。

分析公式(5)及(6)中各项符号, 可以得出如下判断:

1. 表面压较高、迁移过程易于发生

因为式(5)右边两项符号相反: $\gamma > 0$ 而 $W_{tt} < 0$ 。如果表面张力低, 则 W_i 较小, 意味着浸入时所需迁移功较小, 迁移过程易于发生。

2. 浸入过程比拉出过程易于发生沉积

公式(6)中右边三项的符号为： $\gamma > 0$, $W_{deb} > 0$, $W_{bb} < 0$ 。对比式(5)及式(6)可见，在表面压相同时 $W_o > W_i$ ，亦即拉出时的迁移功大于浸入时的迁移功。

上述判断均得到实验证实。表1示出两组实验数据。

所研究的第一个体系为十六酸盐或硬脂酸盐，其单位链长的面积为 0.196nm^2 ；另一体系为二棕榈酰磷脂盐，单位链长的面积为 0.185nm^2 。两个体系的吸附多分子层是完全的 Y 型或接近于完全的 Y 型。恒定表面压 $p = 23\text{mN/m}$ 。结果示于表1。表中第一项为反离子种类， W_i 及 W_o 各是浸入及拉出时的迁移功。

表1 各种两亲化合物的迁移功数据

反离子	十六酸盐或十八酸盐		二棕榈酰磷脂盐	
	W_i	W_o	W_i	W_o
Mg^{2+}	15	47	22	50
Ca^{2+}	15	48	22	50
Sr^{2+}	15	44		
Ba^{2+}	15	41	22	50

用表1中数据，根据式(5)计算得到 $W_{ii}/\text{链}$ 的数据如下：

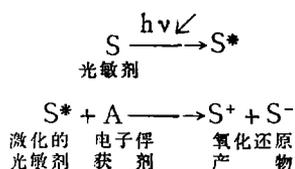
十六酸或十八酸盐 $6.5 \times 10^{-21}\text{J}/\text{链} = 1.6\text{kJ}$

二棕榈酰磷脂盐 $5 \times 10^{-21}\text{J}/\text{链} = 1.2\text{kJ}$

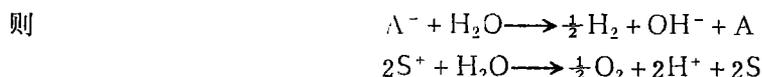
用 Monte Carlo 法理论上计算烃链之间的相互作用功为 $7-14 \times 10^{-21}\text{J}/\text{链}$ 。以上实验结果接近于理论值。同时发现 $W_{ii}/\text{链}$ 与极性基团类型及链长均无关。

五、Langmuir Blodgett 多分子层在光化学中的应用

光化学反应的一般过程可用以下方程式表示



如果将通过光化学反应生成的离子与水进行反应，



那么，我们可能利用水及太阳能制得氧和氢，可大大节约能量。但是，可惜逆向反应太快，亦即

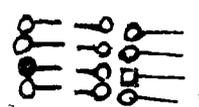


如何抑制这种逆向反应呢？必须增加 S^+ 及 A^- 的寿命。有两种可能的方法：其一是利用胶束化作用。设 S 为亲水化合物，A 为憎水化合物，若将 S 增溶入反向胶束中，A 则仍留在油相中(图9A)，可将两者分开；另一途径即是利用 Langmuir Blodgett 多分子层。图9B中

方头的分子表示光敏剂，黑头分子表示电子俘获剂，在两层分子间夹入一层光化学惰性的分子层，可将两者分隔开。



(A) 胶束分隔法



(B) 混合多分子层分隔法

图9 抑制逆向反应的两种方法

从应用角度来看，胶束分隔法较方便。但若要进行基础研究，此法甚为麻烦。因为需知道胶束大小及增溶量等数据。混合多分子层分隔法在研究光化学反应的机理方面是一个有力的工具。

(化工系华西苑整理)