

利用实验室开放项目做好“二维单分子膜实验”*

朱华泽 张涛 李敏

(西安科技大学理学院物理实验中心 陕西 西安 710054)

(收稿日期:2017-05-04)

摘要:单分子膜及其相关技术在多个领域中得到广泛应用,本文介绍了我校在本科生实验室开放项目中开设的“二维单分子膜实验”,并从力学和热力学的角度对实验数据做了举例分析.对该实验在人才培养中的重要意义以及实验本身的进一步延伸和拓展做了介绍.

关键词:单分子膜 实验素养 前沿技术

1 引言

各类实验室是高等学校办学的三大支柱之一,不仅承担着教学、科研重要职责,也是高校社会服务的重要窗口.近几年来,为了培养学生创新精神与实践能力和提高实验室及实验设备的利用率,我校积极推进实验室开放的改革和实践探索,利用实验室的资源优势,开设大量的实验室开放项目.我校的实验室开放项目是以正式建制的各类实验室为场所,在完成正常教学、科研任务的前提下,利用现有师资、仪器设备、环境条件等资源对本校学生的开放.开放形式分为教师课题引导型、实验室课题引导型和学生课题引导型.开放实验项目的实施深化了学校的教育教学改革,丰富了校园文化科技氛围,培养了学生创新精神与实践能力和提高人才培养质量的重要手段^[1,2].

二维单分子膜实验是物理中传统而经典的“油膜法测分子直径”实验的延伸和拓展^[3,4].在高年级本科生中开设二维单分子膜的探究实验,不仅有助于学生了解前沿物理技术,激发学生的学习兴趣;更有助于培养和提高学生的科学实验素养,建立正确的科学思想和科学方法.

本文介绍了我校实验室开放项目中的“二维单分子膜实验”,并就实验细节做了详细的阐释,对实

验的进一步拓展提出了建议.

2 实验举例

2.1 实验方法简介

磷脂分子(如本文选用的二棕榈酰基磷脂酰胆碱, DPPC)是单分子膜实验理想的成膜分子,这类分子的特点是具有两亲性,即分子的一头是亲水基团,另一头是疏水的碳氢长链.将磷脂分子的稀溶液滴加在水面上,分子的亲水基团伸向水里,疏水基团朝向空气而在水面上铺展开来.待溶剂分子完全挥发后,即可在气-液界面(如空气-水界面)处形成一层二维单分子膜,如图1所示.

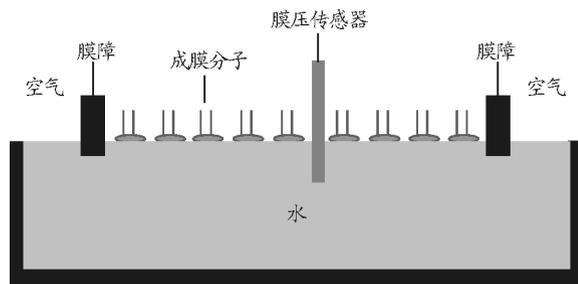


图1 LB膜分析仪原理图

将 DPPC 溶解在氯仿中,使其摩尔浓度为 1 mmol/L,密封后在冰箱中冷藏保存备用.用无水乙醇擦洗 Langmuir 槽和膜障(KSV Nima-KN2001型 LB膜分析仪),之后用3次蒸馏水冲洗后即可开

* 陕西省科技厅工业攻关项目,编号:2016GY-041;西安科技大学教育教学改革与研究项目,编号:ZX16084,JG14112,JG16009;西安科技大学实验室开放项目:二维单分子膜制备及热力学分析.

始实验. 亚相使用3次蒸馏水(可根据需要在亚相中添加各种盐,也可以配制不同pH值的亚相),用微量进样器精确吸取 $40\mu\text{L}$ 的DPPC溶液,分散地滴加在亚相表面,静置15 min以使氯仿完全挥发.之后以 $20\text{ cm}^2/\text{min}$ 的速度压缩亚相表面,采用膜压传感器实时检测并记录单分子膜的膜压(π)及其对应的平均分子占有面积(A)值.制备Langmuir-Blodgett(LB)膜时,以新鲜解离的云母片作为基片.将单分子膜压缩至 15 mN/m 后稳定15 min,然后以 $1\text{ mm}/\text{min}$ 的速率将界面处的单分子膜转移至云母基片上.将制备好的LB膜放置于防尘罩中自然干燥1 h,之后利用原子力显微镜检测LB膜的表面形貌特征.

实验操作中需要特别注意的是:实验前必须将水槽和膜障清洗干净,以确保成膜分子覆盖整个液面;成膜物质的溶液浓度不宜过大,加样时使用微量进样器,加样量不宜过多,否则容易形成多层膜.建议正式实验前,对溶液浓度和加样量做梯度预实验,找到最佳溶液浓度和加样量后再进行正式实验.

2.2 实验数据分析

2.2.1 平均分子占有面积

DPPC分子铺展在水面上引起水的表面张力改变,单分子膜的表面压为纯水的表面张力(γ_0)与覆盖了膜后的表面张力(γ)之差^[5],即

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1)$$

将表面膜压(π)及其对应的平均分子占有面积(A)值导入进Origin软件,绘制出 $\pi-A$ 等温曲线(图2).正如三维空间中常用压力-体积关系图($p-V$)曲线来表征物质的状态一样,对于二维单分子膜常用对应的表面膜压-平均分子占有面积($\pi-A$)等温线来表征单分子膜的状态.

图2中的 $\pi-A$ 等温曲线显示:膜障向前推进,单分子膜被缓慢压缩,平均分子占有面积在 $1.00\sim 0.80\text{ nm}^2$ 之间的膜压很低且无明显变化,水面上DPPC分子的平均占有面积比自身横截面积大很多,DPPC分子的碳氢链倒伏在液面上,呈现出“杂乱无章”的排列,表现为“气态相(G)”,此时的二维单分子膜称之为气态膜,遵守气态方程;随着膜障的进一步压缩,从 $A=0.80\text{ nm}^2$ 开始表面膜压增大,

水面上分子被压缩而“液化”,分子的排列开始变得整齐,产生二维的气-液相变,进入液态扩张相(LE),形成液态扩张膜;在 $A=0.55\sim 0.43\text{ nm}^2$ 区间出现了一个平台区,在这个区间里平均分子占有面积减小的同时表面膜压几乎不变,二维单分子膜由液态扩张相向液态压缩相(LC)转变,之后单分子膜进入DPPC更为紧密、有序排列的液态压缩相;结合单分子膜的静态弹性模量曲线(图2中的 C_s^{-1} 曲线)分析发现,当二维单分子膜的平均分子占有面积压缩至 $A=0.32\text{ nm}^2$ 时达到极限,之后单分子膜开始出现折皱,发生崩溃;当 $A=0.28\text{ nm}^2$ 时单分子膜完全崩溃.

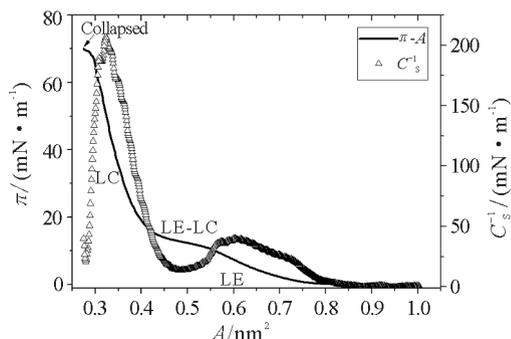


图2 表面压(π)和静态弹性模量(C_s^{-1})随磷脂分子平均分子面积(A)的变化关系

2.2.2 单分子膜的静态弹性模量

处于空气-水界面处的二维单分子膜的静态弹性模量反映了成膜分子在空气-水界面上达到物质、能量交换平衡时抵抗表面形变的能力.其值可利用 $\pi-A$ 曲线直接求得,即对单分子膜 $\pi-A$ 曲线的每一点做微分(方程2),便可以得到对应于每一膜压值的静态弹性模量(图2)^[5,6],有

$$E = -A \frac{d\pi}{dA} \quad (2)$$

从图2可以看出,二维单分子膜处于“气态”时的静态弹性模量接近于零;随着表面压的升高,弹性模量增大,在平均分子面积约为 0.60 nm^2 时出现一个极大值,这对应于单分子膜从液态扩张膜向液态压缩膜转变的开始;值得注意的是在单分子膜发生相变的过程中,静态弹性模量经历了先减小再增大的一个转变过程;处在液态扩张相的单分子膜,其静态弹性模量随着压缩的进行而再次增加;在压缩的末尾阶段,DPPC分子紧密排列,继续压缩最终导致

单分子层发生褶皱,出现双层膜和多层膜,同时静态弹性模量迅速减小,当其值减小为零时单分子层完全崩溃.

2.2.3 自由能分析

依据 $\pi - A$ 等温曲线,利用 Gershfeld^[7] 和 Goodrich^[8] 模型可分别计算出单分子膜在压缩中的亥姆赫兹自由能 $\Delta F(\pi)$ 和吉布斯自由能 $\Delta G(\pi)$

$$\Delta F(A) = \int_{A_f}^{A_i} \pi(A) dA \quad (3)$$

$$\Delta G(\pi) = \int_{\pi_i}^{\pi_f} A(\pi) d\pi \quad (4)$$

这两种模型具有不同的基本假设,因而得到不同的分析结果.

对于亥姆赫兹自由能模型(Gershfeld 模型):在单分子膜压缩实验中(等容、等温、等压条件下)参与气-液界面形成的亥姆赫兹自由能等于整个系统所做的功

$$dF = d\omega = \gamma dA \quad (5)$$

其中自变量为平均分子面积 A ,因变量为表面张力 γ . Langmuir 膜天平实验在热力学上可以看做是形成气-液界面;该气-液界面可看做是由两部分组成的,一部分是两个滑障之间含有成膜分子的界面;另一部分则是位于滑障外侧的纯水界面(图 1). 计算出压缩过程中这两部分界面各自所做的功,则二者的和即为整个系统所做的功. 在膜天平实验中,整个系统所做的功等于参与界面形成的自由能.

把单分子膜从 A_i 压缩至 A_f ($A_i > A_f$) 的过程中,在两滑障间形成气-液界面系统所做的功为

$$\omega = - \int_{A_f}^{A_i} \gamma(A) dA \quad (6)$$

负号表示压缩膜的过程不是自发的,也就是说要有外力(滑障)通过压缩单分子膜对其做正功. 外力对系统做的正功等于系统对外做的负功. 在压缩滑障间单分子膜的同时,系统消耗能量(做正功)并在滑障外侧生成新的气-液界面,该正功可表示为

$$\omega = \int_{A_f}^{A_i} \gamma_0(A) dA \quad (7)$$

其中 $\gamma_0(A)$ 是指气-液界面上没有成膜分子时的表面张力. 式(5)与式(6)之和即为整个系统做的功,也等于压缩中参与气-液界面形成的自由能

$$\omega = \int_{A_f}^{A_i} (\gamma_0(A) - \gamma(A)) dA \quad (8)$$

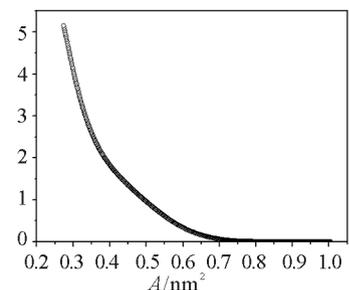
由式(1)、(5)、(7),得

$$\Delta F = \omega = \int_{A_f}^{A_i} \pi(A) dA \quad (9)$$

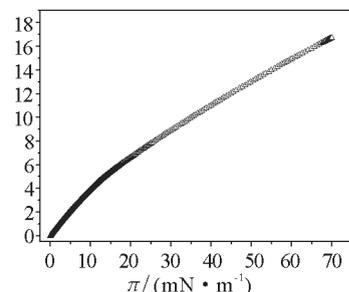
这就是利用亥姆赫兹模型计算自由能的基础,其优点在于与膜天平操作是一致的,即通过滑障的移动(自变量)来改变并测量表面压(因变量).

与亥姆赫兹自由能模型不同,在吉布斯自由能模型(Goodrich 模型)中是以液面的表面张力 γ 作为自变量、以平均分子面积作为应变变量来定义单分子膜热力学特征量的,即: $dG = -A d\gamma$, 读者可参考亥姆赫兹自由能的推导过程自行推导吉布斯自由能的计算公式. 需要注意的是在吉布斯自由能模型中,膜障外是纯水界面,因而在压膜的过程中表面张力固定不变,在形成滑障外气-液界面的过程中系统没有做功,尽管在物理上看起来是站不住脚的,但这是吉布斯模型中所用假设的数学结果.

从图 3 可以看出:在压缩过程中,当单分子膜的表面压开始升高时,参与形成气-液界面上二维单分子膜的亥姆赫兹自由能或吉布斯自由能开始增加,但由于 Gershfeld 模型和 Goodrich 模型所选自变量不同,所以在压缩过程中两种自由能的增长速率和所能达到的最大值均不同. 不难发现,利用 Goodrich 模型计算出的自由能远大于利用 Gershfeld 模型计算出的自由能,这体现了两种模型所隐含的基本假设的不同.



(a) 亥姆赫兹自由能

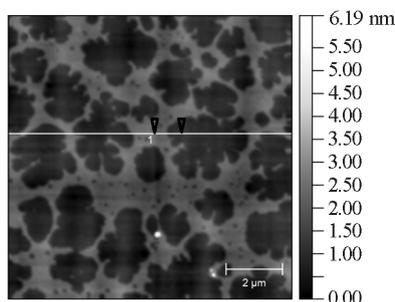


(b) 吉布斯自由能

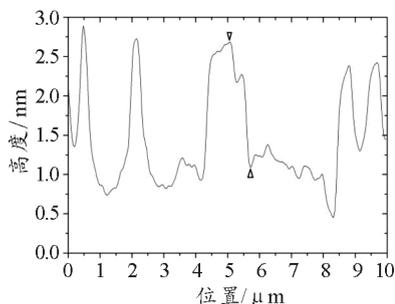
图 3 单分子膜在压缩中的自由能

2.2.4 单分子膜的显微观察

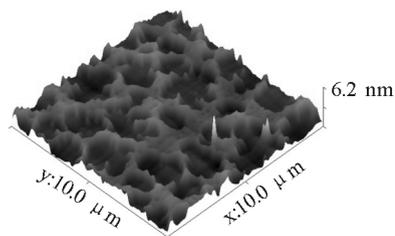
用 AFM 观察 DPPC 单分子膜聚集行为是研究分子间相互作用、表征单分子膜表面形貌结构的有效途径。图 4 给出了表面压为 15 mN/m 时转移到云母片上的 DPPC 单分子膜的表面形貌。从图 4(a) 中可以看出,在低表面压下 DPPC 分子形成了较小的单分子微区,各微区的边缘呈树枝状结构,并将各微区连通,其三维图像如图 4(c) 所示。图 4(b) 给出了图 4(a) 中画线处的剖面图,箭头标记处的相对高度约为 1.588 nm。



(a) 二维形貌度



(b) (a)图中划线处的剖面图



(c) 三维高度图

图 4 DPPC 单分子膜的 AFM 图像。扫描范围 10 μm, 标尺 2 μm

3 讨论

二维单分子膜超薄有序,能在分子水平上对薄膜的结构以及物理、化学性能加以控制,实现成膜分子在膜层内二维有序排列与组合,组建超分子结构以及超微复合材料,观察一般环境下无法进行的化

学反应和物理现象^[5]。将单分子膜转移到固体基片上,在仿生膜材料、传感器、分子自组装等研究中具有重要的应用。利用 Langmuir - Blodgett 膜分析仪可以很容易地将空气-水界面处的单分子膜转移到固体基片上并开展进一步研究,比如利用电镜或者原子力显微镜对单分子膜的表面形貌进行表征,利用红外光谱和拉曼光谱研究单分子膜的头尾基团取向和膜的有序性,还可以利用 X 射线衍射分析单分子膜中分子的有序性、膜的内部结构和单分子膜的不同相态等等。实验中若将不同的成膜分子同时滴加到气-液界面,还可深入研究不同分子间的相互作用、热力学稳定性、粘弹性、流变学性质等等。在条件许可的前提下,二维单分子膜探究实验可作为大学生物理开放实验以及创新实验、研究性实验开设。通过该实验:

(1) 学生不仅可以了解单分子膜的概念,还可以对很多物理概念(比如,表面张力、分子面积、弹性模量、自由能、做功等等)加深理解;

(2) 由于该实验操作中存在精确称量的步骤,这可有效锻炼学生耐心和细心;

(3) 对 π -A 曲线的分析可以充分锻炼学生的逻辑思维能力;

(4) 该实验具有很好的拓展性,学生可以设计各种各样的二维单分子膜,可以充分培养学生的创新意识;

(5) 该实验可将物理、化学和生物联合起来,体现出物理理论、物理方法在化学和生物学中的应用,从而可以大大激发学生的学习兴趣;

(6) 本实验获得的数据量大,学生需要利用 Origin 等专门软件进行分析处理,这可以有效锻炼学生的数据处理能力。

参考文献

- 1 姚菊香. 实验室开放项目的实施与体会. 实验科学与技术, 2015, 13(4): 186 ~ 188
- 2 朱华泽, 孙润广, 张鹏利. 开发设计性和创新性大学物理实验的尝试. 物理通报, 2016(9): 108 ~ 111
- 3 郝长春, 孙润广. “单分子油膜测分子大小”实验探究. 大学物理实验, 2015(6): 58 ~ 59
- 4 段银根. 用油膜法估测分子大小. 教学仪器与实验, 2005(11): 23 ~ 24

- 5 何平笙. 二维状态下的聚合, 单分子膜和 Langmuir - Blodgett 膜的聚合. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2008
- 6 Zhu H, Sun R, Hao C, et al. A Langmuir and AFM study on interfacial behavior of binary monolayer of hexadecanol/DPPE at the air - water interface. *Chemistry & Physics of Lipids*, 2016, 201:11 ~ 20.
- 7 Gershfeld N L, Pagano R E. Physical chemistry of lipid films at the air - water interface. III. Condensing effect of cholesterol. Critical examination of mixed - film studies. *Journal of Physical Chemistry*, 1972, 76 (9) : 1 244 ~ 1 253
- 8 Goodrich F C, 1957. In: Schulman, J. H. (Ed.), *Second International Congress on Surface Activity*, vol. I, Butterworth & Co., London., 85

Doing a good job of the *Two Dimensional Monolayer Experiment* with the Supporting of Laboratory Opening Project

Zhu Huaze Zhang Tao Li Min

(College of Science, Xi'an University of Science and Technology, Yanta Road No. 58, Xi'an, Shannxi 710054)

Abstract: Monolayer film and its related technologies have been widely used in many fields. In this paper, the laboratory opening project for undergraduates of "Two Dimensional Monolayer Experiment" was introduced, and the experimental data were analyzed from the point of view of mechanics and thermodynamics as an example. Lastly, the significance of the experiment in personnel training and the further extension and expansion itself was described.

Key Words: monolayer; experimental literacy; frontier technology

(上接第 79 页)

Classified Teaching Research on University Physical Experiment Based on the Situation of Engineering Education Accreditation

Qiao Hui Guo Changli Zhang Tao

(Xi'an university of science and Technology, Xi'an Shannxi 710054)

Abstract: Along with the implementation of the "Plan for Educating and Training Outstanding Engineers", points to the accreditation of Engineering Education has been started. As an important basic experiment course of science and engineering, physical experiment also should serve for it, and constantly improve quality. This paper analyzes the similarities and differences between engineering education and excellence program, combined with own characteristics, puts forward classification teaching methods and got good feedback in practice. At the time of improving the teaching efficiency, also has the reference value to other public course teaching.

Key words: the accreditation of engineering education; physical experiment; classification