

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

## 气/液界面 Langmuir 单分子膜的原位拉曼光谱

郭浩 戴树玺 孙乘风 武超 黄亚彬 杜祖亮\*

(河南大学特种功能材料重点实验室, 河南 开封 475001)

**摘要** 提出了一种原位测量气/液界面 Langmuir 单分子膜拉曼光谱的新方法, 即利用 SERS 技术, 通过降低亚相的方法来获得气/液界面 Langmuir 单分子膜的原位拉曼光谱. 利用这种方法, 用原位拉曼光谱测量系统得到了信噪比较好的十八胺及二棕榈酰磷脂酰胆碱单分子膜的拉曼光谱, 在分子水平上获取了单分子膜中的结构信息.

**关键词:** Langmuir 单分子膜, 表面增强拉曼散射, 原位测量

**中图分类号:** O647.1

## *In situ* Raman Spectroscopy of Langmuir Monolayers at Air-Water Interface

GUO, Hao DAI, Shu-Xi SUN, Cheng-Feng WU, Chao HUANG, Ya-Bin DU, Zu-Liang\*

(Key Laboratory of Special Functional Materials, Henan University, Kaifeng 475001, P. R. China)

**Abstract** A new approach for the acquisition of *in situ* Raman spectra of Langmuir monolayers at air-water interface with minimal interference was presented. An *in situ* Raman instrument was designed, which comprises a Raman spectrometer (JY-U1000), a micro Langmuir-Blodgett trough, and a CCD imaging system. By lowering the subphase slowly until Langmuir monolayer deposited on a surface-enhanced Raman scattering (SERS) substrate that was placed under subphase in advance, Raman spectra of Langmuir monolayers of octadecylamine (ODA) and dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) have been acquired with good signal-to-noise ratio. These spectra present informations of the headgroup interaction and the ordering degree of alkane chains at different surface pressures. This new method could expand SERS application in the study of Langmuir monolayers at the air-water interface.

**Keywords:** Langmuir monolayer, Surface enhanced Raman scattering, *In situ* measuring

随着纳米科学技术的不断发展, 基于生物材料的复合有序功能体系正受到人们的重视. 由两亲分子在气/液界面形成的 Langmuir 单分子膜所具有的物理结构和化学性质与生物膜很相似, 是研究生物膜最常用的优良模拟体系<sup>[1-3]</sup>. 要深刻理解气/液界面 Langmuir 单分子膜的物理化学性质并设计出具有优良特性的功能材料, 必须首先研究膜的结构与其功能之间的关系<sup>[4-6]</sup>.

气/液界面 Langmuir 单分子膜的结构信息能够通过  $\pi$ -A 曲线、布鲁斯特角显微镜、荧光显微镜、中子衍射、X 射线衍射等实验技术获得. 通常情况下,

从这些实验技术中获得的结构信息, 需要用从包含信息更直接、更丰富的分子振动光谱中的相关数据来补充和矫正. 近十几年来, 人们作了大量的工作<sup>[7-12]</sup> 来将分子振动光谱引入气/液界面 Langmuir 单分子膜的原位研究之中, 振动光谱方法在界面单层分子膜的结构研究中得到了越来越广泛的应用, 为探讨膜的结构与其功能之间的关系提供了大量分子水平的信息. 其中, 表面增强拉曼散射(SERS)是一种高灵敏度的光谱技术, 可以提供膜中分子取向及相互作用, 成膜分子的有序度等重要的结构信息<sup>[13-16]</sup>. 通常, 利用 SERS 技术对气/液界面 Langmuir 单分子

Received: January 20, 2006; Revised: March 28, 2006. \*Correspondent, E-mail: zld@henu.edu.cn; Tel/Fax: 0378-2867282.

国家自然科学基金(90306010, 20371015)和国家教育部新世纪人才支持计划资助项目

膜进行测试时一般需要银纳米粒子在 Langmuir 单分子膜下相伴存在,这就不可避免地影响 Langmuir 单分子膜的凝聚状态,使获得的光谱信息不够准确.而且,如果采用上述方法对有些材料如蛋白质及某些电解质进行测量,将会导致材料自身性质的改变或引起银纳米粒子的凝聚,从而影响实验的可重复性.

本文在先前工作<sup>[12,16]</sup>的基础上提出一种新的原位测量拉曼光谱的方法,即利用 SERS 技术,通过降低亚相的方法来获得气/液界面 Langmuir 单分子膜的原位拉曼光谱.采用这种方法,原位地得到了十八胺(ODA)以及二棕榈酰磷脂酰胆碱(DPPC)的 Langmuir 单分子膜的 SERS 光谱,并从中得到相关的结构信息.这种方法能较大限度地保持成膜分子在气/液界面时的排列,具有较好的原位增强效果,可得到气/液界面分子膜聚集的一些详细的拉曼光谱信息.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

DPPC( $w=99\%$ )、巯丙基三甲氧基硅烷(MPS,  $w=97\%$ )均购自 Sigma 公司. ODA( $w=99\%$ )购自日本化成试剂公司,使用时未经进一步提纯,其余所用试剂均为分析纯.实验用水为三次蒸馏去离子水.

### 1.2 表面增强拉曼散射基底的制备

#### 1.2.1 基底材料的处理

用载玻片为底材.处理流程为,将载玻片在浓硫酸和重铬酸钾的混合溶液中浸泡 24 h 后,再分别用自来水、蒸馏水、丙酮、蒸馏水和三次蒸馏去离子水淋洗.烘干后用 Pirahan 溶液( $V(\text{H}_2\text{SO}_4):V(\text{H}_2\text{O}_2)=70:30$ )于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 30 min,用大量三次蒸馏去离子水反复冲洗,氮气吹干,  $110\text{ }^\circ\text{C}$  下热处理 10 min,真空干燥后放入  $1\times 10^{-2}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  MPS 的甲苯溶液中浸泡 12 h,用甲苯、乙醇、三次蒸馏去离子水淋洗,  $110\text{ }^\circ\text{C}$  热处理 8 min,真空干燥.

#### 1.2.2 基底材料表面银粒子的组装

利用银镜反应将银粒子组装于基底材料表面,步骤如下:将  $\text{NH}_4\text{OH}$  溶液( $0.7\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液( $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )中,直到淡黄色沉淀刚好溶解,形成透明的银氨溶液;将处理后的载玻片放入 2:1(V/V)的葡萄糖溶液( $0.12\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )和银氨溶液的混合溶液中,  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下水浴反应 3 min 后取出.

### 1.3 气/液界面 Langmuir 单分子膜的制备

在自制的多功能拉膜机<sup>[16]</sup>内加入纯水作为成膜

亚相,于  $(22\pm 1)\text{ }^\circ\text{C}$  下在液面上铺展 ODA 或 DPPC 的氯仿溶液,待氯仿挥发后,推压分子膜至设定压力.

### 1.4 原位拉曼光谱表征

在原有的法国 Jobin-Yvon 公司 U1000 型拉曼光谱仪的基础上,设计制作了 CCD 原位成像系统和多功能拉膜机及与其配套的软、硬件,建立了一套完整原位拉曼光谱测试系统<sup>[16]</sup>.拉曼光谱的原位测试在此装置上完成,以  $\text{Ar}^+$  激光器为激光光源,激发光波长为 488 nm,垂直入射到气/液界面的单分子膜上,采用  $180^\circ$  背散射配置接收散射光,到达样品表面上的激光功率约为 1 mW,光谱仪狭缝宽度为  $400\text{ }\mu\text{m}$ .

实验采用亚相降低法结合 SERS 技术来获得 Langmuir 单分子膜的原位拉曼光谱.过程如下:首先将制备好的表面增强拉曼散射基底置于亚相的液面之下,在气/液界面铺展成膜分子,压缩单分子膜达到设定状态,稳定一段时间后用蠕动泵使 LB 槽内的水位缓慢降低,直到单分子膜接触增强基底.然后将激光光束引入,照射在基底表面,利用 SERS 效应来获取膜内分子的振动光谱信息.

## 2 结果与讨论

### 2.1 ODA 分子 Langmuir 膜的原位拉曼光谱

ODA 分子为常用的成膜分子.首先利用 1.4 节中所述的方法得到了 ODA 的拉曼光谱.当 ODA 单分子膜在纯水亚相上压缩至表面压为  $35\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  后,保持该压力对分子膜进行了 SERS 光谱测试.本研究感兴趣的是  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  的 C—H 振动谱带,其 SERS 光谱如图 1 所示.各个峰的归属见文献[11].在固体 ODA 分子的拉曼光谱中出现的谱带主要为  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  的伸缩振动,如  $2846\text{ cm}^{-1}$  的谱

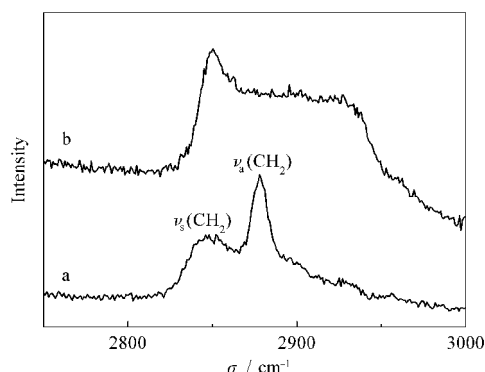
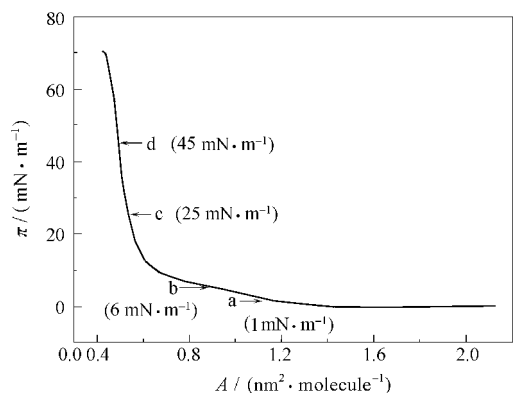


图 1 固体 ODA(a)和 ODA 单分子膜(b)的拉曼光谱  
Fig.1 Raman spectra of (a) solid octadecylamine (ODA) and (b) ODA Langmuir monolayer

图2 DPPC 单分子膜在纯水亚相上的  $\pi$ - $A$  曲线Fig.2 Surface pressure ( $\pi$ ) vs area ( $A$ ) isotherm of dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) on pure water subphase

带为  $\text{CH}_2$  的对称伸缩振动,  $2881$  和  $2897 \text{ cm}^{-1}$  处的谱带归属于  $\text{CH}_2$  的反对称伸缩振动. ODA 分子 Langmuir 膜的 SERS 谱峰表现得非常宽化, 这与分子膜内 ODA 分子形成的聚集体状态有关. 各主要振动峰与固体相比也均向高频区移动几个波数, 表明了气/液界面的单层 ODA 分子膜具有液晶态的性质, 与体相结晶状态有所不同. 这一结果与文献[17]结果一致. ODA 分子的 Langmuir 膜的 SERS 光谱中, 相对较强的  $\text{CH}_2$  反对称伸缩振动模式的存在, 也表明了 ODA 分子的 Langmuir 膜具有液晶态的性质.

## 2.2 DPPC 分子 Langmuir 膜的原位拉曼光谱

DPPC 分子 Langmuir 膜的拉曼光谱中, 位于  $2848 \text{ cm}^{-1}$  附近的谱带是脂酰链亚甲基的对称伸缩振动谱带,  $2932 \text{ cm}^{-1}$  附近的谱带来源于端甲基和亚

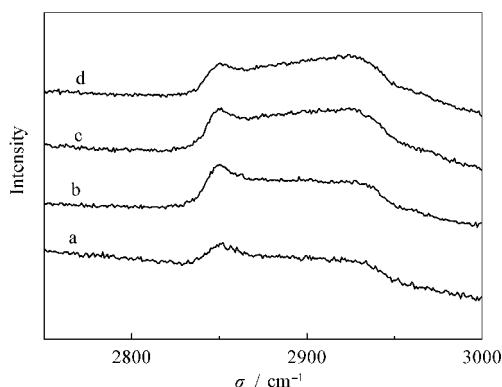


图3 不同表面压力下 DPPC Langmuir 单分子膜的表面增强拉曼光谱

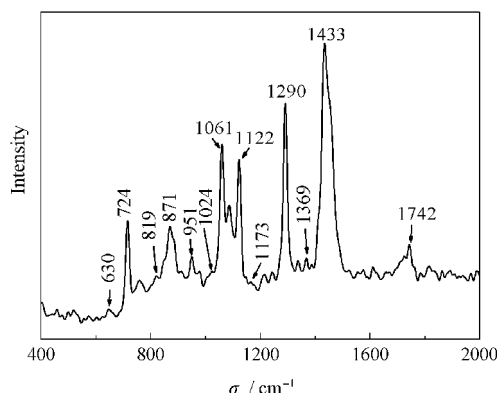
Fig.3 SERS spectra of DPPC Langmuir monolayer prepared at different surface pressures  $\pi/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$ : a) 1, b) 6, c) 25, d) 45

图4 固体 DPPC 的拉曼光谱

Fig.4 Raman spectrum of solid DPPC

甲基之间的费米共振作用. 它们对于烷基链构象及链间侧向填充有序度的变化是非常敏感的, 即对分子状态的变化很敏感. 拉曼谱带的强度比  $I_{2932} / I_{2848}$  表征链内构象的无序性, 因而可以被用来监测碳氢链链内构象的变化<sup>[18-20]</sup>. 图2为 DPPC 在纯水相上所得等温曲线, 为了得到 DPPC 单分子膜在气/液界面分子排列有序度的有关信息, 分别在 a( $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), b( $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), c( $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), d ( $45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) 四处对 DPPC 单分子膜进行原位拉曼光谱的测量, 得到  $2800\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  之间 C—H 振动谱带的 SERS 光谱, 如图3所示. 从图3可看出,  $2848$  和  $2932 \text{ cm}^{-1}$  附近的谱带在不同的侧向压力下其相对强度有所变化, 表面压为  $1, 6, 25$  和  $45 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  时,  $I_{2932} / I_{2848}$  分别为  $0.654, 0.783, 0.821$  和  $0.873$ , 可见, 随着侧向压力的增大, 拉曼谱带的强度比  $I_{2932} / I_{2848}$  增大, 说明链内构象由无序向有序转变<sup>[21-22]</sup>. 这样就可以通过原位拉曼光谱反映分子链内有序程度的信息, 即随着气/液界面分子受到的侧向压力的增大, 其排列方式从无序趋于有序. 这些结果和  $\pi$ - $A$  曲线的结果一致.

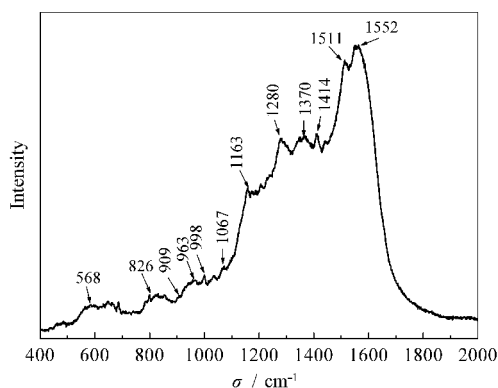


图5 DPPC Langmuir 单分子膜的表面增强拉曼光谱

Fig.5 SERS of DPPC Langmuir monolayer at a surface pressure of  $25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$

表 1 固体 DPPC 分子和 DPPC Langmuir 单分子膜拉曼峰位的归属

Table 1 Raman frequencies and assignments of solid DPPC and DPPC Langmuir monolayer

Assignment <sup>a</sup>	Solid DPPC	DPPC Langmuir monolayer <sup>b</sup>
$\delta(\text{OPO})$	630	568
$\delta(\text{CH}_2)$	724	730
$\nu(\text{POC})$	819, 871	826
$\nu(\text{OPO})\text{H-bonded}$		909, 998
$\nu_{\text{as}}(\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)$	951	963
$\nu(\text{OPO})$	1024	1036
$\nu_{\text{s}}(\text{CC})$	1061	1067
$\nu_{\text{a}}(\text{CC})$	1122	
$\nu_{\text{d}}(\text{CC})$	1173	1163
$\tau(\text{CH}_2)$	1290	1280
$\omega(\text{CH}_2)$	1369	1370
$\delta(\text{CH}_2)$	1433	1414
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1742	

<sup>a</sup>  $\nu$ : stretch,  $\nu_{\text{s}}$ : symmetric stretch,  $\nu_{\text{a}}$ : asymmetric stretch,  $\delta$ : scissoring,  $\omega$ : wag,  $\tau$ : twist; <sup>b</sup> at a surface pressure of 25 mN·m<sup>-1</sup>

DPPC 分子带有双疏水基碳氢链, 它的许多振动谱带特征与长链正烷烃类似. 图 4 为固体 DPPC 的拉曼光谱, 图 5 为 DPPC 单分子膜的表面增强拉曼光谱. 参照一系列不同链长和不同极性头的表面活性剂分子的拉曼光谱, 对图 4 和图 5 中 DPPC 的主要振动谱带进行了归属<sup>[23-24]</sup>, 具体的峰位归属见表 1. 图 5 中 909 和 998 cm<sup>-1</sup> 振动谱带的出现, 说明 DPPC 分子在气/液界面聚集时, 其磷酸根头基之间通过氢键发生相互作用. 这样便可从原位拉曼光谱得到 DPPC 分子头部基团在气/液界面相互作用的有关信息. 1511 和 1552 cm<sup>-1</sup> 振动谱带归属于与带正电的头部基团相连的 CH<sub>2</sub> 的变形振动<sup>[17]</sup>, 在图 5 中得到了较大的增强, 表现了 DPPC 分子链间的振动信息. 以上实验结果说明, 本文所用的方法有较好的原位增强效果, 可以得到气/液界面分子聚集时较详细的拉曼光谱信息.

### 3 结 论

利用亚相降低法结合 SERS 技术, 原位地获得了气/液界面 Langmuir 单分子膜的拉曼光谱. 从拉曼光谱中得到了膜中脂酰链链内构象的无序性的变化以及脂酰链间相互作用的相关信息. 测试结果表明, 这种原位获得气/液界面 Langmuir 单层膜的拉曼光谱的新方法可作为原位研究 Langmuir 单分子

膜、生物膜的物理结构和化学性质及相关过程的一种有效的实验手段.

### References

- Alivisatos, A. P.; Peng, X. G.; Wilson, T. E.; Loweth, C. J.; Bruchez, M. P.; Schultz, P. G.; Johnsson, K. P. *Nature*, **1996**, **382**: 609
- Joseph, W. C.; Timothy, B.; Stephen, G. S. *Langmuir*, **2000**, **16** (8): 3927
- Lia, A.; Sefi, R.; Steve, W. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(12): 959
- Juodkazis, S.; Mukai, N.; Wakaki, R.; Yamaguchi, A.; Matsuo, S.; Misawa, H. *Nature*, **2000**, **408**: 178
- Ignes-Mullol, J.; Schwartz, D. K. *Nature*, **2001**, **410**: 348
- Atsushi, T.; Takaaki, M.; Mitsumasa, I.; Ouyang, Z. C. *J. Chem. Phys.*, **2003**, **12**: 5640
- Kawai, T.; Umemura, J.; Takenaka, T. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, **162**: 243
- Okamura, E.; Umemura, J.; Takenaka, T. *J. Raman Spectroscopy*, **1991**, **22**: 759
- Schick, G. A.; O'Grady, M. R. *Thin Solid Films*, **1992**, **215**: 218
- Chamberlain, R. J.; Pemberton, J. E. *Langmuir*, **1997**, **13**: 3074
- Pemberton, J. E.; Chamberlain, J. R. *Biopolymers*, **2000**, **2**(57): 103
- Dai, S. X.; Zhang, X. T.; Li, Y. C.; Du, Z. L.; Dang, H. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(12): 1123 [戴树玺, 张兴堂, 李蕴才, 杜祖亮, 党鸿辛. 物理化学学报 (Wuli Huaxue Xuebao), **2003**, **19** (12): 1123]
- Castaining, N.; Blaudez, D.; Desbat, B. *Thin Solid Films*, **1996**, **284**: 631
- Zhang, Z. J.; Zhu, Z. H.; Liu, Z. F.; Hou, S. F. *Langmuir*, **2000**, **16**(2): 537
- Li, C.; Liang, Y. Q.; Huang, J. G. *Langmuir*, **2000**, **16**(20): 7701
- Dai, S. X.; Zhang, X. T.; Du, Z. L.; Huang, Y. B.; Dang, H. X. *Colloids and Surfaces B: Biointerface*, **2005**, **42**: 21
- Taylor, C. E.; Schoenfish, M. H.; Pemberton, J. E. *Langmuir*, **2000**, **16**: 2902
- Larsson, K. *Chem. Phys. Lipids*, **1972**, **9**: 181
- Wang, W.; Li, L. M.; Xi, S. Q. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, **1994**, **22**(11): 1176 [王 玮, 李来明, 席时权. 分析化学(Fenxi Huaxue), **1994**, **22**(11): 1176]
- Blaudez, D.; Desbat, B.; Turlet, J. M.; Buffeteau, T. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1999**, **4**: 265
- Devlin, M. T.; Levin, I. W. *J. Raman Spectrosc.*, **1990**, **21**: 441
- Wong, P. T. T.; Chagwedera, T. E.; Mantsch, H. H. *J. Chem. Phys.*, **1987**, **87**: 4487
- Thomas, L. C. In interpretation of the infrared spectra of organophosphorous compounds. London: Heyden, 1974: 39
- Taylor, C. E.; Mark, H. S. *Langmuir*, **2000**, **16**: 2920