

1003-7713/2005/03-289-6

综 述

## NMR 波谱技术在两亲分子聚集体研究中的应用\*

宋爱新<sup>a,c</sup>, 董姝丽<sup>b</sup>, 郝京诚<sup>a,b\*\*</sup>, 汪汉卿<sup>a\*\*</sup>

(a. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000;

b. 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100;

c. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

**摘 要:** 通过近年来 NMR 技术在两亲分子聚集体研究中的应用实例, 特别在弛豫时间、自扩散系数测定、谱线宽度、化学位移等方面取得的研究结果, 对确定的两亲分子聚集性质、聚集体结构和聚集体性质的研究进行了较为详细的介绍. 主要侧重点在于介绍  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^{19}\text{F}$  NMR 及  $^2\text{H}$  四极分裂谱等技术在两亲分子聚集体结构及结构演变研究中的应用, 特别在胶束、囊泡和微乳液结构确定上的应用.

**关键词:** NMR 技术; 两亲分子; 聚集体

中图分类号: O641, O648 文献标识码: A

## Investigations of NMR Technologies on Self-assembly of Amphiphiles\*

Song Aixin<sup>a,c</sup>, Dong Shuli<sup>b</sup>, Hao Jingcheng<sup>a,b\*\*</sup>, Wang Hanqing<sup>a\*\*</sup>

(a. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

b. Key Laboratory of Colloid and Interface Science, Shandong University, Ministry of Education, Ji'nan 250100;

c. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

**Abstract** NMR technologies such as relaxation, self-diffusion coefficient and other NMR methods were reviewed. The results of NMR measurements, especially, on  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$ -NMR spectra and quadrupolar echo of  $^2\text{H}$ -NMR spectra on self-assembled properties and structures have been obtained. The investigations on the self-assembly of amphiphiles and the transition of self-assembled structures were introduced and the determination of NMR measurements on micelles, vesicles and microemulsions was summed.

**Key words** NMR, Amphiphiles, Self-assembly

### 1 引 言

目前, 研究两亲分子聚集体的方法很多, 例如: 小角中子散射 (SANS)<sup>[1]</sup>、动态及静态光散射 (SLS, DLS)<sup>[2,3]</sup>、冷冻刻蚀电子显微镜 (FF-TEM)<sup>[4,5]</sup>、电子自旋共振 (ESR)<sup>[6]</sup>、荧光光谱法 (Fluorescence)<sup>[7]</sup>、粘度测定 (Viscosity)<sup>[1]</sup>、电导 (Conductivity)<sup>[6]</sup> 及红外光谱 (IR)<sup>[8]</sup>、核磁共振技术

(NMR)<sup>[8-10]</sup> 等. 其中, 核磁共振技术是研究两亲分子聚集体结构及结构演变的主要现代技术手段.

针对两亲分子聚集体及其动态结构的特点, NMR 技术能提供大量的关于两亲分子聚集体形成、聚集体运动变化方式及其它分子与聚集体的相互作用方式等详细信息. 例如: NMR 弛豫技术能够提供聚集体中两亲分子链的构象、链段局部运动等方面的信息, 而傅立叶变换脉冲梯度自旋回波法 (FT-

\* Project supported by the NSFC (20473049, 20428101), the Hundreds Talent of the Chinese Academy of Sciences, Scientists Awards of Young-middle Age (03BS083), and NFS, Shandong Province (Z2004B04).

\*\* Corresponding author, Email: jhao@sdu.edu.cn Received 30 March 2004.

PGSE)测定自扩散系数已成为两亲分子聚集体研究中必不可少的手段. 本文介绍了核磁共振波谱技术在两亲分子聚集体中应用的几个方面.

## 2 核磁共振的弛豫研究

弛豫是指自旋核受激后从高能级返回低能级释放能量的过程. 弛豫的方式有两种: 自旋-晶格弛豫 (spin-lattice relaxation) 和自旋-自旋弛豫 (spin-spin relaxation), 它们又分别被称为纵向弛豫和横向弛豫, 对应的弛豫时间分别为  $T_1$ 、 $T_2$ . 两亲分子聚集体的动态变化过程发生在与 NMR 光谱频率相匹配的时间范围内, 这保证了可用 NMR 方法研究两亲分子聚集体的结构. 胶束聚集体中分子重新取向的时间在  $10^{-9}$  s 或更长时间范围内, 对于一般体系, 纵向弛豫时间远大于横向弛豫时间, 因此, 在通常磁场强度下, 表面活性剂聚集体的结构信息包含在纵向弛豫中.

弛豫研究的核主要有  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ 、 $^{31}\text{P}$ 、 $^{14}\text{N}$ 、 $^2\text{H}$  等<sup>[11-14]</sup>. 对于  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  核, 其核自旋  $I = 1/2$ , 弛豫主要由偶极-偶极作用引起.  $^1\text{H}$  弛豫易测定且灵敏度高, 是 NMR 弛豫研究中最常用的核. 对  $^{13}\text{C}$  而言, 因为聚集体动力学过程发生在一个明显长于  $^{13}\text{C}$  共振频率的范围内, 因而表面活性剂分子骨架上  $^{13}\text{C}$  弛豫测定可用于研究链的局部动态过程及片段有序.  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ) 存在着较大的化学位移各向异性, 且该性质对 pH 值有很强的依赖性, 因而弛豫现象变得复杂.  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) 中存在强烈的四极相互作用, 除季铵盐外,  $^{14}\text{N}$  核电场不对称性也依赖于 pH 值. 因此这两种核的弛豫数据解释时需谨慎. 最适合弛豫研究的核为  $^2\text{H}$  ( $I = 1$ ), 其弛豫中起关键作用的因素是四极作用. 可以在分子中进行  $^2\text{H}$  标记, 其电场矢量绕 C- $^2\text{H}$  轴呈圆柱形对称, 使得  $T_1$ 、 $T_2$  易准确测量.

目前在胶束体系中最常用的是两步模型<sup>[15]</sup>: 即胶束的运动处于两种不同时间范围内, 一种是慢运动, 主要是两亲分子聚集体的翻转运动及其在胶束聚集体弯曲表面的扩散运动, 相关时间  $\tau_s$  的范围为  $10^{-9} \sim 10^{-7}$  s; 另一种为快运动, 即两亲分子在局部领域的重新取向运动, 相关时间  $\tau_f$  的范围为  $10^{-11} \sim 10^{-13}$  s. 该模型在使用时需符合下列条件: ① 体系是各向同性; ② 弛豫的动态过程处于两个时间范围内; ③ 两亲分子聚集体局部运动方向至少是三维对称, 多数胶束聚集体的局部方向满足此

条件.

从弛豫研究中可以获取有关两亲分子链构象, 局部运动状态等信息.

### 2.1 $^{13}\text{C}$ 弛豫在胶束溶液中的应用

$^{13}\text{C}$  的纵向弛豫和  $^{13}\text{C}$  核的空间效应 (NOE 效应) 是经常使用的弛豫技术<sup>[14,16]</sup>. Smith 等对 1,4-聚丁二烯进行了分子动力学模拟<sup>[14]</sup>, 并测定了 272 ~ 357 K 的纵向弛豫时间  $T_1$  和 NOE 值. 在所考察范围内, 对 C-H 矢量的取向相关函数模拟所得的结果与实验测定数据非常一致. 结果表明, 对一给定的核, 其  $T_1$  值并不依赖于某一特定的空间角度, 而是多个结构共同作用的结果. 研究同时发现,  $T_1$  所依赖的扭转相关时间 ( $\tau_{\text{rot}}$ ) 和 C-H 矢量取向运动的相关时间 ( $\tau_{\text{CH}}$ ) 之间变化一致, 这两个运动过程都随温度的降低呈现比指数幂更强的减慢趋势. Monduzzi 等研究了甘油单油酸酯 (GMO) 形成的双连续立方液晶相与水的平衡体系<sup>[17]</sup>. 对该体系进行纵向弛豫测定表明, 随着 GMO 的水解, 立方液晶相逐渐转变为层状相, 当加入少量聚醚 poloxamer 后, 立方相分散颗粒内核油脂双分子层增溶了 2% ~ 6% 的 poloxamer, 它们保护了双分子层中的 GMO 分子, 避免了水解的发生.

### 2.2 通过弛豫研究获得囊泡结构及其变化信息

用 NMR 技术考察囊泡膜的波动, 即其粘弹性, 最早是采用扫场的方法, 在一低的拉莫尔进动频率  $\omega_0$  下, 通过测量纵向弛豫速率  $R_1(\omega_0)$  来实现的<sup>[18]</sup>. 该法缺点在于内部磁场会对外加低频磁场产生干扰. 采用 Carr-Purcell (CP) 脉冲序列, 测量横向弛豫速率的方法克服了这一缺点. Althoff 等采用该序列, 通过测量  $^{31}\text{P}$  的横向弛豫速率  $R_2^{\text{CP}}(\omega)$ , 研究了双肉豆蔻酰卵磷脂 (DMPC) 在缓冲溶液中所形成的单层囊泡膜的粘弹性<sup>[19]</sup>. 结果表明, 在频率为 kHz 的很宽范围内,  $R_2^{\text{CP}}(\omega)$  与脉冲频率的倒数  $1/\omega$  呈线性相关, 最后达到一稳定值. 所得结果采用慢运动模型进行分析, 该模型包括两种弛豫过程, 囊泡形状的波动变化 (即其粘弹性) 和分子的迁移扩散. 结果分析表明, 与  $1/\omega$  呈线性相关的  $R_2^{\text{CP}}(\omega)$  是由囊泡的波动所引起的. 在线性范围内,  $R_2^{\text{CP}}(\omega)$  的大小只与弯曲弹性系数  $\kappa$  有关, 而与囊泡半径  $R_0$ 、有效横向张力  $\sigma$ 、溶剂粘度  $\eta$  无关. 因此, 由此范围内数据可直接求得  $\kappa$ . 对该体系所形成的囊泡, 所得  $\kappa$  值在  $(1.5 \pm 0.1) \times 10^{-20} \sim (8.3 \pm 0.1) \times 10^{-20}$  J. Emil 等通过对  $^2\text{H}$  的横向弛豫速率的测量考察了高浓度

的胆固醇、羊毛甾醇、麦角固醇的存在对卵磷脂(DPPC)所形成的巨大的单层囊泡膜的粘弹性、分子有序性等的影响<sup>[20]</sup>. 结果表明,在 NMR 磁体的磁场下,这三种添加物对 DPPC 囊泡的变形影响程度顺序为:羊毛甾醇>胆固醇>麦角固醇.

### 2.3 弛豫在增溶中的应用

增溶是指水不溶性分子或部分水不溶分子进入胶束相,从而在水相中溶解度极大提高的现象. 当不溶性或部分溶解的分子增溶进入表面活性剂聚集体时,它的空间运动受到限制,与在连续相介质中相比运动速率减小. 通过前面有关弛豫理论的两步模型描述可将快运动、慢运动分开,并计算出增溶分子的“有序参数  $S$ ”. 快运动是指分子的旋转、扭转摆动和顺式一反式交换,慢运动指胶束聚集体的转动及在弯曲的胶束表面上的扩散. 增溶分子不同位置处的  $S$  值将依赖于它在胶束中的优先取向,从其重新取向速率可推测出各种聚集体结构的信息.

Stark 和 Stilbs 用 NMR 的自旋弛豫方法研究了氘代的苯胺、*trans*-十氢化萘的增溶<sup>[21,22]</sup>. 研究表明, *trans*-十氢化萘增溶于胶束内核,而苯胺增溶于胶束的栅栏层中. 同时另有研究表明胶束内核的粘度与同链长烃类分子粘度相同.

另外, NMR 弛豫技术还可用于研究大分子与两亲分子的相互作用<sup>[23]</sup>、液晶相中分子运动有序性信息<sup>[24]</sup>及两亲分子聚集体的尺寸大小等<sup>[25]</sup>.

## 3 NMR 自扩散系数的研究

利用自旋回波技术测定自扩散系数的方法在研究表面活性剂分子聚集体中取得了相当大的进展<sup>[26,27]</sup>. 自旋回波技术是指先加一个  $90^\circ$  的射频(RF)脉冲,使磁矢量在  $X$ 、 $Y$  轴上以不同速度分相,然后再加一个  $180^\circ$  的脉冲梯度场,使其重新聚焦,经过一段时间后,个体的磁自旋矢量重新获得相同相位,在  $y'$  轴上产生回波信号. 自旋回波的脉冲序列见图 1.

随着傅立叶变换技术的发展成熟,傅立叶变换脉冲梯度自旋回波法(FT-PGSE)已广泛应用. 该技术稳定性好、分辨率高、重现性好,只需一次自扩散实验就可同时分辨出所有组分的自扩散系数,且所用的场梯度可以小至  $10 \text{ mT}^{-1}$ ,使得梯度线圈中通过的电流仅为  $100 \text{ mA}$ . 自扩散系数的测定能够在宏观距离上(几个微米级)检测分子的传输,是非常重要的区别限定性扩散和自由扩散的工具. 限定性扩

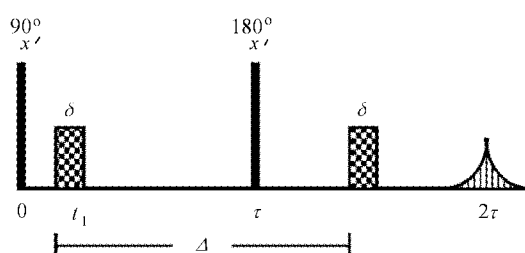


图1 NMR 自旋回波脉冲序列

Fig. 1 Pulse sequence of the PGSE

散中分子在一定的传输距离内受到了阻碍,而在自由扩散中分子是经历了高斯扩散,扩散系数反映出了聚集体尺寸大小、受阻碍情况和聚集体受限制情况. 需注意的是此时所测得的是分子的自扩散系数,并非聚集体的扩散系数. 通过自扩散系数的测定,可以获得许多两亲分子的结构信息.

### 3.1 自扩散系数在微乳液中的应用

微乳液是由水(或盐水)、油、表面活性剂,通常还有助表面活性剂形成的透明或半透明的均一的热力学稳定体系. 微乳液可分为油包水(W/O)、水包油(O/W)和双连续(B. C.)型. W/O型微乳液中,水滴分散在油连续相中;O/W型微乳液中,油滴分散在水连续相中;双连续型微乳液中油、水以管道形式互相连通在一起形成网络式结构. 利用自扩散系数可区别微乳液结构,根据分散相的自扩散系数还可以推测出分散颗粒的大小及其扩散受阻碍的情况. 在W/O型微乳液中,  $D_{\text{水}} \ll D_{\text{油}}$ ,  $D_{\text{表}} \approx D_{\text{颗粒}}$ ,  $D_{\text{油}}$ 与油相中油分子的扩散系数相同;O/W型微乳液中,  $D_{\text{水}} \gg D_{\text{油}}$ ,  $D_{\text{表}} \approx D_{\text{油}} \approx D_{\text{颗粒}}$ ,  $D_{\text{水}}$ 与水相中或水溶液中水分子的扩散系数相同;双连续结构中,  $D_{\text{水}}$ 、 $D_{\text{油}}$ 值都高,但  $D_{\text{表}}$ 值低,因此其扩散受限制,但不受阻碍<sup>[28]</sup>.

### 3.2 聚集体结构演变中的应用

Johannessen 等在全氟辛基磺酸的四乙基铵盐(TEAFOS)水溶液中加入不同量的1-氢全氟代正己烷(PFH)<sup>[26]</sup>,通过 $^1\text{H}$ 和 $^{19}\text{F}$ 测定了PFH加入过程中各组分( $\text{TEA}^+$ 、 $\text{FOS}^-$ 、PFH、HDO)自扩散系数的变化. 结果表明, TEAFOS 在水溶液中形成珍珠链状的线形胶束, PFH 加入后,增溶于胶束内核,当 PFH/TEAFOS 达到 0.35 时,该胶束断裂而形成球形胶束.

### 3.3 各向异性体系中的应用

溶致液晶中的层状相和六角状相具有各向异性,在磁场中分子会呈一定方向排列,因此,利用

FT-PGSE 方法可以测定自扩散系数的各向异性. 例如某液晶体系在  $x$  轴、 $z$  轴方向上加上脉冲梯度场后, 得到  $x$  轴、 $z$  轴方向上的自旋回波衰减信号, 求出  $x$ 、 $z$  轴方向上的自扩散系数,  $x$  轴上回波衰减慢,  $z$  轴回波迅速衰减为零, 则说明液晶分子排列取向平行于  $z$  轴. Coppola 等利用 FT-PGSE 技术对一个四组分体系十二烷基聚氧乙烯 ( $C_{12}E_5$ )/ $D_2O$ /癸烷 ( $C_{10}H_{22}$ )/十二烷基硫酸钠 (SDS) 进行了研究, 考察了微量的阴离子型表面活性剂 SDS 的存在对体系相行为的影响. 通过对该体系不同组成和温度下水的自扩散系数和表观自扩散系数<sup>[27]</sup>的测定, 计算出在所考察体系中水扩散的“阻碍因子”约为 1/3, 并确认了六方形反相液晶微结构的存在.

此外, 该法还可应用于物质在胶束中的增溶程度的测定、乳液中分散相粒子尺寸的测定、反离子键合度的测定、缔合过程的研究及高聚物和两亲分子相互作用的研究等<sup>[29]</sup>. 最近, 在传统的微乳液领域之外, Nagashima 等将高压 NMR 技术引入超临界流体微乳液的研究<sup>[30]</sup>, 通过对表面活性剂全氟聚醚羧酸铵 (ammonium carboxylate perfluoropolyether, PFPECOO<sup>-</sup>NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 作用下水在超临界 CO<sub>2</sub> 中形成的微乳液中各物质自扩散系数的研究, 考察了表面活性剂对该类体系稳定性的影响.

## 4 NMR 谱对两亲分子聚集体系研究

### 4.1 确定两亲分子的 $cmc$ 值及聚集数

由于 <sup>1</sup>H NMR 灵敏度很高, 在确定表面活性剂的临界胶束浓度 ( $cmc$ ) 和聚集数的研究中经常被采用. <sup>19</sup>F 也是一种在 NMR 测定中较灵敏的核, 常用于含氟表面活性剂的研究<sup>[31,32]</sup>. <sup>13</sup>C NMR 由于灵敏度低, 而测定过程中所用的溶液浓度又极低, 故极少采用.

当两亲分子溶液浓度在  $cmc$  以下时, 两亲分子以单体状态存在于溶液中. 此范围内, 随浓度增加, 所测核的化学位移  $\delta$  不发生变化; 浓度高于  $cmc$  时, 溶质分子分别以单体和聚集体两种状态存在, 所测  $\delta$  值为两种存在状态共同作用的结果. 可表示为:

$$c \leq cmc, \quad \delta = \delta_{mono} \quad (1)$$

$$c > cmc$$

$$\delta = \frac{cmc}{c} \delta_{mono} + \left(1 - \frac{cmc}{c}\right) \delta_{mic} \quad (2)$$

故可根据该核的化学位移变化求得其  $cmc$  值.

利用化学位移可确定两亲分子达到  $cmc$  时的聚

集数. 设其聚集数为  $N$ , 胶束和单体之间的平衡为:

$$N \cdot c_{mono} = c_{mic} \quad (3)$$

平衡常数  $K = c_{mic}/c_{mono}^N$ .  $c_{mic}$ 、 $c_{mono}$  分别为溶液中胶束浓度和单体浓度, 通过对数处理得

$$\ln(N \cdot c_{mic}) - N \ln c_{mono} = \ln NK = \text{常数} \quad (4)$$

而  $N \cdot c_{mic} = c - c_{mono}$ , 将式 (2) 中的  $cmc/c$  替换为  $c_{mono}/c$  得:

$$c_{mono} = \frac{c(\delta_{mic} - \delta)}{\delta_{mic} - \delta_{mono}} \quad (5)$$

则以  $\ln(N \cdot c_{mic})$  对  $\ln c_{mono}$  作图即可得  $N$ .

该法有一定的适用范围, 因  $c_{mono}$  为近似处理所得的值, 当  $N$  值过大时,  $c_{mono}$  的微小偏差即引起  $c_{mic}$  的很大变化, 从而导致得到的  $N$  值不准确. 同样, 对于多分散体系, 该法亦不适用<sup>[32]</sup>.

### 4.2 确定增溶物在两亲分子聚集体中的增溶位置

应用高分辨 NMR 方法可准确确定增溶物在两亲分子聚集体中的位置. 根据两亲分子中各个基团的化学位移随增溶物加入的变化情况可判断出增溶物在聚集体不同部位之间的分布. Kim 等利用 <sup>1</sup>H NMR 研究了苯胺离子在 SDS 胶束溶液中的增溶情况<sup>[33]</sup>. 随着苯胺离子 (盐酸苯胺) 的加入,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub> 和  $\beta$ -CH<sub>2</sub> 的化学位移值显著向高场方向移动, 而碳链末端甲基的位移则没有明显变化趋势. 当苯胺离子浓度达到 0.04 mol/L (相对于 SDS 摩尔比为 0.4) 时, 溶液粘度明显增加且峰形变宽, 此浓度或更高浓度时,  $\beta$ -CH<sub>2</sub> 的峰合并入其它亚甲基峰, 但该峰以及甲基峰化学位移值不变. 通过以上数据的分析可知, 在 SDS 胶束的水溶液中, 苯胺离子增溶于胶束-水界面上, 而不能进入胶束内核 (如图 2 所示), 这可能归因于其分子的极性. 该实验中, 由于仪器分辨率的限制 (300 MHz), 该离子增溶时的渗入深度无法确定.

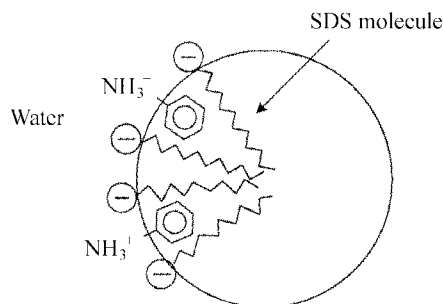


图2 苯胺离子在 SDS 胶束中的增溶作用示意  
Fig. 2 Proposed loci and alignment of anilinium cations in the SDS micelle

### 4.3 两亲分子混合体系的 NMR 研究

碳氟和碳氢两亲分子的混合体系是 NMR 研究最多的体系,该类体系有很重要的实际应用价值.这方面研究中的一个最重要的问题是两种分子如何在混合体系中形成胶束?是以适当的比例形成一种胶束,还是分别形成两种胶束?从焓变角度考虑,碳氟链和碳氢链的相斥作用对混合胶束的形成是不利的,但胶束形成是熵和焓共同作用的结果,应当综合考虑.

Hao 等曾对全氟辛酸钠 (SPFO) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 在水溶液中形成的混合胶束进行了 NMR 和 ESR 研究<sup>[34]</sup>.在 10 mmol/L CTAB 溶液中逐渐加入 SPFO 至最终浓度为 2.5 mmol/L,随着 SPFO 的加入,CTAB 的 <sup>1</sup>H NMR 谱中  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>、 $\beta$ -CH<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -CH<sub>2</sub> 谱线宽增加至浓度为 1.0 mmol/L 时消失,同时信噪比也随着 SPFO 浓度的增加而减小.这是由于 SPFO 为阴离子表面活性剂,CTAB 为阳离子表面活性剂,其阴阳离子之间存在强烈的静电相互作用,在所考察的浓度范围内,SPFO 的碳氟链插入了 CTAB 胶束的碳氢链中形成混合胶束从而阻碍了这些基团的运动.

Amato 等通过 <sup>1</sup>H 和 <sup>19</sup>F NMR 对全氟辛醇钠 (SPFO) 和十二醇钠 (SD) 混合体系的水溶液进行了研究<sup>[35]</sup>.当浓度低于该混合体系的 *cmc* 时,两种物质的化学位移都不随体系总浓度的改变而变化;高于 *cmc* 时,<sup>19</sup>F 的  $\delta$  值随浓度增加呈线性变化,而 <sup>1</sup>H 的  $\delta$  变化与浓度之间无线性关系.这说明低于 *cmc* 时,每个单体分子都不受周围其它分子存在的影响;达到 *cmc* 时,碳氟链开始聚集形成胶束,由于该链较短,其伸展长度小于胶束内径,而 SD 链较长,它的一部分甲基深入胶束内部而被隔离.这种模型提供了胶束及单体所处的化学环境的具体信息,并且对其它不同技术如 SANS 等所得结果相冲突的原因作了解释.此外, Kadi 等对 N-(1,1,2,2-四氢全氟十二烷基)氯化吡啶和十六烷基三甲基氯化铵两种阳离子表面活性剂在较高浓度及盐存在下的混合体系进行了 <sup>19</sup>F NMR 研究<sup>[36]</sup>,其结果表明,体系形成了两种共存的混合胶束,一种为含碳氟表面活性剂多的较大胶束,另一种为含碳氢表面活性剂多的较小胶束.

### 4.4 四极裂分方法确定液晶相结构

四极原子核 <sup>2</sup>H (*I*=1)、<sup>14</sup>N (*I*=1) 等 在 电 场 梯 度 下 会 产 生 四 极 相 互 作 用,借 此 可 区 分 两 亲 分 子 溶

液 的 各 向 异 性 相 和 各 向 同 性 相. 该 方 向 研 究 最 多 的 是 <sup>2</sup>H 的 一 维 四 极 裂 分 谱. 我 们 曾 对 SDS 中 相 微 乳 液 的 液 晶 结 构 进 行 了 <sup>2</sup>H NMR 研 究<sup>[37]</sup>,考 察 了 盐 浓 度 的 改 变 对 液 晶 相 结 构 的 影 响. 不 同 相 行 为 溶 液 的 <sup>2</sup>H NMR 有 如 下 特 征:对 于 各 向 同 性 的 溶 液,四 极 相 互 作 用 的 结 果 是 NMR 波 谱 中 产 生 尖 锐 的 单 峰;而 对 于 各 向 异 性 的 液 晶,则 产 生 强 度 相 等 的 双 裂 分 峰. 令 其 四 极 裂 分 量 值 为  $\Delta$ ,它 由 核 的 四 极 耦 合 常 数  $\chi$  和 有 序 参 数 *S* 的 乘 积 决 定. 即:

$$\Delta = \frac{|3\chi \cdot S|}{4I(2I-1)}, \quad S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (6)$$

其中  $\theta$  为四极张量的主轴与液晶对称轴之间的夹角.对层状相与六角状相的液晶,  $\Delta(^2\text{H})_{\text{层状}} = 2\Delta(^2\text{H})_{\text{六角状}}$ .用重水代替体系中的水,通过 <sup>2</sup>H NMR 研究,可精确确定出各相区域随系统组成的变化.

## 5 结束语

综上所述,在两亲分子聚集体系的研究中,NMR 的各种技术可以提供诸如弛豫时间、自扩散系数、谱线宽度、化学位移及谱图特征等大量分子聚集体的动态信息和它们所处的化学环境及分子结构的详细信息,这是该项技术有别于其它技术的突出优点.通过这些信息的获得,可加深对不同的两亲分子在不同条件下形成的有序组合体系的理解,从而在该领域进行更为深入的研究.

## 参 考 文 献

- [1] Saurabh S S, Nandhibatla V S, Vinod K A, Prem S G. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 2606
- [2] Damien C, Katharina L, David S, Mohamed S A. *Langmuir*, 2000, **16**: 7905
- [3] Jo1rgen J, Karin S, Gerd O, Rodrigo C S, Watson L. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 82
- [4] Hao J C, Heinz H, Klaus H. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 10144
- [5] Hao J C, Heinz H, Klaus H. *Langmuir*, 2001, **17**: 4151
- [6] Hao J C, Yuan Z W, Liu W M, Hoffmann H. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**: 19163
- [7] Raoul Z. *Langmuir*, 2002, **18**: 7759
- [8] Li Q, Li T, Wu J G. *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**: 9011
- [9] Yukishige K, Haruhiko M, Hideki S, Masahiko A, Norio Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**: 6517
- [10] Wang L Q, Gregory J E. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 443
- [11] Popova M V, Tchernyshev Y S, Michel D. *Langmuir*,

- 2004, **20**: 632
- [12] Kubies D, Jerome R, Grandjean J. *Langmuir*, 2002, **18**: 6159
- [13] Monduzzi M, Mele S. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 12579
- [14] Smith G D, Borodin O, Bedrov D. *Macromolecules*, 2001, **34**: 192
- [15] Wennerstrom H, Lindman B, Soderman O, Drakenberg T, Rosenholm J B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**: 6860
- [16] Freeman R, Hill H B, Kaptein R. *J. Magn. Reson.*, 1977, **28**: 309
- [17] Monduzzi M, Helena L W, Larsson K. *Langmuir*, 2000, **16**: 7355
- [18] Noack F. *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 1986, **18**: 171
- [19] Althoff C, Stauch O, Vilfan M, Frezzato D, Moro G J, Hauser P, Schubert R, Kothe C. *J. Phys. Chem. B*, 2002, **106**: 5517
- [20] Endress E, Bayerl S, Prechtel K, Maier C, Merkel R, Bayerl T M. *Langmuir*, 2002, **81**: 3293
- [21] Stark R E, Kasakevichi M L, Granger JW. *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**: 335
- [22] Stilbs P. *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **80**: 608
- [23] Miyazaki M, Torigoe K, Esumi K. *Langmuir*, 2000, **16**: 1522
- [24] Sparrman T, Westlund P O. *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**: 12524
- [25] Wouters M E L, Litvinov V M, Binsbergen F L, Goossens J C P, Duin M H. *Macromolecules*, 2003, **36**: 1147
- [26] Johannessen E, Walderhaug H, Balinov B. *Langmuir*, 2004, **20**: 336
- [27] Coppola L, Oliviero C, Olsson U, Ranieri G A. *Langmuir*, 2000, **16**: 4180
- [28] Balinov B, Olsson U, Soderman O. *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**: 5931
- [29] Stilbs P, Lindman B. *J. Phys. Chem.*, 1981, **85**: 2587
- [30] Nagashima K, Ted L J, Bin X, Keith P J, Joseph M D, Johnson C S. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 1962
- [31] Bossev D P, Matsumoto M, Nakahara M. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 8251
- [32] Bossev D P, Matsumoto M, Sato T, Watanabe H, Nakahara M. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 8259
- [33] Kim B J, Im S S, Oh S G. *Langmuir*, 2001, **17**: 565
- [34] Hao J C, Lu R H, Wang H Q. *J. Dispersion Science and Technology*, 1997, **18**: 379
- [35] Amato M E, Caponetti E, Martino D C, Pedone L. *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**: 10048
- [36] Kadi M, Hansson P, Almgren M. *Langmuir*, 2002, **18**: 9243
- [37] Zeng H X (曾红霞), Li Z P (李之平), Wang M (王敏), Wang H Q (汪汉卿). *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2000, **16**: 60