

超分子有机薄膜

李亚军

(中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130022)

摘要: 利用超分子有机薄膜技术能制成新的传感分子电子器件、光学器件和生物分子器件等, 受到跨学科高技术研究领域的重视。本文描述了超分子有机薄膜的制备方法以及在各应用领域研究状况。重点介绍了我们研究组在近 20 年工作中, 利用 LB 膜技术, 在光电器件、气体传感技术和光学非线性, 特别是在生物传感技术方面的研究成果。按照生物体系提供的信息, 模拟合成功能分子, 建造有组织的分子组装体, 以便用来研究依赖于分子排列的生物物理化学效应。

关键词: 超分子有机薄膜; 生物传感器; 分子识别
中图分类号: Q632 **文献标识码:** A

1 引 言

Langmuir-Blodgett (LB) 薄膜技术的研究是当前国际上比较活跃、跨学科的高技术研究领域。作为有机单分子薄膜的 LB 薄膜具有超薄、均匀、厚度精确可控、对衬底无损伤等优点。人们可以根据不同的研究和应用目的, 利用 LB 薄膜技术把紧密排列的单分子膜逐层地转移到固体基片上。可人为地将分子组装成具有特定功能的有序体系, 实现分子的堆积和排列, 从而对薄膜的结构和物理化学性质在分子水平上加以控制和研究。目前已经成功地得到具有功能特性的单分子绝缘膜、半导体膜、导电膜和生物膜, 因而 LB 薄膜技术在半导体微电子学、薄膜光电子学、生物分子电子学等领域有广阔的应用前景。LB 薄膜早期的研究主要集中在表面化学上。80 年代以来, LB 薄膜技术研究迅速发展, 已涉足于凝聚态物理、材料科学、合成化学、结构化学、微电子学、生物学等研究领域。这方面的研究正方兴未艾, 倍受物理学家、化学家、生物学家、材料学家和微电子学家的青睐, 人们可望利用 LB 薄膜技术制成新型的传感分子电子器件、非线性光学器件、太阳能电池、多种其他信息存储器光学开关、生物分子器件等。

原中国科学院长春物理研究所于 1982 年, 根据国际上前沿学科的发展和需要, 决定开展此项研究工作, 并在 1984 年派有关人员留学从事这方

面的研究工作。1985 年在徐叙 院士的倡导下, 成立了 LB 薄膜研究组, 是国内从事 LB 薄膜研究最早的单位之一。历经 17 年, 现有拉膜仪两台: 英国产 Joyce-Bohle 等周长单槽拉膜仪和芬兰 KSV-5000 双区域拉膜仪, 是当前国内外分子电子学、分子生物学等研究领域制备分子薄膜的先进设备。吉林大学、中科院长春应化所、中科院北京感光所、中科院兰州物化所等单位均曾利用我所的仪器设备, 完成多项所承担的研究课题。

十几年来, 我组先后承担 12 项国家及吉林省科委课题, 其中: “863” 项目 2 项、中科院重大项目 2 项、国家自然科学基金重点项目 1 项、国家自然科学基金项目 5 项、中科院院长基金 1 项及吉林省科委项目 1 项, 获得中科院自然科学三等奖 1 项; 中科院长春分院科技进步二等奖 1 项; 国家教委自然科学三等奖 1 项; 专利 5 项, 发表论文近 100 篇, 被引用 70 余次。自 1986 年以来, 先后与英国 Thro-Emi 公司牛津 LB 薄膜联合实验室、英国 Durham 大学应用物理与电子学系 LB 薄膜研究组、美国 Miami 大学化学系分子电子学实验室 LB 薄膜研究组、美国 Wayne State 大学化学系有机合成研究组开展了合作研究, 为本组研究工作提供了有利条件。

LB 薄膜是有机单分子膜层, LB 薄膜技术人为地将分子组装成具有特定功能的有序系统。本文主要介绍 LB 薄膜历史、制备及我们研究组近

20 年来利用 LB 薄膜技术所从事的研究工作。

2 什么是 LB 薄膜

LB 薄膜的全称是 Langmuir-Blodgett 薄膜, 是将具有二嗜性(嗜水、嗜油)的有机分子溶解在挥发性强的有机溶剂如氯仿、甲苯等中, 将这种溶剂在水面上铺展开, 待溶剂挥发后, 在水面上形成悬浮的单分子膜, 这是 Langmuir 在 20 世纪 20 年代初首先做成的, 故称 Langmuir 膜。30 年代 Blodgett 把这种水面上的单分子膜在恒定压力下, 转移到玻璃上, 就形成 LB 薄膜, 因此 LB 薄膜是在载片上的 Langmuir 膜, 是 Langmuir-Blodgett 两个人共同建立的薄膜技术。追溯它的历史, 远在公元前 18 世纪, 就有将油倾入海中来平息海上汹涌波涛的传说。1774 年 B. Frnaklin 首次从科学的角度描述和推导了这一现象。1862 年年仅 18 岁的少年 A. Pockels 在德国开始了水面上铺展膜的研究工作。据说她是在护理弟弟的同时, 在厨房里反复进行了这种实验。1899 年 L. Rayleigh 宣布从实验上验证了单分子层概念的正确性, 并精确计算出橄榄油单分子层厚度为 1nm。这在化学的发展史上树立起一个新的里程碑。水面上铺展单分子层的理论基础直到 1917 年才由 Langmuir 奠定。1932 年 Langmuir 因其出色的吸附理论而被授予诺贝尔奖, 这是与单分子层有关的第一个诺贝尔奖。1933 年 Langmuir 和 Blodgett 重新开始水面上单分子层的研究工作。1934 年 Blodgett 在她给《美国化学会志》的报道中, 第一次详细叙述了如何通过单分子层的连续转移来建造多层膜的组合膜。这种组合膜称为 Langmuir-Blodgett(LB)膜, 而水面上的漂浮膜被称为 Langmuir 膜。由于第二次世界大战, LB 膜的研究工作被中断了 20 年。60 年代初 H. Kuhn 首次意识到运用 LB 技术, 可以通过单分子层的组装来建造分子的有序系统。1962 年他第一次在 LB 薄膜中引入了有光活性的长链双亲染料分子, 使 LB 薄膜成为具有功能特性的超分子薄膜, 引起人们对 LB 膜的科学价值进行了重新的评价, 使 LB 膜的研究从此进入了一个崭新的阶段。

自 70 年代以来, 特别是近几年来, 由于各个学科相互交叉发展, 分子工程、生物工程等新学科的兴起, 使 LB 膜技术出现前所未有的新高潮, 这是科学发展的必然结果。

随着 LB 膜研究的发展, 成膜材料不仅限于

双亲性分子, 或有机分子, 制膜的方法也有了新的进展。一种新型有序超薄有机膜-自组装(Self Assembly)已经成为比较热门的课题。LB 膜是依靠成膜分子自身的自组装能力, 达到高度有序的分子紧密排列, 最后转移到基片上, 是第一个在实验室里实现分子有序组装的技术。而自组装膜是分子在溶液中自发通过化学键吸附在基片上。自组装膜中分子成键有序排列, 缺陷少, 是结晶态, 对膜的实际应用有重要意义。

我国 LB 膜的研究是从 80 年代开始的。我所是 1982 年着手从事 LB 薄膜的研究工作, 是国内率先开始研究的单位之一。每两年一次的 LB 膜国际会议截止 2000 年为第九届大会, 我所共参加 6 次, 曾作口头报告 2 篇, 张贴报告 8 篇。

3 LB 薄膜的制备方法

制膜的材料选定后, 便可开始制备 LB 薄膜。LB 膜的制备需有一种特殊的仪器设备, 一般把这种设备仪器称之为 LB 膜槽, 图 1 为我所实验室所配置的两种 LB 膜槽(见彩页 1)。主体为一个水槽和一套自动化恒压膜转移系统。常规制备方法有 3 种:

(1) 垂直法: 其特点是拉膜时, 固体基片与水面始终保持垂直状态, 拉膜的沉积方式分为 X、Y、Z 三种拉膜方式。如图 2 所示。

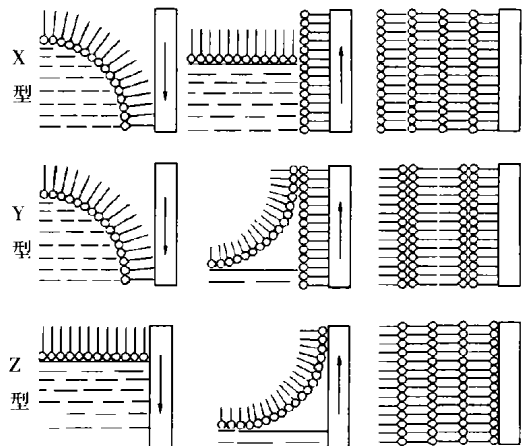


图 2 LB 薄膜垂直沉积制备方法

Fig. 2 Scheme of vertical depositing method of LB films.

X 型方式: 载片只在入水时挂膜, 出水时不挂膜。其特征是分子的头尾相接, 载片表面是疏水的。

Y 型挂法: 载片不论是亲水还是疏水, 表面入、出水时都挂膜。其特征是分子的头-头相接、尾-尾相接, 此种方式形成的膜在热力学上结构是

稳定的。

Z 型方式: 与 X 型方式相反。载片入水时不挂膜, 出水时挂膜, 要求表面为亲水性。其特征与 X 型相同。

(2) 水平接触法: 该法是将拉膜载片与水面上已形成的单分子膜水平接触沉积。被认为是理想的 X 型结构。

(3) 交替复合拉膜法: 即一层 A 一层 B, 交替拉成 ABAB ……型 LB 膜。用来制备适用于非中心对称型分子层排列的薄膜。从而获得具有较大偶极矩的膜层或有机超晶格结构。在制膜过程中, 我们发现许多物理和化学因素, 如表面压力、温度、拉膜速度、水相的 pH 值和组成以及成膜材料的化学结构、试剂的纯度都对成膜的质量有很大的影响。特别是衬底处理质量好坏, 是拉膜成败的关键。

4 LB 薄膜技术在我所的研究成果

4.1 硅取代酞菁 LB 膜在光电器件中的应用研究

本研究工作在国际上首次开展, 制备了新型具有优良热稳定性和机械稳定性的非金属硅取代酞菁 LB 薄膜, 并探讨了这种 LB 薄膜在有机太阳能电池及蓝色电致发光二极管中应用的可能性。将此膜应用于 MS 结、MIS 结的太阳能电池器件中^[1], 当膜厚为 30 层 (40nm) 时, V_{oc} 及 I_{sc} 达到最大值, 这优于传统的真空蒸发及涂敷制备薄膜技术, 充分显示了 LB 膜的优越性。同时首次将硅取代的酞菁 LB 薄膜作为 I 层运用于 Au/LB 膜/ZnSe 的 MIS 结构发光二极管, 达到室温下蓝白色电致发光, 其发射峰值与光致发光的峰值一致, 发表论文被引用 47 次, 获国家教委科技进步三等奖。

4.2 LB 薄膜在气体传感技术方面的应用研究

近年来, 有机薄膜气体敏感膜材料研究大多集中在酞菁 LB 薄膜方面, 大量报道的是用真空升华法制作金属酞菁气体敏感膜。虽然可探测 $1 \times 10^{-9} \text{NO}_2$ 的较高灵敏度, 但这种器件的工作温度较高, 选择性差, 易受水汽干扰、响应速度和复现性低于实用要求。而 LB 薄膜气体敏感材料的工作温度较低, 基本在室温下工作, 要有良好的响应和恢复特性。如 Wohltjen 等人^[2]报道了一种四枯苯氧基酞菁铜 LB 薄膜气体敏感元件。在室温下, 可探测空气中 $0.5 \times 10^{-6} \text{NH}_3$ 和 $1 \times 10^{-6} \text{NO}_2$ 。D. Crouch 等人报道了一类非对称取代酞菁衍生物

LB 薄膜, 这种薄膜在规定的职业卫生标准范围内, 对 NO_2 具有较高的探测灵敏度和较好的选择性及较长的工作寿命。

本研究组近年来一直致力于环境监测有机薄膜气体敏感材料和器件的研究。在金属酞菁衍生物气体敏感薄膜材料的合成、薄膜制备及气体敏感元件制备等方面, 取得了突破性进展。

(1) 首次合成了四种酞菁类衍生物: 对称取代的四 4(2, 4-二特戊基苯氧基) 酞菁铜 (tapCuPc)^[3-5]、对称取代的四 4(2, 4-二特戊基苯氧基) 酞菁钴 (tapCoPc)^[6,7]、非对称取代的(4-2-甲氧基乙氧基)-三 4(2, 4-二特戊基苯氧基) 酞菁铜 (asyCuPc)^[8]、聚酞菁硅氧烷 (R_4PcPS)^[9-16]。

(2) 用所合成的材料制备 LB 薄膜气敏传感器检测 NH_3 灵敏度可达 0.1×10^{-6} (如图 3 所示), 达到国际同类器件的水平, 初步试制成功一台高灵敏 LB 薄膜气体检测仪 (如图 4 所示, 见彩页 1)。主要用于检测大气中的 NH_3 及 NO_2 ^[17-22]。

(3) 首次采用透射电子显微镜研究了不同成膜条件对薄膜表面形貌、结构及厚度的影响, 获得了最佳成膜条件, 利用该成膜条件获得了灵敏的气敏响应元件^[23,24]。该成膜条件被国际同行引用 10 次。

(4) 在国际上首次对气体敏感薄膜相互作用的动力学过程进行了分析。首次提出了敏感薄膜表面吸附气体浓度与电学变化成正比这一假设。首次报道了气体与敏感膜之间的动力学方程, 得到了气敏响应及恢复的动力学关系式^[25]。上述结果得到国际同行的承认并多次被引用 (17 次)。

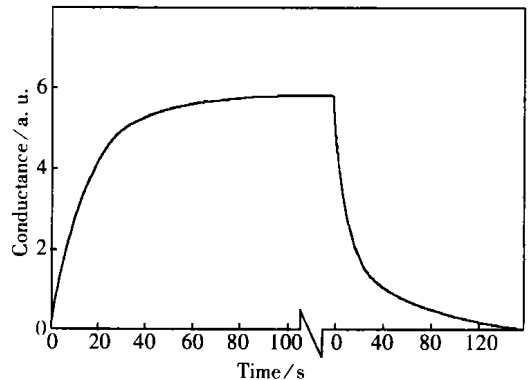


图 3 15 层 R_4PCPS LB 薄膜在 $0.1 \times 10^{-6} \text{NH}_3$ 中的气敏响应
Fig. 3 Response and recovery curves of 15 layers R_4PCPS LB film in $0.1 \times 10^{-6} \text{NH}_3$.

4.3 酞菁 LB 薄膜光学非线性的研究

光计算领域的重要课题之一是光双稳技术, 而

这一技术的实现取决于材料的非线性效应(具有大的非线性系数 $\chi^{[3]}$, 快的响应时间 τ)。非线性光学材料的研究过去主要集中在无机晶体和半导体量子阱材料。目前,非线性有机材料引起人们的极大兴趣。因为它具有响应速度快($10^{-12} \sim 10^{-15}$ s)、低能量开关、易于加工和分子修饰、光损伤阈值低、可在室温下使用和稳定性好等优点。LB 薄膜技术正是实现上述优点的重要方法^[1, 26-30]。在制备快响应、小体积、低功耗、室温连续的双稳器件方面具有巨大的潜力。首次报道了酞菁铜 LB 薄膜覆盖光波导的光学双稳特性,探索了有机材料酞菁铜 LB 薄膜的非线性光学特性^[31-33],实验结果表明,在足够强的输入激光功率下,可获得三级双稳回线,开关时间为 24ps(如图 5 所示),撰写论文被选为第五届 LB 薄膜国际会议口头报告^[34],并有十几个国际同行索取文章。

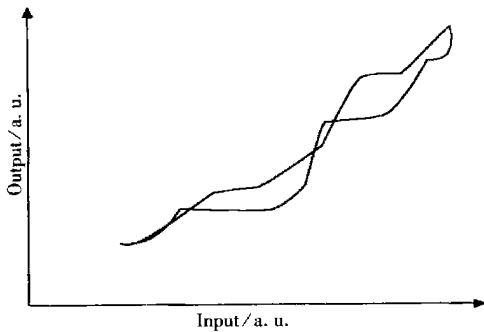


图 5 LB 薄膜光学双稳特性

Fig. 5 Optical bistable loops of LB films.

5 LB 薄膜在生物传感技术方面的应用研究

材料、能量和信息是现实世界中的三项可供利用的基本资源,因此人类认识和利用这三项资源的科学——材料科学、能量科学和信息科学就成为现代科学的三大支柱。而信息科学的基本技术之一是传感技术。传感器是将外界的某种物理量或化学量转换为电信号等进行检测的仪器或装置。它通常由敏感元件、转换元件及相应的机械结构和电子线路所组成。传感器技术是一种知识密集、涉及多学科(包括材料、微电子、物理、化学、生物、医学、仿生、仪表、工艺和环境等科学)的高新技术。我国和其他许多国家普遍把传感器列为优先和重点科技攻关。特别是,近年来随着生命科学的迅速发展,快速地检测与鉴定生命物质是十分重要的,这使得生物传感器的研究受到越来越

越多的重视。生物传感器的选择性好坏完全取决于它的敏感元件,可用作敏感元件的物质有糖、酶、微生物、动植物组织、细胞器、抗原和抗体等。根据所用敏感物质可将生物传感器分为酶传感器、微生物传感器、组织传感器、细胞器传感器、免疫传感器等。在自然界中的生物细胞膜由两层磷脂膜构成,而 LB 薄膜技术正是实现模拟天然细胞膜的一种有效的分子组装技术。在膜内镶嵌、包埋固定生物分子,如酶、糖、蛋白质等功能分子,可以有效地约束特定的离子和小分子,在分子水平上研究和分析细胞膜与相互作用的机理和分子结构与功能的关系。近年来有报道用 LB 敏感膜材料与特定器件结合制成可用于检测毒品可卡因、兴奋剂等传感器。

糖、蛋白质及核酸是三类最基本的生命物质。糖不仅以多糖或寡糖的游离形式直接参与生命过程,而更主要的是以糖复合物的形式(即糖链与其他生物大分子以共价键相连所形成的化合物,如糖蛋白糖肽及糖脂等)参与许多重要生命活动。例如,微生物是首先与宿主细胞粘附,进而感染引起炎症;而糖脂介导的肿瘤细胞粘附是肿瘤转移中关键的一步,如:黑色素瘤细胞对内皮细胞的粘附被 LacCer, GM₃ 等抑制^[35]。所以抑制由糖脂介导的细胞间相互作用可能是最有效的防止肿瘤细胞粘附的办法。仿生分子识别薄膜的研究涉及分子薄膜技术、糖生物化学、生物物理、微生物以及生物工程及电子工程等技术,需要多学科的综合与交叉,对探索生物之间信息识别和信息传递的奥秘有重大意义,在分子生物学和病原微生物学及肿瘤的早期诊断和治疗方面有着重要意义。

超分子组装薄膜生物传感器之所以具有强大的生命力,蓬勃发展,是因为它具有如下特点:(1)超分子组装薄膜生物传感器的分子识别元件是由选择性好的生物材料制成,检测样品一般不需进行预处理,也不需要另加其他试剂,利用其优异的选择性能直接分离、检测出待测物。(2)体积可做得很小,能实现连续在位监测。(3)检测样品响应时间快,样品用量少,且可反复使用,容易推广。

1993 年美国 Charych 等^[36]用二乙炔基两性分子通过紫外线进行交联,合成了聚二乙炔聚合物。将特异的配体(唾液酸或神经节苷脂)引入到聚二乙炔 LB 膜组装体系中,这类配体能够响应特异分子(流感病毒或霍乱毒素)而发生颜色变化,此时共轭大分子主链成为光学探针,在 30min 内探

测 80HAUs 的流感病毒, 比色响应 (colorimetric response, CR) 值为 50%。脂质体的 CR 值为 77%。

我们研究组从 1995 年起与中国科学院上海有机所合作, 首次合成出一系列糖复合物, 如图 6 所示。

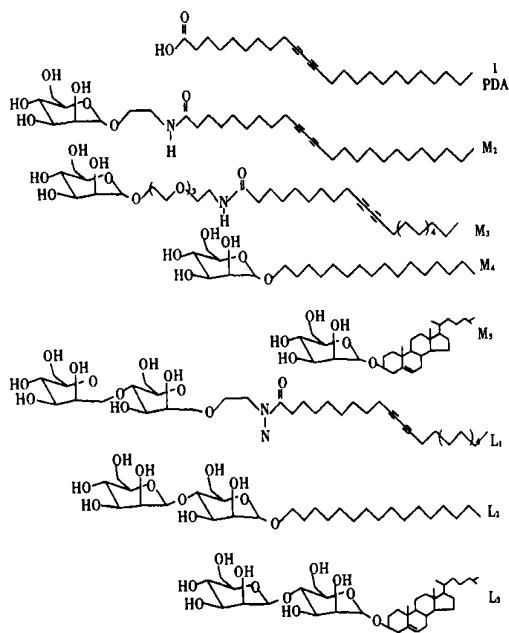


图 6 LB 膜材料化合物的结构图

Fig. 6 Structural scheme of compounds used in LB films formation.

用所合成的材料与 10, 12-二十五碳双炔酸混合, 用 LB 技术制备成传感器敏感薄膜(图 7)。

研究了与病原微生物的分子识别特性。取得如下重要结果:

(1) 研究了糖脂功能化聚双炔 LB 薄膜在气液界面上的单分子膜行为。得到了不同 pH 值^[37]

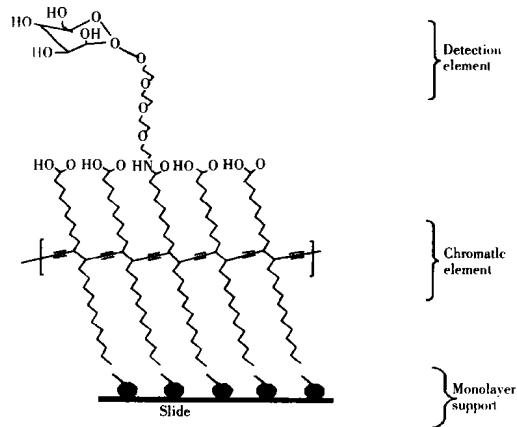


图 7 LB 敏感薄膜结构示意图

Fig. 7 Schematic illustration of the polymerized bilayer assembly using LB film technique.

及不同亚相金属离子混合单层膜表面压力-单分子面积曲线^[38]。结果表明: pH 值为 5.64 时, 单分子膜具有较好的稳定性, 二价金属离子 Cd²⁺ 能提高膜崩溃压, 从而增加膜的稳定性。

(2) 糖脂功能化聚双炔 LB 薄膜与大肠杆菌分子识别作用。讨论了膜与细菌作用引起亲合变色的动力学过程, 首次提出了分子识别作用的动力学方程^[39, 40]。我们首先研究了 α-D-吡喃甘露糖苷-1-N-乙基-10, 12-二十五碳双炔酰胺与 10, 12-二十五碳双炔酸(PDA) 混合单分子膜聚合后与大肠杆菌 K₁₂作用, 其 CR 值为 31%, 其紫外可见吸收光谱见图 8。

以大肠杆菌 jm109 为例, 大肠杆菌 jm109 表达 1 型菌毛, 带有 1 型菌毛的大肠杆菌对甘露糖敏感。通过甘露糖与细菌位点结合, 使原来聚合物骨架的结构发生改变, 从而引起膜颜色变化。

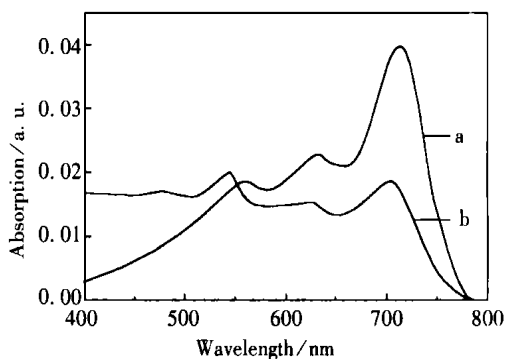


图 8 MPDA/PDA LB 膜的与大肠杆菌的紫外可见吸收光谱, (a) 与 E. coli K₁₂反应前; (b) 与 E. coli K₁₂反应后
Fig. 8 UV-visible absorption spectra of MPDA/PDA LB films incubation with E. coli K₁₂ (9 × 10⁸ cell/mL). (a) before reaction; (b) after reaction.

甘露糖苷修饰的十六烷醇(MC₁₆)与二十五碳双炔酸(PDA)混合膜经紫外光照射聚合形成蓝色膜, 与大肠杆菌 jm109 结合的动力学过程可用下式表达:

$$C + nM \rightleftharpoons C^* M^{*n} \quad (1)$$

C 代表细菌, M 代表膜上甘露糖位点, n 表示甘露糖糖苷与一个 jm109 结合的位点数目, C* M*ⁿ 代表细菌与受体甘露糖结合的一种复合物, 它导致膜颜色由蓝变红, 这种颜色的变化可通过 CR 值来表示:

$$CR \propto [C^* M^{*n}] \quad (2)$$

根据公式 (1), 我们推导出动力学方程如下:

$$\frac{d[C^* M^{*n}]}{dt} = \alpha([M]_0 - n[C^* M^{*n}])^n \cdot$$

$$[C] - r[C^* M^{*n}] \quad (3)$$

0 代表初始密度, α 代表细菌吸附膜上甘露糖位点的速度常数, r 是细菌 *jm109* 从结合位点解脱的速度常数, α/r 的比率与细菌和 MC_{16} 的亲合势能有关。在我们实验中, 细菌一旦与甘露糖结合, 就很难从膜上脱附, 即 $\alpha \gg r$ 。当 $n = 1$, $[C^* M^{*n}]$ 遵循指数衰减。当 $n > 1$ 时, 方程 (3) 右边第二项可以忽略, 得到位点结合密度表达式:

$$[C^* M^{*n}] = [C^* M^{*n}]_{\infty} \cdot \left[1 - \left(\frac{1}{\alpha n^n [C] [C^* M^{*n}]_{\infty}^{n-1} t + 1} \right)^{\frac{1}{n-1}} \right] \dots \quad (4)$$

$[C^* M^{*n}]_{\infty}$ 是在平衡态 $\frac{d[C^* M^{*n}]}{dt} = 0$ 时从方程 (3) 得到的。

根据方程 (2) 的假定, CR 值也遵循方程 (4)。根据方程 (4), 我们选择一系列最佳参数, 以符合实验数据。当 $n = 2$ 时, 实验曲线显示了来自 CR 值变化与结合位点最小的偏差, 如图 9 所示。

考虑大肠杆菌的浓度、尺寸、甘露糖位点密

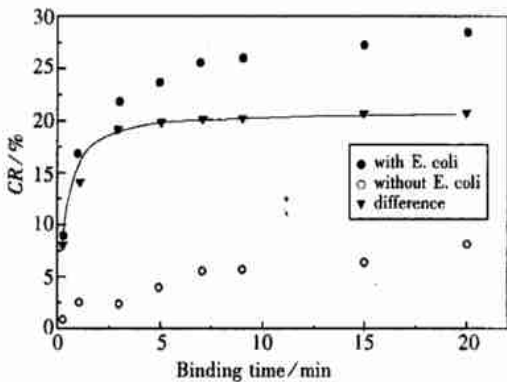


图 9 MC_{16}/PDA 混合 LB 膜的比色响应曲线(点: 实验数据, 其中●: 薄膜在菌液中培养时 CR 值的变化, ○: 薄膜在不含细菌的生理盐水中培养时 CR 值的变化; —: 动力学拟合曲线)。二者的差(▼)是薄膜实际的比色亲和反应引起的比色响应值

Fig. 9 The colorimetric response course curve of $MC_{16}/polymeric\ PDA$ mixed film (Dot: experimental data, ●: incubation with *E. coli* *jm109*; ○: incubation without *E. coli* *jm109*. The difference (▼) of the two series of colorimetric responses represents the contribution of interaction between MC_{16} and *E. coli* *jm109* to affinity-chromism; Solid line: dynamics fitting curve).

度, 我们估计 α 值为 $8.7 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。

根据最佳的吻合, 我们估计甘露糖与一个大肠杆菌 *jm109* 结合的位点数是 2。换句话说, 甘露糖位点与大肠杆菌 *jm109* 结合不是一对一关系,

而是二对一的关系。通过动力学的分析与研究, 帮助我们更好地理解分子识别过程, 对设计具有医疗诊断意义的生物传感器有着重要意义。

(3) 研究了敏感薄膜与不同菌种的分子识别^[41~45]。

从图 10 可以看到, 甘露糖苷能够被 K_{12} , *jm109* 24, 25, 26 识别, 而不能被 6009, O111B4, Fa, 金色葡萄球菌识别。说明选择性较好。

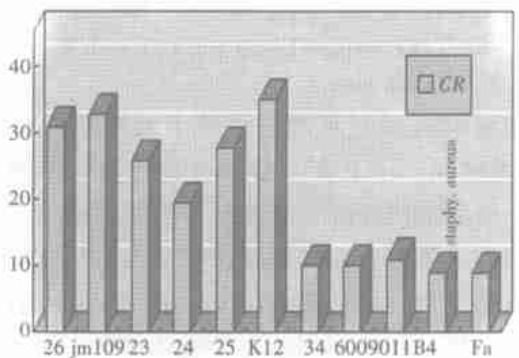


图 10 不同病原菌与敏感薄膜的分子识别作用

Fig. 10 Molecular recognition between different bacteria and sensitive films.

(4) 糖脂功能化聚双炔 LB 薄膜光纤生物传感器的研究

在光纤衬底上制备传感器的敏感元件, 通过直接比色法检测细菌、病毒等微生物。该传感器的特点在于器件的微型化、简便、易行、安全, 在生命科学和环境科学中有着重要意义。

我们采用先进的 LB 薄膜技术, 在 0.5mm 束光纤衬底上沉积聚甘露糖苷双炔类脂衍生物作为敏感薄膜。光从光纤一端耦合进入光纤, 从带有 LB 薄膜技术沉积的敏感膜另一端输出, 输出光用吸收光谱仪记录。

图 11 为光纤衬底上敏感薄膜与大肠杆菌 K_{12} 反应前后紫外可见吸收光谱的变化^[46]。

(5) 金电极硫醇表面的分子识别特性研究

首先, 研究了十八烷基硫醇在金电极上自组装成膜的最佳条件。通过喇曼光谱和交流阻抗测试不同温度 (30℃, 25℃, 20℃, 15℃)、不同 pH 值 (4.0, 6.5, 8.0) 十八烷基硫醇自组装膜。结果表明: 十八烷基硫醇自组装膜的最佳条件为: 温度为 30℃, pH 值为 6.5。

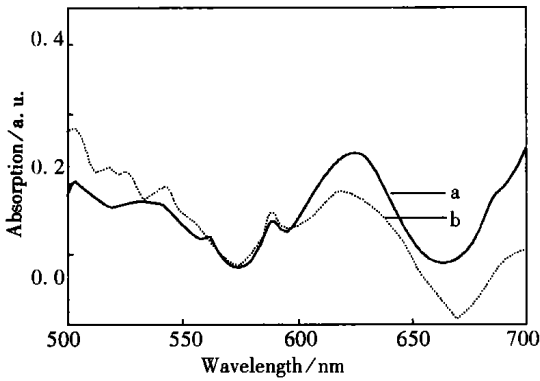


图 11 光纤衬底上敏感薄膜与大肠杆菌 K_{12} 反应前后紫外可见吸收光谱, (a) 反应前; (b) 反应后

Fig. 11 UV-visible absorption spectra of MPDA/PDA LB films (a) without *E. coli* and (b) with *E. coli* on the optical fiber.

在金电极表面利用自组装十八烷基硫醇和 LB 技术制成二十五碳双炔酸 (PDA) 和甘露糖双炔类脂生物 (MPDA) 混合双分子仿生膜^[47, 48], 通过紫外可见吸收光谱和共振喇曼光谱研究该双分子仿生膜与大肠杆菌 K_{12} (9×10^8 个/mL) 的分子识别作用。首次利用电化学循环伏安法测试了该双分子仿生膜分子识别特性, 研究了同一时间、不同细菌浓度 ($1, 3, 5, 7, 9 \times 10^8$ 个/mL) 的峰电流的变化; 仿生膜与大肠杆菌 K_{12} 的不同时间 (1, 2, 3, 5, 8min) 峰电流的变化。在此基础上, 为了验证

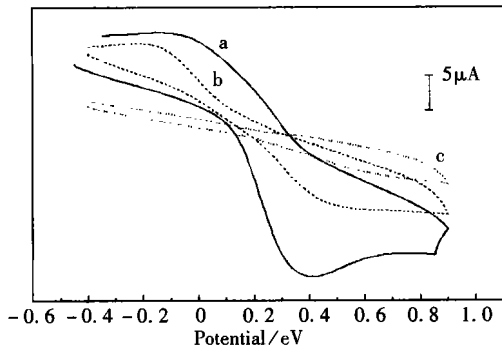


图 12 循环伏安图, (a) 在电极与大肠杆菌培养前; (b) 在电极与大肠杆菌培养 3min 后; (c) 在电极与大肠杆菌培养 5min 后

Fig. 12 Cyclic voltammogram for $5\text{mM}K_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ and $5\text{mM}K_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ in $0.1\text{M}KCl$ solution of PDA/MPDA monolayer/octadecanethiol thin-film electrodes (a) Before the electrode was incubated with *E. coli* K_{12} (solid); (b) After the electrode was incubated with *E. coli* K_{12} for 3min (dash); (c) After the electrode was incubated with *E. coli* K_{12} for 5min (dot).

这种峰电流的变化是由特异吸附引起的, 我们又测试了在表面无 MPDA 时峰电流的变化。结果表明: 由该双分子仿生膜修饰的电极可用来检测表面发生的分子识别作用 (见图 12、图 13)。其原理是由于聚双炔类脂衍生物单分子膜结构变化, 阻碍了电极表面的氧化还原作用, 从而引起明显的峰电流变化。

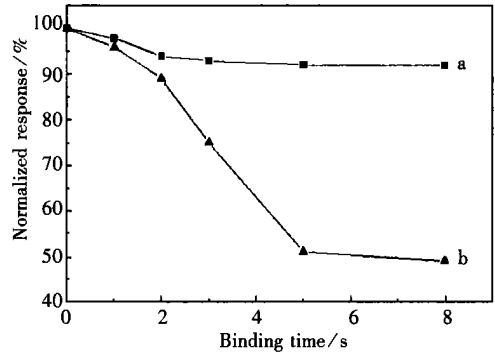


图 13 培养不同时间后电流的响应曲线

(a) 电极与盐水; (b) $9 \times 10^8/\text{mL}$ 浓度的大肠杆菌

Fig. 13 Effect of the binding time on voltammetric response of the monolayer/thin film electrodes in electrolyte solutions. (a) physiological salines; (b) $9 \times 10^8/\text{mL}$ *E. coli* K_{12} .

(6) 糖脂功能化聚双炔脂质体 (囊泡) 制备研究

研究并探索不同温度、不同超声时间、不同蒸发方式等制备脂质体的条件。经实验确定最佳制备条件为控制温度 80°C , 超声时间 30min 以上, 所制备的脂质体在紫外光照射下聚合, 获得直径为 $< 100\text{nm}$ 深蓝色的脂质体。

(7) 糖脂功能化聚双炔脂质体分子识别特性研究

研究了 $\text{MC}_{16}/\text{PDA}$ 脂质体与 *E. coli* K88, *E. coli* 26 的亲合变色反应。探索了最佳分子识别条件, 比较了不同稀释比例 (1:15, 1:10, 1:7, 1:4, 1:1)、酸碱度、细菌浓度 ($9 \times 10^5, 9 \times 10^6, 9 \times 10^7, 9 \times 10^8, 1.8 \times 10^9, 2.7 \times 10^9, 3.6 \times 10^9$ 等) 对分子识别及因此而引起的亲合变色的影响。研究结果表明, 脂质体以 1:7 与 0.9% 生理盐水稀释后, 与细菌进行分子识别具有较高的比色响应及较低的背底, 且选择性较好。脂质体与细菌反应速度非常快, 1s 即完成反应的 65%, 2min 后, 反应基本完成。如图 14 和图 15 (见彩页 1) 所示。

生物传感器以不同方式响应存在的特定分析

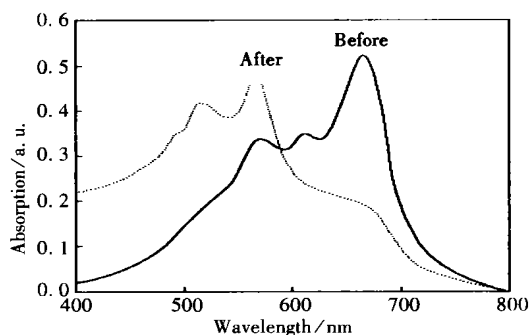


图 14 MC16/ PDA 与 E. coli K12 反应 2min 后脂质体的紫外可见吸收光谱的变化

Fig. 14 Colorimetric detection of E. coli K12 using polymerized liposome containing mannoside derivative. Visible absorption spectra before (solid line) and after (dashed line).

物, 最方便的方法是利用光学特性直接比色法检测。

6 展 望

LB 薄膜技术与分子电子学、生物分子电子

学、分子生物学等有着十分密切的关系, 特别是生物学的发展, 使人们越来越清楚地看到, 在生物系统内存在着复杂的功能网络, 化学家的重要任务是按照生物系统提供信息, 模拟合成一些功能分子, 建造有组织的分子组装体, 以使用来研究依赖于分子排列的生物物理化学效应。

LB 技术在未来的分子电子器件开发中, 将是一种重要的组装手段, 令人振奋的是最近将纳米粒子引入膜中, 可望有机分子识别功能和材料的高度稳定性和优良的物理特性结合, 将成为 21 世纪世界高技术的核心, 不久一架超分子机器将展现在人们的面前。

致谢 本文系我们 LB 薄膜研究组取得的研究成果综述, 先后参加我组科研工作的有华玉林、庞小敏、吕安德、蒋大鹏、范翊、张立功等, 对上述人员表示衷心地感谢。

参 考 文 献:

- [1] Hua Y L, *et al.* Substituted silicon phthalocyanine LB film and its possible use in electronic devices [J]. *Thin Solid Films*, 1990, **192**: 383-390.
- [2] Wohltjen H W, *et al.* *IEEE Trans. Electron. Devices*, 1985, **332**(7): 1170-1174.
- [3] Li Y J, Lu A D, Jiang D P, *et al.* Synthesis of derivative of phthalocyanine copper and their LB films [A]. *The China-Japan Bilateral Symposium 4th Langmuir-Blodgett Films* [C]. 1990, 117.
- [4] Li Yajun, Pang Xiaomin, Jiang Dapeng, *et al.* Tetrakis-4,2,4-di-*t*-pentylphenoxy phthalocyanine copper (II) synthesis and LB films [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1991, **8**(2): 52-55 (in Chinese).
- [5] Li Yajun, Pang Xiaomin, Jiang Dapeng, *et al.* Preparation of LB film from bis-4-(2,4-di-*c*-amylphenoxy) phthalocyanine copper (II) [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1991, **8**(1): 68-69 (in Chinese).
- [6] Fan Y, Li Y J, Zhang L G, *et al.* Gas sensitive properties of cobalt phthalocyanine Langmuir-Blodgett Film [A]. *The 8th International Conference on Organized Molecular Films* [C]. 1997, 5-P 10, USA.
- [7] Fan Yi, Li Yajun, Lu Ande, *et al.* Studies on gas-sensitive properties of phthalocyanine cobalt and copper LB films [J]. *Thin Film Science and Technology*, 1993, **6**(4): 318-321 (in Chinese).
- [8] Li Yajun, Pang Xiaomin, Jiang Dapeng, *et al.* Preparation of mono-4-(2-methoxyethoxy)-tri-(2,4-di-*t*-amylphenoxy) phthalocyanine copper and its LB films [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1992, **9**(1): 69-71 (in Chinese).
- [9] Lu A D, Jiang D P, Li Y J, *et al.* The characterization of two copper phthalocyanine Langmuir-Blodgett films and their gas sensitive properties [J]. *Thin Solid Films*, 1992, **210/211**: 606-609.
- [10] Li Y J, Fan Y, Ren X G, *et al.* Synthesis of a substituted phthalocyaninato-polysiloxane and its Langmuir-Blodgett films [J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1998, **2**: 527-530 (in Chinese).
- [11] Jiang D P, Fan Yi, Zhang Ligong, *et al.* Sensitivity and stability of a substituted phthalocyaninato-polysiloxane Langmuir-Blodgett films and its gas sensor [A]. *Technical Digest of the Seventh International Meeting on Chemical Sensors* [C]. 1998, 3B06.
- [12] Li Y J, Fan Y, Sun X G, *et al.* Synthesis of a novel phthalocyaninato-polysiloxane and its Langmuir-Blodgett films [A]. *The China-Japan Bilateral Symposium 6th Langmuir-Blodgett Films* [C]. 1994, 50.
- [13] Fan Yi, Ren Xinguang, Li Yajun, *et al.* The synthesis and characterization of phthalocyaninato-polysiloxane LB films [A]. *2th Changchun International Symposium on Functional Supramolecular Systems* [C]. 1995, B-19, 38.
- [14] Fan Yi, Li Yajun, Jiang Dapeng, *et al.* The fabrication and properties of Langmuir-Blodgett film substituted phthalocyaninato-polysiloxane [J]. *Journal of Functional Materials*, 1995, **26**: 639-640 (in Chinese).
- [15] Jiang Dapeng, Fan Yi, Zhang Ligong, *et al.* Tetrakis-4-(2,4-di-*t*-amylphenoxy) phthalocyaninato-polysiloxane Langmuir-Blodgett films and their gas-sensitive properties [J]. *Journal of Functional Materials*, 1995, **26**: 641-642 (in Chinese).

- [16] Li Yajun, Fan Yi, Ren Xinguang, *et al.* Synthesis of tetrakis-4-(2, 4-di-tert-amyphenoxy) phthalocyaninato-polysiloxane and its Langmuir-Blodgett films [J]. *Journal of Functional Polymer*, 1995, **8**(3): 266-270 (in Chinese).
- [17] Lu A D, Zhang L G, Jiang D P, *et al.* Study in the stability of a copper phthalocyanine LB film gas-sensitive element [J]. *Thin Solid Films*, 1994, **244**: 955-957.
- [18] Jiang D P, Fan Y, Zhang L G, *et al.* Tetrakis-4-(2, 4-di-tert-amyphenoxy) phthalocyaninato-polysiloxane Langmuir-Blodgett films and their gas sensitive properties [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1995, **16**(11): 288-290.
- [19] Li Y J, Fan Y, Zhang L G, *et al.* Synthesis of a substituted phthalocyaninato-polysiloxane and its LB films [J]. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 1998, **2**: 527-530.
- [20] Jiang D P, *et al.* Sensitivity and stability of substituted phthalocyaninato-polysiloxane Langmuir-Blodgett films and its [J]. *Sensors and Actuators*, 2000, **B66**: 207-210.
- [21] Lu A D, Jiang D P, Li Y J, *et al.* A polymeric silicon phthalocyanine LB film and its gas-sensitive property [J]. *The 1994 China-Japan Bilateral Symposium on LB Films* [C]. Jinan, China, 1994, 40.
- [22] Lu A D, Jiang D P, Fan Y, *et al.* Preparation of a substituted phthalocyaninato-polysiloxane LB films and its gas sensitive property [A]. *The 7th International Conference on Organized Molecular Films* [C]. Italy, 1995, 10.47.
- [23] Lu A D, Pang XM, Li Y J, *et al.* The effect of film-forming conditions for tapCuPc LB films on morphology and properties [J]. *Thin Solid Films*, 1991, **196**: 323-328.
- [24] Jiang D P, Zhang L G, Fan Y, *et al.* The effects of detected gases on spectroscopic properties of phthalocyanine Langmuir-Blodgett films [J]. *Thin Solid Films*, 1997, **293**: 277-280.
- [25] Jiang D P, Lu A D, Li Y J, *et al.* Interaction between copper tetra-4-(2, 4-ditert-amyphenoxy) phthalocyanine LB films as gas-sensitive sensor and NH₃ [J]. *Thin Solid Films*, 1991, **199**: 173-179.
- [26] Li Jajun, Wang Xianxiu, Pang Xiaomin, *et al.* A new method for measuring refractive index and thickness of Langmuir Blodgett films of tetrakis-PcSiCl₂ [J]. *Thin Solid Films*, 1989, **178**: 525-528.
- [27] Shen D Z, Li Y J, Fan X W, *et al.* Optical bistability in LB films of phthalocyanines derivatives on reflection [J]. *SPIE*, 1992, **1726**: 343.
- [28] Li Yajun, Sun Runguang, Lu Ande, *et al.* Preparation and characterization of C₆₀ and C₆₀/phthalocyanine derivative alternate-layer Langmuir-Blodgett films [J]. *Thin Solid Films*, 1994, **248**: 83-85.
- [29] Sun R G, Li Y J, Zheng J. Nonlinear coupling of a C₆₀-Langmuir Blodgett film coated waveguide [J]. *Thin Solid Films*, 1994, **248**: 100-101.
- [30] Li Y J, Shen D Z, Lu A D, *et al.* The study of optical bistability in phthalocyanine derivative Langmuir-Blodgett film on quartz [A]. *The China-Japan Bilateral symposium 5th Langmuir-Blodgett Films* [C]. 1992, 57.
- [31] Fan Junqing, Li Yajun, Lu Ande, *et al.* Optical bistability in the optical waveguide coated with copper phthalocyanine LB films [J]. *Acta Optica Sinica*, 1992, **12**(6): 562-565 (in Chinese).
- [32] Fan Yi, Li Yajun, Fan Junqing, *et al.* Nonlinear guided modes in slab optical waveguides coated with nonlinear LB films [J]. *Acta Photonica Sinica*, 1993, **22**(Z2): 137-139 (in Chinese).
- [33] Zheng Jie, Li Yajun, Sun Renguang, *et al.* Optical power limitation of C₆₀ LB film coated ion-exchange glass waveguide [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 1994, **15**(3): 260-262 (in Chinese).
- [34] Li Y J, Fan J Q, Lu A D. Optical bistability of an optical waveguide coated with nonlinear LB films [J]. *Thin Solid Films*, 1992, **210/211**: 156-159.
- [35] Kojima N, Hakomori S. Cell adhesion, spreading and motility of GM3-expressing cells based on glycolipid-glycolipid interaction [J]. *J. Biol. Chem.*, 1991, **266**: 17552-17558.
- [36] Charych D H, Nagy J O, Spevak Wayne, *et al.* Direct colorimetric detection of a receptor-ligand interaction by a polymerized bilayer assembly [J]. *Science*, 261, 585-588.
- [37] Fan Yi, Li Yajun, Zhang Ligong, *et al.* The properties of derivative of diacetylene monolayer at gas-water interface [J]. *Journal of Applied Chemistry*, 2000, **17**: 11-13 (in Chinese).
- [38] Wang Shaopeng, Li Yajun, Shao Lei, *et al.* Excess free energies of interaction between 10, 12-pentacosadiynoic acid (PDA) and its mannoside derivative (MPDA) A mixed Monolayer study [J]. *Langmuir*, 1997, **13**: 1677-1681.
- [39] Zhang Ligong, Fan Yi, Ma Baoliang, *et al.* Colorimetric transition process of polydiacetylene/mannoside derivative Langmuir-Schaefer film by binding *Escherichia coli* 109^u [J]. *Thin Solid Films*, 2002, in Press.
- [40] Fan Yi, Zheng Ligong, Ma Baoliang, *et al.* Studies on recognition and dynamic analysis of polydiacetylene Langmuir-Schaefer films functionalized with glycolipid [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, **24**, in Press (in Chinese).
- [41] Fan Yi, Li Yajun, Zhang Ligong, *et al.* Properties of artificial membrane functionalized with sugar [J]. *SPIE*, 2001, **4077**: 268-271.
- [42] Fan Yi, Li Yajun, Zhang Ligong, *et al.* The study on recognition of polydiacetylene functionalized with mannopyranoside mimic membrane for *Escherichia coli* [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, **21**: 1655-1657 (in Chinese).

- [43] Ma Baoliang, Fan Yi, Zhang Ligong, *et al.* Direct colorimetric study on the interaction of escherichia coli with mannose in polydiacetylene Langmuir-Blodgett films [J]. *Colloids and Surface*, 2002, **27**(2-3): 209-213.
- [44] Ma Baoliang, Fan Yi, Zhang Ligong, *et al.* Direct colorimetric detection for escherichia coli and its mechanism [J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, **32**: 1550-1552 (in Chinese).
- [45] Fan Yi, Ma Baoliang, Xu Xiaoyi, *et al.* Affinitychromism on glycoconjugate Functionalized polydiacetylene mimic membrane [J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, **32**: 1397-1399 (in Chinese).
- [46] Li Yajun, Fan Yi, Ma Baoliang, *et al.* Fiber optic biosensor of polydiacetylene Langmuir-Blodgett film functionalized with glycolipid [J]. *Journal of Functional Materials*, 2001, **32**: 1548-1549 (in Chinese).
- [47] Ma B L, Fan Y, Li J H, *et al.* Electrochemical and Raman studies of the biointeraction between escherichia coli and receptor mannose group based self-assembly technology [A]. *International Symposium on Bioanalysis, Biotechnology and Nanotechnology* [C]. 2002, 68.
- [48] Ma Baoliang, Fan Yi, Kong Xianggui, *et al.* Electrochemistry and Raman studies of polydiacetylene derivative interacted with escherichia coli supported on an octadecanethiol thin film electrode [J]. *Submittal to Analytical Chemistry*, 2002.
- [49] Ma Baoliang, Fan Yi, Kong Xianggui, *et al.* Electrochemical detection of escherichia coli by polydiacetylene monolayer on an octadecanethiol thin film electrode [A]. *The 9th Chemical Sensor International Conference* [C]. Changshu, China, 2002, 7.

Supramolecular Organic Thin Films

LI Ya-jun

(Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract: The Langmuir-Blodgett (LB) technique is a way of preparing supramolecular organic thin films, which possess high order, uniformity, super thinness and a accurate control of film thickness, it is also harmless to substrates. Therefore, the films have shown considerable promise in frontiers of high technology research. In fact, the special functional systems can be assembled by LB technique on the basis of requirement molecular structures and the molecular packing and alignment are realized. The structure of the films as well as its physical properties are investigated and controlled at molecular level.

At present, the LB films with specific functions have been successfully obtained such as monomolecular ultra thin insulating film, semiconducting film, conducting film and biological film, etc. In the early part studies of LB film were focused on the topochemistry. Since 1980's LB film technique is developed rapidly, it has been incorporated with the research fields of condense state physics, material science, synthesis chemistry, microelectronic, biology and induced significant interest of scientists. The people desires to make novel sensitive mole electronic devices, optical non-linear devices, solar battery, optical switches of the information stores, bio-sensors, etc.

We introduce mainly the history and preparation of LB films and research work of our group in over past ten years in this paper. The research results are described as follows. Firstly, we synthesized the substituted silicon phthalocyanine prepared, LB films, and obtained potential use in electronic device for the first time, and also reported the luminance diode with Au/LB film/ZnSe. Secondly, we have made great progresses in the synthesis of gas sensitive materials and preparation of the films, and gas sensitive elements. We have synthesized firstly asymmetric and symmetric substituted copper phthalocyanine derivatives, and substituted phthalocyaninato polysiloxane, the above materials were prepared for the gas-sensors used in detection of NH_3 . The sensitivity to NH_3 is 1×10^{-7} and it reached the world levels of similar devices. Thirdly, we also studied on optical bistability of an optical waveguide coated with nonlinear Langmuir-Blodgett films by a prism coupling technique for the first time. The obtained threshold power densities of bistabilities were estimated to be $20\text{MW}/\text{cm}^2$, $32\text{MW}/\text{cm}^2$ and $40\text{MW}/\text{cm}^2$, respectively. The switching time is approximately 24ps. Fourthly, LB technique was applied in the biosensors and colorimetric transition process of polydiacetylene mannoside derivative LB films by binding Escherichia (*E. coli*) was investigated via UV-visible absorption spectra. The interfacial behaviors of the mixture at the air/water exhibited a good miscibility.

ity. In addition, we have analyzed the dynamical process of colorimetric transition caused by binding the E. coli to the mannoside derivative for the first time. It was estimated that one E. coli could only bind two mannoside molecules. We also describe a new method for using supramolecular assemblies composed of polydiacetylene supported on a electrode, which can provide easy and direct detection of bacteria through electrochemical technology. It utilizes an open platform to host biosensory elements allowing fast recognition and binding with the target molecules.

Key words: Langmuir-Blodgett film; biosensor; mole-electronic device

Received 11 August 2001

征订启事

欢迎订阅《中国光学与应用光学文摘》

《中国光学与应用光学文摘》是经国家科委批准,由中科院文献情报中心、中科院光学情报网和中科院长春光学精密机械与物理研究所联合主办的国家级检索刊物,该刊主要收录我国科研人员在国内外期刊和有关会议上发表的科技论文和会议论文,年收录量 5 000 篇左右。《中国光学与应用光学文摘》以文摘形式报道国内光学、光电子学领域的理论研究动态、最新科研成果和相关创新技术,是国内该领域唯一的检索刊物,是了解光电子行业相关科技信息的最新窗口,以报道时差短、检索途径多、信息量充实为特色。

《中国光学与应用光学文摘》为双月刊,大 16 开本,110 页,国内公开发行人。邮发代号:12-140,定价:15 元/期。为满足不同订户的要求,编辑部亦随时办理破年、破季订阅。

单 位: 中科院长春光学精密机械与物理研究所《中国光学与应用光学文摘》编辑部

联系人: 杨妹清

地 址: 长春市人民大街 140 号

邮 编: 130022

电 话: (0431) 5261590

账 户: 中科院长春光学精密机械与物理研究所

http: //www. ciom. ac. cn

账 号: 01471908091001

E-mail: yanh@ciomp.ac.cn

银 行: 中行吉林省分行营业部



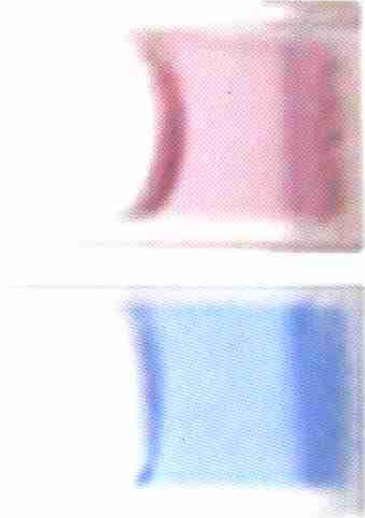
Fig.1 (a) Joyce1,0ble Langmuir constant perimeter trough;



(b) KSV-5000 Langmuir twin-compartment trough.



Fig.4 Home made detector of high detecting sensitivity.



(a) before reaction: blue; (b) after reaction: red.
 (a) (b)
 Fig.15 Colorimetric detection of mixed MCl6/PDA liposome incubated with E. coli K- for 2min.