

凝胶光子晶体^{*}

王玉莲¹ 郭明² 郑学仿^{1**} 唐乾¹ 高大彬¹

(1. 大连大学 辽宁省生物有机化学重点实验室 大连 116622;

2. 大连大学环境与化学工程学院 大连 116622)

摘 要 光子晶体是一种介电常数(或折射率)可以周期性调制的结构,其自激辐射抑制和光子局域化性质使其可以简便而有效地限制、控制和调控光子。近年来,利用胶体晶体自组装性质与水凝胶的传统应用相结合制成的凝胶光子晶体在药物释放、光学开关、金属探针、生物传感器等新应用方面的研究蓬勃发展,在新材料开发及临床应用等方面取得巨大进展。本文概述了胶体晶体自组装并对该类凝胶光子晶体进行了分类介绍,对其发展趋势也进行了评述和展望。

关键词 胶体晶体 光子晶体 自组装 水凝胶 传感器

中图分类号: O648; O73 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2007)10-1475-06

The Photonic Crystal in Hydrogel

Wang Yulian¹ Guo Ming² Zheng Xuefang^{1**} Tang Qian¹ Gao Dabin¹

(1. Liaoning Key Laboratory of Bioorganic Chemistry, Dalian University, Dalian 116622, China;

2. College of Environmental and Chemical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract Photonic crystal is one type of materials in which the permittivity (or refractive index) changes periodically. The stimulated radiation inhibition and localization of this material make it confine, dominate and modulate the photons effectively. During the last decade, the photonic crystal in hydrogel (PCH), which holds both the virtues of self-assembly of the colloidal crystal and the environmental responsive property of the hydrogel, plays a more and more important role in new applications such as drug delivery, optical switches, ion optrode, biosensors and so on. A summarization of the self-assembly of the colloidal crystalline and a classified introduction, as well as the developing trend of the photonic crystal in hydrogel are proposed in this paper.

Key words colloidal crystals; photonic crystals; self-assembly; hydrogel; sensors

胶体晶体(colloidal crystal)是指由单分散的亚微米级(submicro)或纳米级(nano)的胶体微粒在低离子强度的溶剂中经过特定的排列方式构成的二维或三维有序的、类似于晶体结构的体系^[1-3]。水凝胶^[4,5]是一些聚合物溶胀交联形成的不溶于水的三维网状结构,具有优良的理化性质和生物学性质,并具有生物黏附^[5]、生物相容^[6]和可生物降解^[7]等特性,目前已用于控释、脉冲释放、触发式释放等新型给药系统的研制。在生物大分子分离^[8]、过滤、药物

释放^[9-11]、组织工程^[12]等领域也有广泛应用。其中传统水凝胶对外界刺激没有明显反应,而智能型水凝胶,又称环境敏感性水凝胶在受到诸如温度、pH、离子强度、光电等^[13]外部刺激时,其结构、能量状态将发生明显变化,表现为水凝胶的溶胀或收缩。近年来,将胶体晶体自组装特性与环境敏感性水凝胶的溶胀交联等特性相结合的一系列新型材料在油漆、陶瓷工艺、仿生、光学开关、生物传感器以及离子探针等领域的应用,引起了学术界的广泛关注。

收稿: 2006 年 12 月, 收修改稿: 2007 年 2 月

* 国家自然科学基金项目(No. 20271010)和辽宁省优秀人才培养计划项目(RC-04-10)资助

** 通讯联系人 e-mail: dlxfzheng@163.com

1 胶体晶体自组装

天然的胶体晶体结构是存在的,例如孔雀的尾羽及产于南美洲的一种大闪蝶的翅膀等。与常见的色素或染料的反射发光机理不同的是,这类物质因其自身的特殊结构对光的布拉格衍射作用而发出绚丽的五彩光芒^[14]。自然界最早已知的蛋白石(opal)是由粒径范围在 150—400nm 之间的 SiO₂ 微粒构成的,这是一种具有不完全带隙的光子晶体。Parker 等^[15]首次研究报道了一种象鼻虫身体鳞片的类蛋白石结构,其内部结构是由直径约 250nm 的微球以六方紧密堆积形式排列而成的(图 1)。实验测定当入射角与鳞片法线成 20° 时,其特征衍射波长为 530nm,这与理论计算值(573nm)能较好地吻合。由于天然胶体晶体排列材料单一、缺陷较多,在应用上受到很大限制,人们开始利用胶体微球自组合法制备需要的材料。

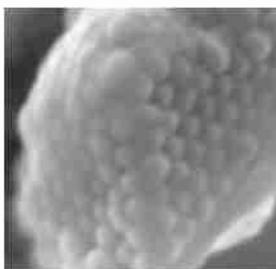


图 1 象鼻虫鳞片内部微结构的扫描电镜图^[15]

Fig. 1 The scanning electron micrograph of the subtle structure of a single weevil's scale^[15]

单分散的、亚微米量级的胶体颗粒,会因自身特征或彼此间的库仑斥力而自发组装为有序结构,即胶体晶体排列 CCA (colloidal crystalline arrays)。但只有粒径相对偏差小于 10% 时,才能得到较好的立方面心或立方体心紧密堆积。一般情况下,CCAs 与周围介质的折射率是不同的,其有序结构引起了折射率的周期性变化,从而引发了布拉格衍射现象。这近似于原子(分子)晶体的 X 射线衍射,其主要不同之处在于 CCAs 的折射率周期发生在 10nm—3μm 范围,波长范围远大于原子(分子)晶体的 X 射线衍射范围。某些胶体晶体的晶胞尺寸与可见光波长(400—800 nm)相当,对可见光具有布拉格衍射作用,可用作多种光学材料。对于晶格尺寸在亚微米数量级的胶体晶体则可以生长出可见光近红外波段的三维光子晶体。一般情况下它包括类蛋白石结构和狭义的由聚合物胶体粒子自组装形成的胶体晶体

结构及反蛋白石结构。

目前自组装材料的排列方式主要有两种:一种是利用重力沉积等方法制备紧密堆积型的排列,可称为接触型排列;另一类是利用胶体微球间的长程静电排斥作用制备悬浮于溶液当中的有序排列(多以凝胶框架固化稳定),可称为间隔/非接触排列^[16—26]。对于接触型排列,其具体堆积方式取决于粒径的单分散性,而间隔/非接触排列则主要取决于相邻电荷间的最大斥力。丁敬等^[1]提到理论计算表明立方面心堆积是热力学稳定相,虽然因为六方紧密堆积结构与立方面心结构的吉布斯自由能相差很小将导致产生较多的平面堆积位错和多晶结构,但是减缓结晶速率或仔细控制实验条件,立方面心结构将明显占优势。

2 凝胶光子晶体研究现状

根据自组装材料排列方式的不同,可以将凝胶光子晶体分为两部分,即接触型自组装材料和间隔/非接触型自组装材料两大类,下面对凝胶光子晶体的研究现状进行分类介绍。

2.1 接触型自组装

Nolan 等^[4,27]利用逐层沉积技术制得水凝胶粒子自组装而成的薄膜,由 *N*-异丙基丙烯酸胺与丙烯酸共聚而成,通过控制温度及薄膜厚度可以调节药物大分子(如胰岛素^[4]和抗癌药物阿霉素^[27]等)的释放。由于水凝胶的柔性使得堆积位错极大。该类薄膜与光发生作用时折射率并不呈周期性变化,不属于光子晶体,但是其制作过程却可考虑用于研制具有光子晶体特性的材料及其在药物载体方面的应用。Lyon 等^[28]利用自由基沉淀反应制得粒径均一的温敏性凝胶微球。鉴于材料的柔性及温敏性,且水凝胶微球在液态介质中的浮力较大,常规沉积方法很难制得堆积较好的晶体。他们通过在凝胶相变温度附近对微球进行离心沉积的方法制成了接触型凝胶光子晶体。研究表明,只有当凝胶微球处于一定质量分数范围时,特定温度离心沉淀制得的晶体才能表现出明显的特征吸收。这一研究为深入研究凝胶的热动力学具有重要意义。

Debord 等^[29]将凝胶微球(粒径 ~ 210nm)离心沉积制备成的光子晶体因在可见波段强烈的布拉格衍射而发出彩色光芒。研究发现,通过调节温度可以控制凝胶相变使体系在有序与无序间转变,其潜在用途包括光学开关、光限制器和新型诊断剂。Tusji 等^[16]以 *N*-异丙基丙烯酸胺为原料制成了亚微米级

的微球,通过改变引发剂种类或交联剂浓度控制微球的大小和溶胀率。通过密度调节微粒的晶面间距以控制衍射色彩,实现了用无色凝胶微球写出颜色不同的字母。因为制备过程为简便、易操作的空气干燥方式及自组装进程,因而可用于生产新的“光子墨水”以代替传统的色素染料。另外,还有研究报道^[30]一类特殊的接触型自组装(图 2)。即先利用棒绳结构的分子组合为纳微米量级的球状结构,通过溶剂蒸发方法得到自组装排列。研究表明,该类排列表现出与核壳结构类似的特性。

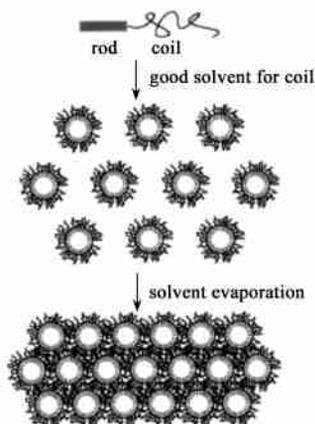


图 2 棒绳结构自组装过程^[30]

Fig. 2 The self-assembly progress of the coil-rod structure^[30]

2.2 间隔自组装

液态胶体晶体排列的一个主要缺陷就是弹性模量偏低,晶体结构易被弱的剪切力、重力、电场力和热冲击等破坏,从而使体系不够稳定。为了克服这一缺陷,人们将胶体晶体有序排列分散于水凝胶单体溶液中,然后利用光聚合方法使水凝胶交联固化,从而得到固定化的胶体晶体有序排列,即 SCCA (solidified colloidal crystalline array),这是一种可调型光子晶体。SCCA 可以在保持粒子晶型排列的同时承受住震动、离子种类增加以及热冲击等,这一优点使其可以进一步被化学修饰,从而对外界的化学氛围、热及光环境的改变做出响应。

2.2.1 SCCA 材料制备及响应原理

单分散的胶体微粒自组装为有序结构,其特定周期结构通过水凝胶的交联固化得以稳定存在。通过对胶体微粒或凝胶框架进行官能化即制成智能材料,官能化基团与外界特定分析物反应使得凝胶内部离子强度增大从而使体系内外产生渗透压差,这将引起凝胶的溶胀现象,使体系的特征衍射波长发生红移。同时溶胀程度与产生的离子数量即反应程度抑

或是外界分析物浓度成一定关系,也即波长变化是分析物浓度的函数,因而可用于测定微量物质的浓度(图 3)。另外通过键合光敏化合物调制外部光线引起体系体积相变也可以用于制作光学开关等器件。人们形象地称之为智能聚合胶体晶体排列,即 IPCCA (intelligent polymerized colloidal crystal array)。

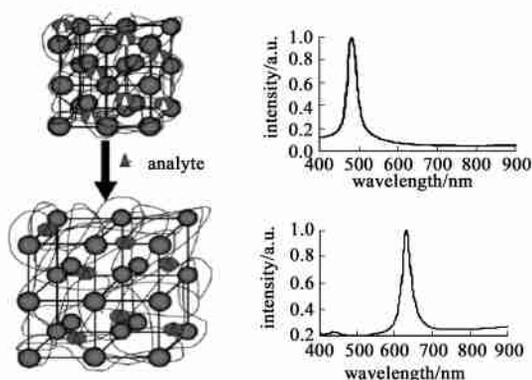


图 3 凝胶不同溶胀状态的特征衍射波长^[31]

Fig. 3 The characteristic wavelength of the hydrogel in different swollen state^[31]

2.2.2 IPCCA 材料的研究应用

IPCCA 材料的突出特点是可以在较窄区域发出衍射光,从而可作为化学敏感型探针和光学开关^[32-34]。在低离子强度溶液中,唐南平衡产生的渗透压使凝胶体系溶胀或收缩。但在高离子强度的体系(如人体体液),唐南平衡则被破坏,渗透压消失,从而无法用此类方法测定。在高离子强度环境下测定 Pb^{2+} 浓度时即受到这种限制,但当体系键合充分以后,再用超纯水冲洗,键合 Pb^{2+} 离去速率远较已键合 Pb^{2+} 快,在冲洗过程中,IPCCA 衍射波长将发生红移,其移动程度与所测溶液中 Pb^{2+} 浓度成一定比例。Reese 等^[21]利用此性质改进工艺,实现了在高离子强度环境下测定 Pb^{2+} 浓度,为在高离子环境测定金属离子浓度提供了一种新方法。Asher 等^[3,35,36]利用偶氮苯的光异构化和激光加热效应以外界光控制凝胶的溶胀,首次报道了光化学控制的光子晶体,并研究了键合吡啶螺吡喃 (spirobenzopyran) 分子的凝胶体系的光敏性质。Mikhonin 等^[37]则以此光敏 IPCCA 材料为依托制成了在 300ns—1min 范围内瞬息可调的分光光度计,实现了直接应用。

在生物传感器研究方面,该类材料取得了一系列成果。Alexeev 等^[38]选用聚丙烯酰胺-聚乙烯醇共聚或聚丙烯酰胺-15-冠-5 水凝胶中有未键合的苯硼酸基团。水凝胶体系中加入的认知基团使体系的交

联度增加,生理浓度葡萄糖的介入将使衍射波长发生蓝移。根据其波长变化幅度可以确定葡萄糖浓度,在进一步的研究中,他们利用硼酸的衍生物如 4-氨基-3-氟苯硼酸和 4-羧基-3-氟苯硼酸为分子认知基团,使所得凝胶体系适于在人体生理条件下直接应用且危害较小,可放在眼部或用于体液分析,直接用于临床^[39]。Walker 等^[40]以“智能”材料为依托,利用乙酰胆碱酯酶为认知基团对农药对硫磷进行检测,检验下限可达 4.26fmol/L,与其他方法相比具有更好的精确性。具体操作为将另一个相同的酶-聚合胶体晶体排列材料浸入与乙酰胆碱酯酶接触反应后的对硫磷溶液,发现当对硫磷溶液浓度达到 4.26fmol/L 后的溶液与新放入的“智能”材料反应呈阴性,采取这一方法是因为有机磷化合物与乙酰胆碱酯酶是不可逆结合,无法用去离子水冲洗使材料复原。肌氨酸酐浓度可作为人体肾功能的检测指标,在健康成年人体内浓度为 35—140 $\mu\text{mol/L}$,而在出现肾衰竭的病人体内,其浓度却可以高达 1mmol/L。Sharma 等^[41]以肌氨酸酐脱氨酶和 2-硝基苯酚为认知基团,具体原理是凝胶内的肌氨酸酐被肌氨酸酐脱氨酶快速水解,释放出 OH^- 使体系的 pH 值升高,相应的 2-硝基苯酚发生去质子化反应。因为生成的酚盐的溶解度比中性酚要大,这使凝胶体系溶胀,衍射波长发生红移,从而可以测定外环境中肌氨酸酐的浓度,检测下限可到 6 $\mu\text{mol/L}$ 。利用该种材料测定人血清中肌氨酸酐浓度的检测结果与自动分析仪检测精确度相当,并且具有价廉易得,操作简便,可供病人自检等优点。Kimble 等^[17]制作成的此类智能材料,已经能够应用于人血清中浓度范围在 50—350 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 之间的 NH_3 进行定量测定,从而有望应用于临床检测氨基酸含量。

然而 IPCCA 材料要求必须有与特定分析物相对应的特定键合基团,在分析应用的广度上受到制约。针对于这一点, Kamenjicki 等^[42]以缩水甘油基甲基丙烯酸酯对以丙烯酰胺和 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为原料的 CCA 材料进行官能化,得到的 IPCCA 材料可对含有氨基、巯基、或氢氧根的物质进行检测,在很大程度上拓展了这种材料的应用空间。在同类研究中, Iwayama 等^[43]通过调节单分散微球(硅或聚苯乙烯)的密度制成了在整个可见光波段可调的凝胶薄膜,在制作调谐型光学器件方面具有积极作用。董健等^[44]利用丙烯酰胺的环境响应特性研究了外界压力对其光子晶体的影响,其制备工序更加简便。研究表明,晶体水凝胶衍射波长随着外界

压力的变化而改变,从而表现为结构色的变化。

近年来,利用凝胶固化胶体微球有序结构的研究发展迅速,但是理论研究相对较少, Lee 等^[45]利用 PCCA 材料探测体系的 pH 值和离子强度,研究了该种材料对外界 pH 值和离子强度的依赖关系,旨在建立 PCCA 材料的参比环境,丰富了 Flory 的经典离子聚合物溶胀模型。Zeng 等^[46]利用 PCCA 材料以脲酶分子为认知基团,制成了测定尿素浓度的探针,并研究了尿素浓度和胶片厚度对体系溶胀性的影响。Wu 等^[47]以动态和静态光散射实验研究了聚 *N*-异丙基丙烯酰胺温敏水凝胶的水溶液胶体微球间的相互作用势能以及凝胶分散液的相变情况,发现体系在较低温度下相变需要较高的体积分数,近似于硬性微球,而在较高温度则彼此之间强的范德华力只需相对低的体积分数,这一特性是胶体体系所特有的。Toyotama 等^[48]研究了固化交联过程对胶体晶体透过性的影响以及溶剂对凝胶溶胀性能的作用,研究证明固化交联过程对胶体透过性无明显影响。Lawrence 等^[49]制成染料罗丹明 B 包覆的聚苯乙烯微球为胶体晶的凝胶固化体系,研究了机械调整对发射光谱的影响。在一定程度上丰富了该类应用研究的理论基础。

在以上两类材料中,均有一种特殊的反蛋白石结构。反蛋白石结构是以胶体晶体有序结构为模板,制得对应的有序排列后去除模板物质所得的一类体系。因其孔隙的存在,增大的表面积使得反蛋白石结构在催化方面具有潜在应用价值。多孔结构使得分子更加容易进入凝胶体系,材料的响应性在一定程度上得到加强。Liu 等^[19,50]以粒径约 100nm 的单分散硅球为模板,待凝胶交联固化后以 HF 酸蚀去硅球得到可以发出特征衍射波长的材料,并首次用于实验证实大分子苯乙烯磺酸钠的熵诱捕效应。Lee 等^[51]以干燥的聚苯乙烯胶体晶为模板,用 2-羟乙基甲基丙烯酸酯和 3-丙烯酰胺苯硼酸为交联单体的光聚合制得反蛋白石结构凝胶体系,用于检测人体离子环境下的生理葡萄糖浓度,发现体系特征衍射波长的移动程度较好地符合有限扩散动力学。在同类研究中,他们采用 2-羟乙基甲基丙烯酸酯和丙烯酸作为凝胶单体^[52],制成了 pH 和离子强度探针,其具体作用原理和 PCCA 材料相似。

3 其它方面

在凝胶光子晶体的拓展研究方面,目前业已开展对核壳结构粒子的广泛研究。Gan 等^[53]利用两步

自由基聚合反应制成了以丁基甲基丙烯酸酯为核,以聚 *N*-异丙基丙烯酰胺为外壳的核壳结构,用于分析荧光非辐射能量转移。Yoshinaga 等^[54]将胶体硅球用聚甲基丙烯酸甲酯修饰后在有机溶剂中自组装成有序结构再以凝胶交联,利用开环聚合得到固体状态的“硬性”材料。与软性材料相比,在光学应用上具有更好的可操作性,但是可调性相对下降。Han 等^[55]研究了聚 3,4-乙烯基二氧噻吩包覆的聚苯乙烯微球,利用聚 3,4-乙烯基二氧噻吩类物质在混杂状态的高稳定性、低能隙、高电导以及良好的透过性首次证明了此类物质在可见光区的禁带。Xu 等^[56]利用乳液聚合制成了氧化铁微粒外包覆聚苯乙烯的单分散的超顺磁纳米粒子,通过外加磁场诱导可自组装为胶体晶体排列,为制备具有独特光学性质的材料提供了另一种途径。另外,他们还制成了内核半径为 100—500nm、厚度为 50—700nm 的壳状结构^[57],亦可自组装为胶体晶体有序排列,该类壳状结构可以用作微反应器控制特定反应。

4 结束语

我们注意到以上研究主要包括 3 大类,即:以光学开关为引导的仪器分析与制造,以离子强度改变为依托的微量物质检测,以“光子墨水”为代表的直接应用材料系列。但是,作为一种新型材料,该类材料还存在着诸多有待改进的方面。首先,堆积位错仍是一大难题,直接制约有序周期结构的形成,商品化的微球粒径并没有达到直接应用的理想程度,大多还需要前期处理。另外,虽然现在越来越多的应用已克服自组装只限于低离子环境的困境,但多是特定应用方面,目前研究还缺少一种具有普遍性的方法,制备固体的稳固性和凝胶的柔性可调兼容的材料。从研究学者分布看,近两年该类研究发展迅速,美国较为领先,已达临床应用水平,日本朝鲜的研究也各具特色,国内研究则相对较少。目前,以制作新型包覆微球寻求具有优良性质的改良光子晶体作为基础研究的一部分和拓展各类材料的新应用正成为未来的研究趋势,生物传感器和探针方面的应用将继续向可视化及人体无危害方向发展。

参 考 文 献

- [1] 丁敬(Ding J),高继宁(Gao J N),唐芳琼(Tang F Q). 化学进展(Progress in Chemistry), 2004, 16(3): 321—326
- [2] 黄忠兵(Huang Z B),高继宁(Gao J N),唐芳琼(Tang F Q)等. 物理化学学报(Acta Phys. Chim. Sin.), 2004, 20(6): 651—655
- [3] Maurer M K, Lednev I K, Asher S A. Adv. Funct. Mater., 2005, 15: 1401—1406
- [4] Nolan M C, Serpe M J, Lyon A L. Biomacromolecules, 2004, 5: 1940—1946
- [5] Burnham M R, Turner J N, Szarowski D, et al. Biomaterials, 2006, 27: 5883—5891
- [6] Benoit D S W, Nuttelman C R, Anseth K S, et al. Biomaterials, 2006, 27: 6102—6110
- [7] Piantino J, Burdick J A, Benowitz L I, et al. Exp. Neur., 2006, 201: 359—367
- [8] 仲慧(Zhong H), 稽鸣(Ji M), 赵宜江(Zhao Y J)等. 精细化工(Fine Chemicals), 2003, 20(3): 129—131
- [9] Du J, Dai J, Liu J L, et al. React. Funct. Polym., 2006, 66: 1055—1061
- [10] Missirlis D, Kawamura R, Hubbell J A, et al. Pharm. Sci., 2006, 29: 120—129
- [11] Pike D B, Cai S S, Pmrning K R, et al. Biomaterials, 2006, 27: 5242—5251
- [12] Riley C M, Fuegy P W, Peattie R A, et al. Biomaterials, 2006, 27: 5935—5943
- [13] Taniguchi T, Mitsumata T, Sugimoto M, et al. Physica A, 2006, 370: 240—244
- [14] Zi J, Yu X D, Liu X H, et al. PANS, 2003, 100(22): 12576—12578
- [15] Parker A R, Welch V L, Driver D, et al. Nature, 2003, 426: 786—787
- [16] Tsuji S, Kawaguchi H. Langmuir, 2005, 21: 8439—8442
- [17] Kimble K W, Walker J P, Finegold D N, et al. Langmuir, 2006, 385: 678—685
- [18] Texter J. Compt. Rend. Chim., 2003, 6: 1425—1433
- [19] Liu L, Li P S, Asher S A. Nature, 1999, 397: 141—144
- [20] Li B, Avrutsky I, Mao G Z, et al. Colloid Interface Sci., 2000, 174: 113—119
- [21] Reese C E, Asher S A. Anal. Chem., 2003, 75(15): 3915—3918
- [22] Pan G S, Tse A S, Asher S A, et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 6518—6524
- [23] Cho Y S, Yi G R, Yang S M, et al. Langmuir, 2005, 21: 10770—10775
- [24] Liu L, Li P S, Asher S A. J. Am. Chem. Soc., 1997, 119: 2729—2732
- [25] Link J R, Sailor M J. PANS, 2003, 100(19): 10607—10610
- [26] Velikov K P, Christova C G, Dullens R P A, et al. Science, 2002, 296: 106—109
- [27] Serpe M J, Yarmey K A, Nolan C M, et al. Biomacromolecules, 2005, 6: 408—413
- [28] Lyon A L, Debord D J, Debord B S, et al. J. Phys. Chem. B, 2004, 108: 19099—19108
- [29] Debord J D, Lyon L A. J. Phys. Chem. B, 2000, 104(27): 6327—6331
- [30] Jenekhe S A, Chen X L. Science, 1999, 283: 372—375
- [31] Asher S A, Alexeev V L, Gaponenko A V, et al. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125: 3322—3329

- [32] Holtz J H, Asher S A. *Nature*, 1997, 389: 829—832
- [33] Pan G S, Kesavamoorthy R, Asher S A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, 120: 6525—6530
- [34] Pan G S, Kesavamoorthy R, Asher S A. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78(20): 3860—3863
- [35] Kamenjicki M, Kesavamoorthy R, Asher S A. *Ionics*, 2004, 10: 233—236
- [36] Kamenjicki M, Lednew I K, Asher S A, et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13(10): 774—780
- [37] Mikhonin A V, Maurer M K, Asher S A, et al. *Appl. Spectr.*, 2005, 59(12): 1534—1540
- [38] Alexeev V L, Sharma A C, Asher S A, et al. *Anal. Chem.*, 2003, 75(10): 2316—2323
- [39] Alexeev V L, Das S, Asher S A, et al. *Clin. Chem.*, 2004, 50(12): 2353—2360
- [40] Walker J P, Asher S A. *Anal. Chem.*, 2005, 77: 1576—1600
- [41] Sharma A C, Jana T, Asher S A, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 2971—2977
- [42] Kamenjicki M, Asher S A. *Sensor. Actuat. B*, 2005, 106(1): 373—377
- [43] Iwayama Y, Yamanaka J, Takiguchi Y, et al. *Langmuir*, 2003, 19(4): 977—980
- [44] 董健(Dong J), 曹跃霞(Cao Y X), 钱卫平(Qian W P). *化学学报(Acta Chimica Sinica)*, 2006, 64: 388—392
- [45] Lee K, Asher S A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122: 9534—9537
- [46] Zeng F, Wu S Z, Sun Z W, et al. *Sensor. Actuat. B*, 2002, 81: 273—276
- [47] Wu J Z. *Macromolecules*, 2003, 36: 440—448
- [48] Toyotama A, Kanai T, Sawada T, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 10268—10270
- [49] Lawrence J R, Shim G H, Jiang P, et al. *Adv. Mater.*, 2005, 17: 2344—2349
- [50] Liu L, Li P S, Asher S A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121: 4040—4046
- [51] Lee Y J, Pruzinsky S A, Braun P V. *Langmuir*, 2004, 20: 3096—3106
- [52] Lee Y J, Braun P V. *Adv. Mater.*, 2003, 15(7/8): 563—566
- [53] Can D, Lyon L A. *Anal. Chim. Acta*, 2003, 496: 53—63
- [54] Yoshinaga K, Fujiwara K, Mouri E, et al. *Langmuir*, 2005, 21: 4471—4477
- [55] Han M G, Foulger S H. *Adv. Mater.*, 2004, 16(3): 231—234
- [56] Xu X L, Friedman G, Asher S A, et al. *Chem. Mater.*, 2002, 14: 1249—1256
- [57] Xu X L, Asher S A. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126: 7940—7945