СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

А.А. Козлов^{1,@}, Ю.А. Гаврилов², А.В. Иванов³, А.С. Аксенов¹, В.Р. Флид¹

¹Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва 119334, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: anar42@yandex.ru

Химические сенсоры являются одним из наиболее востребованных инструментов современной аналитической химии. В последнее время для аналитических целей стали использовать устройства, действие которых основано на регистрации изменения цвета при отражении видимого излучения от поверхности так называемых «фотонных кристаллов» (ФК). Преимуществами их применения являются возможность визуального детектирования соединений, относительно высокая чувствительность, а также возможность изменять свойства сенсоров путем варьирования элементной базы ФК. Кроме того, влияние различных механических, электрических, оптических, химических и других факторов на исследуемые объекты приводит к дополнительным изменениям спектральных откликов от поверхности ФК с нанесенными образцами. В перспективе подобные устройства можно использовать как тест-системы для обнаружения и анализа определенных классов химических соединений. Обзор посвящен различным типам сенсоров на основе фотонных кристаллов. В нем рассматриваются: фотонные кристаллы природного и синтетического происхождения; различные возможные структуры ФК; причины возникновения характерных оптических свойств; детектирование механических, тепловых, электрических, магнитных и оптических воздействий на ФК, а также воздействие на органические соединения различных классов; области применения сенсоров на основе ФК.

Ключевые слова: сенсоры, химические сенсоры, фотонные кристаллы, полимерные микросферы, наноструктуры, детектирование химических соединений.

SENSORS BASED ON PHOTONIC CRYSTALS

A.A. Kozlov^{1,@}, Yu.A. Gavrilov², A.V. Ivanov³, A.S. Aksenov¹, V.R. Flid¹

¹Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

²N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119334, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: anar42@yandex.ru

Chemical sensors are one of the most demanded tools of modern analytical chemistry. Recently, devices based on the registration of color changes upon reflecting visible irradiation from the surface of so-called "photonic crystals" (PC) have begun to be used for analytical chemistry purposes. Some advantages of this method are the possibility of visual detection of substances, relatively high sensitivity, and the ability to change the properties of such sensors by varying the element base of the PC. The effect of various mechanical, electrical, optical, chemical and other factors on the objects under study leads to additional changes in the spectral responses from the

PC surface with deposited materials. A sufficiently short response time allows the use of such sensors for the operational control of various substances with a high degree of hazard. In the long term, such devices can be used as test systems for the detection and analysis of a wide class of chemical and biological substances. This review is devoted to various types of sensors based on photonic crystals. It deals with: photonic crystals of natural and synthetic origin; various possible structures of PC; causes of the appearance of characteristic optical properties; detection of mechanical, thermal, electrical, magnetic and optical effects on the PC, as well as effects on organic compounds of various classes; areas of application of sensors based on PC.

Keywords: sensors, chemical sensors, photonic crystals, polymer microspheres, nanostructures, chemical sensing.

Введение

Проблеме фотонных кристаллов и их применению посвящено значительное количество обзоров и статей [1, 2], которые в основном касаются сенсоров химических и биологических. Термин «фотонный кристалл» обозначает материал с периодически изменяющимся показателем диэлектрической проницаемости (ϵ), причем этот период сопоставим с длиной волны оптического диапазона. В большинстве случаев подобные структуры являются гетерофазными и состоят из элементов с различным ϵ , как правило, многочисленных сфер или слоев различных материалов, расположенных определенным образом. Периодичность конфигурации задается способом получения ФК и может быть функцией одной или нескольких координат. В силу наличия дифракционных эффектов на периодической структуре ФК имеет соответствующую длину волны отраженного излучения, что обуславливает характерный цвет. Он определяется геометрическими параметрами упаковки наноструктур, их топологией и оптическими характеристиками материала ФК. Например, изменение постоянной решетки (периода) упаковки, вызванное механическим откликом на внешнее воздействие химических соединений, приводит к изменению длины волны максимума отраженного излучения (соответственно, и цвета ФК). Указанный эффект может быть использован для детектирования различных классов химических соединений. Кроме того, этот эффект можно использовать как элемент обратной связи при управлении некоторыми химическими или биохимическими реакциями. Следует подчеркнуть, что изменение длины волны в видимом диапазоне легко воспринимается глазом даже неопытными операторами. Сравнительно низкая стоимость подобных устройств обуславливает их привлекательность для использования в качестве чувствительных элементов различного назначения.

1. Природные и синтетические фотонные кристаллы

Несмотря на субмикронные размеры составляющих элементов, фотонные кристаллы и ткани с их

включением можно обнаружить в природе. Определенные виды бабочек и жуков используют такие «технологии» для мимикрии, выживания и защиты от разнообразных хищников [3–5]. При этом виды периодических наноструктур меняются как по типу, так и по пространственной размерности: от одномерной до трехмерной [6–13]. К примеру, у бабочек *Morpho rhetenor* крылья покрыты небольшими чешуйками, с внешней стороны которых располагается периодическая структура (рис. 1). Она и является причиной множества различаемых оттенков, переход между которыми происходит при изменении внешних условий или угла обзора. Другим примером природных ФК, уже не относящимся к объектам животного мира, являются полудрагоценные камни, в частности, благородные опалы (рис. 2), представляющие собой упаковку сферических частиц кремнезема диаметром в несколько сотен нанометров, пространство между которыми заполнено воздухом или чаще – водой. Цвет опала также определяется периодом решетки и углом обзора.

При ближайшем рассмотрении фотонный кристалл – это периодическая конфигурация оптически прозрачных материалов с регулярной упаковкой элементов с показателем преломления, отличным от показателя преломления матрицы, в которой эти элементы расположены. Структура устроена таким образом, что через такую укладку при заданной конфигурации может пройти свет только с определенной длиной волны [14].

Первые детальные исследования рассматриваемых систем были проведены Яблоновичем и Джоном [15, 16].

Одномерные ФК [17] представляют собой простейшую конструкцию, где изменение диэлектрической проницаемости происходит только в одном направлении. Они известны под названием Брэгговские отражатели или Брэгговские каналы, отражают одну конкретную длину волны и, как правило, имеют гладкую поверхность подобно зеркалу. Обычно ФК такого типа получают с помощью техники послойного нанесения (многократного нанесения покрытий на вращающуюся подложку) или методом фотолитографии [18–20].

Рис. 1. Микрофотография крыла бабочки вида *Morpho rhetenor*; на двух центральных изображениях четко видны элементы трехмерного фотонного кристалла.

Рис. 2. Черный австралийский опал (слева) и его микрофотография при увеличении $\times 50k$ (справа).

Двумерная структура [21–26], в свою очередь, характеризуется периодичностью свойств в двух пространственных направлениях. Двумерные ФК формируются более сложными техниками, наиболее известными из которых являются фотолитография и различные методы травления [27]. Эти наноструктуры могут различаться по форме, порядку, размерам, а также по дефектам, приводящим к возможности управления их свойствами [28–31]. Научная группа С. Ашера недавно изучала отклики 2D-структур с целью их использования в качестве датчиков [32–36]. Исследования касались двумерных вертикальных упаковок коллоидных кристаллов [32], двумерной дебаевской кольцевой дифракции для распознавания белков [33], расчетов динамической модели Ланжевена для вакансий и фазовых переходов в 3D-коллоидных кристаллах [34], формирования 2D-ФК на больших площадях [35], увеличения коэффициента отражения дифракции монослоя на 2D-упаковке частиц [36].

Трехмерной конфигурации ФК соответствует периодичность упаковки в трех измерениях [37, 38]. Обычно примерами 3D-структур считают опалы [9] и инвертированные опалы [39]. Один из наиболее распространенных методов формирования трехмерных фотонных кристаллов основывается на самоорганизации наноразмерных микросфер с узким распределением по диаметру частиц из суспензии [9, 40]. 3D-микросферы в основном изготавливают из кремнезема, оксида цинка, диоксида титана или органических полимеров (полистирол или полиметилметакрилат) [27, 41–47]. Методы упаковки, которые приводят к 3D-конфигурации, обычно используют такие свойства частиц, как электростатическое расталкивание или магнитные взаимодействия, наряду с инерциальными и капиллярными силами [48–50].

2. Интерференция и дифракция света в фотонном кристалле

Хорошо известное явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке веществ схематически представлено на рис. 3. Представленная модель показывает, как происходит отражение излучения видимого диапазона от ФК на определенных длинах волн.

Рис. 3. Упрощенная схема отражения света от структуры фотонного кристалла.

Закон дифракции Брэгга описывает наличие интерференционных максимумов в соответствии с уравнением

$$2d \cos \theta = m\lambda, \quad (1)$$

где d – расстояние между слоями фотонного кристалла;
 θ – угол падения света;
 m – порядок дифракции;
 λ – длина волны падающего света [51].

ФК состоит из диэлектрических сфер, помещенных в такую среду, как воздух или растворитель. Объединяя закон Брэгга с законом Снеллиуса–Декарта для преломления света, получаем уравнение

$$2d(n_{эфф}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} = m\lambda, \quad (2)$$

где $n_{эфф}$ – средний эффективный показатель преломления.

Длина волны отраженного излучения может быть рассчитана с использованием расстояния D между центрами частиц:

$$\sqrt{\frac{8}{3}} D(n_{эфф}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} = m\lambda. \quad (3)$$

Средний эффективный показатель преломления $n_{эфф}$ определяется через уравнение

$$n_{эфф}^2 = n_p^2 S_p + n_m^2 S_m, \quad (4)$$

где n_p и n_m – показатели преломления, соответственно, частиц и среды, окружающей эти частицы;

S_p и S_m – соответственно, доли занимаемых ими площадей [52–54].

3. Детектирование физических и химических процессов в фотонных кристаллах

Описанное выше явление может лежать в основе метода детектирования, если длина отраженной волны будет известным образом зависеть от внешнего воздействия. Например, длина волны изменяется, когда меняется угол падения света (или ориентация кристаллической решетки). Изменения целесообразно использовать для контролирования ориентации ФК [55, 56]. Расстояние d и показатель преломления также могут быть переменными параметрами, которые вызовут изменения длины волны отраженного излучения, причем есть варианты, когда на них влияет только один из параметров и когда оба одновременно. Во втором варианте возможно добиться большей чувствительности сенсора за счет двойного вклада в сдвиг, хотя не исключена частичная деградация чувствительного элемента, что, впрочем, для одноразовых систем не так критично. Детекторы, использующие изменение показателя преломления или его чередование в однородных ФК, обладают значительно большим быстродействием [57].

Внедрение ФК в полимер, например, в гидрогель, представляет один из примеров использования данного принципа. Изменение длины волны в системе ФК – полимер за счет изменения расстояния между частицами происходит только при набухании или сокращении полимерной матрицы [58]. Однако это справедливо лишь в случае сохранения угла падения света на ФК, причем остается важным сделать селективным отклик на определенное физическое или химическое воздействие. В нашем обзоре наибольшее внимание

уделено детекторам из ФК с откликом на физико-химические и химические воздействия.

Фотонные стекла. В последнее время возрос интерес к поликристаллическим монодисперсным структурам, или фотонным стеклам, которые представляют собой нерегулярную упаковку из доменов с линейным размером, не превышающем нескольких диаметров элемента [59]. Такие агрегаты из коллоидных частиц имеют ближний порядок в упаковке, что проявляется в полученной от подобной структуры дифракционной картине. Заметим, что если ФК могут использоваться в тонком управлении падающими фотонами, то фотонные стекла полезны при контроле рассеянного света (рис. 4).

Рис. 4. Структура из коллоидных частиц с ближним порядком организации (оптические стекла).

Структура, приведенная на рис. 4, позволяет наблюдать спектрально селективное отражение оптического сигнала независимо от угла (диффузное рассеяние). Случайные структуры из однородных микросфер способны взаимодействовать с падающим светом, причем в спектрах диффузионного отраженного излучения наблюдаются необычные явления, например, хаотическая генерация, цвет излучения, не зависящий от угла падения света, локализация света. Структура из неупорядоченных монодисперсных частиц с ближним порядком создается путем введения в суспензию растворов солей различных концентраций для разупорядочивания частиц или же за счет немонадисперсной коллоидной системы.

4. Виды детекторов на основе ФК

Существует три основных типа детекторов на основе ФК:

- а) внутрикристаллические наноразмерные резонаторы или волноводы;
- б) Брэгговская стопа из мезопористых ФК;
- в) коллоидная матрица из 3D-ФК.

К недостаткам наноразмерных резонаторов стоит отнести высокую стоимость, сложность изготовления и считывания информации, которое осуществляется с помощью перестраиваемого лазера с фотодатчиком или с помощью широкополосного передающего источника с растровым спектрометром.

Еще одним ограничительным фактором является выбор материала. Необходим подбор кювет с высокой добротностью Q , что требует нанометровой точности изготовления и сужает выбор материалов.

Второй вид сенсоров представляет собой набор ФК из мезопористых материалов, таких, как кремнезем, кремний или диоксид титана. Аналогично резонаторам, описанным выше, подобный тип сенсоров работает на основе адсорбции материала в порах [60–63]. Основным преимуществом является малый размер пор, что повышает специфичность и селективность этих сенсоров по сравнению с детектированием простого изменения показателя преломления. К недостаткам метода следует отнести: ограниченный круг материалов для ФК по сравнению с коллоидными ФК и колориметрические методы считывания информации, хотя и не такие жесткие, как в первом случае.

Встроенные в матрицу ФК (например, опалы и инвертированные опалы), изучаемые различными группами – Ашера [64–66], Гу [67–69], Штейна [46,55], Брауна [54], Вольфбейса [70, 71], Козлова [72, 73] и др. [53, 74, 75], образуют третью группу сенсоров, которую мы рассмотрим наиболее подробно. Преимуществами сенсоров этой группы являются способность встраиваться в структуры из различных материалов, а также давать отклик посредством таких механизмов, как изменение показателя преломления при заполнении пор аналитом, набухание матрицы, изменяющее период решетки, изменения, вызванные физическими воздействиями – механические напряжения, электрические и магнитные поля. Масштабируемость вышеуказанных сенсоров позволит снизить цену при изготовлении и, в перспективе, обеспечит колориметрическое детектирование без подведения энергии. Однако при колориметрическом детектировании необходимы большие резонансные сдвиги, что не может не сказаться на чувствительности сенсоров рассматриваемой группы.

5. Механизмы отклика ФК

5.1. Механические отклики ФК

Одним из наиболее очевидных приложений датчиков на основе ФК является определение механических воздействий. Простейшие типы перестраиваемых ФК дают отклик на внешнюю нагрузку – растяжение или сжатие, причем отклик формируется за счет изменения периода упаковки [74–76]. Ашер с сотр. описал композитную пленку, состоящую из полистирольных коллоидных частиц, нанесенных на сополимер N -винилпирролидона и акриламида. Длина волны максимума отраженного излучения изменялась от 573 до 538 нм после одноосного растяжения как результат уменьшения расстояния между частицами в матрице [77].

В качестве более прочных материалов для матрицы были выбраны полиметилакрилат и полиэтиленгликольдиметакрилат. При этом наблюдался сдвиг длины волны на 55 нм при нагрузке в 1 кПа. Кристалл медленно возвращался к исходной конфигурации в течение нескольких минут после снятия напряжения. Материалы, чувствительные к давлению, в настоящее время «работают» в диапазоне 0–1000 Па, однако возможно значительно расширить этот интервал при подборе соответствующих матриц [78, 79]. Стоит отметить, что их устойчивость и время восстановления оставляют желать лучшего.

Модификация полиэтиленгликольдиметакрилатного геля 2-метоксиэтилакрилатом дает гидрофобный прочный композит с малым временем отклика: максимальный сдвиг длины волны составлял 172 нм с чувствительностью к модуляции до 200 Гц [80]. Подобный материал представляет несомненный интерес.

5.2. Температурные отклики ФК

Некоторые структуры могут использоваться вместо традиционных оптических, электрических или иных датчиков температуры [81, 82]. В литературе представлены два типа температурных датчиков на основе ФК: 1) реагирующие на набухание полимеров; 2) чувствительные к фазовым переходам при внедрении ФК внутрь неорганических матриц.

1) Большой пласт исследований Ашера с сотр. [83] касался различных комбинаций полимер/ФК. ФК, как правило, состоял из упаковок коллоидных частиц, нанесенных на термочувствительный гидрогель, например, поли(N -изопропилакриламид) (ПНИПАМ) с нижней критической точкой 32 °C. При более низкой температуре ПНИПАМ выталкивает воду из пор полимера, что приводит к сжатию материала и образованию границы раздела фаз. Изменение объема полностью обратимо в интервале температур от 10 до 35 °C, и при этом длина волны отраженного излучения перекрывает практически весь видимый диапазон. Если фотонные кристаллы не имеют полимерной матрицы (т.е. состоят только из самих элементов кристалла), то спектральный сдвиг отраженного излучения резко уменьшается (до ~5 нм). Он обусловлен в основном температурным расширением материала. При увеличении температуры интенсивность отраженного излучения также увеличивалась [83, 84]. Модификация матрицы из ПНИПАМ 2-гидроксизетилакрилатом и дивинилсульфоном увеличивает термостабильность датчика и снижает время отклика [85]. Показано, что ФК с матрицей на основе ПНИПАМ начинает образовывать дифракционные сдвиги уже в течение нескольких наносекунд [86].

Крайне перспективными направлениями являются синтез термочувствительных микросфер с мягким ядром/оболочкой посредством микрофлюидных

технологий [87] и совмещение обратных опалов, полученных с использованием полиметилметакрилата (ПММА), с жидкими кристаллами [88]. Спектральные изменения типичного температурного отклика системы на основе ФК приведены на рис. 5.

Рис. 5. Термоотклик отраженного излучения от наночастиц с ПНИПАМ-матрицей.

Изменение цвета происходит от синего к зеленому при изменении температуры от 30 до 15 °C [89].

В литературе описаны датчики, обеспечивающие отклик по двум параметрам [90]. Например, сополимер *N*-изопропилакриламида и метакриловой кислоты образует гель, чувствительный в температурном диапазоне от 15 до 40 °C. Кроме того, он способен к определению кислотности в диапазоне pH от 2 до 7. Изменение pH приводит к сдвигу в длинах волн порядка 150 нм, в то время как температурные изменения ведут к сдвигу в 50 нм при pH 7 и около 20 нм – при pH 2 [90]. Существует возможность определять даже незначительные отклонения от начальных условий.

Итак, это первые подобные системы на основе ФК с дуальным откликом, и сейчас ведутся работы по улучшению качества сигнала, селективности и чувствительности сенсора.

2) Принцип работы датчиков с откликом на температуру основан на фазовых переходах некоторых неорганических материалов, составляющих подложку, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с гидрогелями, например, лучшую термостабильность и меньшее время отклика [27]. Расстояние между частицами, как и показатель преломления, изменяются в процессе фазового перехода, что приводит к изменению спектра отраженного излучения. Частицы, изготовленные по принципу ядро–оболочка, состоящие из селенового ядра и оболочки из Ag_2Se , обладают зависимостью спектрального сдвига отраженного излучения (около 130 нм) в диапазоне температур от 70 до 140 °C. С помощью таких систем можно определять, например, температуру кипения воды [91]. Ряд материалов, в частности, BaTiO_3 , кремний, также могут быть использованы для изготовления ФК с температурной чувствительностью [92–94].

Объединение термочувствительных Брэгговских пластин из ФК с органическими светодиодами (OLED) позволяет осуществлять считывание изменений цвета с помощью обычных фотокамер [95].

5.3. ФК с откликом на световое воздействие

Освещение УФ/видимым светом поверхности сенсора может приводить к изменению постоянной решетки ФК, а также менять его эффективный показатель преломления. Это используется для регистрации оптических воздействий на ФК. Таким свойством, например, обладает заряженная поверхность наночастиц из кремнезема, покрытая малахитовым зеленым: в результате облучения меняется заряд поверхности и, как следствие, кулоновское взаимодействие, что приводит к фазовым переходам между организованной и разупорядоченной структурами, вызывающим изменение оптических свойств [67]. Композитные материалы полимер/кристалл, связанные с азобензолом или спиробензопираном, изменяют объем вследствие фотоизомеризации при облучении их УФ/видимым светом. Изомеризация вызывает изменение объема полимерной матрицы, и происходит сдвиг длины волны отраженного излучения. Процесс является обратимым, с восстановлением исходной длины волны, и занимает время порядка нескольких минут [96, 97].

Оптический отклик дают ФК на основе жидких кристаллов [68, 69]. Фазовые переходы из нематического состояния в изотропное у жидких кристаллов на основе 4-бутил-4'-метоксиазобензола и 4-пентил-4'-цианобифенила образуют основу светочувствительного «переключателя» для датчика с ФК.

5.4. ФК с откликом на электрическое поле

Имеются два вида ФК с откликом на электрическое поле: с чувствительностью к внешнему электрическому сигналу [98] и с откликом на электрохимическое воздействие. Первый тип представляет комбинацию ФК с жидкими кристаллами (ЖК). Изменение ориентации ЖК относительно приложенного электрического поля вызывает изменение показателя преломления, который определяет сдвиг длин волн отраженного света. Встраивание нематического ЖК в опал на основе диоксида кремния образует композит, имеющий сдвиг длины волны на 5.5 нм при приложенном напряжении 160 В [99]. Второй тип (более важный для химических приложений) обычно требует активного редокс-компонента, например, полиферроценилсилана, чувствительного к электрохимическому воздействию. Обычно такая система состоит из коллоидных частиц кремнезема, нанесенных на предметное стекло с покрытием из оксидов индия и олова. Эта структура смачивается низкомолекулярным полиферроценилсиланом с группами, способными к полимеризации (например, олефиновыми), и фотоинициатором. После

фотополимеризации данный композит фиксируется вторым покровным стеклом с оксидами индия и олова. Если к данной структуре приложен окислительный потенциал, вызывающий набухание полимера, происходит сдвиг отраженного излучения в длинноволновую область. При обратном воздействии, то есть за счет приложения восстановительного потенциала к композиту, происходит сжатие и сдвиг в коротковолновую область спектра [100, 101]. И в этом случае наличие инвертированного опала приводит к усилению эффекта. В подобном материале наложение потенциала в 2.8 В вызывает сдвиг излучения на 300 нм [102].

Остальные подходы основаны на использовании полиэлектролитов. Примерами электрохимических датчиков могут служить ФК с сополимерами из *N*-изопропилакриламида и метакриловой кислоты [103], из 2-гидроксиэтилметакрилата и 3-(метакрилоамино)пропилтриметиламмоний гексафторфосфата [104], или из стирола и 2-винилпиридина в одномерном ФК [98].

6. Детекторы на основе ФК, чувствительные к различным химическим средам

Существует множество ситуаций, когда жизненно необходимы малогабаритные датчики химических веществ, легкие в эксплуатации, обладающие малым временем отклика, достаточно высокой чувствитель-

ностью и селективностью. Сенсоры на основе ФК являются отличной базой для создания подобных систем, причем с их помощью возможно визуально отслеживать динамику процесса, что сильно упрощает интерпретацию результатов и позволяет получать дополнительные сведения [105]. Кроме того, они не чувствительны к внешним электромагнитным полям.

Необходимо различать чувствительные элементы с использованием ФК, выполненные на основе пористых структур с изменяющимся показателем преломления, и основанные на набухании и сжатии полимеров. Первые представляют собой набор определенных материалов для диагностики сред с различными показателями преломления. Например, инвертированные опалы – это периодические, в трех измерениях полые, структуры, обычно из оксидов кремния, алюминия или циркония, показывающие различные отклики при использовании растворителей разных типов [106–109].

Мезопористые Брэгговские пластины, состоящие из неорганических материалов, также могут селективно различать органические растворители [62, 63, 110–112]. В табл. 1 показано, что такие датчики на основе ФК способны детектировать изменения в показателях преломления с разрешением 0.001 единиц на 1 нм. Датчики, основанные на поверхностном плазмонном резонансе, имеют разрешение в 500 раз лучше, но требуют гораздо более сложную систему выделения информации.

Таблица 1. Чувствительность показателя преломления мезопористых Брэгговских пластин в зависимости от количества слоев

Материал	Число слоев	Показатель преломления	Длина волны, λ (нм)	Разрешение*	Литер. источник
SiO ₂ /TiO ₂	2–6	1.36–1.42	545–575	0.002	[111]
SiO ₂ /TiO ₂	6	1.33–1.53	500–700	0.001	[63]
Si/SiO ₂	20	1.33–1.53	1560–1620	0.003	[112]

* Разрешение в относительных единицах на нм

Для достижения высокой химической селективности при детектировании изменений показателя преломления необходимо тщательно контролировать величину показателя поглощения. Как показывают исследования Банифацио с сотр. [62], селективная поверхностная адсорбция на малых порах в мезопористых материалах вносит значительный вклад в суммарное поглощение материала у так называемого «химического носа», выполненного на основе полистирольных микросфер. Похожее устройство использует принцип селективного смачивания инвертированных опалов. Регулируя наполнитель пористого материала, возможно достичь более высокой селективности [108, 109]. Метод был усовершенствован за счет модифицирования мезопористых микросфер, образующих ФК, шестнадцатью различными алкоксисиланами. Это привело к значительному

улучшению «оптического носа» для детектирования паров органических веществ.

Еще один вид сенсоров (со считыванием невооруженным глазом) создан путем градиентного нанесения длинноцепочечных алкилсиланов с различными функциональными группами (метильными, карбокси- и гидроксидными) на пористый кремнезем. Это позволило определять содержание этанола в воде с концентрациями от 0 до 8% с разрешением¹ 1% [113]. Объединение каркаса на основе металлоорганики (известное как ZIF-8) со слоями из мезопористого TiO₂ было использовано для детектирования различий между метанолом, этанолом, 2-метилбутанолом и *трет*-пентанолом. 2D-колонка из TiO₂ позволяла разделять жидкости с показателями

¹Разрешение – изменение сигнала на единицу концентрации.

преломления от 1.33 до 1.39 с разрешением 0.002 отн. ед. на 1 нм [114]. Наноразмерная решетка из сульфида цинка [21] позволила определять показатель преломления органических растворителей в еще более широком диапазоне – от 1.33 до 1.50, но с довольно низким

разрешением (0.004 отн. ед. на 1 нм).

Еще одним примером является пластинчатая периодическая структура, изготовленная из чередующихся слоев гидрофильных и гидрофобных полимеров, представленная на рис. 6.

Рис. 6. Схема работы пленки фотонного геля, изготовленного из чередующихся слоев гидрофобных и гидрофильных сополимеров [115].

В сущности, данная система есть Брэгговский пакет слоев из различных полимеров двух типов. Гидрофобные (полистирол, «пс») – более жесткие слои – чередуются с гидрофильными (четвертичный поли(2-винилпиридин), «чвп»), в итоге изменение периода возможно только в вертикальном направлении, т.е. по оси z , в то время как расширение в направлениях x и y ограничивается гидрофобным сополимером (на рис. 6 – красного цвета: верхний и 2-ой сверху слои). Набухание и сжатие гидрофильных слоев геля (голубой цвет: нижний и 2-ой снизу слои) с помощью водных растворителей приводит к пространственной модуляции периодов доменов с изменением показателей преломления что приводит к к спектральным сдвигам отраженного излучения. Гидрофобные и стекловидные слои из полистирола (красный цвет) ограничивают расширение слоев геля в направлении, перпендикулярном слоям. В итоге набухание данной пленки осуществляется за счет гидрофильных слоев (на рис. 6 – голубого цвета). Устройство было успешно продемонстрировано при детектировании 75 мкмоль раствора хлорида аммония [115], однако его селективность весьма ограничена.

Второй тип устройств, основанных на 3D-набухании или сжатии ФК, представляет собой весьма обширный класс датчиков химических соединений, основанных на эффектах набухания и сжатия (табл. 2), однако селективность детектирования остается низкой, поскольку гели дают отклик только на полярность растворителей. При правильном построении конструкции датчиков их можно использовать для детектирования паров органических веществ.

Органические растворители можно индивидуально детектировать ФК-структурами в виде опалов [116, 117] или инвертированных опалов [118–121] без наличия матрицы гидрогеля. Инвертированные структуры получают заполнением пустот в опаловых структурах прекурсорами матрицы с последующей полимеризацией и вытравливанием остатков исходных материалов с получением каркасов, например, из кремнезема [118, 119] или диоксида церия [120]. Подобный подход реализуется и при построении металлоорганического скелета структуры [121] в датчиках растворителей. К недостаткам датчиков на основе инвертированных ФК следует отнести их склонность к разрушению в органических средах. В [122] описано определение содержания растворенных примесей в толуоле с помощью полиметилметакрилатных сенсоров: длина волны проходящего света изменялась от 400 до 700 нм при изменении содержания толуола от 83 до 100%.

Набухание/сжатие используется в детекторах влажности [123–126].

Детекторы на основе ФК, используемые для детектирования pH и ионной силы, обсуждаются в работах [64, 66, 71, 127–132]. Показано, что для формирования пленки детектора наночастицы встраивают в полиакриламидную матрицу гидрогеля. При изменении pH от 2 до 7 имеет место обратимый сдвиг около 150 нм. Однако считывание информации в указанном методе является достаточно сложным процессом.

Типичные материалы, используемые для изготовления детекторов органических растворителей, и их свойства представлены в табл. 2

Таблица 2. Детекторы органических растворителей

Материал ФК	Длина волны максимумов отражения (воздух), нм	Сдвиг длины волны для соответствующего растворителя, нм						
		Метанол	Этанол	<i>n</i> -Пропанол	Гексан	Бензол	Толуол	Ссылки
ПС/ПДМС	420	5	20		151			[70]
ПС/ПДМС	450							[133]
ПС/ПДМС	550							[134]
ПС/ПДМС	440		90		250			[134]
ПС/ПДМС	550	<10	<10			360	400	[135]
ПС/полиакриламид	610	-150	-150	-150				[136]
ПММА-со-ПХЕМА-ПЕГДМА/TiO ₂	340		62					[137]
Силикон/ПС	705		40					[138]

ПС – полистирол, ПДМС – полидиметилсилоксан, ПММА-со-ПХЕМА-ПЕГДМА – сополимер метилметакрилата, гидроксиэтилметакрилата, этиленгликоль-диметакрилата.

Важную роль в различных биохимических процессах играет ионная сила. Впервые детектирование рН и ионной силы было выполнено Ли и Ашером для растворов хлорида натрия в диапазоне от 0 до 10 ммоль [64]. Жанг с сотр. проводил подобные исследования с кристаллами в матрице из ПНИПАМ с концентрацией

NaCl до 750 ммоль [139]. В исследованиях Фенцеля и др. [71] показано, что детекторы ионной силы различных растворов электролитов дают практически линейный отклик к значениям отрицательного логарифма концентрации солей в диапазоне от 50 мкмоль до 10 ммоль (табл. 3).

Таблица 3. рН-чувствительные ФК, длины волн в аналитическом диапазоне, диапазон рН и ионной силы

№ п/п	Материал	λ , нм	рН	Линейный диапазон рН	Диапазон ионной силы, моль·л ⁻¹	Ссылка
1	Полистирол/полиакриламид	430–550	1–9	3.5–4.5	10 ⁻⁶ –6·10 ⁻¹	[71]
2	Полистирол/четвертичный поли(2-винилпирдин)	450–600	2–7	-	-	[130]
3	Полистирол/поли(акриламид-со-акриловая кислота)	620–670	2–8	3.5–4.5	-	[169]
4	SiO ₂ /поли(гидроксиэтилметакрилат-сометакриловая кислота)	520–640	3.5–9	5–6	-	[66]
5	Полистирол/полиакриламид	500–800	2–9	-	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	[64]
6	Полистирол/ПВС/янтарная кислота	445–485	2.5–6	3.5–4	-	[131]
7	Полистирол/ПВС/3-аминофенол	410–450	7–10.5	9.5–10	-	[131]

Встроенные в гидрогель из поливинилового спирта (ПВС) самоорганизованные упаковки из полистирола с добавками этанола образуют ФК с откликом на:

- различные растворители;
- рН растворов;
- катионы различных металлов;
- деформации при сжатии [140].

Однако применение таких сенсоров ограничено из-за их низкой селективности. Более специфические и ион-селективные ФК обсуждались в [141, 142]. Селективность по отношению к ионам калия была достигнута, например, внедрением краун-эфиров, которые сорбировали ионы, в гидрогель. Увеличение концентрации ионов калия от 0 до 40 ммоль вызывало спектральный сдвиг на 200 нм в дифракционном максимуме [59]. В сенсоре ионов Pb²⁺ также

использовали краун-эфир в качестве молекулярного рецептора. Сдвиг по длинам волн составлял около 150 нм при увеличении концентрации ионов Pb²⁺ от 0 до 10 ммоль [143–147].

В другом методе детектирования ионов металлов ФК в ПВС модифицировали оптической меткой – 8-гидроксихинолином для неселективного определения катионов, в частности, никеля, меди и цинка [148]. В свою очередь, с помощью опаловых структур гидрогеля селективно могут определяться и анионы [149].

2D-структура из полистирольных частиц, помещенных в матрицу из поли-*N*-изопропилакриламида, позволяла детектировать ионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие, как додецилсульфат натрия (анионный ПАВ) и цетилтриметиламмония бромид (катионный ПАВ) [148].

Химические датчики на основе ФК часто комбинируют с техникой молекулярного импринтинга (МИП). В данном методе структура из коллоидных микросфер, в основном, из кремнезема или полистирола, пропитывается смесью из мономера, инициатора и аналита. После полимеризации темплат удаляется с образованием пустот, в которые может диффузионно проникать аналит из исследуемого образца. ФК с МИП использовались для детектирования яичного альбумина, лизосом [150], где микросферы из диоксида кремния применялись как темплат, а сополимер, изготовленный из метакриловой кислоты с этиленгликольдиметакрилатом, был впечатан туда вместе с аналитом. Концентрации менее $1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ вызывали детектируемый сдвиг в отраженной длине волны.

Сенсоры на основе ФК активно применяются для детектирования глюкозы [151, 152], холестерина [153], для обнаружения макромолекул [154], в том числе белков [155], пектинов [156], ферментов (киназа) [157], а также диплоидного грибка *Candida albicans* [158].

С помощью материалов, описанных выше [159], сделана количественная оценка концентрации бисфенола А с разрешением 0.014 мкмоль/нм [150]. В сополимер, изготовленный из акриловой кислоты и метакриловой кислоты, был впечатан также холестерин с уровнем детектирования менее $1 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Реакция Бертло (основанная на реакции щелочного раствора фенола и гипохлорита с аммиаком для образования индофенола синего) использована в 3D-ФК для детектирования аммиака [160]. Фотонный эффект вызван образованием индофенола, формирующего новые кросс-связи в гидрогеле. Это, в свою очередь, приводит к гипсохромному сдвигу отраженного излучения.

Заключение

В представленном обзоре даны различные варианты реализации сенсоров на основе ФК. Спектр возможных приложений даже сегодня крайне обширен. Относительно низкая стоимость подобных устройств (как материалов, так и самого их производства) и относительная простота приборного считывания сигнала дают мощный стимул для развития этого направления.

Механическая чувствительность ФК представляет собой отличный повод для создания датчиков с цветовой чувствительностью к изменению давления. Применение восприимчивости некоторого класса ФК к электрическому полю, например, в дисплеях, также в настоящее время находится в разработке [161]. Величина постоянной решетки не является строго ограниченной, и возможно создание кристаллов и стекол для работы в 1–2 мкм диапазоне. Несмотря на отсутствие визуального детектирования, такие детекторы

совместимы с КМОП-технологиями², развиваемыми группами Эрикссона с сотр. [162].

В области медицины технологии подобных структур не ограничиваются химическими и биохимическими объектами. Например, могут детектироваться процессы биodeградации [163] при имплантации инвертированного опала, состоящего из сополимера 1,5-пентандиола, пентаэритрита и лимонной кислоты, в подкожную ткань мышцы. Относительно большой сдвиг отраженного пика наблюдался из-за разложения ФК при биodeградации.

На сегодняшний день имеется несколько причин, ограничивающих использование датчиков на основе ФК.

1) **Чувствительность**: многие датчики, измеряющие какие-либо величины через изменение показателя преломления, что часто используется в реальных схемах, несмотря на довольно высокую чувствительность, являются мало селективными. Даже более специфические сенсоры (в частности, измерители pH для ионов металлов) нередко подвержены влиянию ионной силы раствора или ионов других металлов.

2) **Стабильность аналитического сигнала** уменьшается по двум противоположным направлениям: разориентация кристаллической решетки ФК, что ухудшает калибровку и приводит к недостаткам в работе устройства, и необратимые изменения в процессе работы, которые обуславливают необходимость в повторной калибровке после каждого отдельного измерения. Может меняться сам чувствительный элемент, что не является проблемой для самих датчиков из-за их невысокой стоимости, но проблемно для окружающего материала, а также повторной калибровки самих проб.

3) **Диапазон изменения сигнала** пока еще довольно узок и требует расширения. Разрешение зависит от вида анализа, но для значительного числа методик оно невелико, и требуется применение сложных методов по считыванию сигнала, чтобы достичь хорошего разрешения. В идеале изменение цвета должно быть настолько большим, чтобы было достижимо считывание сигнала даже невооруженным глазом (при сравнении, например, с калибровочной цветовой таблицей). Это будет значительным прорывом и станет альтернативой лакмусовой бумаге или тест-полоскам.

4) **Схемы считывания** (кроме визуальных) должны быть простыми, но не ограничиваться рефлектометрией, Брэгговскими решетками и интерферометрией. Ведется поиск новых схем с высоким разрешением, например, с объединением КМОП и последующим встраиванием в общую электронику.

²КМОП – комплементарные структуры металл–оксид–полупроводник.

Интересными схемами могут стать схемы с флуоресцентным откликом [164–167]. Обсуждаются методы детектирования радиационного затухания в одномерном ФК [168].

5) *Совершенствование материалов* во многом относится к получению монодисперсных частиц и подбору более специфичных композитов, которые обеспечат более высокую монохроматичность и, соответственно, лучшее спектральное разрешение, а также повысят селективность. Всё это ведет к новым поколениям тест-полосок для анализа единичных проб или даже к устройствам с непрерывным онлайн-мониторингом химических, биохимических и биофизических параметров.

В последнее время появились устройства, представляющие собой упорядоченные структуры с отрицательными относительной диэлектрической

и магнитной проницаемостями. Такие устройства представляют собой «активные» фотонные кристаллы, способные генерировать излучение в некоторой полосе резонансных частот, что позволяет исключить внешние источники излучения.

Конкретность прикладных задач определяет диапазон обязательных требований к характеристикам фотонных кристаллов. Это, в свою очередь, требует понимания механизмов реакций при их взаимодействии с анализируемыми веществами. Поскольку откликом системы является отраженный от поверхности сигнал, то необходимо понимание физических процессов влияния веществ на его дифракционную эффективность. Изучение указанных процессов приведет к созданию принципиально новых технологий датчиков следовых количеств химических и биологических соединений различной природы.

Список литературы / References:

1. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S. Photonic crystals for chemical sensing and biosensing // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 3318–3335.
2. Men D., Liu D., Li Y. Visualized optical sensors based on two/three-dimensional photonic crystals for biochemical // *Sci. Bull.* 2016. V. 61. P. 1358–1371.
3. Vukusic P., Sambles J.R. Photonic structures in biology // *Nature*. 2003. V. 424. P. 852–855.
4. Parker A.R., Townley H.E. Biomimetics of photonic nanostructures // *Nat. Nanotechnol.* 2007. V. 2. P. 347–353.
5. Sato O., Kubo S., Gu Z.-Z. Structural color films with lotus effects, superhydrophilicity, and tunable stop-bands // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42. P. 1–10.
6. Darragh P.J., Gaskin A.J., Terrell B.C., Sanders J.V. Origin of precious opal // *Nature*. 1966. V. 209. P. 13–16.
7. Gao X., Yan X., Yao X., Xu L., Zhang K., Zhang J., Yang B., Jiang L. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2213–2217.
8. Kinoshita S., Yoshioka S. Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure // *Chem. Phys. Chem.* 2005. V. 6. P. 1442–1459.
9. Marlow F., Muldarisnur, Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. Opals: status and prospects // *Angew. Chem.* 2009. V. 121. P. 6328–6351; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 6212–6233.
10. Parker A.R., Welch V.L., Driver D., Martini N. Structural colour: Opal analogue discovered in a weevil // *Nature*. 2003. V. 426. P. 786–787.
11. Seago A.E., Brady P., Vigneron J.-P., Schultz T.D. Gold bugs and beyond: a review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera) // *Interface*. 2009. V. 6. P. S165–S184.

12. Whitney H.M., Kolle M., Andrew P., Chittka L., Steiner U., Glover B.J. Floral iridescence, produced by diffractive optics, acts as a cue for animal pollinators // *Science*. 2009. V. 323. P. 130–133.
13. Vignolini S., Rudall P.J., Rowland A.V., Reed A., Moyroud E., Faden R.B., Baumberg J.J., Glover B.J., Steiner U. Pointillist structural color in Pollia fruit // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2012. V. 109. P. 15712–15715.
14. Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. Photonic crystals: Molding the flow of light: 2nd ed. Princeton: Princeton University Press, 2008. 304 p.
15. Yablonoitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2059–2062.
16. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2486–2489.
17. Aly A.H., Aghajamali A., Elsayed H.A., Mobarak M. Analysis of cutoff frequency in a one-dimensional superconductor-metamaterial photonic crystal // *Physica C. Supercond. Appl.* 2016. V. 528. P. 5–8.
18. Lotsch B.V., Ozin G.A. Photonic clays: A new family of functional 1d photonic crystals // *ACS Nano*. 2008. V. 2. P. 2065–2074.
19. Lotsch B.V., Ozin G.A. Clay Bragg stack optical sensors // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4079–4084.
20. Wang Z., Zhang J., Xie J., Yin Y., Wang Z., Shen H., Li Y., Li J., Liang S., Cui L., Zhang L., Zhang H., Yang B., Patterning organic/inorganic hybrid bragg stacks by integrating one-dimensional photonic crystals and macrocavities through photolithography: toward tunable colorful patterns as highly selective sensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 1397–1403.
21. Ye X.Z., Li Y., Dong J.Y., Xiao J.Y., Ma Y.R., Qi L.M. Facile synthesis of ZnS nanobowl arrays and their applications as 2D photonic crystal sensors // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. P. 6112–6119.

22. Men D.D., Zhang H.H., Hang L., Liu D., Li X., Cai W., Xiong Q., Li Y. Optical sensor based on hydrogel films with 2D colloidal arrays attached on both the surfaces: Anti-curling performance and enhanced optical diffraction intensity // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. P. 3659–3665.
23. Men D.D., Zhou F., Hanga L., Lia X., Duana G., Cai W., Li Y. Functional hydrogel film attached with 2D Au nanosphere array and its ultrahigh optical diffraction intensity as a visualized sensor // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 2117–2122.
24. Aly A.H., Elnaggar S.A., Elsayed H.A. Tunability of two dimensional n-doped semiconductor photonic crystals based on the Faraday effect // *Optics Express*. 2015. V. 23. P. 15038–15046.
25. Aly A.H., Elsayed H.A., Elnaggar S.A. Tuning the flow of light in two-dimensional metallic photonic crystals based on Faraday effect // *J. Modern. Optic*. 2017. V. 64. P. 74–80.
26. Cai Z.Y., Smith N.L., Zhang J.T., Asher S.A. Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors // *Anal. Chem*. 2015. V. 87. P. 5013–25.
27. Ge J., Yin Y. Responsive photonic crystals // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2011. V. 50. P. 1492–1522.
28. Krauss T.F., Rue R.M.D.L., Brand S. Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths // *Nature*. 1996. V. 383. P. 699–702.
29. Painter O., Lee R.K., Scherer A., Yariv A., Brien J.D.O., Dapkus P.D., Kim I., Two-dimensional photonic band-Gap defect mode laser // *Science*. 1999. V. 284. P. 1819–1821.
30. Benisty H., Weisbuch C., Labilloy D., Rattier M., Smith C.J.M., Krauss T.F., De La Rue R.M., Houdre R., Oesterle U., Jouanin C., Cassagne D. Optical and confinement properties of two-dimensional photonic crystals // *J. Lightwave Technol*. 1999. V. 17. P. 2063–2077.
31. Noda S., Chutinan A., Imada M. Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure // *Nature*. 2000. V. 407. P. 608–610.
32. Zhang J.-T., Wang L., Chao X., Velankar S.S., Asher S.A. Vertical spreading of two-dimensional crystalline colloidal arrays // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. P. 6099–6102.
33. Zhang J.-T., Chao X., Liu X., Asher S.A. Two-dimensional array Debye ring diffraction protein recognition sensing // *Chem. Commun*. 2013. V. 49. P. 6337–6339.
34. Laghaei R., Asher S.A., Coalson R.D. Langevin dynamics simulation of 3D colloidal crystal vacancies and phase transitions // *J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 117. P. 5271–5279.
35. Zhang J.-T., Wang L., Lamont D.N., Velankar S.S., Asher S.A. Fabrication of large-area two-dimensional colloidal crystals // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2012. V. 51. P. 6117–6120.
36. Tikhonov A., Kornienko N., Zhang J.-T., Wang L., Asher S. A. Reflectivity enhanced two-dimensional dielectric particle array monolayer diffraction // *J. Nanophotonics*. 2012. V. 6. 063509.
37. Kelly J.A., Shukaliak A.M., Cheung C.C.Y., Shopsowitz K.E., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Responsive photonic hydrogels based on nanocrystalline cellulose // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2013. V. 52. P. 8912–8916.
38. Khan M.K., Giese M., Yu M., Kelly J.A., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Flexible mesoporous photonic resins with tunable chiral nematic structures // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2013. V. 52. P. 8921–8924.
39. Stein A., Wilson B.E., Rudisill S.G. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials – chemical applications of inverse opals // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. P. 2763–2803.
40. Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications // *Adv. Mater*. 2000. V. 12. P. 693–713.
41. Iler R.K. The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. New York: Wiley, 1979. 866 p.
42. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid Interface Sci*. 1968. V. 26. P. 62–69.
43. Matijevic E. Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 8–16.
44. Im S.H., Lim Y.T., Suh D.J., Park O.O. Three-dimensional self-assembly of colloids at a water–air interface: A novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals // *Adv. Mater*. 2002. V. 14. P. 1367–1369.
45. Nishijima Y., Ueno K., Juodkazis S., Mizeikis V., Misawa H., Tanimura T., Maeda K. Lasing with well-defined cavity modes in dye-infiltrated silica inverse opals // *Opt. Express*. 2007. V. 15. P. 12979–12988.
46. Aguirre C.I., Reguera E., Stein A. Colloidal photonic crystal pigments with low angle dependence // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. V. 2. P. 3257–3262.
47. Cai Z., Liu Y. J., Teng J., Lu X. Fabrication of large domain crack-free colloidal crystal heterostructures with superposition bandgaps using hydrophobic polystyrene spheres // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 5562–5569.
48. von Freymann G., Kitaev V., Lotsch B.V., Ozin G.A. Bottom-up assembly of photonic crystals // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. P. 2528–2554.
49. Pieranski P. Colloidal crystals // *Contemp. Phys*. 1983. V. 24. P. 25–73.
50. Van Negen W., Shook I. Equilibrium properties of suspensions // *Adv. Colloid Interface Sci*. 1984. V. 21. P. 119–194.
51. Massa W. Kristallstrukturbestimmung: 8 ed. Wiesbaden: Springer Spektrum, 2015. 243 p.

52. Fudouzi H. Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 275. P. 277–283.
53. Lee Y.-J., Braun P. V. Tunable inverse opal hydrogel pH sensors // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 563–566.
54. Aguirre C.I., Reguera E., Stein A. Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 2565–2578.
55. Kim S.-H., Jeon S.-J., Jeong W.C., Park H.S., Yang S.-M. Optofluidic synthesis of electroresponsive photonic Janus balls with isotropic structural colors // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4129–4134.
56. Ge J., Lee H., He L., Kim J., Lu Z., Kim H., Goebel J., Kwon S., Yin Y. Magneto-chromatic microspheres: Rotating photonic crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15687–15694.
57. Konopsky V.N., Alieva E.V. Photonic crystal surface waves for optical biosensors // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. P. 4729–4735.
58. Saito H., Takeoka Y., Watanabe M. Simple and precision design of porous gel as a visible indicator for ionic species and concentration // *Chem. Commun.* 2003. P. 2126–2127.
59. Kim S.-H., Lee S.Y., Yang S.-M., Yi G.-R. Self-assembled colloidal structures for photonics // *NPG Asia Mater.* 2011. V. 3(1). P. 25–33.
60. Orosco M.M., Pacholski C., Sailor M.J. Real-time monitoring of enzyme activity in a mesoporous silicon double layer // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. P. 255–258.
61. Bonifacio L.D., Puzzo D.P., Breslav S., Willey B.M., McGeer A., Ozin G.A. Towards the photonic nose: a novel platform for molecule and bacteria identification // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 1351–1354.
62. Colodrero S., Ocana M., Miguez H. Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 4430–4434.
63. Giese M., Blusch L.K., Khan M.K., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Responsive mesoporous photonic cellulose films by supramolecular contemplating // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 8880–8884.
64. Lee K., Asher S.A. Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 9534–9537.
65. Asher S.A., Alexeev V.L., Goponenko A.V., Sharma A.C., Lednev I.K., Wilcox C.S., Finegold D.N. Photonic crystal carbohydrate sensors: low ionic strength sugar sensing // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 3322–3329.
66. Xu X., Goponenko A.V., Asher S.A. Polymerized polyHEMA photonic crystals: pH and ethanol sensor materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 3113–3119.
67. Gu Z.-Z., Fujishima A., Sato O. Photochemically tunable colloidal crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 12387–12388.
68. Kubo S., Gu Z.-Z., Takahashi K., Ohko Y., Sato O., Fujishima A. Control of the optical band structure of liquid crystal infiltrated inverse opal by a photoinduced nematic–isotropic phase transition // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 10950–10951.
69. Kubo S., Gu Z.-Z., Takahashi K., Fujishima A., Segawa H., Sato O. Tunable photonic band gap crystals based on a liquid crystal-infiltrated inverse opal structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 8314–8319.
70. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O. Photonic crystal based sensor for organic solvents and for solvent-water mixtures // *Sensors.* 2012. V. 12. P. 16954–16963.
71. Fenzl C., Wilhelm S., Hirsch T., Wolfbeis O.S. Optical sensing of the ionic strength using photonic crystals in a hydrogel matrix // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. P. 173–178.
72. Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Грицкова И.А., Иванов А.В., Флид В.Р., Корешкова А.Н. Механизм спектральных сдвигов в материалах химических сенсоров на основе фотонных кристаллов // *Тонкие химические технологии.* 2015. Т. 10. № 6. С. 58–63.
- Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Gritskova I.A., Ivanov A.V., Flid V.R., Koreschkova A.N. Spectral shift formation mechanisms in chemical sensor materials based on photonic crystals // *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies).* 2015. V. 10. № 6. P. 58–63. (in Russ.)
73. Иванов А.В., Козлов А.А., Корешкова А.Н., Абдуллаев С.Д., Федорова И.А. Спектры отражения органических матриц на основе фотонных кристаллов из полистирольных микросфер диаметром 230 нм // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* 2016. Т. 57. № 6. С. 404–409.
- Ivanov A.V., Kozlov A.A., Koreschkova A.N., Abdullaev S.D., Fedorova I.A. Reflection spectra of organic matrices based on photonic crystals made of polystyrene microspheres with diameter 230 nm // *Vestnik Moskovskogo universiteta (Moscow University Chemistry Bulletin).* 2016. V. 57. № 6. P. 404–409. (in Russ.)
74. Fudouzi H., Xia Y. Photonic papers and inks: Color writing with colorless materials // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 892–896.
75. Fudouzi H., Xia Y. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 9653–9660.
76. Arsenault A.C., Clark T.J., von Freymann G., Cademartiri L., Sapienza R., Bertolotti J., Vekris E., Wong S., Kitaev V., Manners I., Wang R. Z., John S., Wiersma D., Ozin G. A. From color fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 179–184.
77. Li J., Wu Y., Fu J., Cong Y., Peng J., Han Y. Reversibly strain-tunable elastomeric photonic crystals // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 390. P. 285–289.
78. Jethmalani J.M., Ford W.T. Diffraction of visible light by ordered monodisperse silica–

poly(methyl acrylate) composite films // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2138–2146.

79. Foulger S.H., Jiang P., Lattam A.C., Smith D.W., Ballato J. Mechanochromic response of poly(ethylene glycol) methacrylate hydrogel encapsulated crystalline colloidal arrays // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 6023–6026.

80. Foulger S.H., Jiang P., Lattam A., Smith D.W., Ballato J., Dausch D.E., Grego S., Stoner B. R. Photonic crystal composites with reversible high-frequency stop band shifts // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 685–689.

81. Wang X., Wolfbeis O.S., Meier R.J. Luminescent probes and sensors for temperature // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7834–7869.

82. Xu D.D., Yu H.A., Xu Q., Wang K. Thermoresponsive photonic crystal: Synergistic effect of poly(N-isopropylacrylamide)-co-acrylic acid and Morpho butterfly wing // *Acs. Appl. Mater. Interf.* 2015. V. 7. P. 8750–8756.

83. Weissman J.M., Sunkara H.B., Tse A.S., Asher S.A. Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials // *Science*. 1996. V. 274. P. 959–963.

84. Debord J.D., Lyon L.A. Thermoresponsive photonic crystals // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 6327–6331.

85. Hu Z., Lu X., Gao J. Hydrogel opals // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 1708–1712.

86. Reese C.E., Mikhonin A.V., Kamenjicki M., Tikhonov A., Asher S.A. Nanogel nanosecond photonic crystal optical switching // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 1493–1496.

87. Hu Y., Wang J., Wang H., Wang Q., Zhu J., Yang Y. Microfluidic fabrication and thermoreversible response of core/shell photonic crystalline microspheres based on deformable nanogels // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 17186–17192.

88. Wu G., Jiang Y., Xu D., Tang H., Liang X., Li G. Thermoresponsive inverse opal films fabricated with liquid-crystal elastomers and nematic liquid crystals // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 1505–1509.

89. Ballato J., James A. A ceramic photonic crystal temperature sensor // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. P. 2273–2275.

90. Honda M., Seki T., Takeoka Y. Dual tuning of the photonic band-gap structure in soft photonic crystals // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 1801–1804.

91. Jeong U., Xia Y. Photonic crystals with thermally switchable stop bands fabricated from Se@Ag₂Se spherical colloids // *Angew. Chem.* 2005. V. 117. P. 3159–3163; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 3099–3103.

92. Pevtsov A.B., Kurdyukov D.A., Golubev V.G., Akimov A.V., Meluchev A.A., Sel'kin A.V., Kaplyanskii A.A., Yakovlev D.R., Bayer M. Ultrafast stop band kinetics in a three-dimensional opal-VO₂ photonic crystal controlled by a photoinduced semiconductor-

metal phase transition // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 153101–153105.

93. Zhou J., Sun C.Q., Pita K., Lam Y.L., Zhou Y., Ng S.L., Kam C.H., Li L.T., Gui Z.L. Thermally tuning of the photonic band gap of SiO₂ colloid-crystal infilled with ferroelectric BaTiO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 661–663.

94. Tétreault N., Miguez H., Yang S.M., Kitaev V., Ozin G.A. Refractive index patterns in silicon inverted colloidal photonic crystals // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1167–1172.

95. Exner A.T., Pavlichenko I., Lotsch B.V., Scarpa G., Lugli P. Low-cost thermo-optic imaging sensors: a detection principle based on tunable one-dimensional photonic crystals // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 1575–1582.

96. Kamenjicki M., Lednev I.K., Mikhonin A., Kesavamoorthy R., Asher S.A. Photochemically controlled photonic crystals // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. P. 774–780.

97. Maurer M.K., Lednev I.K., Asher S.A. Photoswitchable spirobenzopyran-based photochemically controlled photonic crystal // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 1401–1406.

98. Hwang K., Kwak D., Kang C., Kim D., Ahn Y., Kang Y. Electrically tunable hysteretic photonic gels for nonvolatile display pixels // *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 6435–6438; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 6311–6314.

99. Shimoda Y., Ozaki M., Yoshino K. Electric field tuning of a stop band in a reflection spectrum of synthetic opal infiltrated with nematic liquid crystal // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3627–3629.

100. Arsenault A.C., Miguez H., Kitaev V., Ozin G.A., Manners I. A polychromic, fast response metallopolymer gel photonic crystal with solvent and redox tunability: A step towards photonic ink (P-Ink) // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 503–507.

101. Arsenault A.C., Puzzo D.P., Manners I., Ozin G.A. Photonic-crystal full-colour displays // *Nat. Photonics*. 2007. V. 1. P. 468–472.

102. Puzzo D.P., Arsenault A.C., Manners I., Ozin G.A. Electroactive inverse opal: A single material for all colors // *Angew. Chem.* 2009. V. 121. P. 961–965; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 943–947.

103. Ueno K., Matsubara K., Watanabe M., Takeoka Y. An electro- and thermochromic hydrogel as a full-color indicator // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2807–2812.

104. Ueno K., Sakamoto J., Takeoka Y., Watanabe M. Electrochromism based on structural colour changes in a polyelectrolyte gel // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 4778–4783.

105. Zhao Y., Zhang Y.-N., Wang Q. Research advances of photonic crystal gas and liquid sensors // *Sens. Actuators B*. 2011. V. 160. P. 1288–1297.

106. Bogomolov V.N., Gaponenko S.V., Germanenko I.N., Kapitonov A.M., Petrov E.P., Gaponenko N.V., Prokofiev A.V., Ponyavina A.N., Silvanovich N.I., Samoilovich S.M. Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals // *Phys. Rev. E*. 1997. V. 55. P. 7619–7625.
107. Blanford C.F., Schrodin R.C., Al-Daous M., Stein A. Tuning solvent-dependent color changes of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 26–29.
108. Burgess I.B., Koay N., Raymond K.P., Kolle M., Lončar M., Aizenberg J. Wetting in color: colorimetric differentiation of organic liquids with high selectivity // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 1427–1437.
109. Raymond K.P., Burgess I.B., Kinney M.H., Lončar M., Aizenberg J. Combinatorial wetting in colour: An optofluidic nose // *Lab Chip*. 2012. V. 12. P. 3666–3669.
110. Fuertes M.C., López-Alcaraz F.J., Marchi M.C., Troiani H.E., Luca V., Miguez H., Soler-Illia G.J.D. A. Photonic crystals from ordered mesoporous thin-film functional building blocks // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. P. 1247–1254.
111. Choi S.Y., Mamak M., von Freymann G., Chopra N., Ozin G.A. Mesoporous Bragg stack color tunable sensors // *Nano Lett.* 2006. V. 6. P. 2456–2461.
112. Yao K., Shi Y. High-Q Width modulated photonic crystal stack mode-gap cavity and its application to refractive index sensing // *Opt. Express*. 2012. V. 20. P. 27039–27044.
113. Thompson C.M., Ruminski A.M., Sega A.G., Sailor M.J., Miskelly G.M. Preparation and characterization of pore-wall modification gradients generated on porous silicon photonic crystals using diazonium salts // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 8967–8973.
114. Huang Y., Pandraud G., Sarro P.M. Reflectance-based two-dimensional TiO₂ photonic crystal liquid sensors // *Opt. Lett.* 2012. V. 37. P. 3162–3164.
115. Kang Y., Walish J.J., Gorishnyy T., Thomas E.L. Broad-wavelength-range chemically tunable block-copolymer photonic gels // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 957–960.
116. Yang H., Jiang P., Jiang B. Vapor detection enabled by self-assembled colloidal photonic crystals // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 370. P. 11–18.
117. Zhang Y., Fu Q., Ge J. Photonic sensing of organic solvents through geometric study of dynamic reflection spectrum // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 7510. doi: 10.1038/ncomms8510.
118. Burgess I.B., Mishchenko L., Hatton B.D., Kolle M., Lončar M., Aizenberg J. Encoding complex wettability patterns in chemically functionalized 3D photonic crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 12430–12432.
119. Waterhouse G.I.N., Metson J.B., Idriss H., Sun-Waterhouse D. Physical and optical properties of inverse opal CeO₂ photonic crystals // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 1183–1190.
120. Cai Z., Liu Y.J., Lu X., Teng J. In situ «doping» inverse silica opals with size-controllable gold nanoparticles for refractive index sensing // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 9440–9445.
121. Wu Y., Li F., Zhu W., Cui J., Tao C., Lin C., Hannam P.M., Li G. Metal–organic frameworks with a three-dimensional ordered macroporous structure: Dynamic photonic materials // *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 12726–12730; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 12518–12522.
122. Kumano N., Seki T., Ishii M., Nakamura H., Takeoka Y. Tunable angle-independent structural color from a phase-separated porous gel // *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 4098–4101; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 4012–4015.
123. Tian E., Wang J., Zheng Y., Song Y., Jiang L., Zhu D. Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 1116–1122.
124. Xuan R., Wu Q., Yin Y., Ge J. Magnetically assembled photonic crystal film for humidity sensing // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3672–3676.
125. Huang J., Tao C., An Q., Lin C., Li X., Xu D., Wu Y., Li X., Shen D., Li G. Visual indication of environmental humidity by using poly(ionic liquid) photonic crystals // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 4103–4105.
126. Hu H., Chen Q.-W., Cheng K., Tang J. Visually readable and highly stable self-display photonic humidity sensor // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 1021–1027.
127. Li C., Lotsch B.V. Stimuli-responsive 2D polyelectrolyte photonic crystals for optically encoded pH sensing // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 6169–6171.
128. Zhang J.-T., Wang L., Luo J., Tikhonov A., Kornienko N., Asher S.A. 2-D array photonic crystal sensing motif // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 9152–9155.
129. Asher S.A., Kimble K.W., Walker J.P. Enabling thermoreversible physically cross-linked polymerized colloidal array photonic crystals // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 7501–7509.
130. Yang Q., Zhu S., Peng W., Yin C., Wang W., Gu J., Zhang W., Ma J., Deng T., Feng C., Zhang D. Bioinspired fabrication of hierarchically structured, pH-tunable photonic crystals with unique transition // *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 4911–4918.
131. Huang Y., Li F.Y., Ye C., Qin M., Ran W., Song Y. A photochromic sensor microchip for high-performance multiplex metal ions detection // *Scientific Rep.* 2015. V. 5. P. 9724. DOI: 10.1038/srep09724/
132. Li L., Long Y., Gao J.M., Song K., Yang G. Label-free and pH-sensitive colorimetric materials for the sensing of urea // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 4458–4462.
133. Fudouzi H., Xia Y. Photonic papers and inks:

Color writing with colorless materials // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 892–896.

134. Fudouzi H., Xia Y. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 9653–9660

135. Endo T., Yanagida Y., Hatsuzawa T. Colorimetric detection of volatile organic compounds using a colloidal crystal-based chemical sensor for environmental applications // *Sens. Actuators B*. 2007. V. 125. P. 589–595.

136. Pan Z., Ma J., Yan J., Zhou M., Gao J. Response of inverse-opal hydrogels to alcohols // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 2018–2025.

137. Wang Z., Zhang J., Li J., Xie J., Li Y., Liang S., Tian Z., Li C., Wang Z., Wang T., Zhang H., Yang B. Colorful detection of organic solvents based on responsive organic/inorganic hybrid one-dimensional photonic crystals // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 1264–1270.

138. Li Y.Y., Cunin F., Link J.R., Gao T., Betts R.E., Reiver S.H., Chin V., Bhatia S.N., Sailor M.J. Polymer replicas of photonic porous silicon for sensing and drug delivery applications // *Science*. 2003. V. 299. P. 2045–2047.

139. Chen M., Zhou L., Guan Y., Zhang Y. Polymerized microgel colloidal crystals: photonic hydrogels with tunable band gaps and fast response rates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 9961–9965.

140. Chen C., Zhu Y., Bao H., Shen J., Jiang H., Peng L., Yang X., Li C., Chen G. Ethanol-assisted multi-sensitive poly(vinyl alcohol) photonic crystal sensor // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 5530–5532.

141. Asher S.A., Sharma A.C., Goponenko A.V., Ward M.M. Photonic crystal aqueous metal cation sensing materials // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 1676–1683.

142. Yan F., Asher S. Cation identity dependence of crown ether photonic crystal Pb^{2+} sensing // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 387. P. 2121–2130.

143. Holtz J.H., Asher S.A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials // *Nature*. 1997. V. 389. P. 829–832.

144. Holtz J.H., Holtz J.S.W., Munro C.H., Asher S.A. Intelligent polymerized crystalline colloidal arrays: Novel chemical sensor materials // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 780–791.

145. Reese C.E., Asher S.A. Photonic crystal optrode sensor for detection of Pb^{2+} in high ionic strength environments // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 3915–3918.

146. Goponenko A.V., Asher S.A. Modeling of stimulated hydrogel volume changes in photonic crystal Pb^{2+} sensing materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 10753–10759.

147. Muscatello M.M.W., Asher S.A. Poly(vinyl alcohol) rehydratable photonic crystal sensor materials // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 1186–1193.

148. Jiang H., Zhu Y., Chen C., Shen J., Bao H.,

Peng L., Yang X., Li C. Photonic crystal pH and metal cation sensors based on poly(vinyl alcohol) hydrogel // *New J. Chem.* 2012. V. 36. P. 1051–1056.

149. Hu X., Huang J., Zhang W., Li M., Tao C., Li G. Photonic ionic liquids polymer for naked-eye detection of anions // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4074–4078.

150. Hu X., Li G., Huang J., Zhang D., Qiu Y. Construction of self-reporting specific chemical sensors with high sensitivity // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 4327–4332.

151. Zhang C.J., Losego M.D., Braun P.V. Hydrogel-based glucose sensors: Effects of phenylboronic acid chemical structure on response // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 3239–3250.

152. Zhang C.J., Cano G.G., Braun P.V. Linear and fast hydrogel glucose sensor materials enabled by volume resetting agents // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 5678–5683.

153. Zhong Q.F., Xie Z.Y., Zhu C., Yang Z., Gu Z.Z. Carbon inverse opal rods for nonenzymatic cholesterol detection // *Small*. 2015. V. 11. P. 5766–5770.

154. Couturier J.P., Sutterlin M., Laschewsky A., Hettrich C., Wischerhoff E. Responsive inverse opal hydrogels for the sensing of macromolecules // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 6641–6644.

155. Mu Z.D., Zhao X.W., Huang Y., Lu M., Gu Z.Z. Photonic crystal hydrogel enhanced plasmonic staining for multiplexed protein analysis // *Small*. 2015. V. 11. P. 6036–6043.

156. Zhang J.T., Cai Y., Kwak D.H., Liu X., Asher S.A. Two-dimensional photonic crystal sensors for visual detection of lectin concanavalin A // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 9036–9041.

157. MacConaghy K.I., Geary C.I., Kaar J.L., Stoykovich M.P. Photonic crystal kinase biosensor // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6896–6899.

158. Cai Z.Y., Kwak D.H., Punihaole D., Hong Z., Velankar S.S., Liu X., Asher S.A. A photonic crystal protein hydrogel sensor for *Candida albicans* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 13036–13040.

159. Griffete N., Frederich H., Matre A., Schwob C., Ravaine S., Carbonnier B., Chehimi M., Mangeney C. Introduction of a planar defect in a molecularly imprinted photonic crystal sensor for the detection of bisphenol A // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 364. P. 18–23.

160. Kimble K.W., Walker J.P., Finegold D.N., Asher S.A. Progress toward the development of a point-of-care photonic crystal ammonia sensor // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. P. 678–685.

161. Ozin G.A., Arsenault A.C. P-Ink and Elast-Ink from lab to market // *Mater. Today*. 2008. V. 11. P. 44–51.

162. Mandal S., Goddard J.M., Erickson D.A. multiplexed optofluidic biomolecular sensor for low mass detection // *Lab Chip*. 2009. V. 9. P. 2924–2932.

163. Fujishima M., Sakata S., Iwasaki T., Uchida

K. Implantable photonic crystal for reflection-based optical sensing of biodegradation // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1890–1896.

164. Li M., He F., Liao Q., Liu J., Xu L., Jiang L., Song Y., Wang S., Zhu D. Ultrasensitive DNA detection using photonic crystals // *Angew. Chem.* 2008. V. 120. P. 7368–7372; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7258–7262.

165. Guan B., Magenau A., Kilian K.A., Ciampi S., Gaus K., Reece P.J., Gooding J.J. Mesoporous silicon photonic crystal microparticles: Towards single-cell optical biosensors // *Faraday Discuss.* 2011. V. 149. P. 301–317.

166. Li J., Zhao X., Wie H., Gu Z.-Z., Lu Z. Macroporous ordered titanium dioxide (TiO₂) inverse opal as a new label-free immunosensor // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 625. P. 63–69.

167. Zhao X., Cao Y., Ito F., Chen H.-H., Nagai K., Zhao Y.-H., Gu Z.-Z. Colloidal crystal beads as supports for biomolecular screening // *Angew. Chem.* 2006. V. 118. P. 6989–6992; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 6835–6838.

168. Badugu R., Nowaczyk K., Descrovi E., Lakowicz J.R. Radiative decay engineering 6: Fluorescence on one-dimensional photonic crystals // *Anal. Biochem.* 2013. V. 442. P. 83–96.

Об авторах:

Козлов Андрей Аркадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры физики и технической механики Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Гаврилов Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, научный сотрудник института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Россия, 119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 4).

Иванов Александр Вадимович, доктор химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119899, Россия, Москва, Воробьевы горы).

Аксенов Антон Сергеевич, студент 4-го курса кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Флид Виталий Рафаилович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Andrey A. Kozlov, Ph.D. (Engineering), Associate Professor of the Chair of Physics and Technical Mechanics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Yuri A. Gavrilov, Ph.D. (Chemistry), Research Associate, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS (4, Kosygin St., Moscow GSP-1, 119991, Russia).

Alexander V. Ivanov, Dr.Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Chair of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Moscow State University (Vorobyovy Gory, Moscow, 119899, Russia).

Anton S. Aksenov, Student of the Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Vitaly R. Flid, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).