

УДК 543.45:543.74

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ МИКРОСФЕР ДИАМЕТРОМ 230 НМ

А.В. Иванов^{1*}, А.А. Козлов², А.Н. Корешкова¹, С.Д. Абдуллаев³, И.А. Фёдорова¹

¹кафедра аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, ²кафедра физики МИТХТ имени М.В. Ломоносова; ³кафедра физической химии МИТХТ имени М.В. Ломоносова; *e-mail: sandro-i@yandex.ru

Получены спектры зеркального и диффузного отражения органических матриц на основе фотонных кристаллов из полистирольных микросфер (диаметр 230 нм) и слоев полидиметилсилоксана, нанесенных на подложки из кварцевого стекла и акрила. Участок матрицы после взаимодействия с неполярным растворителем меняет цвет с зеленого на красно-желтый в течение 2–5 мин. Методом спектроскопии диффузного отражения изучена кинетика изменений, происходящих с органической матрицей после взаимодействия с пробой неполярного органического растворителя (толуола, бензола, гексана). Равновесие в органической матрице устанавливается в течение 15–20 мин.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, спектроскопия зеркального отражения, спектроскопия диффузного отражения.

Возможности современных методов анализа позволяют работать с наноразмерными аналитами, получать их характеристики, надежно определять токсичные компоненты на уровне не только нано-, но пико- и даже фемтосодержаний. Современный уровень технологии побуждает создавать и развивать аналитические методы, основанные на применении наноразмерных частиц, узлов прибора или объектов. Нанообъекты являются эффективным средством решения традиционных аналитических задач, позволяя, в частности, повышать селективность и чувствительность определения в результате разделения и концентрирования аналитов [1–3]. К таким нанообъектам относятся наноразмерные метки в иммуноферментном и иммунохроматографическом анализе, магнитные композиционные адсорбенты с наночастицами Fe₃O₄, силикагели с нанесенными наночастицами золота, электрохимические сенсоры на основе наночастиц и нанопленок, полимеры с молекулярными отпечатками, нанослой полиэлектролитов, мицеллы в капиллярном электрофорезе и хроматографии, флуоресцирующие квантовые точки и др. [1–10]. Как указывается в предисловии к монографии [1], «уже можно говорить о термине «наноаналитика»».

В качестве основы для создания чувствительных элементов аналитических устройств можно рассматривать фотонные кристаллы – упорядоченные структуры частиц (размером

в несколько сотен нанометров), обладающие уникальными оптическими свойствами [11, 12]. Внутри фотонного кристалла (как оптической среде) происходит периодическое изменение коэффициента преломления в масштабах, сравнимых с длиной волны в видимом или ближнем ИК-диапазоне [11]. Различают одно-, двух-, трехмерные фотонные кристаллы (в отличие от одномерных дифракционных решеток), обладающие периодичностью свойств в одном, двух и трех направлениях соответственно. Для трехмерных фотонных кристаллов возможно отражение света определенной длины волны при любом угле падения, т.е. в этом случае образуется оптическая среда, не пропускающая фотоны извне [11–13]. К настоящему времени фотонные кристаллы начинают использовать как оптические фильтры или переключатели светового потока, фокусирующие устройства, так называемые «суперлинзы» (среды с отрицательным показателем преломления), элементы запоминающих устройств и т.д. Для применения в химическом анализе наибольший интерес вызывает возможность изменения периодичности структуры фотонного кристалла при взаимодействии с другими веществами, например растворителями, кислотами, неорганическими ионами (Pb²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, K⁺), ПАВ, глюкозой и др. [14–18], а также при изменении температуры внешней среды и даже давления [19]. Такие процессы, происходящие с фотонным кристал-

лом под внешним воздействием, можно сравнить с изменением периода дифракционной решетки в спектральных приборах [11–18]. Аналитическим сигналом служит изменение длины волны отраженного света, что регистрируется либо спектроскопией зеркального отражения (по сдвигу максимумов на спектрах [14–16, 19]), либо визуально (без привлечения дополнительных приборов) [14, 15, 17, 18]. Например, для датчиков на ион K^+ наблюдается изменение цвета фотонных кристаллов от темно-красного до зеленого и синего в диапазоне концентраций 10 мкМ – 1 мМ – 100 мМ KCl [17].

Нами предложены органические матрицы с встроенными фотонными кристаллами, состоящими из полистирольных микросфер диаметром 230 нм [18]. Органические матрицы представляют собой «сэндвичевую структуру»: подложка (стекло, акриловые диски, фторид кальция), текстура с нанесенным на нее фотонным кристаллом и слой полидиметилсилоксана, закрывающий кристалл и прикрепленный к подложке. Предварительные исследования показали, что такие органические матрицы реагируют с некоторыми неполярными органическими растворителями, например толуолом или бензолом, изменяя свой цвет с исходного зеленого на красно-желтый [18, 20]. Таким образом, эти устройства могут работать в варианте тест-методов, не требующих инструментального измерения аналитического сигнала. Однако для повышения чувствительности и селективности, а также расширения возможностей подхода желательно проводить измерения с помощью оптических приборов.

Данная статья посвящена изучению характеристик фотонных кристаллов методами спектроскопии зеркального и диффузного отражения.

Экспериментальная часть

Аппаратура. Спектры зеркального отражения снимали при участии сотрудника кафедры неорганической химии МГУ, канд. хим. наук К.С. Напольского на любезно предоставленном им спектрометре «Lambda 950 UV/vis spectrometer» («Perkin Elmer», США). Спектры диффузного отражения снимали на спектроколориметре «Спектротон» (Россия) и сканирующем денситометре CS-9001 PC («Shimadzu», Япония).

Синтез органической матрицы на основе фотонных кристаллов [18]. Каплю 10%-й водной суспензии из стабилизированных полистирольных микросфер (диаметр сфер 230 нм) наносили на фторопластовую макропористую

подложку-текстуру. Полистирольные микросферы синтезированы проф. И.А. Грицковой (кафедра ВМС МИТХТ). После испарения воды микросферы образуют фотонный кристалл на фторопластовой подложке по механизму самосборки [21]. Органическую матрицу собирали по принципу «сэндвича»: на предметное стекло или акриловый диск наносили слой жидкого полидиметилсилоксана (ПДМС) марки «Sylgard 184 silicone elastomer kit», содержащего отвердитель, затем помещали пленку с фотонным кристаллом и сверху наносили покровный слой жидкого ПДМС. После застывания и отверждения смеси образовывалась твердая пленка из ПДМС. Полученную структуру высушивали при 80 °С в сушильном шкафу.

Реагенты. В работе использовали неполярные органические растворители: толуол и гексан («для спектроскопии», «Реахим»), бензол («х.ч.», «Реахим»). Пробы растворителей наносили на органические матрицы дозатором (0,01–0,05 мл).

Обсуждение результатов

Спектры зеркального отражения. Согласно литературным данным [14–17, 19], спектроскопия зеркального отражения – наиболее часто применяемый метод для изучения характеристик фотонных кристаллов. Спектры зеркального отражения синтезированных органических матриц в видимом и ближнем УФ-диапазоне снимали при варьировании угла отражения от 8 до 45° по отношению к нормали (площади пучка падающего света) и ограничении площади отражения. При увеличении угла отражения наблюдали сдвиг максимума спектра в область более коротких волн (от 544–546 нм при 8° до 510 и 482–485 нм при углах 30 и 45° соответственно), что согласуется с законом Вульфа–Брэгга. Наибольшую относительную интенсивность сигнала получили при углах отражения 13–23°, поэтому в дальнейшем использовали эти значения. Сравнивали спектры отражения ряда образцов фотонных кристаллов, полученных на предметных стеклах или на акриловом диске. Для всех образцов наблюдали в спектре отражения достаточно узкие (менее 50 нм у основания) и симметричные пики (рис. 1), что свидетельствует о хорошей воспроизводимости спектроскопических характеристик исходных (не обработанных растворителем) органических матриц в предложенных условиях синтеза: максимумы спектров наблюдаются при длине волны 520–526 нм. Узкий максимум спектра косвенно подтверждает, что

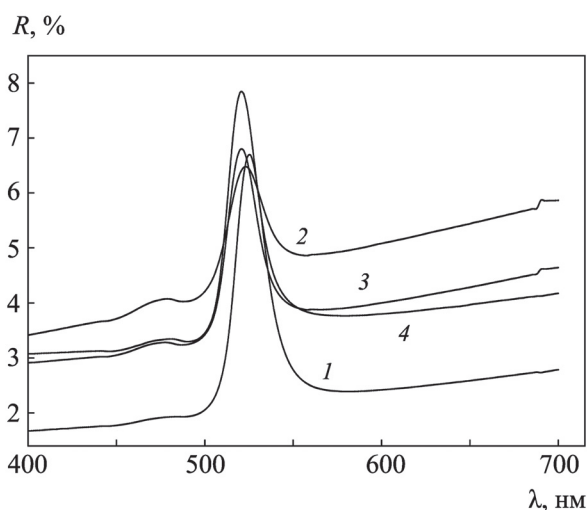


Рис. 1. Спектры зеркального отражения образцов фотонных кристаллов, синтезированных в одинаковых условиях, на предметном стекле. Спектрометр «Lambda 950 UV/vis spectrometer», угол отражения 23° . Максимумы спектров образцов (нм): 526 (№ 1), 524 (№ 2), 520 (№ 3 и № 4)

микросферы полистирола, из которых собран фотонный кристалл, распределяются по размерам в узком диапазоне. Фотонные кристаллы и органические матрицы на их основе являются анизотропной средой, поэтому снимали спектры зеркального отражения при вращении (от 0 до 180°) образца в горизонтальной плоскости. Изменения положения максимума спектра при повороте образца в горизонтальной плоскости не происходило, при этом незначительно менялась интенсивность сигнала.

Данный способ не подходит для изучения кинетики процессов, происходящих с фотонными кристаллами при взаимодействии с аналитом, поскольку снятие и обработка одного спектра зеркального отражения на использовавшемся спектрометре занимает до 8–10 мин.

Спектры диффузного отражения. Изучение спектров диффузного отражения как интегральной характеристики также может оказаться информативным, поскольку поверхность фотонных кристаллов не является идеально «гладкой» и однородной. Функция Гуревича–Кубелки–Мунка F , рассчитанная из R (относительного отражения слоя) и связанная с коэффициентом поглощения среды, применяется для количественных характеристик образцов с неоднородной поверхностью, например модифицированных сорбентов, мембран и др. [3, 5, 22]. Следует учитывать, что вид и интенсивность спектров диффузного отражения, полученных для одного объекта на разных приборах, могут несколько отличаться. Пример исходного спектра диф-

фузного отражения образцов на стеклянной и акриловой подложках, снятого в диапазоне длин волн 380–710 нм с шагом 10 нм («Спектротон»), представлен на рис. 2. Спектры образцов на разных носителях подобны, максимумы находятся при 530–535 нм; интенсивность сигнала выше для образца на акриловом диске. Аналогичную картину наблюдали и для спектров, полученных на сканирующем денситометре «CS-9001 PC», позволяющем плавно изменять длину волны в автоматическом режиме.

Кинетика изменения спектров отражения.

Для изучения изменений во времени, происходящих с фотонным кристаллом после нанесения пробы неполярного растворителя, выбрали сканирующий денситометр, поскольку для снятия спектра диффузного отражения требуется меньше 1 мин. Исходный спектр органической матрицы (до нанесения толуола, бензола или гексана) на акриловой подложке представлен на рис. 3, а. Для удобства сравнения спектров показана величина относительно $R_{\text{макс}}$. Толщина органической матрицы (фотонные кристаллы и слой ПДМС) для образца на акриловом диске составляет не более 0,1 мм. Спектр имеет максимум при 541 нм. После нанесения пробы толуола или бензола (0,02 мл) с органической матрицей происходят изменения, визуализирующиеся через 2–5 мин в зависимости от толщины слоя ПДМС – цвет поверхности меняется с зеленого на красновато-желтый. Изменения спектроскопических характеристик органической матрицы, фиксируемые денситометром, начинаются практически сразу. На рис. 3, б представлен спектр

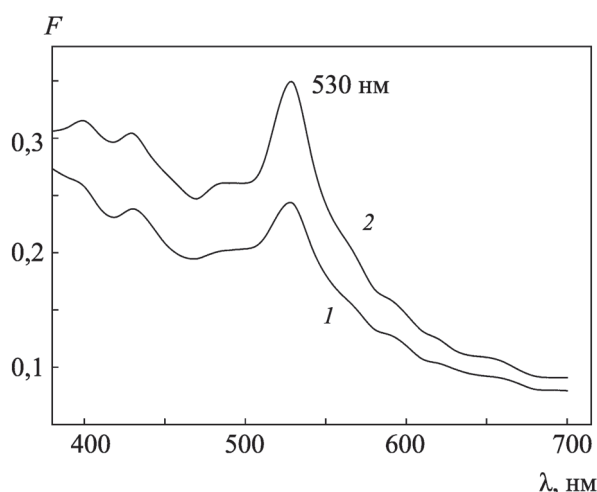


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (функция Гуревича–Кубелки–Мунка F) для образцов фотонных кристаллов, синтезированных: 1 – на акриловом диске; 2 – на предметном стекле. Спектроколориметр диффузного отражения «Спектротон»

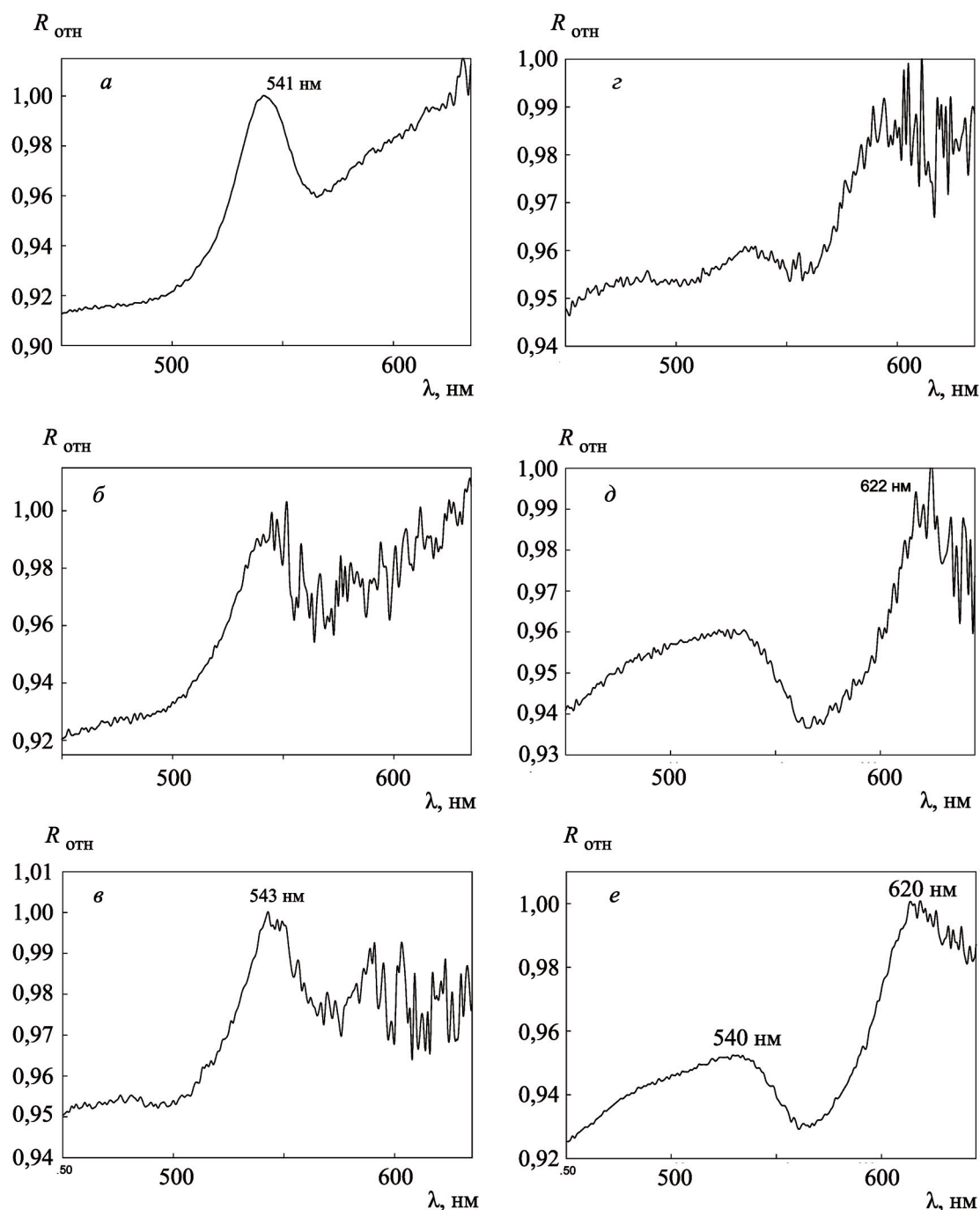


Рис. 3. Отклик фотонного кристалла при обработке толуолом. Спектры диффузного отражения образца на акриловом диске: *a* – исходный; *б* – через 40 с после нанесения 0,02 мл толуола; *в* – через 3,5 мин; *г* – через 6,5 мин; *д* – через 10 мин; *е* – через 15 мин. Сканирующий денситометр «CS-9001PC»

образца через 40 с после нанесения толуола (время, необходимое для сканирования образца в заданном диапазоне длин волн).

В области выше 540–550 нм наблюдаются интенсивные колебания сигнала, что, вероятно, отражает диффузию неполярного растворителя внутрь полимеризованного массива. При этом возможны следующие процессы, приводящие к изменению периода упаковки фотонного кри-

сталла. Во-первых, слой полидиметилсилоксана, находящийся над структурой фотонного кристалла, под действием неполярного растворителя постепенно набухает, сдвигая верхний слой микросфер. Во-вторых, растворитель может проникать внутрь фотонного кристалла, заполняя межчастичное пространство в упаковке и вытесняя из него воздух. Микросферы из полистирола при взаимодействии с неполярным

растворителем (например, с толуолом) могут набухать, раздвигаясь и увеличивая расстояние между центрами частиц и тем самым увеличивая «пустое» межчастичное пространство. В результате меняется период упаковки фотонного кристалла (другими словами – изменяется период дифракционной решетки). Напротив, внешние слои ПДМС могут препятствовать увеличению расстояния между набухающими микросферами и приводить к вдавливанию частиц друг в друга, к их деформации. Вероятно, все это приводит к периодическим сдвигам частиц в противоположных направлениях до наступления равновесия. Такие движения микросфер отражаются на спектрах обработанного толуолом образца, снятых через определенные промежутки времени, в виде дрейфа базовой линии, особенно значительного при длинах волн выше 540 нм. На спектрах, снятых через 3,5 и 6,5 мин (рис. 3, в, г) интенсивность максимума в «зеленой» области (около 540 нм) снижается, но появляется новый максимум выше 600 нм. Амплитуда колебаний, вызванная смещением микросфер, постепенно снижается (рис. 3, д); через 15 мин после нане-

сения пробы на органическую матрицу колебания становятся практически незаметными (рис. 3, е). Отчетливо виден второй максимум при 620–622 нм, подтверждающий изменение периода фотонного кристалла и смещение отраженного света в красную область. Таким образом, равновесие в результате нанесения толуола на поверхность органической матрицы, включающей фотонный кристалл из микросферических полистирольных частиц и слоя ПДМС, наступает через 15–20 мин, тогда как видимые изменения цвета наблюдаются уже через значительно меньшее время (до 5 мин).

Аналогичное изменение спектров диффузного отражения наблюдали и при нанесении бензола на органическую матрицу; время установления равновесия составляло около 15 мин, тогда как красно-желтый цвет на поверхности матрицы появлялся через 2–3 мин.

Таким образом, благодаря визуальным изменениям, подобные органические матрицы на основе фотонных кристаллов можно использовать для экспрессного обнаружения толуола и бензола, например, в тест-методах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе. Проблемы аналитической химии. Т. 20 / Под ред. С.Н. Штыкова. М., 2015.
2. Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2015.
3. Толмачева В.В., Аняри В.В., Ибрагимова Б.Н., Кочук Е.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 2015. Т. 70. № 11. С. 1313.
4. Шаповалова Е.Н., Ананьева И.А., Елфимова Я.А., Гринева Л.А., Мажуга А.Г., Шпигун О.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2012. Т. 53. № 2. С. 108.
5. Apyari V.V., Ioutsy A.N., Arkhipova V.V., Dmitrienko S.G., Shapovalova E.N. // Adv. in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. 2015. Vol. 6. N 2. P. 1.
6. Kostromskiykh A.A., Sokolova L.S., Pirogov A.V., Shpigun O.A. // Current Chromatogr. 2015. Vol. 2. N 1. P. 32.
7. Artemyeva A.A., Samarina T.O., Sharov A.V., Abramchuk S.S., Ovcharenko E.O., Dityuk A.I., Efimov K.M., Beklemishev M.K. // Microchimica Acta. 2015. Vol. 182. N 5–6. P. 965.
8. Timerbaev A.R., Pawlak K., Alekseenko S.S., Foteeva L.S., Matczuk M., Jarocz M. // Talanta. 2012. Vol. 102. P. 164.
9. Ayela C., Roquet F., Valera L., Granier C., Nicu L., Pugnierre M. // Biosens. Bioelectron. 2007. Vol. 22. P. 3113.
10. Morosanova E.I. // Talanta. 2012. Vol. 102. P. 114.
11. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Функциональные наноматериалы / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М., 2010.
12. Шишкин И.И., Рыбин М.В., Самусев К.В., Лимонов М.Ф., Киян Р.В., Чичков Б.Н., Кившарь Ю.С., Белов П.А. // Письма в ЖТЭФ. 2014. Т. 99. № 9. С. 614.
13. Климонский С.О., Абрамова В.В., Сеницкий А.С., Третьяков Ю.Д. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 12. С. 1244.
14. Fenzl Ch., Hirsch T., Wolfbeis O.S. // Sensors. 2012. Vol. 12. P. 16954.
15. Cui Q., Wang W., Gu B., Liang L. // Macromolecules. 2012. Vol. 45. P. 8392.
16. Coukouma A.E., Smith N.L., Asher S.A. // Analyst. 2015. Vol. 140. P. 6517.
17. Fenzl Ch., Kirchengner M., Hirsch T., Wolfbeis O.S. // Chemosensors. 2014. Vol. 2. P. 207.
18. Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Грицкова И.А., Иванов А.В., Флид В.Р., Корешкова А.Н. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 58.
19. Fischer L.H., Karakus M., Meier R.J., Risch N., Wolfbeis O.S., Holder E., Schaferling M. // Chem. Eur. J. 2012. Vol. 18. P. 15706.
20. Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Корешкова А.Н., Грицкова И.А., Золотов Ю.А. / Тез. докл. IV Респ. конф. «Аналитика РБ-2015». Минск, 15–16 мая 2015 г. С. 53.
21. Козлов А.А., Грицкова И.А., Басырева Л.Ю. // Фотоника. 2010. № 6. С. 30.
22. Самарина Т.О. / Дис. ... канд. хим. наук. М., 2012.

SPECTRA OF REFLECTION OF ORGANIC MATRIXES BASED ON PHOTONIC CRYSTAL STRUCTURES OF POLYSTYRENE MICROSPHERES WITH PARTICLE SIZE 230 NM

A.V. Ivanov^{1*}, A.A. Kozlov², A.N. Koreshkova¹, S.D. Abdullaev³, I.A. Fedorova¹

(¹Analytical Chemistry Division, Chemistry Department of M.V. Lomonosov Moscow State University; ²Physics Division, M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University; ³Physical Chemistry Division, M.V. Lomonosov Moscow Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University; *e-mail: sandro-i@yandex.ru)

The specular reflection and diffusion reflectance spectra of the organic matrixes based on the photonic crystals from polystyrene microspheres (particle size 230 nm) and polydimethylsiloxane layers, which were imposed on the quartz glass and acryl plates, were plotted. The site of the organic matrix changes the color from green to red-yellow during 2–5 min after the interaction with the non-polar solvent. The kinetics of the structural changes, occurring after the treatment of the organic matrix by the non-polar organic solvent (such as toluene, benzene, *n*-hexane), has been investigated by the diffusion reflectance spectroscopy. The equilibria within the organic matrix were achieved during 15–20 min.

Key words: photonic crystals, specular reflection spectroscopy, diffusion reflectance spectroscopy.

Сведения об авторах: *Иванов Александр Вадимович* – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (sandro-i@yandex.ru); *Козлов Андрей Аркадьевич* – доцент кафедры физики МИТХТ имени М.В. Ломоносова (Московский технологический университет), канд. техн. наук (anar42@yandex.ru); *Корешкова Александра Николаевна* – студент химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (koresh.msu@gmail.com); *Абдуллаев Собир Дилишодович* – аспирант кафедры физической химии МИТХТ имени М.В. Ломоносова (Московский технологический университет) (sobirabd@yandex.ru); *Фёдорова Ирина Александровна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (irinafedorova89@gmail.com).