ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2018, том 92, № 8, с. 1283–1288

СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА И КВАНТОВАЯ ХИМИЯ

УДК 543.4:535.421

СЕНСОР НА ОСНОВЕ ФОТОННОГО КРИСТАЛЛА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ПАРОВ БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА И *o*-КСИЛОЛА

© 2018 г. Е. С. Большаков[1], А. В. Иванов[1, 2,*], А. А. Козлов[3], С. Д. Абдуллаев[3]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия*
[2]*Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва, Россия*
[3]*Московский технологический университет,*
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
**e-mail: sandro-i@yandex.ru*

Поступила в редакцию 25.10.2017 г.

Исследовано воздействие паров бензола, толуола и *o*-ксилола на оптические свойства сенсорной матрицы на основе фотонного кристалла и ее составляющих методом спектроскопии диффузного отражения в видимой области спектра. Рассмотрено влияние материала подложки фотонной сборки на параметры запрещенной зоны. Показана возможность визуального обнаружения паров насыщенных неполярных органических растворителей сенсором на основе фотонного кристалла. Предложен механизм возникновения аналитического отклика сенсора.

Ключевые слова: фотонный кристалл, диффузное отражение, неполярные органические растворители
DOI: 10.7868/S0044453718080137

Наноструктурные материалы за последние годы находят новое применение в различных областях науки и техники, химический анализ не оказался исключением. Пример нового подхода в анализе – использование фотонных кристаллов (**ФК**) – наноразмерных регулярных структур, имеющих периодический коэффициент преломления, для создания сенсоров. Фотонные наноструктуры можно классифицировать как одно-, двух- или трехмерные в зависимости от того, в какой периодичности находится их структура. Наиболее простой вариант – одномерные ФК, в которых периодичность наблюдается только в одном направлении. Они в первую очередь известны как брэгговское зеркало или распределенный брэгговский отражатель [1]. Двухмерные ФК характеризуются периодичностью в двух пространственных направлениях, а трехмерные – в трех. Примеры трехмерных ФК – структуры опала, обратного опала и не- плотноупакованная гранецентрированная структура. Такая терминология происходит от названия минерала – природного опала, имеющего аналогичную трехмерную периодическую структуру. Внутри таких структур формируются разрешенные и запрещенные зоны для фотонов с различной энергией. В запрещенной зоне плотность фотонов в материале становится минимальной, что и приводит к избирательному отражению света.

Волна, проходящая через регулярно упорядоченную структуру, подчиняется условию Вульфа, модифицированному для ФК [2]:

$$m\lambda = 2nd\sin\theta,$$

где m – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны отраженного света, n – средний показатель преломления периодической структуры, d – период кристаллической решетки в направлении распространения света, θ – угол скольжения (брэгговский угол). Из уравнения видно, что достигнуть изменения длины волны отраженного излучения ФК можно в случае, если аналит окажет воздействие на средний коэффициент преломления структуры или на период кристаллической решетки.

Одним из первых интерес к использованию ФК с изменяемыми оптическими характеристиками в качестве аналитических сенсоров проявил С. Эшер (Питтсбург, США). В его научной группе внимание сосредоточено на структурах ФК, представляющих собой кристаллические коллоидные массивы (**ККМ**), которые построены из упорядоченных ансамблей частиц, сформированных на подложке и помещенных в полимерную матрицу [3]. К основным достижениям Эшера и его группы можно отнести создание сенсоров для определения

ионов Pb^{2+} и Ni^{2+}, глюкозы, аммиака и 2,4,6-тринитротолуола [4–8].

Уже сегодня на основе ФК, имеющих различные структуры, показана возможность создания физических датчиков для определения температуры и механического давления [9,10]; химических сенсоров – для обнаружения небольших ионов, молекул, органических растворителей, паров и для оценки ионной силы и pH раствора [11–14]; биологических – для детектирования ДНК, обнаружения белков, токсинов, бактерий и вирусов [15–17]. При этом отклик сенсора может достигаться различными путями, например, за счет реакции аналита с модифицирующим реагентом, иммобилизованным в структуру, или с реакционноспособной пленкой, которая нанесена поверх структуры кристалла. В самом простом случае отклик можно получить при воздействии непосредственно на структуру ФК.

Трехмерные ФК на основе полимерных кристаллических коллоидных массивов (**ПККМ**) благодаря своим свойствам представляют наибольший интерес в качестве экспрессного тест-метода определения органических растворителей. В статье К. Фенцля и соавторов (Регенсбург, Германия) представлена сводная таблица возможности определения этанола, ацетона, бензола и других растворителей с применением ФК [18]. Детектирование большинства из этих растворителей основано на способности полимерной матрицы или частиц ПККМ, наиболее часто сформированных из полистирола, набухать под действием аналита с последующим батохромным сдвигом спектра зеркального отражения [19–21]. Комбинирование материала частиц, матрицы, подложки, использование различных подходов сборки массива и условий воздействия аналита на весь массив позволит создать универсальные датчики для комплексного анализа с использованием тест-методов.

На сегодня основным типом тест-методов для определения смеси бензола, толуола и ксилола (**БТК**) являются индикаторные трубки, которые за счет реакции с определяемыми веществами изменяют цвет. Данный метод требует использования насоса-аспиратора для прокачивания строго заданного объема воздуха через трубку. Существенным недостаток методов, в которых используются индикаторные трубки, – высокая погрешность в большинстве случаев, а также невозможность непрерывного мониторинга паров БТК. В то время как сенсоры на основе ФК сочетают в себе достоинства инструментальных и тест-методов, благодаря чему с их помощью возможно непрерывное измерение общей концентрации смеси БТК или составных компонентов смеси с высокой точностью.

Цель настоящей работы – исследование воздействия БТК в газообразном и жидком состоянии на сенсорную матрицу на основе ФК. Используемые в экспериментах ФК представляли собой ПККМ, сформированные на различных подложках и покрытые полимерной матрицей. Для исследования использовали метод спектроскопии диффузного отражения в видимой области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты: органические растворители – толуол (“ч. д. а.”, Реахим, Россия), *о*-ксилол и бензол (“ч.”, Реахим, Россия).

Аппаратура: мини-спектрофотометр (калибратор цифровых мониторов) X-Rite Eye-One i1 Basic Pro для получения спектров диффузного отражения в диапазоне 380–730 нм. Для дозирования и нанесения жидких проб использовали хроматографический микрошприц Hamilton Microliter 705 N объемом 50 мкл.

Объекты исследования. Упорядоченные структуры получали из полистирольных частиц со средними диаметрами 170, 250, 280 нм методом самоорганизации из водно-изопропанольной суспензии [22]. В качестве подложек для ПККМ использовали предметное стекло, поликарбонат (**ПК**) и полиэтилентерефталат (**ПЭТФ**) толщиной 1–2 мм. Подложку с упаковкой полистирольных частиц закрывали матрицей из полидиметилсилоксана (**ПДМС**) толщиной 350–400 мкм.

Методика эксперимента. В качестве исследуемых аналитов выбрали токсичные растворители: бензол, толуол и ксилол, широко используемые в промышленности. Образцы подвергали воздействию до тех пор, пока положение запрещенной зоны на спектре диффузного отражения не переставало изменяться, или она не смещалась за границу видимого излучения.

Исследование воздействия насыщенных паров органических неполярных растворителей проводили путем выдерживания ФК с парами растворителей в замкнутой системе, в роли которой выступал бюкс объемом 8 мл, с последующим снятием спектра диффузного отражения через заданные интервалы времени. Перед началом эксперимента образцы ФК и растворители кондиционировали до 23 ± 2 °C. После кондиционирования бюкс заполняли 7 мл растворителя и закрывали предметным стеклом с нанесенным слоем ПДМС, плотно прижимая его грузом массой около 200 г, что позволяло получить насыщенные пары и исключить их утечку за счет создания герметичного соединения между стеклянной кромкой бюкса и ПДМС. Через 30 мин после заполнения бюкса снимали исходный спектр диффузного отражения кристалла и меняли

предметное стекло на исследуемый образец ФК. По истечению заданного интервала времени образец ФК извлекали, бюкс прикрывали предметным стеклом и повторно снимали спектр образца.

Исследование воздействия растворителя в жидком состоянии. Перед экспериментом снимали исходный спектр диффузного отражения образца ФК, затем на поверхность образца точно дозировали пробу растворителя (5–20 мкл) и выдерживали до полной диффузии в массив кристалла и испарения избытка растворителя с поверхности ПДМС. Далее через заданные промежутки времени снимали спектры образца.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики исходных образцов ФК. Полученный ПККМ представляет собой поликристалл, состоящий из фрагментов упорядоченных частиц, расположенных в узлах гранецентрированной кубической решетки. В связи с этим наиболее воспроизводимые результаты можно получить, используя метод спектроскопии диффузного отражения, который зарекомендовал себя как позволяющий получить интегральные характеристики объекта [23]. При исследовании кристаллов различных партий, сформированных из частиц, имеющих одинаковый средний диаметр, выявлено, что положение максимума на спектре диффузного отражения практически всегда остается неизменным от партии к партии. Максимумы отраженного излучения, соответствующие ФК со средним диаметром частиц 170, 250 и 280 нм, лежат в видимой области спектра и находятся при 450, 540, 620 нм соответственно. Различия интенсивности отраженного излучения у образцов вызваны условиями формирования упорядоченной структуры. Ширина запрещенной зоны зависит от диапазона распределения по размерам частиц, используемых для сборки ПККМ. Так, по результатам измерения среднего диаметра частиц методом динамического рассеяния света (средний диаметр частиц 250 нм) получено следующее распределение частиц: 255 нм – 23.8%, 164 нм – 6.5%, 396 нм – 2.7%.

Влияние материала подложки. Исследование ФК на различных подложках проводили на образцах, сформированных параллельно из одной партии полистирольных частиц, имеющих средний диаметр 170 нм. В качестве подложек использовали предметное стекло, пластины из поликарбоната и ПЭТФ. Визуально заметно, что образцы на предметном стекле, в отличие от образцов на полимерных подложках, имеют более тусклый цвет, и их ПККМ распределен по большей площади. На исходных спектрах диффузного отражения образцов, сформированных на подложках из поликарбоната и ПЭТФ, наблюдали более выраженный максимум отражения и увеличение интенсивности сигнала, что свидетельствовало о большем количестве слоев или о наличии более регулярной упаковки частиц. Отличие структур ПККМ на стеклянных и полимерных подложках связано с различной смачиваемостью подложек суспензией частиц.

Вместе с тем, при сравнении спектров диффузного отражения ФК на различных подложках после воздействия паров *о*-ксилола обнаружили схожее изменение аналитического сигнала в зависимости от времени (рис. 1). В экспериментах, проводимых на образцах, представляющих собой стеклянные, ПЭТФ и поликарбонатные подложки с покровным слоем ПДМС без массива фотонных кристаллов, обнаружено, что пары *о*-ксилола при воздействии в течение 60 мин не вызывали существенных изменений спектральных характеристик. Тем не менее, при длительном воздействии происходило незначительное набухание полимерных

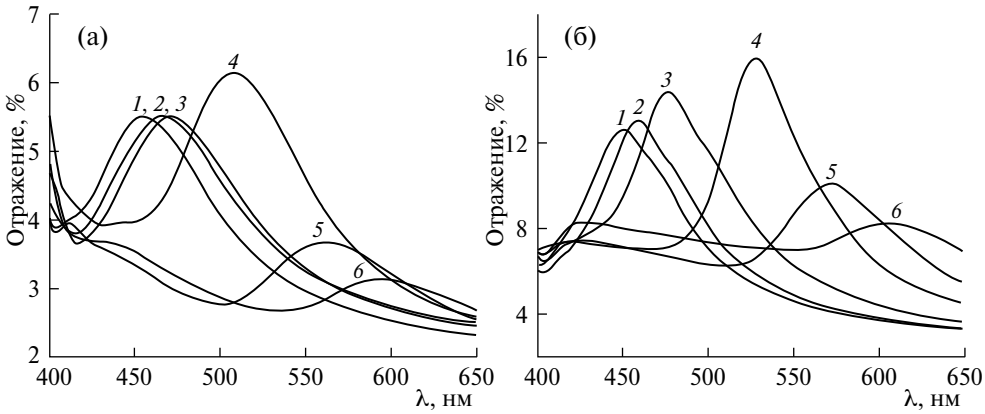

Рис. 1. Положение запрещенной зоны ФК (на стеклянной (а) и поликарбонатной (б) подложках) на спектре диффузного отражения при воздействии насыщенных паров *о*-ксилол; *1* – исходное, *2*, *3*, *4*, *5* и *6* – смещение при взаимодействии аналита в течение 15, 30, 60, 120 и 240 мин соответственно.

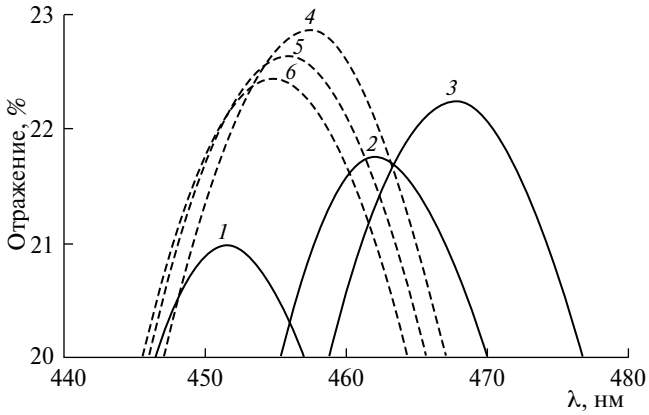

Рис. 2. Положение запрещенной зоны ФК на спектре диффузного отражения при воздействии насыщенных паров *о*-ксилол; *1* – исходное, *2* и *3* – смещение при взаимодействии аналита в течение 30 и 60 мин, *4*, *5* и *6* – смещение после прекращения воздействия аналитом в течение 30, 60 мин и 24 ч соответственно.

подложек – ПЭТФ и ПК, которое может вносить погрешность в сдвиг максимума отражения за счет изменения периода решетки кристалла.

Воздействие паров бензола, толуола и ксилола. Методом спектроскопии диффузного отражения оценивали кинетику взаимодействия ФК с насыщенными парами БТК в статических условиях. Обнаружено, что непродолжительное (в зависимости от типа паров) воздействие паров БТК на сенсорную матрицу с полистирольными частицами приводит к значительному увеличению интенсивности отражаемого излучения (рис. 2), причем наибольшее увеличение наблюдали на подложке из поликарбоната. Вероятно, это вызвано дополнительным структурированием упаковки частиц. Однако после продолжительного воздействия наряду с батохромным сдвигом запрещенной зоны происходило расширение области максимума отражения и значительное снижение интенсивности отражаемого излучения.

Выявлено закономерное увеличение времени отклика на кристаллах с диаметром частиц 170, 250 и 280 нм на всех типах подложек от бензола к *о*-ксилолу. При воздействии насыщенных паров растворителей на образцы окончательное смещение запрещенной зоны в видимом диапазоне длин волн для ФК со средним диаметром частиц 170 нм на поликарбонатной подложке происходило через 240 мин для *о*-ксилола, 60 мин для толуола и менее 30 мин для бензола (рис. 3, таблица). Данные для ФК со средним диаметром 250 и 280 нм представлены в таблице. Во всех экспериментах наблюдали равномерное изменение цвета ФК.

Изменение цвета фотонных кристаллов после воздействия насыщенных паров БТК

d, нм	Цвет		$t_{кр}$, мин		
	I	II	бензол	толуол	*о*-ксилол
170	синий	зеленый	30	120	480
250	зеленый	красный	15	30	60
280	оранжевый	красный	< 15	15	~30

Обозначения: d – средний диаметр частиц ПККМ, I и II – цвет исходного кристалла и после достижения критического объема ($V_{кр}$) аналита (критическим в данном случае считается объем насыщенных паров аналита, после превышения которого наступает смещение запрещенной зоны в инфракрасную область спектра или разрушение ансамбля частиц и помутнение фотонного кристалла); $t_{кр}$ – время, необходимое для достижения $V_{кр}$. Сдвиг при $d = 280$ нм происходит к верхней границе видимой области спектра.

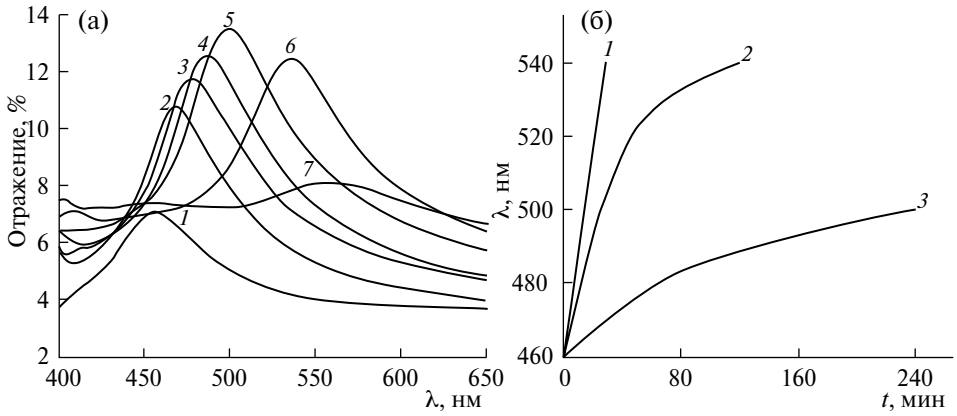

Рис. 3. Положение запрещенной зоны ФК (средний диаметр частиц 170 нм) на спектре диффузного отражения при воздействии насыщенных паров *о*-ксилол (а: *1* – исходное, *2*, *3*, *4*, *5*, *6* и *7* – смещение при воздействии аналита в течение 30, 60, 120, 240, 480 и 2400 мин соответственно) и кинетические кривые отклика ФК на пары (б: *1* – бензола; *2* – толуола; *3* – *о*-ксилола).

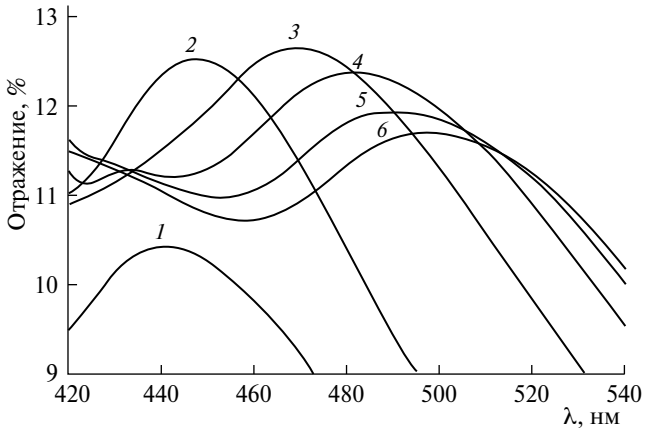

Рис. 4. Положение запрещенной зоны ФК на спектре диффузного отражения при нанесении жидкой пробы толуола; *1* – исходное, *2*, *3*, *4*, *5* и *6* – смещение при воздействии аналита в течение 1.5, 3, 4, 5 и 6 мин соответственно.

Полученные результаты можно объяснить в первую очередь высоким давлением насыщенных паров бензола – 100 гПа против 29.1 гПа у толуола и 6.69 гПа у *о*-ксилола при 20 °С, поскольку коэффициенты диффузии бензола и толуола в ПДМС сопоставимы [24]. Можно заметить, что смещение запрещенной зоны на спектрах диффузного отражения, приведенных на рис. 1б и 3а, происходит за отличающееся время. Это может объясняться различной толщиной слоя ПДМС, что, в свою очередь, позволяет регулировать диапазон чувствительности варьированием толщины за счет изменения времени диффузии аналита к фотонной структуре. На основании результатов, полученных при воздействии паров БТК, можно сделать вывод о принципиальной возможности качественной и количественной оценки паров с использованием графиков, построенных по кинетическим кривым (рис. 3б).

Воздействие растворителей. Сравним данные, полученные для насыщенных паров неполярных растворителей, с результатом непосредственного воздействия растворителей в жидком виде на фотонный кристалл. На примере толуола исследовали воздействие растворителя на ФК, нанося пробы объемом до 20 мкл непосредственно на поверхность сенсора, при этом наблюдали сдвиг максимума отражения от 440 до 500 нм (рис. 4). Окончательное изменение цвета ФК наступало в среднем через 6–8 мин.

Необходимо отметить, что такой метод нанесения жидкой пробы растворителя связан с определенными трудностями. Во-первых, достаточно сложно распределить пробу равномерно по заданной площади сенсорной матрицы, не прибегая к дополнительным инструментам. Во-вторых, диффузия пробы растворителя к упаковке частиц ФК происходит неравномерно. Изначально изменение цвета наблюдается под самым центром капли с образованием градиента цвета по всей площади обработанного участка. В-третьих, в то время как проба диффундирует в объем ФК, часть ее испаряется с поверхности “вхолостую” – не приводя к заметным изменениям цвета у границ обработанной зоны.

Возможный механизм спектрального отклика. Предположительно, за механизмы спектрального сдвига, вызванного воздействием БТК, отвечают два фактора: изменение среднего коэффициента преломления периодической структуры и набухание матрицы из ПДМС полимерного кристаллического коллоидного массива, приводящие к изменению периода решетки.

Таким образом, нами показана принципиальная возможность практического применения сенсоров на основе фотонных кристаллов для суммарного обнаружения компонентов смеси БТК в городском воздухе, химических лабораториях, промышленных помещениях и т.д. Поскольку в настоящий момент сенсоров, способных селективно определять компоненты смеси БТК, на рынке нет, дальнейшее исследование ФК открывает возможность создания селективных сенсоров для определения БТК.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (код проекта № 18-03-00397).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang S.* // IEEE J. Quant. Electron. 1974. V. 10. № 4. P. 413.
2. *Hu L., Serpe M.J.* // Chem. Commun. 2013. V. 49. № 26. P. 2649.
3. *Asher S.A., Holtz J., Liu L., Wu Z.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. № 11. P. 4997.
4. *Reese C.E., Asher S.A.* // Anal. Chem. 2003. V. 75. № 15. P. 3915.
5. *Baca J.T., Finegold D.N., Asher S.A.* // Analyst. 2008. V. 133. № 3. P. 385.
6. *Alexeev V.L., Das S., Finegold D.N., Asher S.A.* // Clin. Chem. 2004. V. 50. № 12. P. 2353.
7. *Kimble K.W., Walker J.P., Finegold D.N., Asher S.A.* // Anal. Bioanal. Chem. 2006. V. 385. № 4. P. 678.
8. *Lu W., Asher S.A., Meng Z. et al.* // J. Hazard. Mater. 2016. V. 316. P. 87.
9. *Exner A.T., Pavlichenko I., Lotsch B.V. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2013. V. 5. № 5. P. 1575.
10. *Zhao Y.F., Liu K.Y., McClelland J., Lu M.* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 104. № 16. P. 161110.
11. *Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* // Sensors. 2012. V. 12. № . 12. P. 16954.
12. *Chen Y., Fegadolli W.S., Jones W.M. et al.* // ACS nano. 2013. V. 8. № 1. P. 522.

13. *Fenzl C., Wilhelm S., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 5. № 1. C. 173.

14. *Li C., Lotsch B.V.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. № 49. P. 6169.

15. *Shen W.Z., Li M.Z., Wang B.L. et al.* // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 16. P. 8127.

16. *Li J., Wang H., Dong S. et al.* // Chem. Commun. 2014. V. 50. № 93. P. 14589.

17. *Shafiee H., Lidstone E.A., Jahangir M. et al* // Sci. Reports. 2014. V. 4. DOI: 10.1038/srep04116

18. *Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. № 13. P. 3318.

19. *Wang Z., Zhang J., Li J. et al.* // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. № 4. P. 1264.

20. *Wang Z., Zhang J., Xie J. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. № 3. P. 1397.

21. *Zhang Z., Kim D.S., Lin C.Y. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. № 24. P. 7769.

22. *Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Грицкова И.А. и др.* // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 6. С. 58.

23. *Иванов А.В., Козлов А.А., Корешкова А.Н. и др.* // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2: Химия. 2016. Т. 57. № 6. С. 404.

24. GESTIS Substance database http://gestis-en.itrust.de (23.08.2017)