

УДК 543.4

ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ И ИХ АНАЛОГИ КАК СРЕДСТВО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2022 г. Е. С. Большаков^а, И. С. Щемелев^а, А. В. Иванов^{а, б, *}, А. А. Козлов^с^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия^бИнститут общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук
Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия^сМИРЭА – Российский технологический университет,
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова
просп. Вернадского, 86, Москва, 119454 Россия

*e-mail: sandro-i@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.03.2022 г.

После доработки 24.04.2022 г.

Принята к публикации 25.04.2022 г.

Природа создала наноструктуры, которые привлекли к себе внимание за счет сочетания уникальных свойств. Одним из множества вариантов наноструктур являются упорядоченные структуры — фотонные кристаллы, способные отражать узкую полосу видимого излучения, что позволяет использовать их в оптике, электронике, нанотехнологиях, химическом анализе. Незначительное воздействие на фотонные кристаллы на макроуровне приводит к существенным изменениям на микроуровне. Это свойство легло в основу создания селективных сенсоров, позволяющих экспрессно проводить анализ. Создание сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов состоит из трех основных этапов: формирования упорядоченных структур, придания специфических свойств, регистрации и интерпретации аналитического сигнала. Результатом такого комплексного подхода являются сенсорные устройства, позволяющие в режиме реального времени определять концентрации мишеней различной природы — от ионов и маленьких молекул до белков и клеток.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, сенсорные материалы, оптические наноструктуры, тест-средства.

DOI: 10.31857/S0044450222100036

МЕХАНИЗМ ОТКЛИКА ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

На протяжении многих веков самые красивые и яркие переливающиеся цвета различных предметов, встречающихся в природе (например, жуков, бабочек и минерала — опала), очаровывали людей. Такие цвета появляются исключительно за счет физических эффектов: рассеяния, отражения, преломления, дифракции и интерференции; результат называют “структурным цветом” — феноменом, который постоянно привлекает внимание многих поколений ученых.

Еще в 1887 г. лорд Рэйли продемонстрировал фотонную запрещенную зону (ФЗЗ) в 1D периодической структуре — брэгговском зеркале [1, 2]. Однако впервые идея управления спонтанным излучением в 3D периодической структуре предложена Быковым в 1972 г [3]. В 1987 г. Эли Яблонович и Саджив Джон расширили концепцию за-

прещенной зоны на 2D и 3D структуры и ввели термин “фотонный кристалл” [4, 5].

Фотонные кристаллы (ФК) — это метаматериалы с упорядоченной структурой, с характерным периодическим изменением показателя преломления (диэлектрической проницаемости) в пространстве с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света, проявляющуюся в иризации. Волна, проходящая через регулярно упорядоченную структуру, подчиняется условию Вульфа–Брэгга (рис. 1). Поскольку диаметр частиц в узлах решетки лежит в субмикронном диапазоне, дифракции подвержена видимая область спектра, при этом необходимо учитывать преломление лучей при прохождении через среды с различным показателем преломления. Объединяя закон Вульфа–Брэгга с законом Снеллиуса для трехмерного ФК с гранецентрированной кубической решеткой, получим следующее равенство:

$$m\lambda = 2d_{111}\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{air}}^2} \sin^2\theta, \quad (1)$$

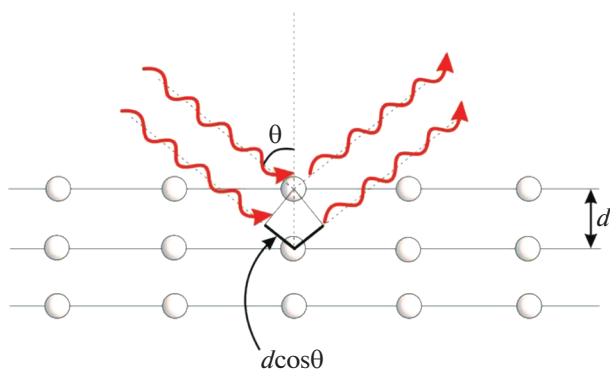


Рис. 1. Схема взаимодействия света с упорядоченной наноструктурой [6].

где m – порядок дифракционного максимума, λ – длина волны максимума на полосе отражения, d_{111} – межплоскостное расстояние между кристаллическими плоскостями (111), n_{eff} – эффективный показатель преломления структуры, n_{air} – показатель преломления среды, из которой падает свет, θ – угол падения.

Физика и аналитическая химия ставят разные задачи: если для физики от материала требуются стабильность и неизменяемость его характеристик во времени, то для химии важна возможность изменения состояния системы в зависимости от свойств окружающей среды, т.е. использование этого материала в химическом анализе. В данном обзоре мы будем рассматривать получение сенсорных материалов на основе фотонно-

кристаллических массивов и их аналогов, а также особенности и возможности их применения для аналитических целей. Так, например, длина волны отраженного света изменится, когда при взаимодействии с аналитом изменится ориентация массива кристалла, эффективный показатель преломления структуры или ее период. Наиболее частым вариантом отклика при химическом воздействии является батохромный сдвиг экстремума на спектрах отражения или пропускания за счет таких процессов, как, например, набухание монодисперсных сферических частиц (МСЧ) или матрицы при воздействии аналитов. На рис. 2 приведены примеры формирования аналитического отклика сенсорной матрицы на основе ФК при таком воздействии. В приведенных примерах происходит изменение межплоскостного расстояния между кристаллическими плоскостями d и, как следствие, изменение длины волны максимума на полосе отражения в соответствии с уравнением (1).

Обычно при проведении анализа в той или иной мере необходимо учитывать все параметры уравнения (1), поскольку даже в приведенных примерах при набухании материала помимо объема изменяется эффективный показатель преломления n_{eff} . Эффективный показатель преломления можно рассчитать по следующей формуле:

$$n_{\text{eff}}^2 = n_p^2 \phi_p + n_m^2 \phi_m, \quad (2)$$

где ϕ_p и ϕ_m – объемные доли коллоидных частиц и матрицы соответственно, n_p и n_m – показатели преломления частиц и матрицы соответственно.

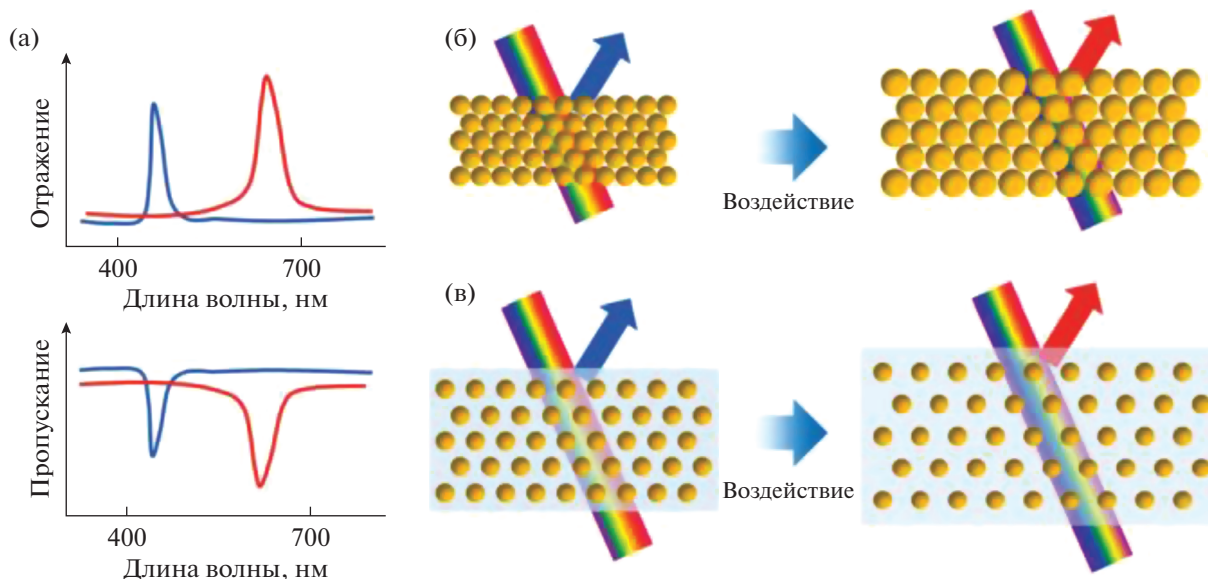


Рис. 2. Примеры механизмов отклика фотонно-кристаллического сенсора: (а) батохромный сдвиг на спектрах отражения и пропускания за счет изменения (б) объема монодисперсных сферических частиц или (в) объема чувствительной матрицы при воздействии аналита [7].

Несмотря на то, что параметры структуры часто меняются одновременно, относительное изменение периода, как правило, гораздо более значительно, чем показателя преломления, хотя датчики, которые используют изменение показателя преломления, могут показывать более высокую чувствительность и более короткое время отклика. Из этого следует, что монодисперсные частицы — ключевой компонент ФК, поскольку однородность их размера, формы, поверхности, внутренней структуры, упорядоченное взаимное расположение и т.д. влияют на свойства получаемых сенсорных матриц. Частицы могут различаться по структуре (сферические, янусы, многокомпонентные и т.д.) и по природе материалов (полимерные гидрофобные и гидрофильные, неорганические из оксидов или сульфидов, с комбинацией различных материалов и т.д.), для фотонных кристаллов наиболее распространены МСЧ из диоксида кремния и полистирола. В большинстве случаев процесс получения МСЧ трудоемок, и это обстоятельство существенным образом сдерживает синтез частиц в промышленном масштабе и, соответственно, получаемых из них сенсорных матриц.

Таким образом, аналитическим сигналом фотонно-кристаллических сенсоров является визуально наблюдаемое изменение структурного цвета или смещение максимума/минимума полосы отражения/пропускания, которое регистрируется как гипсохромный или батохромный сдвиг, а также изменение интенсивности отражения/пропускания (гипер- или гипохромный эффект) в результате воздействия аналита. Качественный анализ можно осуществлять визуально по факту изменения цвета, например с зеленого на красный, фиксируемого при одинаковых углах наблюдения, а количественный — путем регистрации времени, необходимого для изменения цвета фотонного кристалла, или по величине смещения ФЗЗ за фиксированное время. Подход позволяет проводить мониторинг в случае, если отклик сенсорной матрицы на аналит обратим, и после снятия воздействия она приобретает первоначальные характеристики. Способность к регенерации (обратимость спектральных характеристик) некоторых ФК является одним из важных преимуществ.

ФОРМИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР

На данный момент предложено около десятка всевозможных методов укладки монодисперсных сферических частиц в упорядоченную структуру. Основным методом получения упорядоченных структур является самоорганизация из дисперсии МСЧ. Под самоорганизацией будем подразумевать методы без возможности укладки МСЧ в

конкретную точку, но с возможным применением внешних сил.

Двухмерные фотонно-кристаллические системы, как и их аналоги проявляют структурную периодичность в двух пространственных направлениях. Данные материалы встречаются реже, чем одномерные и трехмерные фотонно-кристаллические структуры. Это объясняется тем, что получение двухмерных массивов сильно усложняется фактором удерживания света, который требует, чтобы структуры были достаточно большими либо по сравнению с пятном падающего луча, либо по сравнению с лучом, заключенным в третьем измерении [7]. Для получения подобных структур применяют методы самоорганизации [8, 9], спин-покрытия [10–15], электрофоретического осаждения [16], Ленгмюра–Блоджетт [17], прямого осаждения коллоидных частиц субстрата техникой roll-to-roll [18] и др.

В процессе сборки действуют коллоидные силы, которые упорядочивают МСЧ. Соответственно, методы самоорганизации можно классифицировать на основе движущей силы коллоидного уплотнения, а именно: гравитационной/инерционной, капиллярной (и поверхностного натяжения), электрической и магнитной [19–21]. В зависимости от условий осаждения выделяют несколько разновидностей подобных методов.

Нельзя не упомянуть все разнообразие методов изготовления ФК. К настоящему времени используют четыре основных подхода укладки МСЧ в кристаллическую структуру: *микроманипуляция* (micromachining) “сверху вниз” [22–26], *голографическая литография* (holographic lithography) [27–29], *мультифотонная литография* (multiphoton lithography) [30–34] и *самоорганизация* (self-assembly) “снизу вверх”. Первым трехмерным ФК, в котором теоретически обнаружена ФЗЗ, была структура с симметрией решетки алмаза, в узлах которой размещались диэлектрические коллоиды [22]. Первые фотонные кристаллы для работы микроволнового диапазона изготавливали *механическими методами*, такими как прямое сверление или послойная укладка перпендикулярных слоев параллельных стержней из низкопотенциальных диэлектрических материалов [35–37]. Сверление методом *фокусируемого ионного пучка* (focused ion beam) позволяет изготовить ФК высокого разрешения уже для оптического диапазона, однако метод отличается высокой стоимостью и ограничением в материалах [38]. Обратным методом с аналогичными возможностями является *электронная литография* (electron-beam lithography). Метод многостадийный, сначала отверждают фоточувствительный полимер пучком электронов, затем удаляют неотвержденный полимер в проявителе [39–41]. Литография наиболее успешно применяется для получения

двухмерных ФК малой толщины. Подход заключается в интерференции двух или более когерентных волн, которые формируют периодическое распределение интенсивности поля из нескольких некопланарных лазерных лучей в фоточувствительном полимере — *голографическая интерференционная литография* (holographic interference lithography), однако метод ограничен средним разрешением [27, 42, 43]. Также используют технологию *атомно-слоевого осаждения* (atomic layer deposition) [44, 45].

ПРИДАНИЕ СТРУКТУРАМ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Встречаются три основных метода модификации ФК с целью создания стимул-отзывчивых материалов (stimuli-responsive material) для изготовления чувствительных и селективных сенсоров: формирование чувствительной полимерной матрицы; импрегнирование или иммобилизация агента молекулярного распознавания и изготовление элементов сенсора из полимера с молекулярными отпечатками молекул-мишеней. В этом разделе мы рассмотрим также решение аналитических задач с использованием конкретных видов фотонных кристаллов или их аналогов, поскольку оно неразрывно связано со специфическими свойствами их структуры.

Матричное взаимодействие. Химические сенсоры на основе трехмерных коллоидных кристаллических массивов (ККМ) (colloidal crystalline array, CCA) используют для обнаружения полярных органических веществ, например паров спиртов (метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2 и бутанол-1). При экспонировании сенсора парами спиртов можно наблюдать значительный батохромный сдвиг ФЗЗ. Это вызвано совместным эффектом изменения эффективного показателя преломления и набухания полистирола (ПС) коллоидов. Пары воды оказывают незначительное влияние на сенсоры ввиду гидрофобных свойств поверхности полимерных МСЧ и наноструктурной поверхности сенсора, которые предотвращают проникновение в межплоскостное пространство ККМ [46–48]. Капля метанола или этанола, нанесенная на поверхность ККМ, приводит к изменению структурного цвета сенсора в течение 1 мин. Изменение структурного цвета сенсора на основе ККМ из полистирольных МСЧ в случае воздействия метанола необратимо, поскольку метанол растворяет мономеры — остаточный стирол, отклик сенсора на этанол является обратимым. Избирательность сенсора основана на изменении положения пиков на спектрах зеркального отражения как функции времени [49]. Изготовлены композитные сенсоры из чередующихся слоев органических и неорганических МСЧ — сополимер стирола и ак-

риловой кислоты и TiO_2 со средними диаметрами ≈ 53 и ≈ 35 нм соответственно. Сенсор обеспечивает визуальное обнаружение (батохромный сдвиг ФЗЗ) различных концентраций паров неполярных летучих органических соединений: бензола, толуола, ксилола и 1,2,4-триметилбензола с пределами обнаружения 1,2,4-триметилбензола и ксилола 14.7 и 99.2 ppm соответственно [50].

Придание специфических свойств стимул-отзывчивому материалу на основе трехмерных ККМ возможно за счет нанесения чувствительного полимерного слоя. Получаемые структуры называют «полимеризованным коллоидным кристаллическим массивом» (ПККМ) (polymerized colloidal crystalline array, PCCA). Формирование матрицы осуществляется за счет инфильтрации пустот ККМ под действием капиллярных сил, например, гидрофобным гибкоцепным полимером — полидиметилсилоксаном (ПДМС), который позволяет детектировать бензол, толуол и ксилолы. Их воздействие вызывает набухание чувствительного ПККМ-слоя, что приводит к изменению периода решетки и, следовательно, к батохромному сдвигу ФЗЗ, причем набухание и сжатие матрицы обратимо более 10 раз [51]. Покрытие МСЧ отражающей оболочкой из серебра позволяет увеличить интенсивность отражения сенсора в два раза. Воздействие органических растворителей: тетрагидрофурана, дихлорметана, хлороформа, хлорбензола, диметоксиэтана на фотонные кристаллы, имеющих толщину ПДМС-слоя порядка 1.5 мкм, смещает пик отражения в красную область на 20–50 нм [52]. Уменьшение толщины ПДМС до 20–100 нм позволяет обратимо детектировать пары таких неполярных растворителей, как бензол, толуол и ксилолы. Батохромный сдвиг при этом лежит в диапазоне от десятых долей до сотен нанометров, а предел обнаружения для толуола составляет ≈ 0.3 мг/м³ [53]. Кроме того, уменьшение толщины позволяет увеличить сдвиг ФЗЗ при воздействии неполярных органических растворителей, например, для *n*-гексана до ≈ 150 нм. Такой сенсор, как и сенсор на основе ККМ, способен детектировать полярные растворители: метанол и этанол, при этом происходит смещение длины волны дифрагированного излучения на 5 и 20 нм соответственно, в том числе в смесях этанол–вода, метанол–вода и этанол–метанол. Отклик сенсора полностью обратим, а его время сокращается до < 1 с [6]. Применение более гидрофильных полимеров позволяет увеличить чувствительность сенсора к полярным органическим соединениям. Сенсорная матрица, полученная инфильтрацией пустот массива из полиметилметакрилата (ПММА) водным раствором метилцеллюлозы — экологически чистым материалом, позволяет определять как в виде жидкости, так и в виде паров этанол, *n*-пропанол, изопропанол и *n*-бутанол в диапазоне от 0 до 300 ppm [54]. Бато-

хромные сдвиги ФЗЗ при воздействии различных растворителей коррелируют с коэффициентами набухания полимерных матриц, что позволяет идентифицировать органические растворители по зависимости максимальной длины волны полосы отражения от времени. Степень набухания, в свою очередь, зависит от полярности растворителя. Длина отраженной волны не зависит от изменений температуры, и сенсор не подвержен фотообесцвечиванию.

В качестве чувствительной матрицы могут выступать полимерные гидрогели. Химические сенсоры на основе трехмерных гелевых коллоидных кристаллических массивов (ГККМ) (gelated colloidal crystalline array, GCCA) также способны к формированию аналитического отклика при воздействии полярных растворителей. В качестве гидрогелевой матрицы используют сшитый поливиниловый спирт (ПВС) или полиакриловую кислоту (ПАК), а частицы кристаллического коллоидного массива – из полистирола. Матрицу формируют из спиртового раствора мономеров и дисперсии МСЧ. При увеличении содержания этанола от чистой воды к чистому этанолу в течение нескольких секунд происходит гипсохромный сдвиг ФЗЗ с 673 до 466 нм [55, 56]. Поведение структур согласуется с теорией Флори–Ренера для неионогенного состояния, позволяя проводить моделирование изменения объема гидрогеля по изменению параметра Флори–Хаггинса. Такие сенсоры позволяют определять большинство индивидуальных органических растворителей по зависимости интенсивности отражения от времени [57].

Отметим, что в ГККМ частицы в большинстве случаев используются как темплат для формирования упорядоченного ансамбля коллоидов; они существенно влияют на эффективный показатель преломления структуры. Удаление МСЧ позволяет получить трехмерную упорядоченную структуру *инвертированного опалового гидрогеля* (ИОГ) (inverse opal hydrogel, ИОН). Сенсорную матрицу ИОГ из полиакриламида (ПААм) изготавливают инфильтрацией мономеров в пустоты темплата из ПС частиц. После формирования матрицы образец погружают в органический растворитель до полного удаления ПС частиц. Такой сенсор обладает лучшей обратимостью структуры в ответ на спирты, в отличие от ГККМ. Наблюдается гипсохромный сдвиг максимума длины волны в среднем от 600 до 450 нм, величина и скорость смещения зависят от структуры спиртов. На величину гипсохромного сдвига влияет не только число гидроксильных групп, но и длина цепи, структура и концентрации спиртов. Сенсор также чувствителен к полиэтиленгликолю и демонстрирует разную величину смещения ФЗЗ в зависимости от его молекулярной массы [58]. Предложен сенсор на основе пленок со структурой инверсного опала

из фоторезиста ЕТРТА (этоксилат триметилпропан триакрилата). Отклик линейно растет с увеличением концентрации этиленгликоля и нелинейно, но монотонно возрастает с ростом концентрации этанола. Изготовленные сенсоры характеризуются чувствительностью к концентрации этиленгликоля около 0.413 нм/мас. % [59]. Структура ИОГ, полученная фотосополимеризацией акриловой кислоты (АК) и пентаэритритол-триакрилата, проявляет двойную чувствительность: к рН и ионам Hg^{2+} из-за набухания гидрогеля и наличия карбоксильных групп соответственно. Длина волны максимума полосы отражения сдвигается в красную область в течение 3 с при увеличении рН с 11 до 13. Предел обнаружения ионов ртути составляет 10 нМ [60]. Фотонная микрогидрогелевая структура из ПААм реагирует на уровень относительной влажности, вызывая изменение спектров отражения из-за разбухания или сжатия структуры [61]. Чем больше сродство ИОГ матрицы к спиртам, тем выше чувствительность сенсора. Матрица из полигидроксиэтилметакрилата, сформированная на темплате из МСЧ – сульфированного $SiO_2@ПС$ (кремний удаляется растворением в HF), позволяет обнаружить присутствие 1% этанола [62]. Функционализированный аминогруппами ИОГ сенсор дает возможность определить CO_2 . Фотополимеризация функционального мономера – N-[3-(диметиламино)пропил]метакриламида, инфильтрованного в пустоты ККМ из SiO_2 , позволяет изготовить ИОГ, не подверженный влиянию влаги. Сенсор устойчив к воздействию влаги, CO , фенола и ацетальдегида, но определению мешают кислотные и основные газы: SO_2 , SO_3 , NO_2 , HCl и H_2S – свыше 500 ppmv, а NH_3 в высокой концентрации, поскольку он частично нейтрализует влияние CO_2 [63]. Использование полианилина позволяет ФЗЗ осуществлять обратимый батохромный и гипсохромный сдвиг в видимом диапазоне длин волн в течение нескольких минут при попеременном экспонировании парами NH_3 и HCl [64]. Повысить информативность детектирования и, вероятно, чувствительность и селективность возможно, используя токопроводящие полимеры, такие как сополимер поли-3,4-этилендиокситиофен и полипиррол. При воздействии паров аммиака на сенсор он встраивается в проводящие полимерные цепи, что приводит к увеличению эффективного показателя преломления структуры, к набуханию полимерной матрицы (увеличение периода решетки) и, соответственно, к увеличению расстояния между соседними полимерными цепями, что усложняет переходы электронов между полимерными цепями и снижает электропроводимость сенсора [65].

Инвертированные опаловые структуры из полимеризованных ионных жидкостей (ПИЖ-ИО)

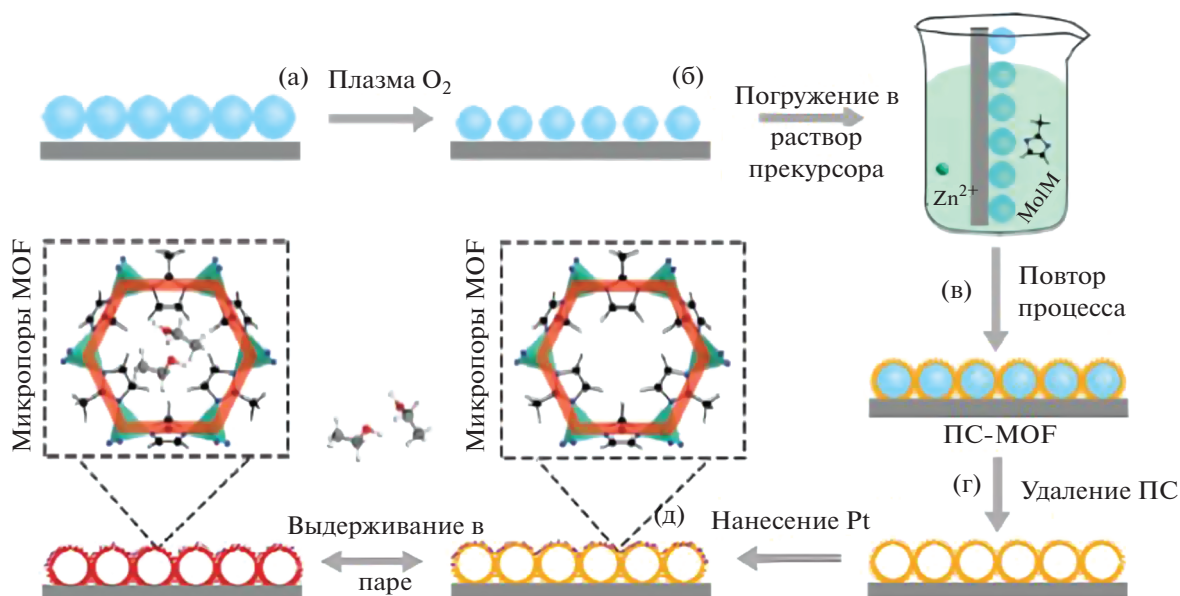


Рис. 3. Схема получения 2D фотонных кристаллов на основе металлоорганических каркасов (MOF). MeIM – 2-метил-имидазол [77].

могут использоваться не только в качестве простого ИОГ, реагирующего на аналит, но также позволяют получить полифункциональные сенсоры, которые имитируют основные характеристики молекул, включая внутренние оптические свойства, специфическое молекулярное распознавание, реакцию способность и дериватизацию, а также анизотропию. Присутствие фрагментов имидазолия наделяет ПИЖ-ИО уникальной реакционной способностью, и, в принципе, неограниченные комбинации могут быть получены из исходных ПИЖ-ИО посредством простой реакции обмена протонов. Интересно, что подобно маленьким молекулам гомологи ПИЖ-ИО могут быть скомпонованы так, чтобы образовать перекрестно-реактивный сенсорный массив для распознавания анионов и органических растворителей без меток [66].

Импрегнирование и иммобилизация. Возможность модифицирования полимерных матриц ФК органическими реагентами играет важную роль в аналитической химии. С помощью подобных процедур достигается селективность в определении тех или иных веществ.

Фотонно-кристаллические сенсоры с ковалентно закрепленными органическими реагентами (агенты молекулярного распознавания) нашли широкое применение для определения ионов металлов [67–69], а также в биохимическом анализе [18, 22, 70–76]. Основным недостатком ковалентного закрепления органического реагента является трудность регенерации поверхности фотонных кристаллов, что является серьез-

ным препятствием для их повторного использования.

Одним из распространенных подходов при модификации полимерных матриц является их импрегнирование органическими реагентами. Данный подход нашел широкое применение для создания сенсоров, позволяющих определять пары токсичных органических растворителей в воздухе. После импрегнирования возможно удаление исходной матрицы из чувствительного элемента. Так, в работе [77] предложен оптический сенсор на основе 2D фотонных кристаллов, построенных путем формирования полых МСЧ из металлоорганических каркасов (MOF) между стеклянной подложкой и слоем платины. Схема получения подобной структуры приведена на рис. 3. Показана возможность селективного определения паров спиртов, кетонов, нитрилов, циклогексана, бензола, ксилолов за счет варьирования размеров нанопор в МСЧ, а также различия химического взаимодействия MOF с определяемыми веществами. Стоит отметить, что селективность может быть достигнута методами математической обработки многомерных данных. Полученные сенсорные элементы также обладают такими достоинствами, как малое время отклика, возможность регенерации и стабильность, низкая стоимость.

Авторы статьи [78] разработали 2D фотонные кристаллы на основе полистирола, импрегнированные цеолитно-имидазолатной структурой ZIF-8. Изучено влияние размера гранул полистирола и количества циклов импрегнирования на оптические свойства полученных фотонных кри-

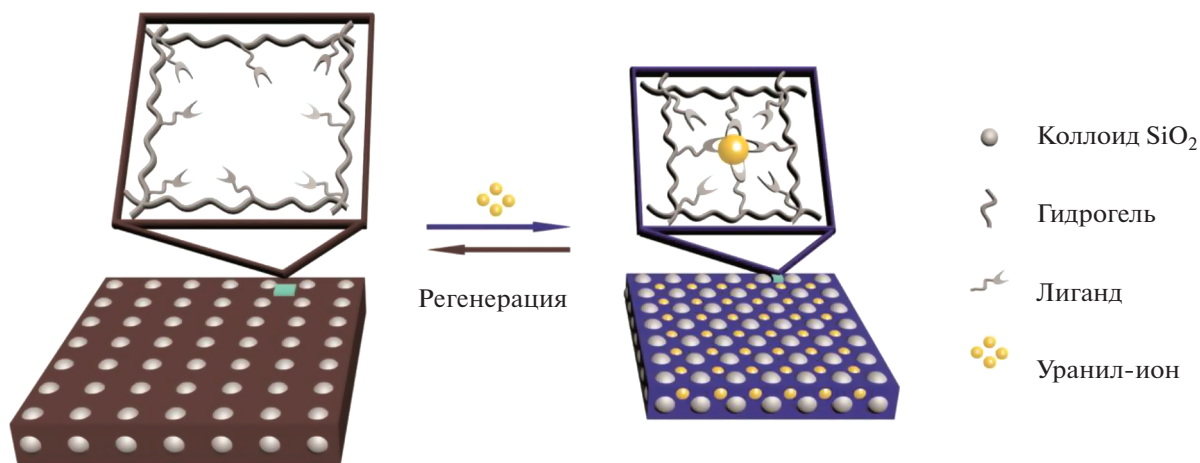


Рис. 4. Формирование поперечных сшивок в гидрогеле при химическом связывании молекул анализируемого вещества агентами молекулярного распознавания, приводящее к сжатию гидрогеля и гипсохромному сдвигу фотонной запрещенной зоны [81].

сталлов. Данные материалы предложены для определения паров органических растворителей. Сенсоры продемонстрировали селективность по отношению к парам ацетонитрила. Получены спектры отражения и пропускания при различных содержаниях ацетонитрила ($1 \times 10^5 - 7 \times 10^5$ ppm). Как и в предыдущем случае, селективность определяется химическими свойствами определяемых компонентов по отношению к MOF, а также размером частиц полистирола.

В работе [79] предложены визуальные сенсоры на основе 2D массивов из полигидроксиметилметакрилата, импрегнированных перхлоратом этилгуанидина, для определения влажности и аммиака в воздухе. Данную ионную жидкость использовали в качестве подвижной фазы на стадии получения полимера. Полученные ФК обладают высокой устойчивостью в сухом воздухе. При увеличении влажности за счет абсорбции воды ионной жидкостью объем полимерного геля уменьшается, как показано при измерении межплоскостного расстояния дифракционным методом. Сенсор для определения аммиака получен в результате импрегнирования фотонного кристалла вторичным раствором мономера в ионной жидкости с последующей УФ-полимеризацией мономера. В результате получена взаимопроницающая сеть, содержащая карбоксильные группы. Определяемый аммиак селективно депротонирует полиакриловую кислоту, в результате чего происходит локализация заряда на полимере и тот набухает. Полученный сенсор чувствителен к следовым количествам аммиака (до 18 ppm), при этом скорость набухания полимерного геля, как и степень набухания зависит от содержания аммиака.

Авторами работы [80] предложено использовать 2D массив из наночастиц полистирола, им-

прегнированный модифицированным 3-акриламидофенилборной кислотой гидрогелем, в качестве сенсора для полуколичественного определения глюкозы в моче. Основное преимущество данного сенсора – скорость получения чувствительного слоя. Установлено, что при изменении концентрации глюкозы в пробе от 0 до 10 ммоль/л цвет сенсора изменяется от красного до зеленого. По сравнению с традиционными методами определения сахара в моче, широко используемыми в клинической диагностике, предложенный метод позволяет избежать ошибок, связанных с присутствием мешающих компонентов, таких как витамин С и кетоновые тела.

Другой разновидностью фотонно-кристаллических сенсоров является импрегнированный или иммобилизованный гелевый коллоидный кристаллический массив (И-ГККМ), содержащий агент молекулярного распознавания, который приводит к изменению объема матрицы в результате изменений концентрации аналита. Набухание или сжатие гидрогеля происходит вследствие повышения осмотического давления или образования поперечных сшивок в результате химической реакции (рис. 4). Таким образом, структурный цвет является функцией концентрации аналита. Сенсоры позволяют определять анионы и катионы, а также некоторые органические вещества. Эти чувствительные материалы могут использоваться жидкими в виде дисперсии, которую можно перенести в раствор исследуемого вещества.

Стимул-отзывчивый материал, содержащий хелатообразующий краун-эфир и представляющий собой ККМ полимерных монодисперсных ПС-частиц (диаметром примерно 100 нм), в пустоты которого инфильтрированы мономеры гидрогеля ПААм, обратимо набухает и сжимается

в присутствии катионов Pb^{2+} . И-ГККМ изменяет длину волны дифракции из-за связывания Pb^{2+} с агентом молекулярного распознавания — эфира 18-краун-6 в диапазоне концентраций от 0.1 мкМ до 20 мМ (от ≈ 20 ppb до ≈ 4000 ppm). Эти краун-эфирные группы хелатируют Pb^{2+} с высокими селективностью и чувствительностью. Можно провести прямой количественный анализ образцов с различной ионной силой, определив ионную силу с использованием другого полиэлектролитного ГККМ. Дифракцию от этих И-ГККМ можно наблюдать визуально и использовать в простых тест-системах для определения аналитов в растворе. Визуально можно определить концентрацию Pb^{2+} до 400 ppb. Отклик И-ГККМ на Pb^{2+} линеен приблизительно до 1 мМ с чувствительностью Pb^{2+} 90 нм/мМ, а в диапазоне 1.0–7.5 мМ Pb^{2+} чувствительность Pb^{2+} составляет 14 нм/мМ. При низких концентрациях с разрешением дифракционного пика 1 нм легко обнаружить концентрацию Pb^{2+} 10 мкМ. Связывание Pb^{2+} иммобилизует заряд на И-ГККМ, что вызывает набухание, как и для датчика рН. В растворах с низкой ионной силой потенциал Доннана формирует осмотическое давление, которое приводит к набуханию И-ГККМ пропорционально количеству связанного Pb^{2+} [82–84]. Однако при высокой ионной силе потенциал Доннана подавляется, статический отклик не возникает. Предложена специальная конструкция оптрода, позволяющая быстро удалять несвязанные ионы из И-ГККМ путем промывания чистой водой. Когда несвязанные ионы вымываются, оставшиеся связанные ионы создают потенциал Доннана, который приводит к батохромному сдвигу Ф33. Это позволяет обнаруживать Pb^{2+} в средах с высокой ионной силой, таких как биологические жидкости, с пределом обнаружения < 500 нМ Pb^{2+} (100 ppb). При более высоких концентрациях Pb^{2+} (≈ 10 мкМ) отклик И-ГККМ виден человеческому глазу, а предел обнаружения Pb^{2+} составляет < 0.5 мкМ [85, 86]. Восстановление исходных характеристик сенсора — положения Ф33 — возможно промыванием И-ГККМ водой. Чувствительность сенсоров зависит от их эластичности, которая в свою очередь зависит от степени сшивки гидрогеля, следовательно, при уменьшении степени сшивания гидрогеля увеличивается чувствительность. Отклик И-ГККМ на Pb^{2+} в растворах электролитов зависит от ионной силы и заряда противоиона [87]. Присутствие в растворе ионов Pb^{2+} само по себе уже создает некоторую ионную силу, обусловленную ионами Pb^{2+} и их противоионами. С увеличением ионной силы объемная реакция И-ГККМ на $Pb(NO_3)_2$ уменьшается. Одинаковые отклики И-ГККМ на Pb^{2+} проявляются в растворах NaCl и $NaNO_3$ с одинаковой ионной силой. Однако в растворах $Mg(NO_3)_2$ и $NaNO_3$ при одинаковой ионной силе

отклики сенсоров на Pb^{2+} различаются [88]. Сенсоры на основе ПААМ в чистой воде при комнатной температуре можно хранить не менее четырех месяцев. Использование вместо ПААМ химически модифицированного ПВС позволяет хранить сенсор в высушенном состоянии и при необходимости восстанавливать его оптические и механические свойства погружением в воду [89]. Такой подход дает возможность создавать сенсорные материалы, чувствительные к различным катионам и анионам.

Иммобилизованный гелевый коллоидный кристаллический массив на основе гидрогеля ПААМ, модифицированного 8-гидроксихинолином в качестве хелатирующего агента, ковалентно связывает катионы металлов, такие как Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} . При низких концентрациях металлов (< 1 мкмоль/л) катионы образуют комплексы с двумя молекулами 8-гидроксихинолина, которые сшивают цепи из ПААМ, приводя к гипсохромному сдвигу за счет сжатия гидрогеля. Однако поперечные связи разрушаются при более высоких концентрациях катионов [90]. Эти материалы могут использоваться в качестве сенсоров для определения ультраследовых количеств катионов металлов (≈ 1 зМ) или в качестве сенсорных материалов для концентраций, превышающих 1 мкМ. Такие сенсоры позволяют на месте оказания медицинской помощи определить средство связывания металла в плазме крови для исключения ишемии миокарда. Сенсорная матрица обладает линейным откликом на концентрации Ni^{2+} в воде в диапазоне от 0.2 до 1.0 мМ и может обнаруживать изменения концентрации свободного Ni^{2+} при его содержании < 60 мкМ. В диапазоне от 0 до 1 мМ определить результаты теста можно визуально. Датчик реагирует при физиологических значениях рН и может быть обратимо обезвожен [91]. Также используют гидрогель из сополимера ПВС и ПАК [56]. Определить катион Ni^{2+} возможно с использованием ПВС-гидрогеля, функционализированного карбоксилатами, поскольку связывание Ni^{2+} с карбоксильными группами приводит к повышению осмотического давления, набуханию в гидрогеле и дифракции, батохромно сдвигающей Ф33 [55].

Стимул-отзывчивый материал из полистирольного ККМ, инфильтрированный ПААМ-гидрогелем с уреазными и карбоксилатными группами в качестве агента молекулярного распознавания, способен определять концентрацию катионов ртути. Гидролиз мочевины уреазой, присоединенной к И-ГККМ, приводит к образованию внутри гидрогеля ионов (NH_4^+ и HCO_3^-), что вызывает гипсохромный сдвиг Ф33. Однако в присутствии ионов ртути гидролиз мочевины прекращается из-за ингибирующего воздействия ртути, и, следовательно, чистый гипсохромный сдвиг уменьшается или, другими словами, наблюдается красное сме-

шение ФЗЗ. Степень изменения объема гидрогеля зависит от концентрации Hg^{2+} . Сенсор обнаруживает сверхнизкую (1 ppb) концентрацию Hg^{2+} в воде, обладает обратимостью и очень высокой селективностью к Hg^{2+} . Предел обнаружения сенсора составляет 1 ppb (1 мг/л) [68]. Сенсор с использованием тиомочевины в качестве агента молекулярного распознавания позволяет определять катионы кадмия. Существует функциональная зависимость между гипсохромным сдвигом ФЗЗ и концентрацией Cd^{2+} в водном растворе в диапазоне от 0.01 до 10 мМ в присутствии буферного раствора с pH 4. Максимальный гипсохромный сдвиг достигает 47 нм в ответ на Cd^{2+} , но на катионы Zn^{2+} и Hg^{2+} отклика не возникает [92].

Определение аммиака возможно с использованием 3-аминофенола в качестве агента молекулярного распознавания, ковалентно присоединенного к полигидроксиэтилакрилатному гидрогелю. Так, OCI^- и NH_3 реагируют в растворе с образованием монохлорамина, который вступает в реакцию с двумя из 3-аминофенолов, находящимися в боковой цепи, с формированием поперечной связи в гидрогеле. Шивка матрицы гидрогеля увеличивает силу упругости сети гидрогеля и приводит к возникновению осмотического давления внутри гидрогеля, которое приводит к усадке геля (гипсохромному сдвигу ФЗЗ) пропорционально количеству аммиака, находящегося в растворе. Сенсор позволяет определять концентрацию NH_3 в сыворотке человеческой крови в диапазоне от 50 до 350 мкмоль/л. Предел обнаружения составляет 27 мкмоль/л в боратном буферном растворе через 60 мин и 50 мкмоль/л в 50%-ном растворе сыворотки через 60 мин с уровнем достоверности >99% [93]. Связывание иона уранила с несколькими лигандными группами приводит к усадке ПААм-гидрогеля. Способность материала к адсорбции UO_2^{2+} достигается путем введения множества амидных и карбоксильных групп в качестве лигандов. Предел обнаружения катионов UO_2^{2+} составляет 10 нМ, а максимальная адсорбционная емкость при 298 К составляет 169.67 ммоль/кг [81].

Другим подходом к созданию композиционного И-ГККМ-сенсора является использование многослойной сборки, например, состоящей из ПААм-гидрогеля и калийселективной пластифицированной ПВХ-мембраны. Мембрана состоит из пластифицированного поливинилхлорида, модифицированного K^+ -селективным ионным носителем — валиномицином. Сенсорная матрица приобретает красный цвет при контакте с водой, зеленый в 5 мМ растворе хлорида калия и фиолетовый при концентрациях хлорида калия свыше 100 мМ. Применение спектрофотометра позволяет с помощью сенсора обнаруживать катионы K^+ в диапазоне концентраций от 0.1 до 100 мМ

(который включает физиологический диапазон концентраций катионов K^+ в крови) по смещению ФЗЗ на спектре отражения (90 нм). Сенсор обладает высокой селективностью по отношению к ионам аммония и натрия и полной обратимостью при воздействии воды [94].

Датчик на основе И-ГККМ позволяет определять глюкозу: к полистирольным МСЧ прикрепляют агент молекулярного распознавания — фермент глюкозооксидазу. Растворы глюкозы, приготовленные на воздухе, вызывают набухание И-ГККМ и смещение ФЗЗ в красную область. Сенсор обратим и селективен по отношению к сахарозе или маннозе за счет селективности фермента. Набухание является результатом образования восстановленного аниона флавина. В отсутствие окислителей гель реагирует на концентрацию глюкозы 10 пМ, если раствор перемешивают, при этом батохромный сдвиг ФЗЗ составляет 8 нм в течение 30 мин. Концентрация глюкозы выше 0.5 мМ не приводит к дальнейшему набуханию из-за возникновения устойчивого состояния с точки зрения превращения глюкозы в глюконовую кислоту в сочетании с повторным окислением глюкозооксидазы растворенным кислородом [82]. Также изготовили стимул-отзывчивый материал на глюкозу и галактозу, используя глюкозооксидазу или α -D-галактозидазу в качестве элементов распознавания [83]. Разработали И-ГККМ с группами бороновой кислоты и ее производных [95]. Этот чувствительный сенсор реагирует на глюкозу в водных растворах с низкой ионной силой (<50 мкМ) за счет набухания, которое приводит к красному смещению его дифракции при увеличении концентрации глюкозы. Определение глюкозы возможно при физиологических значениях ионной силы и pH (рис. 5), причем селективно по отношению к галактозе, маннозе и фруктозе как по батохромному сдвигу [96], так и по гипсохромному сдвигу [97]. Предложен сенсор для определения относительно высоких концентраций глюкозы (таких как в крови человека) с формированием гипсохромного сдвига [98]. Для понимания механизма взаимодействия иммобилизованной фенилбороновой кислоты (ФБК) с глюкозой в гидрогелевых системах при физиологических условиях исследованы зависимость от глюкозы изменения объема ряда гидрогелевых сенсоров, функционализированных различными классами ФБК. Заместители ФБК могут увеличивать или уменьшать величину ответа [99]. В качестве элементов распознавания предложены производные бороновой кислоты: 4-амино-3-фторфенилбороновая и 4-карбокси-3-фторфенилбороновая кислоты. Связывание глюкозы с боронатами происходит посредством образования бис-бидентатной поперечной связи, которая уменьшает объем гидрогеля в искусственной слезной жидкости, при этом основные компоненты слезной жидкости не мешают определению [100]. Изготовлены датчики, не

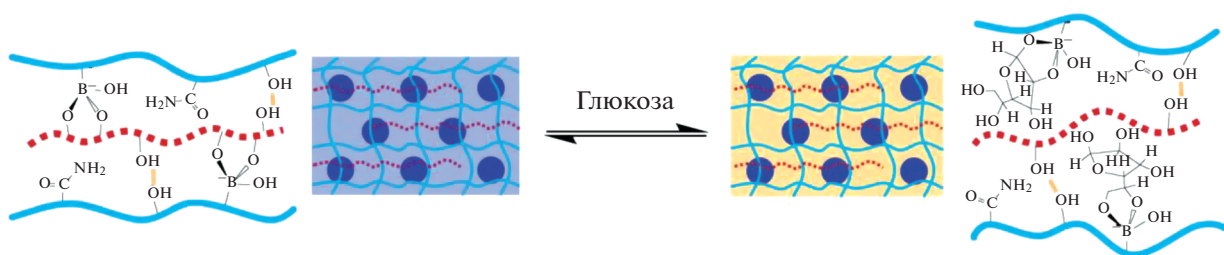


Рис. 5. Обратимая реакция на глюкозу посредством диссоциации и ассоциации комплексов фенолбороновая кислота–поливиниловый спирт–фенолбороновая кислота [96].

требующие Na^+ -хелатирующих агентов (таких как полиэтиленгликоль или краун-эфиры). Скорость отклика этих чувствительных к глюкозе материалов можно повысить путем прививания гидрофобных групп на основные цепи гидрогеля. Так, более гидрофобную гидрогелевую композицию получают путем сополимеризации *n*-гексилакрилата в акриламид–бисакриламидный гидрогель [101]. Сконструирован коллоидный массив из ПС в модифицированном 4-альдегидфенолборной кислотой гидрогеле ПВС, который прикреплен на жесткую газопроницаемую контактную линзу, дающий возможность обнаружения глюкозы [102]. Разработан сенсор на основе диольных групп и гидрогеля из ПВС, в котором в присутствии тетрабората натрия длина волны дифракции смещается при изменении концентрации глюкозы. Дифракционные сдвиги являются результатом связывания глюкозы с боратом, что снижает концентрацию бората, связанного с диолами ПВС [103].

Креатинин можно определить с помощью И-ГККМ с двумя связанными модулями молекулярного распознавания – ферментом креатининдеиминазы и титрующей группой 2-нитрофенола. Креатинин в геле гидролизует ферментом и в результате реакции выделяются ионы OH^- , в ответ 2-нитрофенол депротонируется. Повышенная растворимость фенолятных частиц по сравнению с растворимостью нейтральных фенолов вызывает набухание гидрогеля [104]. Аналогичный подход позволяет определять β -лактамазы. Гидролиз пенициллина G (β -лактаманного антибиотика) катализируется пенициллиназой с образованием пеницилловой кислоты, что приводит к снижению pH [105]. Подход можно применять для изготовления фотонно-кристаллических сенсоров различных видов, для которых существует фермент, катализирующий высвобождение ионов H^+ или OH^- . Предложен способ обнаружения ципрофлоксацина без предварительной обработки и без меток с помощью реакции присоединения Майкла. Процесс распознавания осуществляется реакцией присоединения Майкла между пиперазиновой группой ципрофлоксацина и *o*-бензохиноновой группой на ККМ. Ципрофлоксацин может быть обнаружен непосредственно в воде для разведе-

ния рыбы без какой-либо предварительной обработки и маркировки [106].

Изготовлены сенсоры на основе И-ГККМ, которые модифицированы уреазой для определения мочевины [107], бутирилхелиназой (рис. 6) для определения зурина [108, 109], ферментом ацетилхолинэстеразы для определения паратиона в водных средах с низкой ионной силой [110].

Молекулярный импринтинг. Полимеры с молекулярными отпечатками – высокосшитые полимеры с повышенной селективностью по отношению к определяемым веществам. Эти полимеры в перспективе могут быть использованы для доставки лекарственных средств по назначению, очистки и разделения компонентов смесей. Их синтезируют путем полимеризации смеси швивающего реагента с мономером в присутствии молекулы-темплата, растворенной в подходящем растворителе, после чего темплат удаляют из образовавшейся сетки полимера [111]. Чаще всего в качестве темплата используют определяемый компонент. Схема синтеза, теоретически обоснованная в статье Полинга [112], представлена на рис. 7. Процесс напоминает специфическое взаимодействие между антителами и антигенами в иммунных системах, поэтому полимеры с молекулярными отпечатками иначе называют “подражателями антителам” или “пластичными антителами”.

К настоящему времени известно большое количество фотонно-кристаллических сенсоров для определения белков, хиральных биомолекул и т.д., в которых полимерные матрицы получены указанным способом.

Предложен [113] сенсор для определения окситетрациклина в молоке. Сенсор получали путем формирования 2D массива из частиц полистирола с последующим внедрением в него полиакриламидного геля с молекулами окситетрациклина в качестве темплата. Концентрацию антибиотика определяли путем измерения межплоскостного расстояния дифракционным методом. Установлено, что чувствительность сенсора к определяемому компоненту зависит от количества внедренного в массив гидрогеля. Фотонный кристалл пока-

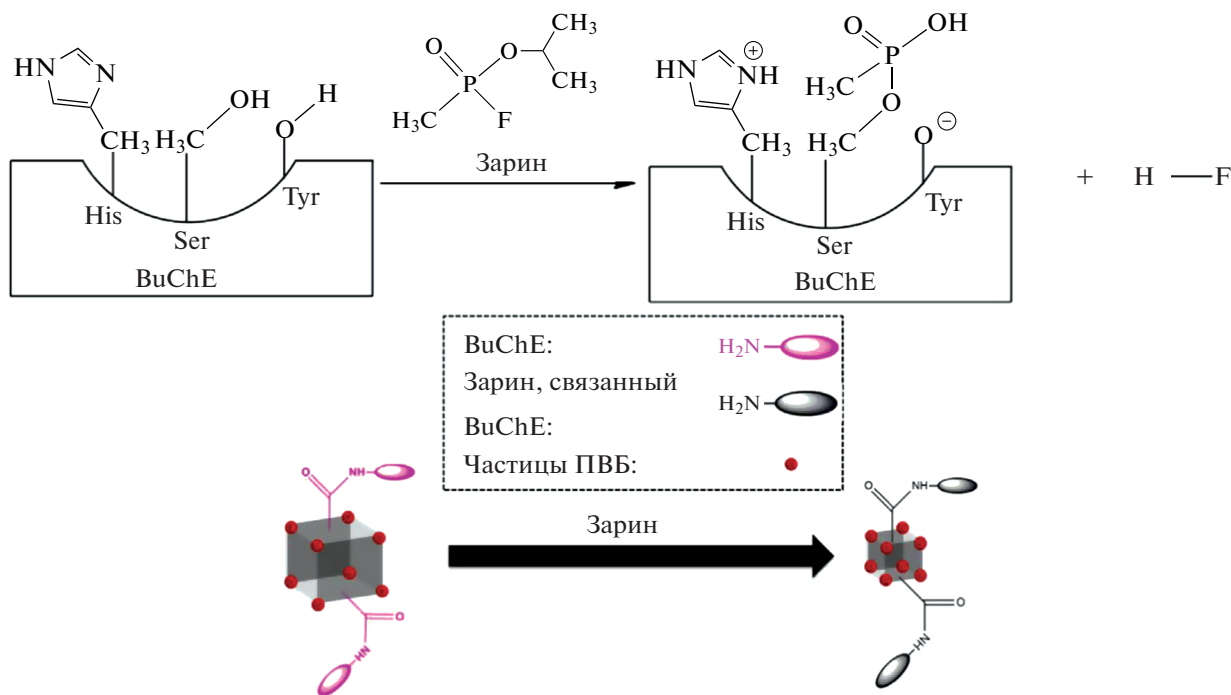


Рис. 6. Механизм реакции зарина с фотонно-кристаллическим сенсором на основе частиц из поливинилбутирала (ПВБ), модифицированных бутирилхолинэстеразой (BuChE) [108].

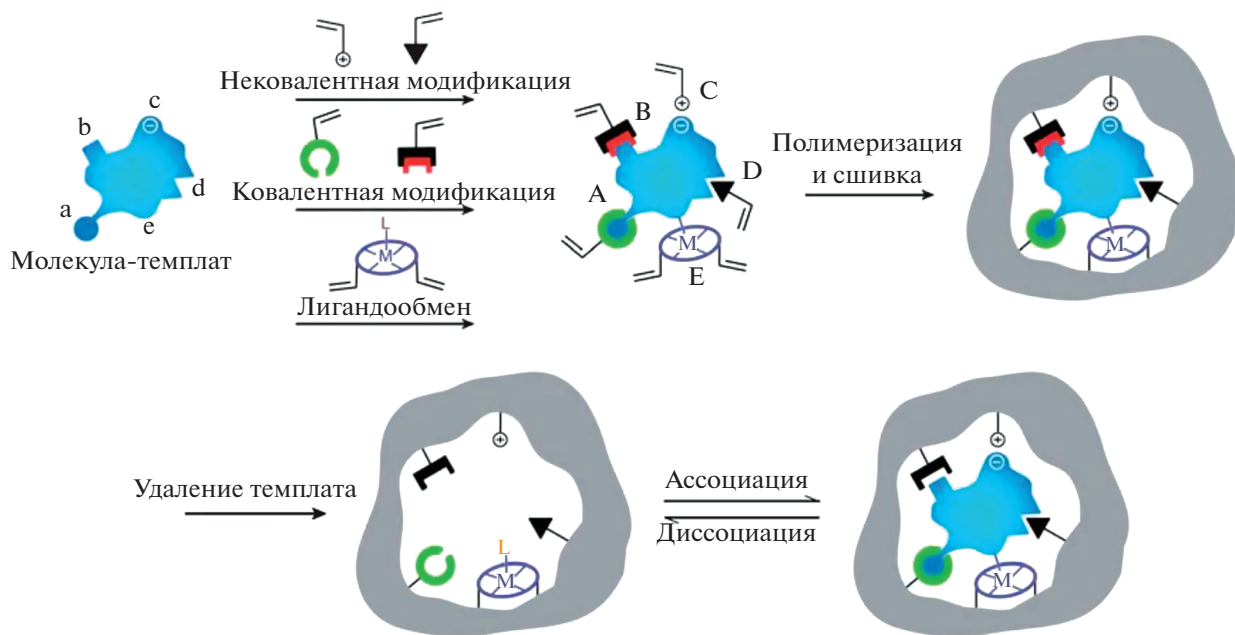


Рис. 7. Процесс формирования полимеров с молекулярными отпечатками органических реагентов [111].

зывает высокую селективность к окситетрациклину по отношению к его структурным аналогам: тетрациклину, доксициклину и хлортетрациклину. Предел обнаружения окситетрациклина данным методом составляет 9.6 мкмоль/л.

Аналогичным образом получен сенсор для определения тетрациклина [114]. Сенсор также обладает высокой селективностью к определяемому компоненту. Определению тетрациклина практически не мешают его структурные аналоги.

Диапазон определяемых содержаний тетрациклина с помощью данного сенсора составляет 10^{-14} – 10^{-6} моль/л. Сенсор с успехом апробирован для определения тетрациклина в молоке и в свинине.

Авторами работы [115] разработаны сенсоры на основе гликозирванного альбумина для определения липополисахаридов и грамотрицательных бактерий. Один из них получен с применением липополисахарида *E. coli* в качестве темплата. Сенсор на основе немодифицированного фотонного кристалла является групповым на грамотрицательные бактерии. Модифицированный методом молекулярной печати фотонный кристалл проявляет селективность к бактерии *E. coli* и ее липосахаридам. Так, предел обнаружения липосахаридов *E. coli* составляет 0.76 нг/мл, а непосредственно бактерии – 58 КОЕ/мл. Полученные сенсоры показали высокую точность при анализе молока и сыворотки, апельсинового сока, речной воды.

В работе [116] представлен сенсор для определения L-кинурина в человеческой сыворотке крови. Процедура получения чувствительного элемента аналогична описанному выше. Количественный анализ проводили с помощью измерения диаметра кольца Дебая. Как и другие сенсоры на основе полимеров с молекулярными отпечатками, данный сенсор проявляет высокую селективность к определяемому веществу, нижний предел обнаружения составляет 50 нмоль/мл. В качестве достоинств отмечается низкая стоимость сенсора, высокая чувствительность, селективность, экспрессность анализа, отсутствие необходимости применения дорогостоящих антител, что делает возможным его использование в клиническом анализе. Таким образом, методом молекулярной печати можно получать фотонно-кристаллические сенсоры для определения хиральных молекул.

Изготовлен молекулярно-импринтированный 2D ФК-гелевый сенсор для распознавания сульфаметоксазола [117]. Когда сенсор реагирует на аналит, диаметр дебаевского кольца постепенно уменьшается, а расстояние между частицами фотонных кристаллов постепенно увеличивается. Установлена линейная зависимость между изменением расстояния между частицами и значением логарифма концентрации в диапазоне от 10^{-16} до 10^{-10} моль/л. В присутствии аналогов, таких как сульфизоксазол, сульфадиазин и сульфаметазин, диаметр дебаевского кольца изменяется незначительно.

Молекулярно-импринтированные кристаллические коллоидные массивы (МИ-ПККМ), полученные путем сочетания технологий трехмерных ККМ и методов молекулярного импринтинга, позволяют обнаруживать молекулы сложного строения, например бисфенол А (дифенилолпро-

пан, ДФП), диэтилстилбестрол (ДЭС), 2,4,6-тринитротолуол (ТНТ) и хлорамфеникол (ХАФ). Образование водородных связей между мономерами и молекулами-мишенями в процессе синтеза полимера обеспечивает – необходимое условие для создания большего числа специфических сайтов связывания.

Монодисперсные коллоиды из ПММА с диаметром частиц 220 ± 5 нм, импринтированные ДФП, синтезируют методом суспензионной сополимеризации метилметакрилата (ММА) и акриламида (АА) в присутствии темплата. Высокое сродство поверхности МИ-ПККМ и пористая регулярная структура позволяют целевым молекулам эффективно транспортироваться и встраиваться. Специфическое распознавание ДФП с использованием МИ-ПККМ осуществляется через образование нековалентных связей, что вызывает набухание частиц. Это приводит к уменьшению эффективного показателя преломления и к снижению интенсивности дифракционного пика (батохромный сдвиг и гипохромный эффект). Время отклика сенсора составляет 13 мин при концентрации ДФП 1000 нг/мл; этот процесс является динамическим (непрерывное формирование отклика) [118]. Такой же подход позволяет определять ДЭС в водном растворе с использованием частиц из ПММА 258 ± 5 нм с импринтированным аналитом. Оптимизация условий анализа позволяет уменьшить время отклика до 7 мин при изменении концентрацией ДЭС от 2 нг/мл до 8 мг/мл, тогда как для соединений, структурно похожих на ДЭС (ДФП, фенол и нонилфенол), не наблюдали значительных изменений интенсивности дифракции [119]. Структура на основе МИ-ПККМ из коллоидных частиц (диаметром 210 нм), синтезированных эмульсионной сополимеризацией ММА и АА в присутствии молекул-мишеней, позволяет определять ТНТ. Дифракция МИ-ПККМ зависит от концентрации ТНТ в буферном растворе метанол–вода (3 : 2, по объему) в дигидрофосфате калия (рН 7.0, 30 мМ). Повышение концентрации ТНТ до 20 мМ вызывает изменение структурного цвета с зеленого на красный и батохромный сдвиг ФЗЗ на 84 нм. Время отклика сенсора составляет 3 мин, а предел обнаружения – 1.03 мкг. Сенсор стабилен с незначительным изменением отклика после трех лет хранения и селективен по отношению к аналогичным соединениям: 2,4,6-тринитрофенолу, 2,4-динитротолуолу, 2,6-динитротолуолу, 2-нитромезитилу, 4-нитротолуолу, 2-нитротолуолу, 1,3-динитробензолу, метилбензолу, 4-нитрофенолу, 2-нитроанилину, 3-аминофенолу и 3-нитроанилину [120]. Сенсоры на основе МИ-ПККМ могут быть использованы для обнаружения биомаркеров, например фибринопептида В в моче – биомаркера венозной тромбоэмболии [121]. Структуру получают импрегнированием импринтированного полимера в ККМ из диоксида крем-

ния. Особенности стимул-чувствительного материала позволяют оценивать наличие биомаркера в моче на клиническом уровне и проводить как минимум три цикла распознавания/регенерации.

Сенсор для определения 2-хлорфенола в водопроводной воде изготовлен на основе инвертированной опаловой структуры из импринтированных полимеров [122]. Инвертированную опаловую структуру формируют, используя ККМ из SiO_2 в качестве жертвенного шаблона, метанол в качестве растворителя, метакриловую кислоту в качестве функционального мономера, диметакрилат этиленгликоля в качестве сшивающего агента, 2,2-диэтоксацетофенон в качестве инициатора. Отпечатанные молекулы удаляют 0.015 М раствором NaOH. Зависимость между $\Delta\lambda$ и значением логарифма концентрации 2-хлорфенола линейна в диапазоне от 10^{-8} до 10^{-4} моль/л. При воздействии фенола, 2,4-дихлорфенола или 2,4,6-трихлорфенола положение пика брэгговской дифракции изменяется незначительно.

Улучшить аналитические характеристики можно за счет использования молекулярно-импринтированных магнитно-модифицированных МСЧ. Суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 , модифицированные олеиновой кислотой, заключены в капсулу, полученную методом эмульсионной сополимеризации ММА и АА. Средний размер композиционных частиц — 88.3 нм с четкой структурой ядро@оболочка. Непосредственно на поверхности коллоидных частиц отпечатываются ХАФ. Повторное связывание молекул ХАФ увеличивает объем наногидрогеля, вызывая повышение магнитного притяжения и, наконец, смещение максимума длины волны полосы отражения от 597 нм (исходный) до 416 нм (1.0 мг/мл) с пределом определения 1.0×10^{-3} мг/мл. Чувствительный механизм сенсора на основе МИ-ПККМ обусловлен увеличением магнитного притяжения МСЧ при связывании молекул ХАФ, при этом изменение размера частиц меньше эффекта магнитного притяжения (рис. 8). Время отклика составляет <1 мин. Сенсор стабилен при распознавании более 10 раз с сохранением хорошей воспроизводимости, селективности и чувствительности. Селективность оценена при воздействии на сенсор 4-нитроанилина (структурный аналог) и тетрациклина (функциональный аналог) [123].

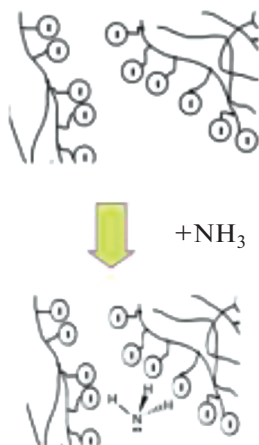
Для определенияДФП применяют инвертированные опаловые гели, изготовленные из молекулярно-импринтированных полимеров (МИ-ИОГ). Однако процесс изготовления МИ-ИОГ более сложен и трудозатратен, чем МИ-ККМ. Стимул-отзывчивый материал изготавливают полимеризацией метакриловой кислоты, инфильтрированной в промежуток ККМ в присутствииДФП. Полученным МИ-ИОГ присуща высокая аффинность, они демонстрируют высокую чувствительность по отношению к внешним воздействиям



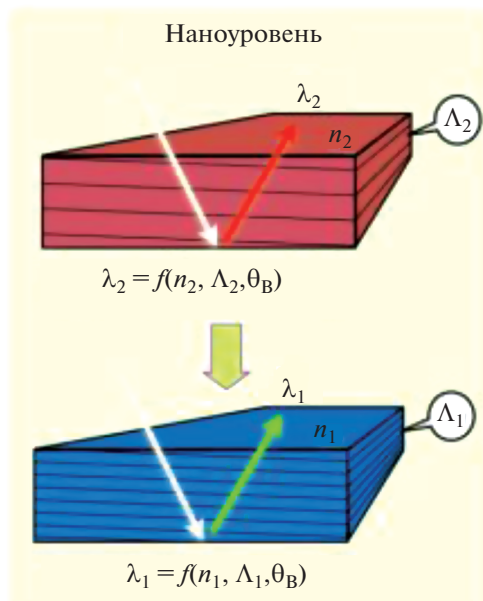
Рис. 8. Схема устройства композиционных частиц, ядро из наночастиц Fe_3O_4 и оболочка из сополимера метилметакрилата и акриламида с отпечатанными молекулами хлорамфеникола [123].

(рН илиДФП) со сдвигамиФЗЗ, зависящими от толщины пленки гидрогеля [124]. Молекулярно-импринтированный полимер, полученный из АК и АА, позволяет определять сульфамеразин или сульфаметазин в яйце. Максимальный гипсохромный сдвигФЗЗ составляет 70 нм при концентрациях аналитов от 3.8 до 22.8 мкМ, существуют функциональные зависимости между гипохромным сдвигом и концентрациями сульфонамидов в натрий-ацетатном буферном растворе при рН 5 [125]. Сенсор из метакриловой кислоты и диметакрилата этиленгликоля позволяет определять сульфатуанидин в рыбе более пяти раз с пределом обнаружения 28 нМ. Соотношение между сдвигом длины волны пика отражения и концентрацией следующее: $\Delta\lambda = 7.8887 \lg c + 79.9664$, а время отклика — 5 мин [126]. Возможно создание четырехканальной сенсорной матрицы для одновременной идентификации сульфатуанидина, сульфаметазина и сульфатиазола [127]. На основе метакриловой кислоты и диметакрилата этиленгликоля изготовлен МИ-ИОГ, чувствительный по отношению к α -аманитину в растворе этанола с низким пределом обнаружения (5.0×10^{-10} мг/л). Линейный диапазон сенсора — 10^{-9} – 10^{-3} мг/л, время отклика — 2 мин. Сенсор способен обнаруживать α -аманитин в реальных образцах: грибах, моче и сыровотке [128]. Сенсорная матрица сходного строения использована для селективного захвата белка S-слоя клеточной стенки *Lactobacillus acidophilus* в образце смешанной культуры. Батохромный сдвигФЗЗ МИ-ИОГ линейно связан с количеством молекул, находящихся в пленке. Этот вариант характеризуется широким линейным диапазоном от 0 до 1 мг/мл с пределом обнаружения всего 1 нг/мл [129]. Изготовлены МИ-ИОГ из ПААм, импринтированного 3-пиридинкарбоксамидом. Сенсоры обладают быстрым откликом; связывание импринтируемых молекул происходит в течение 50 с. Восстановление сенсора осуществляют повторным погружением в деионизованную воду на 100 с. Сенсор проявляет селективный отклик на 3-пиридинкарбоксамид (по отношению к АА и никотиновой кислоте). Положение дифракционного пика можно настроить сополиме-

Молекулярный уровень



Наноуровень



Макроуровень

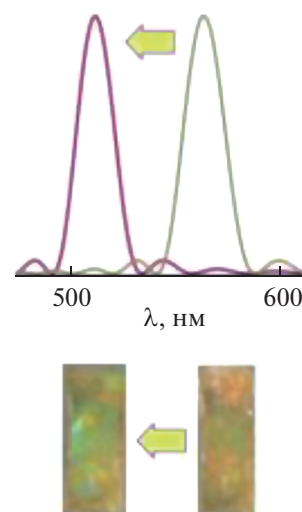


Рис. 9. Схема, иллюстрирующая принцип работы голографического сенсора для определения аммиака [132].

ризацией АА с АК, изменением отношения АА к АК или добавлением N,N'-метиленабисакриламида к мономерам [130]. Сенсоры на основе МИ-ИОГ позволяют обнаруживать ультраследовые количества (10^{-9} М) холестерина в этаноле. Процесс сопровождается изменением цвета с bathochromным сдвигом пика отражения на 26 нм [131]. Форма и размер образованных сайтов связывания играют решающую роль в процессе высокоселективного молекулярного распознавания. В работе [132] предложен быстрый метод самосборки коллоидных ФК большой площади с гелевой матрицей, импринтированной 4-нитрофенолом. Формирование отклика занимает 3 мин, сенсор можно регенерировать более девяти раз.

Голографические сенсоры. Аналогами 2D фотонных кристаллов служат голографические сенсоры. Их получают путем записи фотонных структур на полимерной пленке за счет фотоиницированной реакции [133]. Записывающие материалы способны изменять свой показатель преломления и/или светопоглощение в соответствии с интенсивностью записанных с помощью лазерного излучения паттернов. Когда материал облучают подходящим световым потоком, он раскладывает падающий луч и дает голограмму, поэтому материалы для изготовления голографических сенсоров должны удовлетворять двум основным требованиям: чувствительности к записываемому световому пучку и возможности физического преобразования оптических свойств [134].

Принцип отклика голографических сенсоров аналогичен принципу отклика фотонно-кристаллических. На рис. 9 представлена схема отклика

голографического сенсора, разработанного для определения паров аммиака на основе мембраны Nafion.

К настоящему времени разработаны голографические сенсоры для определения различных органических и неорганических веществ (табл. 1). За последние 10 лет разработаны алгоритмы, позволяющие в качестве измерительного устройства использовать фотокамеры [135–137] и смартфоны [138–140] наряду со спектрометрами и визуальным детектированием.

РЕГИСТРАЦИЯ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ АНАЛИТИЧЕСКОГО СИГНАЛА

Регистрация отклика сенсоров возможна либо визуально, либо с применением технических средств: спектрофотометров зеркального и диффузного отражения, а также в случае 2D структур – колец Дебая. Под отражением подразумевается физическое взаимодействие волны с поверхностью, в результате которого она возвращается обратно в ту среду, из которой пришла. Отражение включает в себя две составляющие: зеркальное отражение и диффузное отражение. Интерпретация спектров, связанных с использованием этих видов отражения, довольно сложна, так как в реальных образцах почти всегда одновременно возникают и зеркальное, и диффузное отражение.

Зеркальное отражение. Оптические свойства фотонно-кристаллических сенсоров наиболее часто исследуют методом спектроскопии зеркального отражения [82, 99]. Спектрофотометры зер-

Таблица 1. Примеры голографических сенсоров

Определяемое вещество	Записывающая матрица	Фотосенсибилизатор	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Аммиак	Мембрана Nafion N-117	Наночастицы серебра, 17 нм	0.19–12.5%	[133]
Кокаин	Поли(2-гидроксиэтилметакрилат-со-этилендиметакрилат-со-метакролеин), модифицированный Уги-лигандами	Наночастицы золота	10–50 ммоль/л	[139]
pH	ПММА	9,10-фенантрохинон	4–7	[141]
	Полигидроксиэтилметакрилат	9,10-фенантрохинон	4–8	[142]
	ПГЭМА, модифицированный трифторметилакриловой кислотой	Наночастицы серебра	3–6	[143]
Глюкоза	Полиакриламид, модифицированный фенолборной кислотой	Полиакриламид	<10 ммоль/л	[144]
		Наночастицы серебра	От 1 ммоль/л	[137, 145]
		1D фотонноструктурный шаблон	0–50 ммоль/л	[140]
Ионы металлов	Полиакриламид, полученный сополимеризацией акриламида с ионогенными сомономерами	Наночастицы серебра	Для ионов Pb ²⁺ и Co ³⁺ 10 ⁻⁵ –10 ⁻¹ моль/л	[137, 145]
	Полиакриламид, модифицированный лизином	Наночастицы серебра	Для ионов Cu ²⁺ 10 ⁻⁵ –10 ⁻³ моль/л	[146]
Углеводороды	ПДМС	Наночастицы серебра	В зависимости от природы углеводорода	[147]
Пероксид водорода	Полисилоксан, модифицированный пероксидазой	Голографическая фотопластинка Славич	10 ⁻⁵ –10 ⁻² %	[148]

кального отражения позволяют получать спектр с высокой дискретностью (менее 1 нм), однако при проведении анализа смещение длины волны максимума на полосе отражения достигает десятков и даже сотен нм, что, в свою очередь, требует значительного времени для сканирования спектра видимого излучения.

На спектрах зеркального отражения можно наблюдать батохромный и гипсохромный сдвиги, а также как гипер- или гипсохромный эффекты ФЗЗ. Исходя из этих данных, можно построить зависимость изменения отражения от концентрации. При воздействии некоторых аналитов удобно пользоваться зависимостями положения максимума длины волны на полосе отражения от времени экспонирования [149]. Повысить информативность анализа можно путем периодической регистрации спектров в течение всего акта воздействия аналита (рис. 10а); результаты таких измерений получили название “динамические спектры отражения” (dynamic reflection spectrum, DRS). В результате проекции на плоскость данных по интенсивности при каждой длине волны в зависимости от време-

ни можно получить паттерны (рис. 10б), которые индивидуальны для аналитов, в том числе для изомеров органических веществ [57].

Необходимо отметить, что метод спектроскопии зеркального отражения незаменим при исследовании структуры и морфологии фотонных кристаллов [150–152].

Диффузное отражение. Портативные спектрофотометры являются доступным вариантом для регистрации диффузного отражения ФК-сенсоров и уже зарекомендовали себя в химическом анализе [153–157]. Мини-спектрофотометры в составе программно-аппаратных комплексов для калибровки принтеров и экранов компьютеров стандартизированы и соответствуют требованиям ISO 13655:2017. Получение спектров диффузного отражения возможно только на калибраторах, имеющих дифракционную решетку, недорогие приборы имеют светофильтры и не позволяют получить спектр [158].

В данном случае информативным может оказаться рассмотрение спектров диффузного отражения как интегральной характеристики, по-

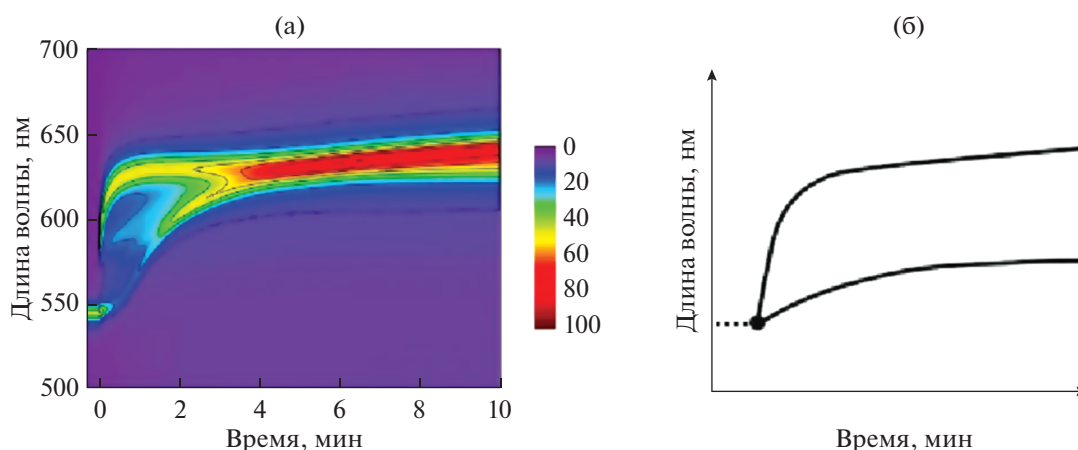


Рис. 10. Визуализация воздействия на фотонно-кристаллический сенсор этанола: (а) динамический спектр отражения и (б) паттерн [57].

скольку поверхность фотонных кристаллов не является идеально “гладкой” и однородной. На используемом оборудовании можно исследовать кинетику процессов, поскольку получение спектров диффузного отражения занимает до 10–20 с.

В работе [159] подтверждена статистическая значимость батохромного сдвига на 0.08–0.10 нм. Величина этих изменений значительно меньше, чем шаг регистрации спектра (10 нм). Столь высокая точность нахождения положения спектрального максимума объясняется малыми колебаниями измеряемых величин коэффициентов диффузного отражения, а также высокой коррелированностью этих колебаний при соседних длинах волн. Это позволило находить максимум описанием участка спектра вблизи максимума квадратичной функцией.

Применение стандартизованного метода измерения цвета фотонно-кристаллических сенсоров позволяет получать цветовые координаты, например, в программном обеспечении “Spectra-Suite”, и использовать в химическом анализе цветовые пространства RGB, CIE и т. д. [160]. Однако, поскольку положение ФЗЗ зависит от угла падения, цвет образцов меняется при изменении угла обзора [161]. Такой подход дает возможность построить в цветовом пространстве треки цвета в зависимости от концентрации аналита, а также в дальнейшем проводить определение веществ при помощи простых спектрофотометров или цифровых бытовых устройств – сканеров и фотоаппаратов (рис. 11).

Хроматические диаграммы уже используют для отслеживания механических деформаций [162], изменения концентрации метанола и этанола [49], а также для демонстрации цветовых характеристик сенсоров [160, 163].

Кольцо Дебая. Идеально упорядоченный гексагонально 2D слой может давать дифракционную картину в виде пятен, образующих шести-

угольник, под углом, зависящим от межплоскостного расстояния. Когда слой двумерных массивов состоит из неупорядоченных гексагональных доменов, размер которых меньше длины волны падающего лазерного излучения под прямым углом к плоскости фотонного кристалла, дифракционная картина представляет собой кольцо [164, 165], носящее название кольца Дебая. На рис. 12 представлена экспериментальная установка для наблюдения данного явления.

Межплоскостное расстояние в двумерном фотонно-кристаллическом массиве может быть рассчитано из экспериментальных данных по следующей формуле:

$$d = \frac{4\lambda\sqrt{(D/2)^2 + h^2}}{\sqrt{3}D}, \quad (3)$$

где λ – длина волны лазерного излучения, D – диаметр кольца Дебая, h – расстояние от фотонного кристалла до экрана [16, 17].

При нанесении пробы на фотонный кристалл изменяется межплоскостное расстояние. Следовательно, данный параметр зависит от концентрации определяемых веществ в пробе, а значит, может быть использован как аналитический сигнал [70]. В табл. 2 приведены примеры использования межплоскостного расстояния в фотонных кристаллах различных сенсоров в качестве аналитического сигнала. Как видно, данный подход нашел широкое применение в биохимическом анализе. В качестве матриц для создания фотонных кристаллов могут применяться как гидрофильные, так и гидрофобные полимеры, предварительно модифицированные органическими реагентами. Метод пригоден для определения следовых количеств веществ, прост в исполнении, не требует специального дорогостоящего оборудования, поэтому в настоящее время является одним из основных для целей количественного анализа.

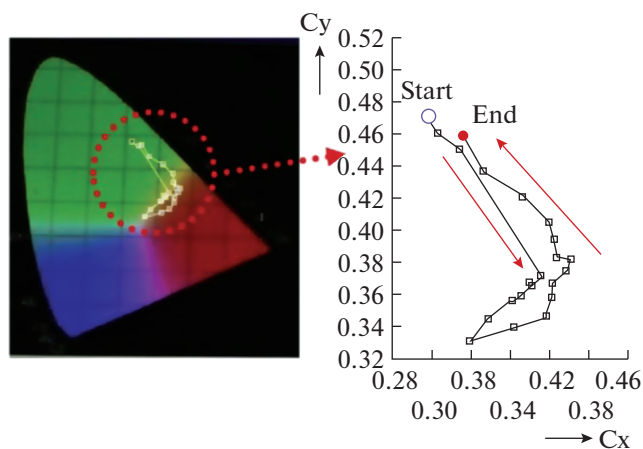


Рис. 11. Треки изменения цвета на хроматической диаграмме при воздействии аналита на фотонно-кристаллический сенсор [49].

Встречаются также “нетрадиционные” методы регистрации и обработки данных. Так, для регистрации изменения концентрации паров по изменению цвета сенсора ФК использовали программу колориметрического анализа для смартфона, основанную на взаимосвязи между значениями RGB цветов ФК и концентрациями паров толуола [50].

Предложен подход, комбинирующий сразу несколько аналитических методов: спектрофотометрию, лазерную дифракцию и атомно-силовую микроскопию для комплексного определения характеристик ФК: диаметра МСЧ, эффективного

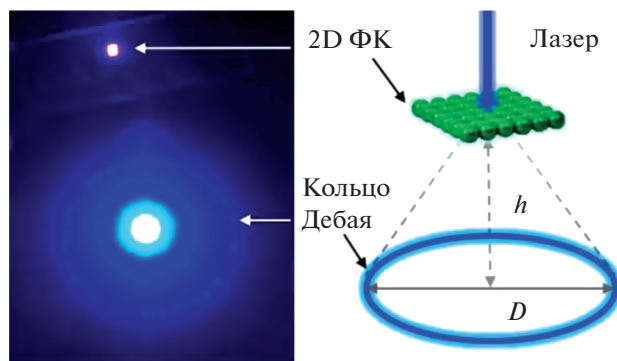


Рис. 12. Схема экспериментальной установки для наблюдения кольца Дебая [166].

показателя преломления, распределения по размерам [169].

Классические методы хемометрики, такие как метод главных компонент, позволяют отличать до пяти различных анионов. Подход позволяет определять не только единичные анионы, но и анализировать их бинарные или трехкомпонентные смеси [66].

Сенсоры на основе фотонных кристаллов, несомненно, являются перспективными тест-системами за счет сочетания уникальных свойств: обширного выбора потенциальных материалов для изготовления структур, возможности использования практически всех селективных реагентов в качестве модификаторов структуры, универ-

Таблица 2. Химические сенсоры на основе 2D фотонных кристаллов, где аналитическим сигналом служит межплоскостное расстояние

Определяемые вещества	Матрица сенсора	Диапазон определяемых содержаний	Литература
Глюкоза	Полистирол, импрегнированный поливиниловым спиртом и 4-формилфенилборной кислотой	0.1–20 ммоль/л	[166]
	Полистирол, импрегнированный гидрогелем сополимера полиакриламида и акриловой кислоты с модификацией последнего 3-акриламидофенилборной кислотой	0.4–53.3 ммоль/л	[71]
	<i>E. coli</i> белок	0.2–10 ммоль/л	[72]
Лектиновые белки	Сополимеры акриламида и акриловой кислоты, модифицированные моно- и олигосахаридами	0.02–2.00 мг/мл	[17, 73]
Нервные агенты G	Полистирол, модифицированный ацетилхолинэстеразой	7.1×10^{-17} – 7.1×10^{-4} моль/л	[74]
Наркотические вещества	Полистирол, модифицированный сывороточными альбуминами	0.01–1.00 ммоль/л	[75]
Мочевина	Полиакриламид, модифицированный уреазой	1–120 ммоль/л	[76]
pH	Полистирол, импрегнированный гидрогелем ПВС	–	[167]
<i>Candida albicans</i>	Конканавалин А	>32 КОЕ/мл	[168]

сальности аналитического сигнала. Более того, это не только передовая платформа для сенсорных устройств, но потенциальный элемент для создания новых инструментальных методов анализа с новым типом детекторов.

На сегодня можно насчитать десятки методов сборки фотонных кристаллов и множество способов придания структурам специфических свойств, однако основная задача — оптимизация методов изготовления фотонно-кристаллических сенсоров и, соответственно, снижение себестоимости анализа.

Фотонно-кристаллические сенсоры на основе 2D фотонных кристаллов изучены в меньшей степени, чем их трехмерные и одномерные аналоги, что, вероятно, связано со сложностью их получения. Однако возможность применения таких фотонных кристаллов в аналитических целях без использования спектрометров, малое время отклика уже существующих сенсоров показывают перспективность развития данного направления и обеспечивают возможность создания новых сенсоров на основе других хорошо изученных полимерных материалов.

Часть работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lord Rayleigh*. On the maintenance of vibrations by forces of double frequency, and on the propagation of waves through a medium endowed with a periodic structure // *Philos. Mag.* 1887. V. 24. P. 145. <https://doi.org/10.1080/14786448708628074>
2. *Lord Rayleigh*. On the remarkable phenomenon of crystalline reflexion described by Prof. Stokes // *Phil. Mag.* 1888. V. 26. P. 256. <https://doi.org/10.1080/14786448808628259>
3. *Быков В.П.* Спонтанная эмиссия в периодической структуре // *Журн. эксперим. и теоретич. физики.* 1972. Т. 62. № 2. С. 505. (Bykov V.P. Spontaneous emission in a periodic structure // *J. Exp. Theor. Phys.* 1972. V. 35 P. 269.)
4. *Yablonovitch E.* Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2059. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2059>
5. *John S.* Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2486. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2486>
6. *Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* Photonic crystals for chemical sensing and biosensing // *Sensors.* 2012. V. 12. № 12. P. 16954. <https://doi.org/10.1002/anie.201307828>
7. *Sepre M.J., Kang Yo., Zhang Q.M.* Photonic materials for sensing, biosensing and display devices / Springer Series in Material Science. V. 229. Springer International, 2016. 364 p.
8. *Xue F., Asher S.A., Meng Z., Wang F., Lu W., Xue M., Qi F.* Two-dimensional colloidal crystal heterostructures // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 24. P. 18939. <https://doi.org/10.1039/C4RA16006A>
9. *Subramanian B., Theriault G., Robichaud J., Tchoukanova N., Djaoued Ya.* Large-area crack-free Au-SiO₂ 2D inverse opal composite films: fabrication and SERS applications // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 244. Article 122630. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122630>
10. *Aki Sh., Endo T., Sueyoshi K., Hisamoto H.* Plasticized poly(vinyl chloride)-based photonic crystal for ion sensing // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 24. P. 11986. <https://doi.org/10.1021/ac503447m>
11. *He Ya., Zhu B., Zeng Xi., Yang R., Lv Xi., Yuan W.* Fabrication of large-area, close-packed, monolayer colloidal crystals via a hybrid method of spin coating and peeling—draining // *Thin Solid Films.* 2017. V. 639. P. 98. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.08.035>
12. *Zhai Sh., Zhao H.* Silica-coated metallic nanoparticle-based hierarchical super-hydrophobic surfaces fabricated by spin-coating and inverse nanotransfer printing // *Appl. Phys. Lett.* 2019. V. 114. № 23. Article 233702. <https://doi.org/10.1063/1.5098780>
13. *Toolan D.T.W., Fujii S., Ebbens S.J., Nakamura Yo., Howse J.R.* On the mechanisms of colloidal self-assembly during spin-coating // *Soft Matter.* 2014. V. 10. № 44. P. 8804. <https://doi.org/10.1039/C4SM01711K>
14. *Noppakuadridditeja P., Tonsomboonb K., Ummartyotin S.* Importance of solvent singularity on the formation of highly uniform hexagonal close packed (HCP) colloidal monolayers during spin coating // *Colloids Interface Sci. Commun.* 2019. V. 30. Article 100177. <https://doi.org/10.1016/j.colcom.2019.100177>
15. *Khanna S., Utsav, Marathe P., Chaliyawala H., Rajaram N., Roy D., Banerjee R., Mukhopadhyay I.* Fabrication of long-ranged close-packed monolayer of silica nanospheres by spin coating // *Colloids Surf. A.* 2018. V. 553. P. 520. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.063>
16. *Asmatulu R., Kim S., Bright R., Yu Ph., Papadimitrakopoulos F., Marcus H.* Fabrication and defect designs on DNA linked 2D colloidal photonic crystals using a Nd:YAG Pulsed Laser // *MRS Proceedings.* 2005. V. 901. P. 102. <https://doi.org/10.1557/PROC-0901-Ra21-02>
17. *Bardosova M., Pemble M.E., Povey I.M., Tredgold R.H.* The Langmuir – Blodgett approach to making colloidal photonic crystals from silica spheres // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. № 29. P. 3104. <https://doi.org/10.1002/adma.200903708>
18. *Cagnani G.R., Spada E.R., Cagnani D.L., Torres B.B.M., Balogh D.T., Bardosova M., Faria R.M.* Large-area flexible 2D-colloidal crystals produced directly using roll-to-roll processing // *Colloids Surf. A.* 2020. V. 588. Article 124389. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124389>
19. *Bishop K.J., Wilmer C.E., Soh S., Grzybowski B.A.* Nanoscale forces and their uses in self-assembly // *Small.* 2009. V. 5. № 14. P. 1600. <https://doi.org/10.1002/smll.200900358>

20. Walker D.A., Kowalczyk B., de La Cruz M.O., Grzybowski B.A. Electrostatics at the nanoscale // *Nanoscale*. 2011. V. 3. № 4. P. 1316.
<https://doi.org/10.1039/C0NR00698J>
21. Velev O.D., Gupta S. Materials fabricated by micro- and nanoparticle assembly – the challenging path from science to engineering // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. № 19. P. 1897.
<https://doi.org/10.1002/adma.200801837>
22. Ho K.M., Chan C.T., Soukoulis C.M. Existence of a photonic gap in periodic dielectric structures // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. № 25. P. 3152.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.3152>
23. Lin S.Y., Fleming J.G., Hetherington D.L., Smith B.K., Biswas R., Ho K.M., Sigalas M.M., Zubrzycki W., Kurtz S.R., Bur J. A three-dimensional photonic crystal operating at infrared wavelengths // *Nature*. 1998. V. 394. № 6690. P. 251.
<https://doi.org/10.1038/28343>
24. Noda S., Tomoda K., Yamamoto N., Chutinan A. Full three-dimensional photonic bandgap crystals at near-infrared wavelengths // *Science*. 2000. V. 289. № 5479. P. 604.
<https://doi.org/10.1126/science.289.5479.604>
25. Aoki K., Miyazaki H.T., Hirayama H., Inoshita K., Baba T., Sakoda K., Shinya N., Aoyagi Y. Microassembly of semiconductor three-dimensional photonic crystals // *Nat. Mater.* 2003. V. 2. № 2. P. 117.
<https://doi.org/10.1038/nmat802>
26. Ogawa S., Imada M., Yoshimoto S., Okano M., Noda S. Control of light emission by 3D photonic crystals // *Science*. 2004. V. 305. № 5681. P. 227.
<https://doi.org/10.1126/science.1097968>
27. Campbell M., Sharp D., Harrison M., Denning R., Turberfield A. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography // *Nature*. 2000. V. 404. № 6773. P. 53.
<https://doi.org/10.1038/35003523>
28. Miklyaev Y.V., Meisel D.C., Blanco A., von Freymann G., Busch K., Koch W., Enkrich C., Deubel M., Wegener M. Three-dimensional face-centered-cubic photonic crystal templates by laser holography: fabrication, optical characterization, and band-structure calculations // *Appl. Phys. Lett.* 2003. V. 82. № 8. P. 1284.
<https://doi.org/10.1063/1.1557328>
29. Scrimgeour J., Sharp D.N., Blanford C.F., Roche O.M., Denning R.G., Turberfield A.J. Three-dimensional optical lithography for photonic microstructures // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 12. P. 1557.
<https://doi.org/10.1002/adma.200502286>
30. Deubel M., von Freymann G., Wegener M., Pereira S., Busch K., Soukoulis C.M. Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications // *Nat. Mater.* 2004. T. 3. № 7. P. 444.
<https://doi.org/10.1038/nmat1155>
31. Deubel M., Wegener M., Koso A., John S. Direct laser writing and characterization of “Slanted Pore” Photonic Crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 85. № 11. P. 1895.
<https://doi.org/10.1063/1.1792802>
32. Seet K.K., Mizekic V., Matsuo S., Juodkazis S., Misawa H. Three-dimensional spiral-architecture photonic crystals obtained by direct laser writing // *Adv. Mater.* 2005. V. 17. № 5. P. 541.
<https://doi.org/10.1002/adma.200401527>
33. Gratson G.M., Garcia-Santamaria F., Lousse V., Xu M., Fan S.H., Lewis J.A., Braun P.V. Direct-write assembly of three-dimensional photonic crystals: Conversion of polymer scaffolds to silicon hollow-woodpile structures // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 4. P. 461.
<https://doi.org/10.1002/adma.200501447>
34. Tretreault N., von Freymann G., Deubel M., Hermatschweiler M., Prerez-Willard F., John S., Wegener M., Ozin G.A. New route to three-dimensional photonic bandgap materials: Silicon double inversion of polymer templates // *Adv. Mater.* 2006. V. 18. № 4. P. 457.
<https://doi.org/10.1002/adma.200501674>
35. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. Photonic band structure: The face-centered-cubic case employing nonspherical atoms // *Phys. Rev. Lett.* 1991. V. 67. № 17. P. 2295.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.67.2295>
36. Yablonovitch E., Gmitter T.J. Photonic band structure: The face-centered-cubic case // *Phys. Rev. Lett.* 1989. V. 63. № 18. P. 1950.
<https://doi.org/10.1364/JOSAA.7.001792>
37. Özbay E., Abeyta A., Tuttle G., Tringides M., Biswas R., Chan C.T., Soukoulis C.M., Ho K.M. Measurement of a three-dimensional photonic band gap in a crystal structure made of dielectric rods // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. № 3. P. 1945.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.1945>
38. Cheng C.C., Scherer A., Arbet-Engels, V., Yablonovitch E. Lithographic band gap tuning in photonic band gap crystals // *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* 1996. V. 14. № 6. P. 4110.
<https://doi.org/10.1116/1.588601>
39. Kawakami S., Kawashima T., Sato T. Mechanism of shape formation of three-dimensional periodic nanostructures by bias sputtering // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 74. № 3. P. 463.
<https://doi.org/10.1063/1.123037>
40. Kawashima T., Miura K., Sato T., Kawakami S. Self-healing effects in the fabrication process of photonic crystals // *Appl. Phys. Lett.* 2000. V. 77. № 16. P. 2613.
<https://doi.org/10.1063/1.1316070>
41. Cheng C.C., Scherer A. Fabrication of photonic bandgap crystals // *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* 1995. V. 13. № 6. P. 2696.
<https://doi.org/10.1116/1.588051>
42. Sharp D.N., Turberfield A.J., Denning R.G. Holographic photonic crystals with diamond symmetry // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 68. № 20. Article 205102.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.205102>
43. Xu D., Chen K. P., Harb A., Rodriguez D., Lozano K., Lin Y. Phase tunable holographic fabrication for three-dimensional photonic crystal templates by using a single optical element // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 94. № 23. Article 231116.
<https://doi.org/10.1063/1.3149705>
44. Poncelet O., Tallier G., Mouchet S.R., Crahay A., Ranson J., Kotipalli R., Deparis O., Francis L.A. Vapour sensitivity of an ALD hierarchical photonic structure inspired by Morpho // *Bioinspiration Biomimetics*. 2016. V. 11. № 3. Article 036011.
<https://doi.org/10.1088/1748-3190/11/3/036011>
45. Ranson J., Poncelet O., Mouchet S.R., Deparis O., Francis L.A. Vapor sensing using a bio-inspired porous sili-

- con photonic crystal // *Mater. Today Proc.* 2017. V. 4. P. 5006.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.04.107>
46. *Burratti L., De Matteis F., Casalboni M., Francini R., Pizzoferrato R., Proposito, P.* Polystyrene photonic crystals as optical sensors for volatile organic compounds // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 212. P. 274.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.039>
 47. *Burratti L., Casalboni M., De Matteis F., Pizzoferrato R., Proposito P.* Polystyrene opals responsive to methanol vapors // *Materials*. 2018. V. 11. № 9. P. 1547.
<https://doi.org/10.3390/ma11091547>
 48. *Li J., Zheng T.* A comparison of chemical sensors based on the different ordered inverse opal films // *Sens. Actuators B*. 2008. V. 131. № 1. P. 190.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.11.006>
 49. *Kuo W.K., Weng H.P., Hsu J.J., Yu H.H.* A bioinspired color-changing polystyrene microarray as a rapid qualitative sensor for methanol and ethanol // *Mater. Chem. Phys.* 2016. V. 173. P. 285.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.02.014>
 50. *Kou D., Zhang Y., Zhang S., Wu S., Ma W.* High-sensitive and stable photonic crystal sensors for visual detection and discrimination of volatile aromatic hydrocarbon vapors // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 375. Article 121987.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121987>
 51. *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. № 2. P. 589.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.03.003>
 52. *Sato A., Ikeda Y., Yamaguchi K., Vohra V.* Strongly iridescent hybrid photonic sensors based on self-assembled nanoparticles for hazardous solvent detection // *Nanomaterials*. 2018. V. 8. № 3. P. 169.
<https://doi.org/10.3390/nano8030169>
 53. *Bolshakov E.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A., Aksenov A.S., Isanbaeva E.V., Kushnir S.E., Yapritysev A.D., Baranchikov A.E., Zolotov Yu.A.* A photonic crystal material for the online detection of nonpolar hydrocarbon vapors // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2022. V. 13. P. 127.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.13.9>
 54. *Wang F., Zhu Z., Xue M., Xue F., Wang Q., Meng Z., Lu W., Chen W., Qi F., Yan Z.* Cellulose photonic crystal film sensor for alcohols // *Sens. Actuators B*. 2015. V. 220. P. 222.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.05.057>
 55. *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. № 19. P. 5530.
<https://doi.org/10.1039/C1CC10957J>
 56. *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. № 4. P. 1051.
<https://doi.org/10.1039/C2NJ20989F>
 57. *Zhang Y., Fu Q., Ge J.* Photonic sensing of organic solvents through geometric study of dynamic reflection spectrum // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/ncomms8510>
 58. *Pan Z., Ma J., Yan J., Zhou M., Gao J.* Response of inverse-opal hydrogels to alcohols // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. № 5. P. 2018.
<https://doi.org/10.1039/C1JM13955J>
 59. *Ашуров М.С., Икрами С.А., Климонский С.О.* Фотонно-кристаллические сенсоры состава жидкостей на основе пленок со структурой инвертированного опала // *Материаловедение*. 2020. № 10. С. 17. (*Ashurov M.S., Ikrami S.A., Klimonsky S.O.* Photonic crystal sensors for the composition of liquids based on films with the structure of inverse opal // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2021. V. 12. № 4. P. 915.)
<https://doi.org/10.1134/S2075113321040043>
 60. *Zhang M.L., Jin, F., Zheng, M.L., Duan, X.M.* Inverse opal hydrogel sensor for the detection of pH and mercury ions // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 39. P. 20567.
<https://doi.org/10.1039/C4RA03013C>
 61. *Barry R.A., Wiltzius P.* Humidity-sensing inverse opal hydrogels // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 3. P. 1369.
<https://doi.org/10.1021/la0519094>
 62. *Xu X., Goponenko A.V., Asher S.A.* Polymerized poly-HEMA photonic crystals: pH and ethanol sensor materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 10. P. 3113.
<https://doi.org/10.1021/ja077979+>
 63. *Hong W., Chen Y., Feng X., Yan Y., Hu X., Zhao B., Zhang F., Zhang D., Xu Z., Lai Y.* Full-color CO₂ gas sensing by an inverse opal photonic hydrogel // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. № 74. P. 8229.
<https://doi.org/10.1039/C3CC44825H>
 64. *Liu C., Gao G., Zhang Y., Wang L., Wang J., Song Y.* The naked-eye detection of NH₃-HCl by polyaniline-Infiltrated TiO₂ inverse opal photonic crystals // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 5. P. 380.
<https://doi.org/10.1002/marc.201100575>
 65. *Zhong Q., Xu H., Ding H., Bai L., Mu Z., Xie Z., Zhao Y., Gu Z.* Preparation of conducting polymer inverse opals and its application as ammonia sensor // *Colloids Surf. A*. 2013. V. 433. P. 59.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.04.053>
 66. *Cui J., Zhu W., Gao N., Li J., Yang H., Jiang Y., Seidel P., Ravoo B.J., Li G.* Inverse opal spheres based on polyionic liquids as functional microspheres with tunable optical properties and molecular recognition capabilities // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 15. P. 3844.
<https://doi.org/10.1002/anie.201308959>
 67. *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. № 24. P. 9152.
<https://doi.org/10.1021/ja201015c>
 68. *Arunbabu Dh., Sannigrahi A., Jana T.* Photonic crystal hydrogel material for the sensing of toxic mercury ions (Hg²⁺) in water // *Soft Matter*. 2011. V. 7. № 6. P. 2592.
<https://doi.org/10.1039/C0SM01136C>
 69. *Ye B.-F., Zhao Yu.-J., Cheng Ya., Li T.-T., Xie Zh.-Yi., Zhao Xi.-W., Gu Zh.-Ze.* Colorimetric photonic hydrogel aptasensor for the screening of heavy metal ions // *Nanoscale*. 2012. V. 4. № 19. P. 5998.
<https://doi.org/10.1039/C2NR31601C>
 70. *Cai Zh., Smith N.L., Zhang J.-T., Asher S.A.* Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. № 10. P. 5013.
<https://doi.org/10.1021/ac504679n>
 71. *Lan Yu., Xue M., Qiu L., Meng Z.* Clinical evaluation of a photonic crystal sensor for glucose monitoring in

- urine // *Chem. Select.* 2019. V. 4. № 21. P. 6547.
<https://doi.org/10.1002/slct.201900840>
72. *Cai Zh., Luck L.A., Punihaole D., Madura J.D., Asher S.A.* Photonic crystal protein hydrogel sensor materials enabled by conformationally induced volume phase transition // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. № 7. P. 4557.
<https://doi.org/10.1039/C6SC00682E>
73. *Cai Zh., Sasmal A., Liu X., Asher S.A.* Responsive photonic crystal carbohydrate sensor materials for selective and sensitive lectin protein detection // *ACS Sens.* 2017. V. 2. № 10. P. 1474.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.7b00426>
74. *Qui F., Yan Ch., Meng Z., Li Sh., Xu Ji., Hu Xi., Xue M.* Acetylcholinesterase-functionalized two-dimensional photonic crystal for the sensing of G-series nerve agents // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. V. 411. P. 2577.
<https://doi.org/10.1007/s00216-019-01700-w>
75. *Cai Zh., Zhang Zh.-T., Xue F., Hong Zh., Punihaole D., Asher S.A.* 2D photonic crystal protein hydrogel coulometer for sensing serum albumin ligand binding // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 10. P. 4840.
<https://doi.org/10.1021/ac404134t>
76. *Li G., Xiao F., Liao Sh., Chen Q., Zhou J., Wu Zh., Yu R.* Label-free 2D colloidal photonic crystal hydrogel biosensor for urea and urease inhibitor // *Sens. Actuators B.* 2018. V. 277. P. 591.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.09.059>
77. *Li Ch., Li L., Yu Sh., Jiao Xi., Chen D.* High performance hollow metal-organic framework nanoshell-based etalons for volatile organic compounds detection // *Adv. Mater. Technol.* 2016. V. 1. № 7. Article 1600127.
<https://doi.org/10.1002/admt.201600127>
78. *Li L., Li Ch., Jiao Xi., Chen D., Lotsch B.V.* Facile fabrication of ultrathin metal-organic framework-coated monolayer colloidal crystals for highly efficient vapor sensing // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. № 22. P. 7601.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02476>
79. *Smith N.L., Hong Zh., Asher S.A.* Responsive ionic liquid-polymer 2D photonic crystal gas sensors // *Analyst.* 2014. V. 139. № 24. P. 6379.
<https://doi.org/10.1039/C4AN01485E>
80. *Yan Z., Xue M., He Q., Lu W., Meng Z., Yan D., Qiu L., Zhou L., Yu Yi.* A non-enzymatic urine glucose sensor with 2-D photonic crystal hydrogel // *Anal. Bioanal. Chem.* 2016. V. 408. № 29. P. 8317.
<https://doi.org/10.1007/s00216-016-9947-4>
81. *Xiao F., Sun Y., Du W., Shi W., Wu Y., Liao S., Wu Z., Yu R.* Smart photonic crystal hydrogel material for uranyl ion monitoring and removal in water // *Adv. Funct. Mater.* 2017. V. 27. № 42. Article 1702147.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201702147>
82. *Holtz J.H., Asher S.A.* Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials // *Nature.* 1997. V. 389. № 6653. P. 829.
<https://doi.org/10.1038/39834>
83. *Holtz J.H., Holtz J.S., Munro C.H., Asher S.A.* Intelligent polymerized crystalline colloidal arrays: novel chemical sensor materials // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. № 4. P. 780.
<https://doi.org/10.1021/ac970853i>
84. *Reese C.E., Baltusavich M.E., Keim J.P., Asher S.A.* Development of an intelligent polymerized crystalline colloidal array colorimetric reagent // *Anal. Chem.* 2001. V. 73. № 21. P. 5038.
<https://doi.org/10.1021/ac010667j>
85. *Asher S.A., Peteu S.F., Reese C.E., Lin M., Finegold D.* Polymerized crystalline colloidal array chemical-sensing materials for detection of lead in body fluids // *Anal. Bioanal. Chem.* 2002. V. 373. № 7. P. 632.
<https://doi.org/10.1007/s00216-002-1366-z>
86. *Reese C.E., Asher S.A.* Photonic crystal optrode sensor for detection of Pb²⁺ in high ionic strength environments // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 15. P. 3915.
<https://doi.org/10.1021/ac034276b>
87. *Goponenko A.V., Asher S.A.* Modeling of stimulated hydrogel volume changes in photonic crystal Pb²⁺ sensing materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. № 30. P. 10753.
<https://doi.org/10.1021/ja051456p>
88. *Yan F., Asher S.* Cation identity dependence of crown ether photonic crystal Pb²⁺ sensing // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 387. № 6. P. 2121.
<https://doi.org/10.1007/s00216-006-1088-8>
89. *Muscatello M.M.W., Asher S.A.* Poly (vinyl alcohol) rehydratable photonic crystal sensor materials // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. № 8. P. 1186.
<https://doi.org/10.1002/adfm.200701210>
90. *Asher S.A., Sharma A.C., Goponenko A.V., Ward M.M.* Photonic crystal aqueous metal cation sensing materials // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 7. P. 1676.
<https://doi.org/10.1021/ac026328n>
91. *Baca J.T., Finegold D.N., Asher S.A.* Progress in developing polymerized crystalline colloidal array sensors for point-of-care detection of myocardial ischemia // *Analyst.* 2008. V. 133. № 3. P. 385.
<https://doi.org/10.1039/B712482A>
92. *Lin F.Y., Yu L.P.* Thiourea functionalized hydrogel photonic crystal sensor for Cd²⁺ detection // *Anal. Methods.* 2012. V. 4. № 9. P. 2838.
<https://doi.org/10.1039/C2AY25408E>
93. *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. № 4. P. 678.
<https://doi.org/10.1007/s00216-006-0453-y>
94. *Fenzl C., Kirchinger M., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* Photonic crystal-based sensing and imaging of potassium ions // *Chemosensors.* 2014. V. 2. № 3. P. 207.
<https://doi.org/10.3390/chemosensors2030207>
95. *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. № 11. P. 3322.
<https://doi.org/10.1021/ja021037h>
96. *Zhang C., Cano G.G., Braun P.V.* Linear and fast hydrogel glucose sensor materials enabled by volume resetting agents // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. № 32. P. 5678.
<https://doi.org/10.1002/adma.201401710>
97. *Alexeev V.L., Sharma A.C., Goponenko A.V., Das S., Lednev I.K., Wilcox C.S., Finegold D.N., Asher S.A.* High ionic strength glucose-sensing photonic crystal // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. № 10. P. 2316.
<https://doi.org/10.1021/ac030021m>
98. *Muscatello M.M.W., Stunja L.E., Asher S.A.* Polymerized crystalline colloidal array sensing of high glucose concentrations // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. № 12.

- P. 4978.
<https://doi.org/10.1021/ac900006x>
99. Zhang C., Losego M.D., Braun P.V. Hydrogel-based glucose sensors: effects of phenylboronic acid chemical structure on response // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. № 15. P. 3239.
<https://doi.org/10.1021/cm401738p>
 100. Alexeev V.L., Das S., Finegold D.N., Asher S.A. Photonic crystal glucose-sensing material for noninvasive monitoring of glucose in tear fluid // *Clin. Chem.* 2004. V. 50. № 12. P. 2353.
<https://doi.org/10.1373/clinchem.2004.039701>
 101. Ben-Moshe M., Alexeev V.L., Asher S.A. Fast responsive crystalline colloidal array photonic crystal glucose sensors // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. № 14. P. 5149.
<https://doi.org/10.1021/ac060643i>
 102. Ruan J.L., Chen C., Shen J.H., Zhao X.L., Qian S.H., Zhu Z.G. A gelated colloidal crystal attached lens for noninvasive continuous monitoring of tear glucose // *Polymers.* 2017. V. 9. № 4. P. 125.
<https://doi.org/10.3390/polym9040125>
 103. Cui Q., Muscatello M.M.W., Asher S.A. Photonic crystal borax competitive binding carbohydrate sensing motif // *Analyst.* 2009. V. 134. № 5. P. 875.
<https://doi.org/10.1039/B901017N>
 104. Sharma A.C., Jana T., Kesavamoorthy R., Shi L., Virji M.A., Finegold D.N., Asher S.A. A general photonic crystal sensing motif: creatinine in bodily fluids // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 9. P. 2971.
<https://doi.org/10.1021/ja038187s>
 105. Xiao F., Li G., Wu Y., Chen Q., Wu Z., Yu R. Label-free photonic crystal-based β -lactamase biosensor for β -lactam antibiotic and β -lactamase inhibitor // *Anal. Chem.* 2016. V. 88. № 18. P. 9207.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b02457>
 106. Song Y., Bai J., Zhang R., He H., Li C., Wang J., Li S., Peng Y., Ning B., Wang M., Gao Z. Michael-addition-mediated photonic crystals allow pretreatment-free and label-free sensing of ciprofloxacin in fish farming water // *Anal. Chem.* 2018. V. 90. № 2. P. 1388.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b04655>
 107. Zeng F., Wu S., Sun Z., Xi H., Li R., Hou Z. Urea sensing materials via solidified crystalline colloidal arrays // *Sens. Actuators B.* 2002. V. 81. № 2–3. P. 273.
[https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(01\)00965-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00965-0)
 108. Yan C., Qi F., Li S., Xu J., Liu C., Meng Z., Qiu L., Xue M., Lu W., Yan Z. Functionalized photonic crystal for the sensing of Sarin agents // *Talanta.* 2016. V. 159. P. 412.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.06.045>
 109. Xu J., Yan C., Liu C., Zhou C., Hu X., Qi F. Photonic crystal hydrogel sensor for detection of nerve agent // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017. V. 167. № 1. P. 012024.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/167/1/012024>
 110. Walker J.P., Asher S.A. Acetylcholinesterase-based organophosphate nerve agent sensing photonic crystal // *Anal. Chem.* 2005. V. 77. № 6. P. 1596.
<https://doi.org/10.1021/ac048562e>
 111. Chen W., Meng Zh., Xue M., Shea K.J. Molecular imprinted photonic crystal for sensing of biomolecules // *Mol. Impr.* 2016. V. 4. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1515/molim-2016-0001>
 112. Pauling L. A theory of the structure and process of formation of antibodies // *J. Am. Chem. Soc.* 1940. V. 62. № 10. P. 2643.
<https://doi.org/10.1021/ja01867a018>
 113. Wang Yi., Xie T., Yang J. Lei M., Fan J., Meng Z., Xue M., Qiu L., Qi F., Wang Zh. Fast screening of antibiotics in milk using a molecularly imprinted two-dimensional photonic crystal hydrogel sensor // *Anal. Chim. Acta.* 2019. V. 1070. P. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.04.031>
 114. Han Sh., Jin Ya., Su L., Chu H., Zhang W. A two-dimensional molecularly imprinted photonic crystal sensor for highly efficient tetracycline detection // *Anal. Methods.* 2020. V. 12. № 10. P. 1374.
<https://doi.org/10.1039/D0AY00110D>
 115. Murtaza Gh., Rizvi A.S., Irfan M., Yan D., Khan R.U., Rafique B., Xue M., Meng Z.-H., Qu F. Glycated albumin based photonic crystal sensors for detection of lipopolysaccharides and discrimination of Gram-negative bacteria // *Anal. Chim. Acta.* 2020. V. 1117. P. 1
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.018>
 116. Rizvi A.S., Murtaza G., Yan D., Irfan M., Xue M., Meng Z.-H., Qu F. Development of molecularly imprinted 2D photonic crystal hydrogel sensor for detection of L-Kynurenine in human serum // *Talanta.* 2020. V. 208. Article 120403.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120403>
 117. Cao Y., Liu G., Zheng B., Wang X., Li H., Wang G., Lingli Z., Wang Y. A sulfamethoxazole molecularly imprinted two-dimensional photonic crystal hydrogel sensor // *Soft Matter.* 2021. V. 17. № 19. P. 4969.
<https://doi.org/10.1039/D1SM00176K>
 118. Guo C., Zhou C., Sai N., Ning B., Liu M., Chen H., Gao Z. Detection of bisphenol A using an opal photonic crystal sensor // *Sens. Actuators B.* 2012. V. 166. P. 17.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2011.10.082>
 119. Sai N., Ning B., Huang G., Wu Y., Zhou Z., Peng Y., Bai J., Yu G., Gao Z. An imprinted crystalline colloidal array chemical-sensing material for detection of trace diethylstilbestrol // *Analyst.* 2013. V. 138. № 9. P. 2720.
<https://doi.org/10.1039/C3AN36829G>
 120. Lu W., Asher S.A., Meng Z., Yan Z., Xue M., Qiu L., Yi D. Visual detection of 2, 4, 6-trinitrotoluene by molecularly imprinted colloidal array photonic crystal // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 316. P. 87.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.022>
 121. Resende S., Frasco M.F., Sales M.G.F. A biomimetic photonic crystal sensor for label-free detection of urinary venous thromboembolism biomarker // *Sens. Actuators B.* 2020. V. 312. P. 127947.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.127947>
 122. Cao Y., Liu G., Qin X., Li H., Liu C. Preparation and application of 2-chlorophenol molecularly imprinted photonic crystal hydrogel sensor // *J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.* 2021. V. 58. № 5. P. 336.
<https://doi.org/10.1080/10601325.2020.1854046>
 123. You A.M., Ni X.J., Cao Y.H., Cao G.Q. Colorimetric chemosensor for chloramphenicol based on colloidal magnetically assembled molecularly imprinted photonic crystals // *J. Chin. Chem. Soc.* 2017. V. 64. № 10. P. 1235.
<https://doi.org/10.1002/jccs.201700126>
 124. Griffete N., Frederich H., Maître A., Ravaine S., Chehimi M.M., Mangeney C. Inverse opals of molecularly imprinted hydrogels for the detection of bisphenol A and pH sensing // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 1.

- P. 1005.
<https://doi.org/10.1021/la202840y>
125. Zhang Y.H., Ren H.H., Yu L.P. Development of molecularly imprinted photonic polymers for sensing of sulfonamides in egg white // *Anal. Methods*. 2018. V. 10. № 1. P. 101.
<https://doi.org/10.1039/C7AY02283B>
126. Lin J., Huang Y., Huang P. Graphene-based nanomaterials in bioimaging // *Biomed. Appl. Funct. Nanomater.* 2018. P. 247.
<https://doi.org/10.1007/s40820-018-0206-4>
127. Lin Z.Z., Li L., Fu G.Y., Lai Z.Z., Peng A.H., Huang Z.Y. Molecularly imprinted polymer-based photonic crystal sensor array for the discrimination of sulfonamides // *Anal. Chim. Acta*. 2020. V. 1101. P. 32.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.12.032>
128. Qiu X., Chen W., Luo Y., Wang Y., Wang Y., Guo H. Highly sensitive α -amanitin sensor based on molecularly imprinted photonic crystals // *Anal. Chim. Acta*. 2020. V. 1093. P. 142.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.09.066>
129. Pan D., Xun M., Lan H., Li J., Wu Z., Guo Y. Selective, sensitive, and fast determination of S-layer proteins by a molecularly imprinted photonic polymer coated film and a fiber-optic spectrometer // *Anal. Bioanal. Chem.* 2019. V. 411. № 29. P. 7737.
<https://doi.org/10.1007/s00216-019-02109-1>
130. Yuan Y., Li Z., Liu Y., Gao J., Pan Z., Liu Y. Hydrogel photonic sensor for the detection of 3-pyridinecarboxamide // *Chem. Eur. J.* 2012. V. 18. № 1. P. 303.
<https://doi.org/10.1002/chem.201102001>
131. Zeng X., Du Z., Ma J. Colorimetric detection of ultratrace cholesterol by free standing inverse opal hydrogel films / *Optical Sensors*. Optical Society of America, 2012. P. STh1B. 5.
<https://doi.org/10.1364/SENSORS.2012.STh1B.5>
132. Fan J., Qiu L., Zheng W., Meng Z., Xue M., Qiao Y. Rapid self-assembly preparation of p-nitrophenol-molecular imprinted photonic crystal sensors // *Microchem. J.* 2021. V. 164. Article 105950.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105950>
133. Martinez-Hurtado J.L., Lowe C.R. Ammonia-sensitive photonic structures fabricated in Nafion membranes by laser ablation // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. № 11. P. 8903.
<https://doi.org/10.1021/am5016588>
134. Blanche P.-A. Holographic recording media and devices / *Encyclopedia of Modern Optics*. 2nd Ed. Amsterdam: Elsevier, Academic Press, 2018. V. 4. P. 87.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09610-7>
135. Крайский А.В., Миронова Т.В., Султанов Т.Т. Измерение поверхностного распределения длины волны узкополосного излучения колориметрическим методом // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40. № 7. С. 652.
136. Крайский А.В., Миронова Т.В., Султанов Т.Т. Измерение длины волны узкополосного излучения при обработке цифровых фотографий в raw-формате // *Квантовая электроника*. 2012. Т. 42. № 12. С. 1137.
137. Postnikov V.A., Kraiskii A.V., Sergienko V.I. Holographic sensors for detection of components in water solutions / *Holography – Basic Principles and Contemporary Applications* / Ed. Mihaylova E. Dublin: InTech, 2013. P. 103.
<https://doi.org/10.5772/53564>
138. Yetisen A.K., Martinez-Hurtado J.L., Garcia-Melendez A., da Cruz Vasconcelos F., Lowe C.R. A smartphone algorithm with inter-phone repeatability for the analysis of colorimetric tests // *Sens. Actuators B*. 2014. V. 196. P. 156.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.077>
139. Oliveira N.C.L., El Khoury G., Versnel J.M., Moghaddam G.K., Leite L.S., Lima-Filho J.L., Lowe C.R. A holographic sensor based on a biomimetic affinity ligand for the detection of cocaine // *Sens. Actuators B*. 2018. V. 270. P. 216.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.05.009>
140. Elsharif M., Umar Hassan M., Yetisen A.K., Butt H. Wearable contact lens biosensors for continuous glucose monitoring using smartphones // *ACS Nano*. 2018. V. 12. № 6. P. 5452.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00829>
141. Liu H., Yu D., Zhou K., Wang Sh., Luo S., Li L., Wang W., Song Q. Novel pH-sensitive photopolymer hydrogel and its holographic sensing response for solution characterization // *Opt. Laser Technol.* 2018. V. 101. P. 257.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.025>
142. Liu H., Wang R., Yu D. Luo S., Li L., Wang W., Song Q. Direct light written holographic volume grating as a novel optical platform for sensing characterization of solution // *Opt. Laser Technol.* 2019. V. 109. P. 510.
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.08.041>
143. Chan L.C.Z., Moghaddam G.K., Wang Z., Lowe C.R. Miniaturized pH holographic sensor for the monitoring of *Lactobacillus casei* shirota growth in a microfluidic chip // *ACS Sensors*. 2019. V. 4. № 2. P. 456.
<https://doi.org/10.1021/acssensors.8b01470>
144. Moghaddam G.K., Margerison H., Suzuki J. Blyth J., Lowe C.R. A transparent glucose-sensitive double polymerised holographic sensor // *Sens. Actuators B*. 2018. V. 267. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.04.009>
145. Крайский А.В., Постников В.А., Султанов Т.Т., Хамидулин А.В. Голографические сенсоры для диагностики компонентов растворов // *Квантовая электроника*. 2010. Т. 40. № 2. С. 178.
146. Постников В.А., Крайский А.В., Шевченко М.А., Иванов А.В., Исмаилов И.Р. Голографические сенсоры на основе полиакриламида, модифицированного лизином, для определения состава растворов / Тез. докл. VI Респ. конф. по аналитической химии с международ. участием “Аналитика РБ-2018”. Минск, БГУ, 16–19 мая 2018. С. 217.
147. Martinez-Hurtado J.L., Davidson C. A.B., Blyth J., Lowe C.R. Holographic detection of hydrocarbon gases and other volatile compounds // *Langmuir*. 2010. V. 26. № 19. P. 15694.
<https://doi.org/10.1021/la102693m>
148. Hsu Ch.-Ch., Xu Zh.-Q., Xu Yo.-Ch., Chen Yu-P., Lin Yu-H., Yeh H.-I. Hydrogen peroxide concentration measurement by an enzymatic/holographic hybrid structured sensor with polarized spectrometry // *Sens. Actuators A*. 2021. V. 322. Article 112630.
<https://doi.org/10.1016/j.sna.2021.112630>
149. Mouchet S.R., Tabarrant T., Lucas S., Su B.L., Vukusic P., Deparis O. Vapor sensing with a natural photonic cell // *Opt. Express*. 2016. V. 24. № 11. P. 12267.
<https://doi.org/10.1364/OE.24.012267>

150. *Ishii M., Harada M., Tsukigase A., Nakamura H.* Three-dimensional structure analysis of opaline photonic crystals by angle-resolved reflection spectroscopy // *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2007. V. 9. № 9. P. S372.
<https://doi.org/10.1088/1464-4258/9/9/S15>
151. *Alee K.S., Carina B.M., Sriram G., Rao D.N.* Optical characteristics of different Bragg planes of 3D polystyrene photonic crystals in the LU and LK path of the first Brillouin zone of close packed fcc structure with large band gap depth and steeper band edges // *Proc. of SPIE.* 2010. V. 8173. Article 817301-1.
<https://doi.org/10.1117/12.897919>
152. *Alee K.S., Sriram G., Rao D.N.* Spectral and morphological changes of 3D polystyrene photonic crystals with the incorporation of alcohols // *Opt. Mater.* 2012. V. 34. № 7. P. 1077.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.01.002>
153. *Аняри В.В., Дмитриенко С.Г.* Применение цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных для определения органических веществ с использованием диазотированного пенополиуретана // *Журн. аналит. химии.* 2008. Т. 63. № 6. С. 581. (*Apyari V.V., Dmitrienko S.G.* Using a digital camera and computer data processing for the determination of organic substances with diazotized polyurethane foams // *J. Anal. Chem.* 2008. V. 63. № 6. P. 530.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934808060038>
154. *Аняри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В., Золотов Ю.А.* Мини-спектрофотометр Eye-One Pro как альтернатива спектрометру диффузного отражения // *Журн. аналит. химии.* 2011. Т. 66. № 2. С. 148. (*Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Batov I.V., Zolotov Yu.A.* An Eye-One Pro mini-spectrophotometer as an alternative to diffuse reflectance spectrometer // *J. Anal. Chem.* 2011. V. 66. № 2. P. 144.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934811020043>
155. *Большаков Е.С., Иванов А.В., Козлов А.А., Абдуллаев С.Д.* Сенсор на основе фотонного кристалла для обнаружения паров бензола, толуола и *o*-ксилола // *Журн. физ. химии.* 2018. Т. 92. № 8. С. 1283. (*Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A., Abdullaev S.D.* Photonic crystal sensors for detecting vapors of benzene, toluene, and *o*-xylene // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. № 8. P. 1530.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024418080083>
<https://doi.org/10.7868/S0044453718080137>
156. *Milić N., Novaković D., Kašiković N.* Measurement uncertainty in colour characterization of printed textile materials // *J. Graphic Eng. Design.* 2011. V. 2. № 2. P. 16.
157. *Моногарова О.В., Осолок К.В., Аняри В.В.* Цветометрия в химическом анализе // *Журн. аналит. химии.* 2018. Т. 73. № 11. С. 857. (*Monogarova O.V., Oskolok K.V., Apyari V.V.* Colorimetry in chemical analysis // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. № 11. P. 1076.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934818110060>
<https://doi.org/10.1134/S0044450218110063>
158. *Иванов А.В., Большаков Е.С., Аняри В.В., Козлов А.А., Горбунова М.В., Абдуллаев С.Д.* Аналитический отклик сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов: измерение диффузного отражения // *Журн. аналит. химии.* 2019. Т. 74. № 2. С. 154. (*Ivanov A.V., Bol'shakov E.S., Apyari V.V., Kozlov A.A., Gorbunova M.V., Abdullaev S.D.* Analytical response of sensor arrays based on photonic crystals: measurements of diffuse reflectance // *J. Anal. Chem.* V. 74. № 2. P. 198.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934819020072>
<https://doi.org/10.1134/S0044450219020075>
159. *Большаков Е.С., Иванов А.В., Гармаш А.В., Самохин, А.С., Козлов А.А., Золотов Ю.А.* Комплексный подход к мониторингу летучих органических соединений сенсорными фотонно-кристаллическими матрицами // *Журн. неорг. химии.* 2021. Т. 66. № 2. С. 220. (*Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Garmash A.V., Samokhin A.S., Kozlov A.A., Zolotov Yu.A.* Integrated approach to monitoring volatile organic compounds by photonic-crystal sensor matrices // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 2. P. 217.)
<https://doi.org/10.1134/S0036023621020030>
<https://doi.org/10.31857/S0044457X21020033>
160. *Lai C.F., Wang Y.C., Wu C.L., Zeng J.Y., Lin C.F.* Preparation of a colloidal photonic crystal containing CuO nanoparticles with tunable structural colors // *RSC Adv.* 2015. V. 5. № 127. Article 105200.
<https://doi.org/10.1039/C5RA21035F>
161. *Kushnir S.E., Napolskii K.S.* Thickness-dependent iridescence of one-dimensional photonic crystals based on anodic alumina // *Mater. Des.* 2018. V. 144. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.02.012>
162. *Kim Y., Yoo Y., Kang M., Ko J., Park M., Yoo D., Lee D., Kim K., Kang I., Song Y.* Mechanotunable optical filters based on stretchable silicon nanowire arrays // *Nanophotonics.* 2020. Article 20200062.
<https://doi.org/10.1515/nanoph-2020-0062>
163. *Kawamura A., Kohri M., Morimoto G., Nannichi Y., Taniguchi T., Kishikawa K.* Full-color biomimetic photonic materials with iridescent and non-iridescent structural colors // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1038/srep33984>
164. *Zhang J.-T., Cai Zh., Kwak D.H., Liu Xi., Asher A.S.* Two-dimensional photonic crystal sensors for visual detection of lectin concanavalin A // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. № 18. P. 9036.
<https://doi.org/10.1021/ac5015854>
165. *Prevo B.G., Velev O.D.* Controlled, rapid deposition of structured coatings from micro- and nanoparticle suspensions // *Langmuir.* 2004. V. 20. № 6. P. 2099.
<https://doi.org/10.1021/la035295j>
166. *Chen Ch., Dong Zh.-Q., Shen J.-H., Chen H.-W., Zhu Yi-H., Zhu Zhi-G.* 2D photonic crystal hydrogel sensor for tear glucose monitoring // *ACS Omega.* 2018. V. 3. P. 3211.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b02046>
167. *Coukouma A.E., Smith N.L., Asher S.A.* Removable interpenetrating network enables highly-responsive 2-D photonic crystal hydrogel sensors // *Analyst.* 2015. V. 140. № 19. P. 6517.
<https://doi.org/10.1039/C5AN01204J>
168. *Cai Zh., Kwak D.H., Punihale D., Hong Zh., Velankar S.S., Liu X., Asher S. A.* A photonic crystal protein hydrogel sensor for *Candida albicans* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015 V. 54. № 44. P. 13036.
<https://doi.org/10.1002/anie.201506205>
169. *Akhmadeev A.A., Salakhov M.K.* A new approach of recognition of ellipsoidal micro-and nanoparticles on AFM images and determination of their sizes // *Meas. Sci. Technol.* 2016. V. 27. № 10. Article 105402.
<https://doi.org/10.1088/0957-0233/27/10/105402>