

УДК 543.45

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТКЛИК СЕНСОРНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ: ИЗМЕРЕНИЕ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

© 2019 г. А. В. Иванов^{1,2,*}, Е. С. Большаков¹, В. В. Апяри¹, А. А. Козлов³,
М. В. Горбунова¹, С. Д. Абдуллаев³

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет
119991 Россия, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 3

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
119991 Россия, Москва, Ленинский просп., 31

³Институт тонких химических технологий Московского технологического университета
119454 Россия, Москва, просп. Вернадского, 86

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

Поступила в редакцию 03.03.2018 г.

После доработки 08.08.2018 г.

Принята к публикации 08.08.2018 г.

Методом спектроскопии диффузного отражения изучены сенсорные органические матрицы на основе фотонных кристаллов из полистирольных субмикронных частиц, закрытых слоем полидиметилсилоксана. Проведено сравнение спектральных характеристик, полученных на приборах с различной геометрией измерения. Выбраны условия для получения максимально информативного аналитического сигнала сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов. В предложенных условиях проведено сравнение кинетических различий при воздействии неполярных органических растворителей (толуола и *o*-ксилола) на сенсорную матрицу. Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Ключевые слова: фотонные кристаллы, спектроскопия диффузного отражения, полимерные сенсорные матрицы, аналитический сигнал.

DOI: 10.1134/S0044450219020075

Разработка селективных и чувствительных, а вместе с тем достаточно дешевых и компактных датчиков для экспрессного определения токсичных веществ — одна из важных задач аналитической химии. Современный уровень технологий способствует созданию и развитию методов анализа, основанных на применении наноразмерных частиц или объектов. Наноструктурированные объекты могут быть эффективным средством решения аналитических задач, позволяя повышать селективность и чувствительность одновременно с уменьшением объема пробы (или с миниатюризацией измерительных ячеек) [1–3]. В последние годы зарубежные научные группы (США, Германия, Китай) разрабатывают сенсорные устройства на основе фотонных кристаллов (ФК) [4–8]. Наноразмерная структура ФК характеризуется изменением показателя преломления с периодом, допускающим брэгговскую дифракцию света. Благодаря периодичности структуры ФК позволяют получить разрешенные и запрещенные зоны для энергий фотонов, аналогично полупроводниковым материалам, в которых наблюдаются разрешенные и запрещенные зоны для электронов [9–11]. Период ФК может меняться в результате механических или химических воздей-

ствий, что приводит к изменению спектральных характеристик при отражении так называемого “белого света” от его поверхности: сдвигается максимум спектра отражения и меняется интенсивность. По изменению периодичности свойств в одном–трех направлениях фотонные кристаллы разделяют на одно-, двух- и трехмерные (что отличает их от одномерных дифракционных решеток) [9]. В России разработкой сенсорных устройств на основе ФК для химического анализа, насколько нам известно, практически не занимаются. Фотонные кристаллы с заданным периодом структуры используют в качестве оптических фильтров, “идеальных зеркал”, волноводов для передачи света на неограниченные расстояния, устройств памяти и других электронных узлов [9, 11]. Аналитический сигнал сенсоров на основе фотонных кристаллов детектируют либо визуально, либо с применением спектроскопов зеркального отражения [4–6, 12]. Применение спектроскопов зеркального отражения ограничивает преимущества подхода, связанные с экспрессностью и простотой анализа, и тем самым препятствует распространению подобных сенсоров в тестах [12–14]. Альтернативным вариантом изучения фотонных кристаллов как анизотропных сред пред-

ставляется использование метода спектроскопии диффузного отражения [15], позволяющего получать интегральные характеристики объектов с неоднородной отражающей поверхностью, таких как модифицированные кремнеземы или оксиды металлов, органополимерные сорбенты или органические реагенты на носителях (например, на пенополиуретанах) [16–18].

В настоящее время спектрофотометры, предназначенные для измерения спектров диффузного отражения в видимой области электромагнитного излучения в зависимости от геометрии измерения принято классифицировать следующим образом: 45/0, 0/45, 0/D, D/0 и D/8 (объяснение обозначения конфигураций см. ниже). Современное оборудование для спектроскопии диффузного отражения отличается компактностью и простотой использования; для изучения спектральных характеристик также можно использовать такие цифровые устройства, как сканеры, фотоаппараты, калибраторы мониторов и принтеров [19, 20]. В предыдущих работах мы впервые использовали сканирующий денситометр в режиме отражения для получения кинетических характеристик взаимодействия фотонных кристаллов с аналитом – толуолом [13].

Данная работа посвящена изучению сенсорных устройств, включающих полистирольные кристаллические коллоидные массивы (ККМ) на различных подложках, методом спектроскопии диффузного отражения с использованием приборов, отличающихся геометрией оптических узлов, а также выбору условий измерения наиболее информативного аналитического сигнала таких матриц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Спектры диффузного отражения получали на колориметре Спектрогон (ОКБА “НПО Химавтоматика”, УзССР) и на программно-аппаратных комплексах фирмы X-Rite, Inc. (США), включающих портативные спектрофотометры X-Rite i1Pro и X-Rite i1Pro 2 с программным обеспечением i1Share и настольный спектрофотометр X-Rite Ci7800 с программным обеспечением Color iMatch Professional. Данные обрабатывали на персональном компьютере с использованием программного обеспечения Microsoft Excel 2003 и OriginPro 2015.

Сенсорные органические матрицы на основе фотонных кристаллов получали из стабилизированных полистирольных частиц со средним диаметром 170 и 192 нм по методике самоорганизации [12]. В качестве подложек для ККМ использовали покровное стекло, акриловый диск, пластины из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поликарбоната, а в качестве слоя, чувствительного к аналиту – полидиметилсилоксан (ПДМС) марки “Sylgard 184 silicone elastomer”. Полученную сэндвичевую структуру высушивали при 80°C в сушильном шкафу. После застывания и отверждения реакционной смеси получали твердую пленку из ПДМС (толщина 0.1–0.5 мм) [12].

Реагенты. Использовали неполярные органические растворители толуол “чистый, для спектроскопии” и *o*-ксилол ч. (АО “Реахим”, Россия).

Методика эксперимента. Пробы растворителей наносили на сенсорные органические матрицы хроматографическим микрошприцем Hamilton Microliter 705 N объемом 50 мкл и после визуальных изменений (батохромный сдвиг в оптическом диапазоне) измеряли спектр отражения. При изучении кинетики спектрального отклика сенсорных матриц спектры диффузного отражения регистрировали сразу после нанесения пробы и затем через определенные промежутки времени.

Поскольку исследуемые образцы оптически прозрачны в видимом диапазоне длин волн, при измерениях использовали основание из материала, ограничивающего обратное отражение волн. В роли основания выступала пластина из композиционного материала с отражением в видимой области спектра не более 4% по сравнению с эталоном – световой ловушкой. В экспериментах для получения спектров диффузного отражения применяли по умолчанию режим измерения M0 (ISO 13655:2017), в отдельных случаях сравнивали характеристики спектров, полученных в режимах M0 и M1.

Сигнал в каждой точке измеряли 5–8 раз; зависимость среднего значения сигнала (коэффициент отражения R , %) от длины волны обрабатывали на персональном компьютере. Положение максимума отражения в спектре диффузного отражения рассчитывали в программе OriginPro 2015.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр диффузного отражения фотонного кристалла. Взаимодействие сенсорной органической матрицы с аналитом (например, с неполярным органическим растворителем – толуолом) приводит к набуханию чувствительного полимерного слоя (ПДМС). При этом ПДМС находится не только в верхнем слое органической матрицы, но и в межчастичном пространстве внутри ФК, образованного из полистирольных частиц. Полидиметилсилоксановое покрытие ФК, набухая, сдвигает верхний слой элементов кристаллического массива. В свою очередь, набухание чувствительного полимера над ФК и внутри него приводит к увеличению периода упаковки частиц, что, в соответствии с законом Вульфа-Брэгга, вызывает батохромный сдвиг запрещенной зоны. Кроме того, растворитель может проникать в межчастичное пространство кристалла, не занятое ПДМС, вытесняя воздух, что также меняет показатель преломления сенсорной органической матрицы в целом и соответственно спектр ее отражения. Ранее нами исследованы спектральные характеристики ФК со средним размером частиц 230 нм. Через 2–5 мин после нанесения жидкой пробы толуола обработанный участок органической матрицы изменял исходный зеленый цвет на желто-красный, при этом максимумы в спектрах зеркаль-

ного и диффузного отражения сдвигались от 530–540 нм до 620 нм [12, 13].

Параметры частиц, способ нанесения кристалла на подложку, форма и материал подложки влияют на оптические свойства сенсорной матрицы в целом. Фотонные кристаллы, собранные из полистирольных частиц со средним диаметром 170 нм, окрашены в бледно-фиолетовый цвет. Максимум спектра диффузного отражения такого ФК без нанесения слоя ПДМС находится при 425–430 нм. Максимум спектров диффузного отражения органических матриц, содержащих слой ПДМС над массивом частиц, лежит в области 450–455 нм, причем такое положение максимумов сохраняется для всех изученных типов подложек – стекло, акрил, ПЭТФ, поликарбонат (рис. 1).

Влияние геометрии оптических узлов спектрофотометра на вид спектра диффузного отражения. В большинстве случаев фотонный кристалл – поликристаллическая структура с анизотропными свойствами. Он состоит из упорядоченных доменов, в которых частицы уложены в плотную регулярную упаковку, и доменов с нарушением упаковки. Качество и тип упаковки частиц на поверхности фотонно-кристаллического массива оценивают по наибольшей площади из регулярно упакованных частиц на изображении, полученном методом сканирующей электронной микроскопии [21, 22]. Отражение света определяется типом структуры (тип упаковки частиц), преобладающей в объеме и на поверхности ФК. Тем не менее, участки с отличающимся типом упаковки частиц могут влиять на интегральный аналитический сигнал фотонного кристалла. На вид спектра диффузного отражения такой поликристаллической структуры может существенно влиять индикатриса отражения ФК, что приводит к необходимости учитывать различные варианты взаимного расположения источника излучения, объекта и приемника оптических приборов (“геометрия измерения”). Характеристики приборов, используемые при сравнении влияния геометрии измерения на спектры ФК, приведены в табл. 1.

При изучении кинетики воздействия аналита на ФК особый интерес для детектирования представляет использование портативных спектрофотометров, предназначенных для калибровки принтеров и мониторов [14, 23]. Они в большинстве случаев имеют геометрию 45/0 (реже 0/45). В приборах с геометрией 45/0 источник излучения расположен под углом $45 \pm 5^\circ$ к нормали поверхности образца, а приемник под углом не более 10° . Обратное расположение источника и приемника образует геометрию измерения 0/45. Однако некоторые модели могут быть оборудованы несколькими оптическими источниками и приемниками, расположенными под разными углами (многоугольные спектрофотометры). Отсутствие полноценной фотометрической сферы вносит искажения в спектры диффузного отражения некоторых ФК, поскольку падающий под углом 45° луч попадает не только на поверхность от-

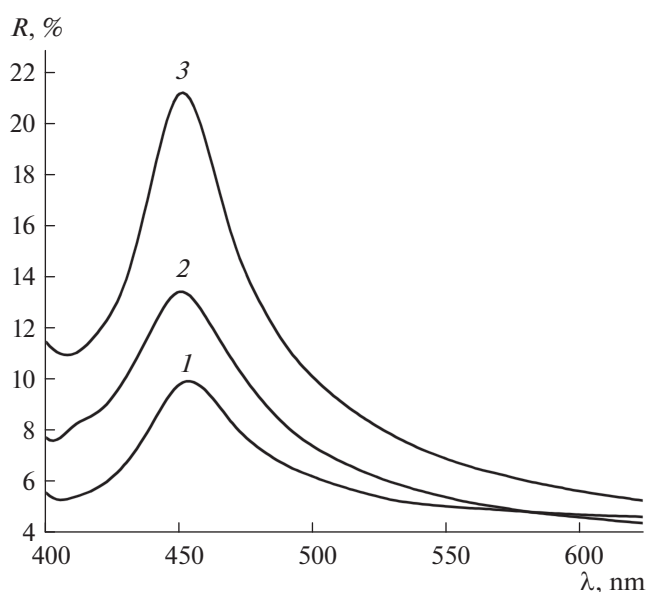


Рис. 1. Положение и интенсивность максимума спектра диффузного отражения фотонного кристалла, сформированного из полистирольных частиц со средним диаметром 170 нм из водно-изопропанольной суспензии, на подложках из поликарбоната (1), полиэтилентерефталата (2), покрывного стекла (3). Портативные спектрофотометры X-Rite i1 Pro и X-Rite i1 Pro 2.

дельных кристаллов, но и в межплоскостную область поликристалла. В некоторых случаях, это приводит к появлению в области максимума дополнительного плеча (рис. 2, кривые 1 и 2), обусловленного различиями в периоде кристаллической решетки. Следует отметить, что сам максимум незначительно смещается (на 5–10 нм) в синюю область спектра. Данная особенность может привести к ошибочным результатам расчета зависимости положения запрещенной зоны от среднего диаметра частиц ККМ. Интенсивность плеча зависит от общего количества отдельных доменов в поликристаллическом массиве. Низкая интенсивность излучения газонаполненной вольфрамовой лампы в коротковолновой области приводит к увеличению погрешности в ближнем УФ-диапазоне. Эти искажения аналитического сигнала ограничивают применение портативных спектрофотометров без дополнительного источника УФ-излучения при получении спектров ФК, построенных из полистирольных частиц с диаметром менее 170 нм.

Для решения задач, требующих точного определения спектральных характеристик объекта, имеющего, например, неоднородную структуру или высокую зеркальную составляющую, используют сферическую геометрию D/8 (D/0 и 0/D встречаются заметно реже). Особенность этих геометрий – наличие полой фотометрической интегрирующей сферы, внутренняя поверхность которой имеет покрытие с высокой отражающей способностью. Если пучок направлен на поверхность интегрирующей сферы, то образец освещается диффузно; такая гео-

Таблица 1. Эксплуатационные характеристики спектрофотометров

Прибор	Спектральный диапазон, нм	Интервал длин волн, нм	Геометрия измерения	Источник излучения	Спектральный анализатор	Апертура, мм
Настольный спектрофотометр X-Rite Ci7800	360–780	10	D/8:i D/8:e	Импульсный ксенонный	Двумерная голографическая решетка (2D CCD)	6
Колориметр “Спектротон”	380–720	10	D/8:i D/8:e	Импульсный ксенонный	Интерференционные светофильтры и фотодиоды	15
Портативный спектрофотометр X-Rite i1Pro	380–730	10	45/0	Лампа накаливания с вольфрамовой нитью, заполненная газом (Тип А)	Голографическая дифракционная решетка с диодной матрицей из 128 точечных диодов	4.5
Портативный спектрофотометр X-Rite i1Pro 2	380–730	10	45/0	Лампа накаливания с вольфрамовой нитью, заполненная газом (Тип А) и УФ светодиод	Голографическая дифракционная решетка с диодной матрицей из 128 точечных диодов	4.5

метрия измерения обозначается D/0. Когда пучок направлен на образец, а диффузно отраженный свет собирается интегрирующей сферой – это геометрия 0/D. Геометрия измерения D/8 позволяет получить спектр диффузного отражения с зеркальной составляющей (D/8:i) и без нее (D/8:e) и представляет собой частный случай D/0, в котором приемник расположен под углом 8° относительно нормали к поверхности образца. Это достигается применением световой ловушки, расположенной симметрично приемнику относительно положения образца. Спектры, снятые с учетом зеркальной составляющей, имеют более высокую интенсивность во всем диапазоне длин волн, что связано, в том числе, с вкладом блеска матрицы ПДМС.

Результаты, полученные при измерении спектров диффузного отражения сенсоров различными способами (отличающаяся геометрия измерения приборов, режимы измерения и т.д.), суммированы в табл. 2. Для сравнения ряд спектров измеряли в режимах M0 и M1. По метрологическим характеристикам, в том числе и на границах рабочего диапазона длин волн, спектрофотометр с полноценной фотометрической сферой лучше подходит для более точных, эталонных измерений, получения спектральных характеристик сенсора и т.д. Для регистрации относительных изменений спектральных характеристик сенсора при воздействии аналита удобнее портативные приборы, хотя на границах рабочего диапазона их метрологические характеристики несколько ухудшаются (например, при 380 нм $s_r = 0.05$ для X-Rite Ci7800 против 0.18 для X-Rite i1Pro).

Измерение истинного отражения ФК является сложной задачей, поскольку на вид получаемого спектра диффузного отражения, помимо структуры кристаллического массива, влияют такие факторы, как геометрия спектрофотометра, тип оптического источника и приемника. Однако при решении аналитической задачи основным фактором является регистрация изменения положения запрещенной зоны кристалла. При работе с токсичными растворителями выигрывают портативные спектрофотометры, поскольку они удобнее в работе и позволяют регистрировать эти изменения при любых положениях и видах образцов.

Влияние геометрии поверхности образца. В ряде случаев фотонные кристаллы собирали на вогнутой поверхности пластин из поликарбоната и ПЭТФ в сферическом углублении до 3–5 мм. Поликарбонат и ПЭТФ – материалы, легко поддающиеся направленной механической деформации. Поверхность, на которой происходит образование ФК, деформировали путем вдавливания металлического шарика в материал подложки для того, чтобы в процессе формирования кристалла из суспензии испарение в углублении происходило медленнее. Вероятно, сформировавшийся в условиях замедленного испарения ФК будет иметь более регулярную структуру. Кроме того, у такого “вогнутого” ФК появится больше возможностей для диффузного отражения по сравнению с его плоским аналогом. На вогнутой поверхности лучше собирается проба растворителя, что обеспечивает его более полное и воспроизводимое проникновение в слой ФК. Можно ожидать увеличение интенсивности аналитического сигнала

в центре вогнутой поверхности. На рис. 3 представлены спектры диффузного отражения ФК, снятые у края углубления и в центре. Интенсивность сигнала увеличивалась от края к центру углубления, где упаковка ККМ имеет более регулярную структуру. В случае, когда на вогнутую поверхность не наносили слой ПДМС, максимум спектра отражения находился при 425–435 нм, что косвенно подтверждает вклад полидиметилсилоксана в суммарную рефракцию органической сенсорной матрицы. Общий вид спектра отражения при этом не изменялся. Незначительный сдвиг максимума (от 425 до 435 нм) в спектрах отражения участков ФК от края к центру углубления говорит о различиях в упаковке частиц массива на отдельных участках вогнутой поверхности.

Обратимое изменение спектральных характеристик матрицы при воздействии паров. К изменению периода упаковки фотонного кристалла и, как следствие, к генерированию аналитического сигнала могут приводить следующие процессы. Во-первых, слой полидиметилсилоксана, находящийся над структурой фотонного кристалла из полистирольных частиц, под действием пробы неполярного растворителя постепенно набухает, сдвигая при этом верхние слои частиц. Во-вторых, растворитель может проникать внутрь кристаллического массива, заполняя межчастичное пространство в упаковке и вытесняя из него воздух. Частицы из полистирола при взаимодействии с неполярным растворителем (например, с толуолом) могут набухать, раздвигаясь и увеличивая расстояние между центрами частиц и тем самым изменяя “пустое” межчастичное пространство. Набухание частиц кристалла возможно при однократном нанесении “критического объема” растворителя (в ряде экспериментов использовали объем растворителя, превышающий 20–25 мкл, при толщине внешнего слоя ПДМС 0.2–0.3 мм), либо при длительном воздействии насыщенных паров растворителя на сенсорную матрицу. В результате меняется период упаковки фотонного кристалла (другими словами – изменяется период дифракционной решетки). Напротив, внешние слои ПДМС могут препятствовать увеличению

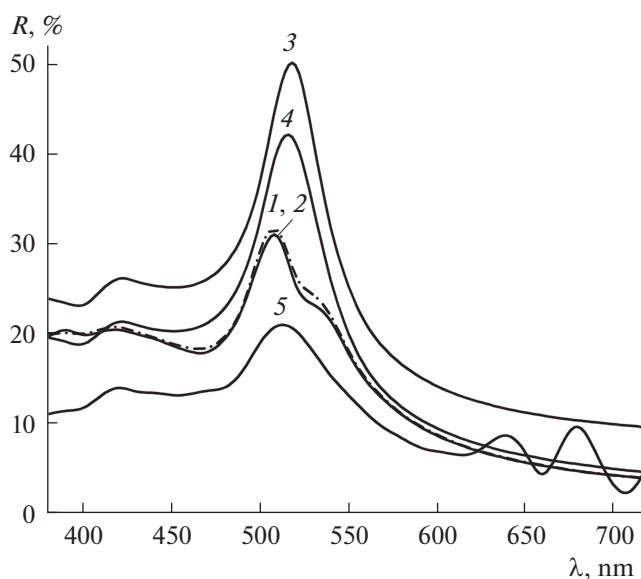


Рис. 2. Усредненные спектры диффузного отражения шести образцов фотонных кристаллов из одной партии, полученные на портативных спектрофотометрах X-Rite i1Pro (1) и X-Rite i1Pro 2 (2), настольном спектрофотометре X-Rite Ci7800 в режимах D/8:i (3) и D/8:e (4), колориметре Спектротон в режиме D/8:e (5).

расстояния между набухающими частицами и приводить к вдавливанию частиц друг в друга, т.е. к их деформации. Все эти процессы, вероятно, приводят к периодическим сдвигам частиц в противоположных направлениях до наступления равновесия.

На рис. 4 приведены спектры диффузного отражения, полученные при различных способах нанесения пробы, и показана обратимость сенсора при воздействии насыщенных паров аналита. При нанесении пробы в виде капли на поверхность сенсорной матрицы в слое ПДМС образуется некоторое количество каналов диффузии, через которые к кристаллическому массиву поступает основная часть аналита. Это приводит к тому, что избыток растворителя

Таблица 2. Метрологические характеристики различных способов измерения аналитического сигнала ($n = 10$, $P = 0.95$)

Прибор	Геометрия измерения	Режим измерения спектра	Положение максимума в спектре ФК, нм	s_f	
				380 нм	720 нм
Настольный спектрофотометр X-Rite Ci7800	D/8:i	M0	512.4 ± 0.6	0.05	0.02
		M1	511.4 ± 0.8	0.05	0.03
	D/8:e	M0	510.2 ± 1.0	0.06	0.11
		M1	509.0 ± 1.0	0.09	0.16
Колориметр Спектротон	D/8:e	M0	520.0 ± 4.2	0.45	0.15
Портативный спектрофотометр X-Rite i1Pro	45/0	M0	507.4 ± 0.5	0.18	0.07
Портативный спектрофотометр X-Rite i1Pro 2	45/0	M0	507.2 ± 0.6	0.07	0.11

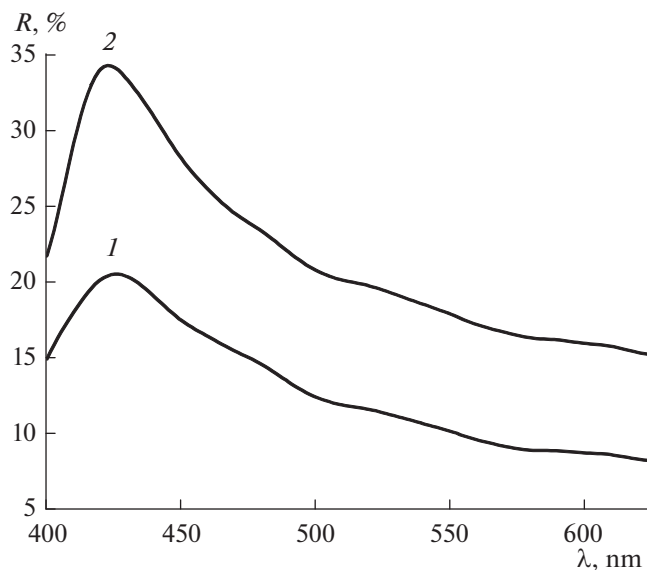


Рис. 3. Спектры диффузного отражения фотоннокристаллического массива (170 нм) на вогнутой поверхности без нанесения слоя полидиметилсилоксана у края углубления (1) и в центре (2). Материал подложки – поликарбонат. Портативный спектрофотометр X-Rite i1Pro.

может необратимо частично растворять полистирольные частицы (рис. 4а). В результате происходит помутнение сенсорной матрицы, которое можно наблюдать визуально, повышение фонового сигнала в спектре диффузного отражения. Как следствие, такую сенсорную матрицу уже невозможно использовать повторно. В отличие от жидкой пробы, после прекращения действия насыщенных паров аналита

на ФК положение запрещенной зоны постепенно восстанавливается – максимум спектра диффузного отражения возвращается в область более коротких волн (показано пунктирной стрелкой), и деградации матрицы при этом не происходит (рис. 4б). Скорость восстановления исходного положения запрещенной зоны значительно ниже, чем скорость батохромного сдвига спектра при действии аналита. Чем больше насыщение матрицы парами, тем быстрее сенсорная матрица отдает растворитель. Тем не менее, полного восстановления положения запрещенной зоны не происходит ввиду того, что отдельные участки (обычно по контуру ККМ) частично деградируют.

Таким образом, для исследования спектральных особенностей и кинетики воздействия аналита на сенсорные матрицы на основе ФК со средним диаметром частиц 170 нм и выше возможно применение портативных спектрофотометров. При этом, благодаря использованию оптически прозрачных подложек, возможно получение спектра диффузного отражения с обратной стороны сенсорной матрицы, которая не подвергается непосредственному воздействию паров. Благодаря обратимости аналитического отклика ФК при воздействии паров, возможен непрерывный визуальный и приборный контроль воздушной среды на наличие паров органических неполярных растворителей. В этом случае сенсорная матрица на основе фотонного кристалла играет роль фильтра при оптическом детектировании.

Таким образом, непрерывная регистрация изменений, в том числе и обратимых, происходящих с сенсорными матрицами на основе ФК при воздей-

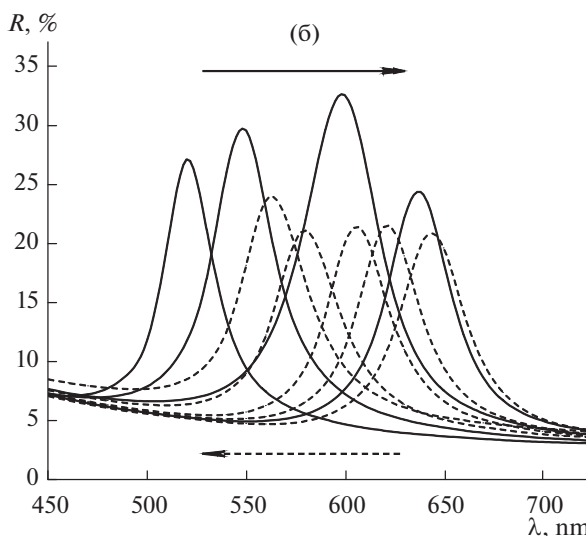
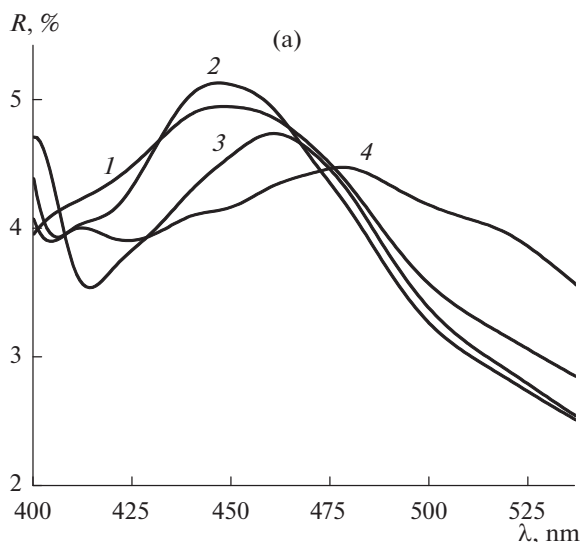


Рис. 4. (а) – Спектральный сдвиг аналитического сигнала матрицы при воздействии жидкой пробы *o*-ксилола (20 мкл), нанесенной микрошприцем на поверхность сенсорной матрицы. Спектры диффузного отражения сняты: 1 – после полной диффузии пробы; 2, 3 и 4 – через 1, 3 и 5 мин соответственно. (б) – Спектральный сдвиг аналитического сигнала матрицы при воздействии насыщенных паров толуола (сплошные линии). Пунктирными линиями показана обратимость аналитического сигнала матрицы после прекращения воздействия.

ствии аналитов, возможна с помощью портативных спектрофотометров благодаря совокупности таких параметров, как экспрессность получения информации (что особенно важно при исследовании кинетических различий при взаимодействии с различными растворителями) и удобство измерения аналитического сигнала (сдвиг спектра).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00397.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанообъекты и нанотехнологии в химическом анализе / Проблемы аналитической химии. Т. 20 / Под ред. Штыкова С.Н. М.: Наука, 2015. 432 с.
2. *Дмитриенко С.Г., Шпиугун О.А., Аяри В.В., Ананьева И.А.* / Химический анализ: на пути к совершенству. Кафедра аналитической химии Московского университета / Под ред. Золотова Ю.А. М.: ЛЕ-НАНД, 2015. С. 301.
3. *Apyari V.V., Ioutsi A.N., Arkhipova V.V., Dmitrienko S.G., Sharovalova E.N.* 6,6-Ionene-stabilized gold nanoparticles: synthesis, characterization and prospects of use // *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 2015. V. 6. № 2. P. 1.
4. *Cai Zh., Smith N.L., Zhang J.T., Asher S.A.* Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors // *Anal. Chem.* 2015. V. 87. P. 5013.
5. *Coukouma A.E., Smith N.L., Asher S.A.* Removable interpenetrating network enables highly-responsive 2d-photonic crystal hydrogel sensors // *Analyst.* 2015. V. 140. P. 6517.
6. *Fenzl Ch., Kirchengner M., Hirsch T., Wolfbeis O.S.* Photonic crystal-based sensing and imaging of potassium ions // *Chemosensors.* 2014. V. 2. P. 207.
7. *Cui Q., Wang W., Gu B., Liang L.* A combined physical-chemical polymerization process for fabrication of nanoparticles-hydrogel sensing materials // *Macromolecules.* 2012. V. 45. P. 8392.
8. *Lu W., Asher S.A., Meng Z., Yan Z., Xue M., Qui 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.
9. *Елисеев А.А., Лукашин А.В.* Функциональные наноматериалы / Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Физматлит, 2010. 456 с.
10. *Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D.* Photonic Crystals: Molding the Flow of Light. Princeton Univ. Press, 2008. 305 p.
11. *Кузнецов Н.Т., Новоторцев В.М., Жабров В.А., Марголин В.И.* Основы нанотехнологии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. 397 с.
12. *Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Грицкова И.А., Иванов А.В., Флид В.Р., Корешкова А.Н.* Механизм спектральных сдвигов в материалах химических сенсоров на основе фотонных кристаллов // *Тонкие химические технологии.* 2015. Т. 10. № 6. С. 58.
13. *Иванов А.В., Козлов А.А., Корешкова А.Н., Абдуллаев С.Д., Федорова И.А.* Спектры отражения органических матриц на основе фотонных кристаллов из полистирольных микросфер диаметром 230 нм // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 2016. Т. 57. № 6. С. 404. (*Ivanov A.V., Kozlov A.A., Koreshkova A.N., Abdullaev S.D., Fedorova I.A.* Reflectance spectra of organic matrices on the basis of photonic crystals formed of polystyrene microspheres with a particle size of 230 nm // *Mosc. Univ. Chem. Bull.* 2017. V. 72. № 1. P. 19.)
14. *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. (*Bolshakov 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.)
15. *Кортюм Г., Браун В., Герцог Г.* Принципы и методика измерений в спектроскопии диффузионного отражения // *Успехи физических наук.* 1965. Т. 85. № 2. С. 365.
16. *Кузнецова О.В., Иванов В.М., Казеннов Н.В.* Сорбционно-спектроскопическое определение железа в фазе сорбента в форме пирокатехин-3,5-дисульффоната // *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 1997. Т. 38. № 1. С. 53.
17. *Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Свиридова О.А., Аяри В.В.* Определение нитритов и нитратов с применением пенополиуретана и спектроскопии диффузного отражения // *Партнеры и конкуренты.* 2004. № 2. С. 23.
18. *Tikhomirova T.I., Ivanov A.V.* Surface modification of zirconia by Arsenazo III // *Mendeleev Commun.* 2016. V. 26. № 2. P. 259.
19. *Аяри 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., Dmitrinko S.G.* Using a digital camera and computer data processing for the determination of organic substances with diazotized polyurethane foams // *J. Analyt. Chem.* 2008. V. 63. № 6. P. 530.)
20. *Аяри 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. Analyt. Chem.* 2011. V. 66. № 2. P. 144.)
21. *Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Флид В.Р., Гусев С.А.* Алгоритм оценки и критерий качества упаковки полимерных микросфер. // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 9. С. 1381. (*Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Flid V.R., Gusev S.A.* Algorithm and criterion of quality for assessing the packing of polymer microspheres // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2016. V. 90. № 9. P. 1835.)
22. *Абдуллаев С.Д., Козлов А.А., Аксенов А.С., Иванов А.В.* Создание функциональных метаматериалов из полномерных нано- и микросфер для фотоники и радиофотоники // *Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение.* 2018. Т. 9. № 1. Часть 2. С. 485.
23. *Ivanov A.V., Bolshakov E.S., Kozlov A.A., Abdullaev S.D.* The nano-structured organic arrays as a basis of the sensors for saturated steams of toxic non-polar solvents / *Proc. 8th Int. IUPAC Symp. "Macro- and Supramolecular Architectures and Materials: Multifunctional Materials and Structures"* (MAM-17). Sochi, 6–10 June 2017. P. 193.