

知识介绍

化学响应性光子晶体

王建颖, 周 谧, 高建平*

(天津大学理学院, 天津 300072)

摘要: 光子晶体是一种具有光子带隙结构的周期性电介质材料, 如果将响应性材料组装到光子晶体结构中, 所形成的光子晶体的带隙结构则对外界环境的变化具有响应性, 而被称为响应性光子晶体。响应性光子晶体作为光子晶体的一个新领域, 由于其在传感器, 生物医学, 临床检测等方面的潜在应用, 近几年受到广泛关注。根据外界环境的不同, 响应性光子晶体可简单分为化学响应性光子晶体、物理响应性光子晶体和生物响应性光子晶体等。本文将对化学响应性光子晶体的国内外研究动态做一简要介绍, 重点介绍以下五种化学响应性光子晶体: 金属离子响应光子晶体、pH 响应光子晶体、氧化还原响应光子晶体、葡萄糖响应光子晶体和光化学响应光子晶体。

关键词: 光子晶体; 响应性光子晶体; 光子带隙; 化学响应; 聚合晶体胶体阵列

自 1987 年 Yablonovitch 等^[1] 和 John 等^[2] 提出光子晶体概念以来, 光子晶体的研究受到了极大的关注, 并得到了迅速的发展。响应性光子晶体作为光子晶体领域的一个崭新方向, 因其在传感器, 临床诊断等生命科学和环境监测等方面的巨大的科学价值和应用潜力而格外引人注目^[3-5]。

光子晶体是具有光子带隙结构的周期性电介质材料^[6-8], 目前已制备了各种类型(从一维到三维等), 各种结构(蛋白石、反蛋白石、层层叠加结构、矩形螺旋结构、六方紧密堆积等)和各种用途(高效发光二极管^[9]、低阈值激光器^[10]、光纤^[11]等)的光子晶体。

响应性光子晶体是指带隙结构对外界环境的变化具有响应性的光子晶体。自 1997 年 Asher 等开发了新型的光子晶体化学智能传感材料以来, 响应不同外界环境的光子晶体材料的研究工作逐渐地展开。根据外界环境不同, 响应性光子晶体从宏观上可简单地分为化学响应性、物理响应性(如温度^[12], 机械力^[13], 电场^[14] 和磁场响应^[15] 等)和生物响应性光子晶体(如有机磷化物^[16]、肌氨酸酐^[17] 响应等)。光子晶体一般在光学上遵循布拉格衍射定律: $m\lambda = 2nd\sin\theta$, 由此定律可知, 衍射波长 λ 与晶格间距 d 、材料折射系数 n 以及光的入射角 θ 有关。大部分响应性光子晶体的响应性评价都用衍射峰的位移来表征, 如果响应性光子晶体的衍射峰落在可见或近红外光谱范围内, 材料在宏观上可表现出颜色的变化, 这是一种最为直观的响应性表达方式。

目前, 大部分响应性光子晶体的研究与开发都是建立在响应性聚合物基础之上的, 即将响应性聚合物引入到单分散聚苯乙烯(或二氧化硅)微球自组装而成的蛋白石结构光子晶体的空隙中, 组装得到响应性光子晶体。通过外界环境(如温度, pH 等)的变化, 响应性聚合物会发生体积变化(膨胀或收缩)或相转变, 从而导致光子晶体光子带隙的变化, 使布拉格衍射峰发生位移, 宏观上可通过颜色或衍射光谱变化对响应性光子晶体的响应性进行评价, 其中颜色变化是最为直观的。化学响应性光子晶体是将化学响应性聚合物与光子晶体结合, 基于某一化学响应机制, 引起化学响应性聚合物体积上的变化或相的转变, 进而引起响应性光子晶体光子带隙改变。可见, 化学响应性光子晶体把化学(环境)变化通过光学信号变化的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50473044);

作者简介: 王建颖(1980-), 天津大学理学院硕士生, 主要从事响应性光子晶体的研究。

* 通讯联系人。

形式表现出来,为未来的检测技术提供了一个简便、快捷的检测手段。本文主要从金属离子响应性、pH 响应性、葡萄糖响应性、氧化还原响应性、光化学响应性五个方面对近年来化学响应性光子晶体做一简要介绍。

1 金属离子响应性光子晶体

水凝胶是一种能吸收并保持大量水份的聚合物网络体系,一般是由带有亲水基团的单体通过聚合、交联而形成。水凝胶具有可逆的形变性和良好的粘弹性,被广泛应用于隐形眼镜、蛋白质分离、药物控制释放等方面。近年来,水凝胶与光子晶体结合在响应性光子晶体的设计与制备方面潜力巨大。

1997 年, Holtz 等制备了一种能响应金属离子强度的“聚合晶体胶体阵列”(PCCA)离子传感材料^[18],其制备方法是将单分散带电乳胶粒分散在带有冠醚等功能性基团的丙烯酰胺类单体水溶液中形成有序复合结构,然后引发聚合,将有序结构固定下来,从而得到 PCCA。PCCA 中的冠醚基团可选择性地结合金属离子如: Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 K^{+} 等,引起了 PCCA 中的渗透压增加而发生溶胀,从而使 PCCA 中的晶格间距增大导致布拉格衍射峰红移。如果将上述溶胀态 PCCA 重新浸入去离子水中,根据唐南平衡原理, PCCA 内部渗透压降低而发生体积收缩,布拉格衍射峰又回到起始位置,由此可见此过程是可逆的,如图 1 所示。此种材料在离子传感器等方面具有很好的应用前景。

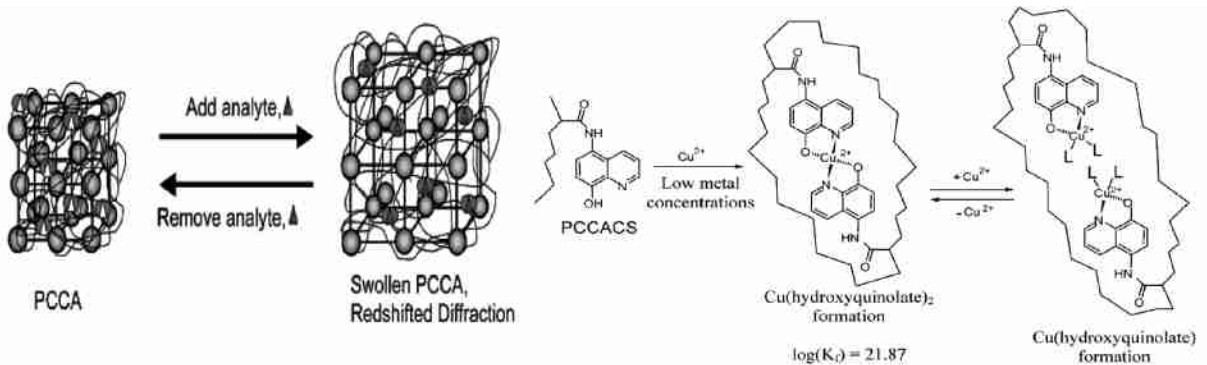


图 1 金属离子响应机理示意图(左)及 Cu^{2+} 离子响应机理实例(右)

Figure 1 The schematic image of metal ion-responsive mechanism (left) and The example of Cu^{2+} responsive mechanism (right)

根据 8-羟基喹啉可与 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子结合形成二元配合物的特性, Asher 等制备了能响应上述金属离子的 PCCA 离子传感材料^[19]。在低离子强度下,共价连接在 PCCA 上的 8-羟基喹啉可与上述金属离子形成二元配合物,引发交联,使 PCCA 收缩,衍射峰蓝移。而在高离子强度下,8-羟基喹啉与金属离子形成的二元配合物又转化为一元配合物,交联被破坏, PCCA 溶胀,衍射峰红移,如图 1 右所示。此材料可检测痕量金属离子或作为离子传感器响应浓度大于 $1\mu\text{m}$ 的金属离子,而且可通过材料颜色的变化直接确定金属离子的浓度。基于上述原理, Reese 等制备了能响应 Pb^{2+} 浓度的光学感测器^[20],如图 2 所示,此传感技术可广泛应用于环境检测和临床医学检测。

2 pH 响应性光子晶体

pH 响应性光子晶体是将 pH 响应性聚合物引入光子晶体而得到的。在某一特定 pH 值下,通过调节 pH 值,使带有可电离基团的 pH 响应聚合物接受或提供质子,发生体积变化或相转变,从而引起光子晶体光子带隙的变化,将化学信号转换成光学信号,大大提高了检测 pH 响应的效率。pH 响应光子晶体具有良好的可控性和可操作性,广泛应用于 pH 传感器,药物控制释放等领域。

Lee 等将单分散带电乳胶微粒分散在丙烯酰胺类单体水溶液中形成有序复合结构,并通过引发聚合将该有序结构固定下来,从而得到 pH 响应性 PCCA^[21]。通过调节 pH 值, PCCA 中氨基发生水解,体积膨胀,衍射峰位移,如图 3 所示。据此,他们提出了 PCCA 体积-相转变模型,能很好地预测 pH 值或离子强度的变化,有望用于 pH 和离子强度传感器的敏感材料。

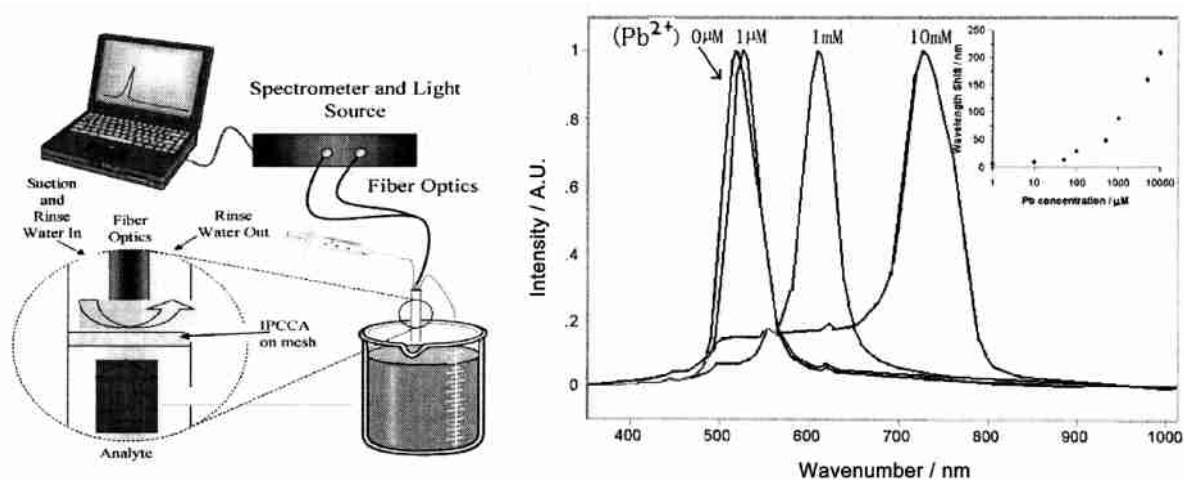


图 2 响应金属离子的光学传感器(左)及随 Pb^{2+} 离子浓度变化的衍射光谱图(右)
 Figure 2 Optode sensing device (left) and diffraction response to concentrations of Pb^{2+} (right)

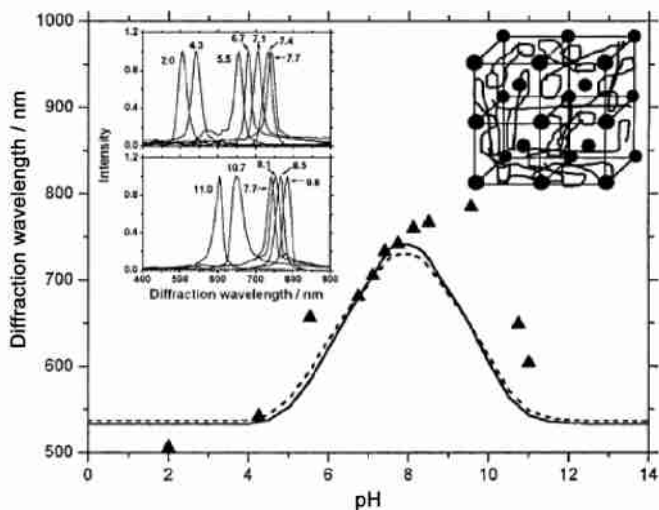


图 3 pH 响应蛋白结构凝胶光子晶体随 pH 值变化的衍射光谱图
 Figure 3 The pH dependence of the hydrolyzed PCCA diffraction wavelength

最近, Lee 等又制备了 pH 响应性反蛋白石结构光子晶体^[22]。将甲基丙烯酸-2-羟乙基酯和丙烯酸以及光引发剂按一定比例混合作为前驱液填充到 PS 胶体晶体模板中, 光引发聚合, 然后经去除模板而成。此 pH 响应性反蛋白石结构光子晶体具有一定的机械强度并具有多孔性, 因此易于分析物扩散, 而引起快速的响应, 导致光学衍射峰的移动, 在宏观上表现为材料颜色的可逆变化。而通过调节丙烯酸在光子晶体中的含量, 可以调节衍射峰移动的幅度范围, 如图 4 所示。由于唐南势能诱导溶胀和亲水性高分子链与水相互作用, 此 pH 响应性光子晶体在 KCl 的盐酸溶液中也表现了一定的离子响应性。通过调节此材料的尺寸和化学组成可精确控制光学衍射峰的位移, 有望应用于化学和生物传感材料的制备。

3 氧化还原响应性光子晶体

对于上述聚合晶体胶体阵列(PCCA), 由于凝胶体系机械的稳定性差, 响应比较缓慢, 限制了其在光学器件方面的应用。对此, Arsenaull 等将金属聚合物引入光子晶体, 制备了可氧化还原调节光子带隙的金属聚合物光子晶体^[23], 如图 5 所示。此材料具有快速响应, 可逆、宽范围调节光子带隙, 良好的机械性能和各向异性晶格膨胀等特点。聚茂铁硅烷(PFS)的重复单元中含有氧化还原活性的茂铁基团, 随样品

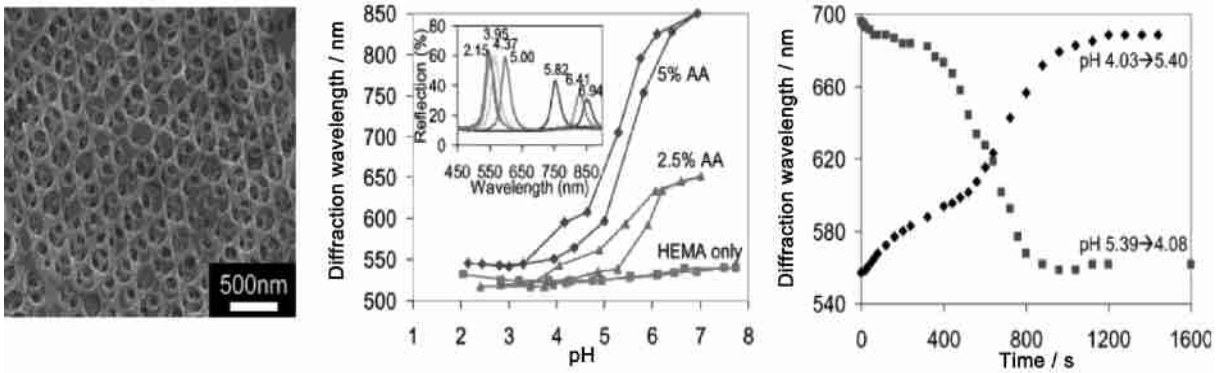


图 4 pH 响应光子晶体 SEM 照片(左)及随 pH 变化的反射光谱(中)和可逆行射光谱图(右)

Figure 4 SEM image of pH-sensitive inverse opal hydrogel(left) and Reflection spectra of at different pH(right)

的氧化程度升高(0%—90%), 溶胀态样品的光学衍射峰单调降低, 而氧化程度从 90% 升到 100% 时光学衍射峰随氧化程度的升高稍有升高, 其原因可能是随电荷密度增加, 氧化导致聚合物本身折射系数升高之故。当还原氧化态样品时, 能得到与氧化过程相似的谱图。这不仅说明氧化还原过程是可逆的, 而且表明此材料可用于氧化还原传感器的制备, 以及应用于光学通讯和光电材料等领域的巨大潜力。

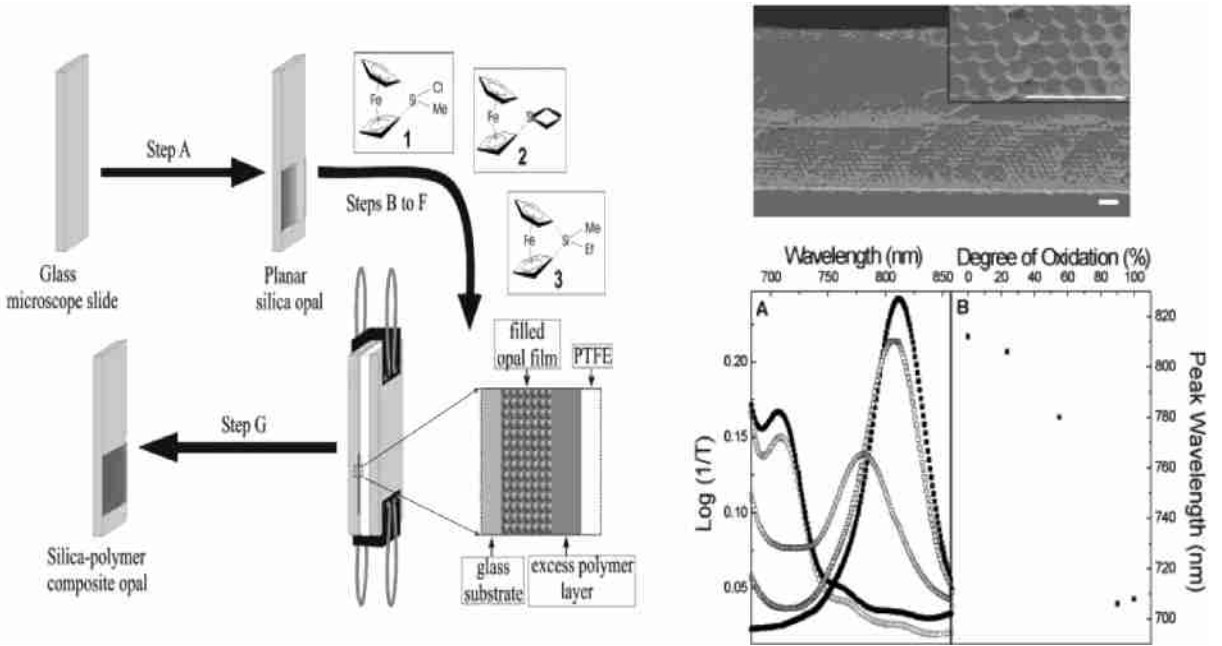


图 5 氧化还原响应性光子晶体制备步骤(左)胶体晶体的 SEM 照片(右上)

与随氧化度的不同衍射峰的变化(右下)

Figure 5 The schematic image of fabrication (left) and SEM image of redox-sensitive opal photonic crystals and The spectra with different degrees of oxidation(right)

4 葡萄糖响应性光子晶体

葡萄糖响应性光子晶体是基于葡萄糖响应性聚合物发展而来的。近年来, 葡萄糖响应性聚合物因其在药物控制释放, 尤其是胰岛素检测和控制释放领域的应用和医疗价值, 已引起人们的关注。

血糖浓度是衡量新陈代谢是否正常的一项重要指标, 如将葡萄糖响应性聚合物体系引入光子晶体, 可以通过颜色变化, 方便、快速测量血糖浓度, 为糖尿病患者临床检测与健康保健提供了一个有利、高效的监测显示技术。

Holtz 等将葡萄糖氧化酶引入到 PCCA 中, 制备了一种葡萄糖响应性光子晶体材料^[18]。随葡萄糖浓度的增加, 葡萄糖氧化酶将葡萄糖氧化成葡萄糖酸, 使 PCCA 中的酸性增大而溶胀, 导致衍射峰红移。当葡萄糖浓度增加到 0.5mM 时, 聚合晶体将达到饱和, 响应性降低; 若将氧气通入到 PCCA 中, 氧气与上述还原态的葡萄糖氧化酶发生反应, 由于此反应要消耗 PCCA 中已生成的氢质子, 使光学衍射峰向相反方向移动。此光子晶体只能响应葡萄糖, 而且响应速率较慢。于是, Asher 等开发了一种在低离子强度溶液中响应多种糖类的化学传感材料^[24], 此材料是通过将苯硼酸功能基团引入 PCCA 中而制得, 在此利用了硼酸基团与葡萄糖分子上邻位二醇结合可生成稳定的三角形硼酸酯的特性(如图 6 所示)。

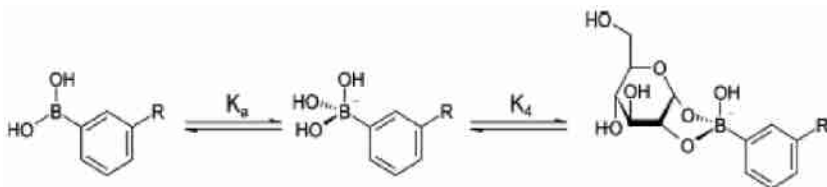


图 6 葡萄糖与苯硼酸共价结合平衡示意图

Figure 6 Binding equilibrium between glucose and the phenylboronic acid group

由于苯硼酸可与具有邻位顺式二醇结构的糖类可逆结合, 随糖浓度增加, PCCA 内部渗透压增加而发生溶胀, 光学衍射峰红移(如图 7 所示)。此材料能响应浓度小于 50 μ M 的多种糖类, 而且通过材料颜色变化可直接判断糖的浓度。但在高离子浓度下, 该 PCCA 不能对葡萄糖发生响应。最近, Vladimir 等根据新的分子识别机理制备了在高离子强度溶液中的葡萄糖响应性光子晶体化学传感材料^[25], 此材料是将晶体胶体阵列(CCA)包埋入带有苯硼酸基团的聚丙烯酰胺-聚乙二醇复合凝胶或聚丙烯酰胺-15-冠-5 凝胶中制得。由于在材料中预先引入了硼酸和聚乙二醇或冠醚等功能基团, 当将此材料浸入葡萄糖溶液中时, 葡萄糖能与这些功能基团结合从而形成超分子复合体系, 导致材料交联度的增加, 引起光学衍射峰蓝移。在生理葡萄糖浓度范围内, 此材料的光学衍射峰落在可见光范围内, 因此可直接通过颜色变化观察葡萄糖的浓度。此材料能对生理离子强度和 pH 值下的葡萄糖浓度进行响应, 而且具有良好的响应选择性。因此, 可应用于生物体中生理离子强度下的葡萄糖浓度检测, 为糖尿病患者提供了一种非入侵性的检测手段。

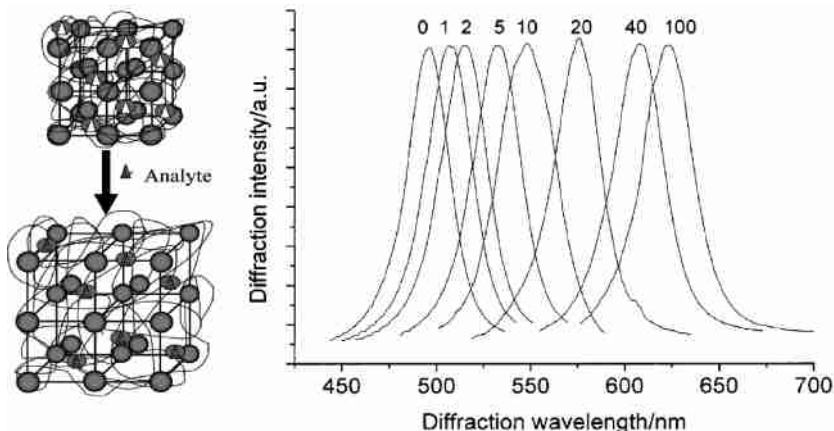


图 7 葡萄糖响应机理(左)及随葡萄糖浓度增加光子晶体的衍射峰红移(右)

Figure 7 The schematic image of glucose-sensitive mechanism (left) and red shifts (right)

上述葡萄糖响应性光子晶体都是基于 PCCA 制备的, 在材料制备和使用中有一定的局限性。Nakayama 等制备了反蛋白石结构葡萄糖响应性传感材料^[26]。其制备方法是将 N-异丙基丙烯酰胺和 3-丙烯酰胺基苯硼酸作为前驱液填充到 SiO₂ 胶体晶体模板中, 然后热引发聚合, 再用氢氟酸去除模板而制得。此材料具有多孔结构, 可快速响应葡萄糖的浓度, 而且可以从材料颜色直观确定葡萄糖的浓度, 如图 8 所示。Lee 等研究了苯硼酸的浓度, 离子强度, 缓冲溶液 pH 值与反蛋白石结构响应性凝胶溶胀平衡的

关系,以及溶胀动力学^[27],发现溶胀受扩散动力学控制,取决于苯硼酸的浓度,如图 8 所示。此材料可响应在生理浓度($\sim 5\text{mM}$)和离子强度($\sim 150\text{mM}$)范围内的葡萄糖浓度,可检测浓度达 326mM 。衍射峰位移与葡萄糖浓度之间关系为 $\sim 5\text{nm}/\text{mM}$ 。

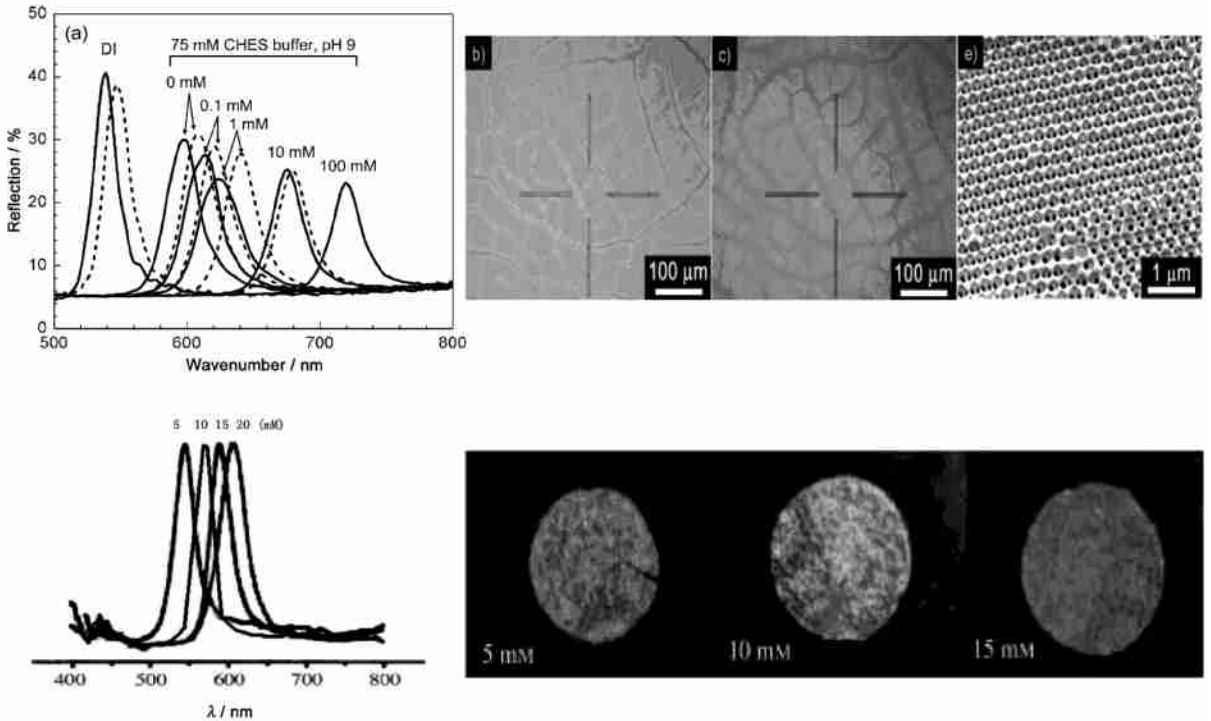


图 8 上: 光子晶体随葡萄糖浓度变化光谱及对葡萄糖溶液响应的光学照片和 SEM 照片

下: 葡萄糖响应光子晶体随葡萄糖浓度变化光谱及相应葡萄糖浓度下的光学照片

Figure 8 Top: Reflection spectra of a 6.25% APBA hydrogel at selected glucose concentrations and Optical reflection micrograph and SEM image

Bottom: Reflection spectra and photographs at different glucose concentrations

5 光化学响应性光子晶体

光子晶体研究动力源于其在显示技术,激光器,光子计算机等方面的巨大应用。而光化学响应光子晶体又为光子晶体在光电领域的应用开辟了一个新途径。通过光诱导的光化学反应,改变响应性光子晶体的折射系数,可引起光子带隙的可逆变化。

Kamenjicki 等制备了光化学可控光子晶体^[28]。此材料的响应位点是引入 PCCA 中的偶氮苯交联结构。由于偶氮苯结构在光的作用下会发生光学异构化反应,当用不同波长光源照射 PCCA 时,偶氮苯可在顺式与反式两种结构中可逆变换,从而引起了 PCCA 中折射系数的变化,光学衍射峰发生移动,如图 9 所示。此材料可通过简单改变光波长(从紫外到可见光),信息即可被记录和消除,而且通过光波长的调节可完整、非破坏性地读取已记录的信息。因此,此光化学可控光子晶体可用于信息存储材料的制备与开发。

6 展望

近年来,响应性光子晶体作为光子晶体的一个新的研究领域成为国内外研究的一大热点。响应性光子晶体在许多应用方面存在着巨大的应用潜力,如仿生材料、生物分离、临床诊断、药物释放体系、化学机械体系和化学阀门、环境检测以及作为各种物理、化学、光学传感器等,但真正将其应用于实际仍是一项艰巨的任务。可以预见,响应性光子晶体在未来的科学研究和日常生活中将会发挥着越来越大的作用。

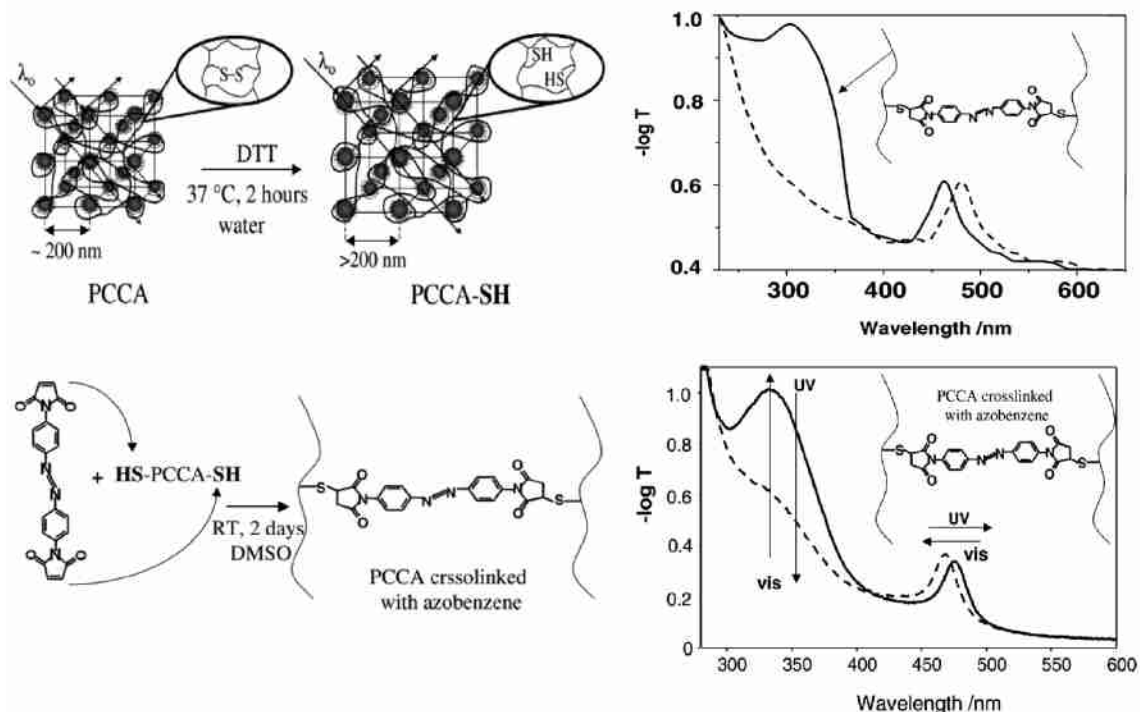


图 9 光化学响应性光子晶体制备(左)及 交联前后的衍射光谱图(右上)和光响应衍射光谱图(右下)

Figure 9 Synthesis of photo-sensitive PCCA(left) and PCCA before and after cross-linking and Response of cross-linked PCCA to UV and visible light irradiation(right)

参考文献:

[1] Yablonovitch E. Phys Rev Lett. 1987, 58: 2059 ~ 2061
 [2] John S. Phys Rev Lett. 1987, 58: 2486 ~ 2488.
 [3] Debord S B, Lyon L A. J Phys Chem B. 2003, 107: 2927 ~ 2932.
 [4] Li Z Y, Zhang Z Q. Adv Mater. 2001, 13: 433 ~ 436
 [5] Fudouzi H, Xia Y N. Langmuir. 2003, 19: 9653 ~ 9660.
 [6] Xia Y N, Gates B, Yin Y D, et al. Adv Mater. 2000, 12: 693 ~ 713.
 [7] Xia Y N. Adv Mater. 2001, 13: 369 ~ 369.
 [8] McComb D W, Treble B M, Smith C J, et al. J Mater Chem. 2001, 11: 142 ~ 148.
 [9] Krauss T F, Richard D L R. Prog Quant Elect. 1999, 23: 51 ~ 96.
 [10] Richard D L R, Chirs S. Nature. 2000, 408: 653 ~ 655.
 [11] Knight J C, Boeng J, Birks T A, et al. Science. 1999, 285: 1537 ~ 1539.
 [12] Hu Z B, Lu X H, Gao J. Adv Mater. 2001, 13: 1708 ~ 1712.
 [13] Iwayama Y, Yamanaka J, Takiguchi Y, et al. Langmuir. 2003, 19: 977 ~ 980.
 [14] Kubo S, Gu Z Z, Takahashi K, et al. Chem Mater. 2005, 17: 2298 ~ 2309.
 [15] Xu X L, Friedman G, Humfeld K D, et al. Chem Mater. 2002, 14: 1249 ~ 1256.
 [16] Walker J P, Asher S A. Anal Chem. 2005, 77: 1596 ~ 1600.
 [17] Cassagneau T, Canuso F. Adv Mater. 2002, 14: 1837 ~ 184.
 [18] Holtz J H, Asher S A. Nature. 1997, 389: 829 ~ 832.
 [19] Asher S A, Shama A C, Goponenko A V, et al. Anal Chem. 2003, 75: 1676 ~ 1683.
 [20] Reese C E, Asher S A. Anal Chem. 2003, 75: 3915 ~ 3918.
 [21] Lee K, Asher S A. J Am Chem Soc. 2000, 122: 9534 ~ 9537.
 [22] Lee Y L, Braun P V. Adv Mater. 2003, 15: 563 ~ 566.
 [23] Arsenaault A C, Miguez H, Kitaev V, et al. Adv Mater. 2003, 15: 503 ~ 507.
 [24] Asher S A, Alexeev V L, Goponenko A V, et al. J Am Chem Soc. 2003, 125: 3322 ~ 3329.
 [25] Alexeev V L, Shama A C, Goponenko A V, et al. Anal Chem. 2003, 75: 2316 ~ 2323

- [26] Nakayama D, Takeoka Y, Watanabe M, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 4197 ~ 4200
- [27] Lee Y J, Pruzinsky S A, Braun P V. *Langmuir*, 2004, 20: 3096 ~ 3106
- [28] Kamenjicki M, Asher S A. *Macromolecules*, 2004, 37: 8293 ~ 8296

Chemical Responsive Photonic Crystals

WANG Jian-ying, ZHOU Mi, GAO Jian-ping

(*School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Photonic crystals (PCs) are periodic dielectric-structure materials with a photonic bandgap for electromagnetic waves. By combining stimuli-sensitive material with photonic crystals, the formed photonic crystals can respond to the external environments, which are named as responsive photonic crystals. Being a new branch of photonic crystals, responsive photonic crystals have attracted considerable attention as applications in sensors, biomedicine, clinical assay, sensor etc in recent years. According to difference of external environments, responsive photonic crystals can be briefly classified into three different types, chemical responsive photonic crystals, physical responsive photonic crystals and biological responsive photonic crystals. In this article, we mainly review the progress in chemical responsive photonic crystals in recent years, including metal ion-responsive, pH-responsive, redox-responsive, glucose-responsive and photochemistry-responsive photonic crystals.

Key words: Photonic crystals; Responsive photonic crystals; Photonic bandgap; Chemical response; PCCA

欢迎订阅《高分子通报》

《高分子通报》是由中国化学会主办、国内外公开发行的科技刊物(核心期刊),它以专论、综述、研究简报为主,报道高分子科学领域中概念、理论、技术、科研的新发展、新动向,并介绍国内外学校、研究所与工业部门的研究与开发情况,以及新书、杂志、学术会议动态等。为读者提供丰富的参考和借鉴资料,以期促进知识更新。

《高分子通报》主要设有“专论”、“综述”、“展望”、“研究简报”、“知识介绍”、“经验交流”、“高分子与工业”、“教学”、“讲座”、“会议专栏”(主要以各类会议论文为主)、“机构与单位介绍”、“信息动态”等栏目。

《高分子通报》读者对象为具有专科以上水平的与高分子有关的科研、教学、技术工作者和大学生、研究生。

《高分子通报》为大 16 开本,64 页,月刊,月中出版。每期 16 元,全年定价 192 元。邮局发行代号:80-294。

本刊具有很强的学术性、实用性,欢迎广大读者到各地邮局订阅,漏订读者可到编辑部补订。

编辑部地址:北京 2709 信箱《高分子通报》编辑部(邮编 100080)

编辑部电话、传真:010-62588926

编辑部 E-mail: gftzb@ccas.ac.cn

《高分子通报》编辑部