

分子印迹光子晶体的研究进展

Progress in molecular imprinted photonic crystals

王校辉¹, 陈 功¹, 董志强², 朱志刚^{1,2}, 陈 诚¹

(1 上海第二工业大学 工学部 环境与材料工程学院, 上海 201209;

2 上海第二工业大学 资源循环科学与工程中心, 上海 201209)

WANG Xiao-hui¹, CHEN Gong¹, DONG Zhi-qiang²,

ZHU Zhi-gang^{1,2}, CHEN Cheng¹

(1 School of Environmental and Materials Engineering, College of Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China;

2 Research Center of Resource Recycling Science and Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

摘要: 光子晶体是至少两种不同折射率介质周期性排列而成的有序结构材料, 通过改变其平均折射率或晶格间距等参数可以实现对光的调控。响应性光子晶体结构与分子印迹技术相结合制备的分子印迹光子晶体化学传感器因特异性强、灵敏度高且具有自表达能力等优点而受到人们的青睐, 为微量及痕量物质的检测提供了新思路。本文着重介绍了基于二维和三维光子晶体的传感材料, 尤其是分子印迹光子晶体(MIPC)的制备方法、性能特点和应用研究进展, 对分子印迹光子晶体在可视化检测的研究前景做了展望, 对提高分辨率、稳定性等问题做了分析。

关键词: 光子晶体; 分子印迹技术; 传感器; 自表达

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000539

中图分类号: O799; TQ9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)04-0060-13

Abstract: Photonic crystal is a kind of ordered material which consists of two or more periodic arranged refractive index materials, and the propagation of light can be controlled by changing its average refractive index or lattice spacing. The molecularly imprinted photonic crystal chemical sensors based on the combination of responsive photonic crystal structure and molecular imprinting technique have attracted research interests due to their strong specificity, high sensitivity and self-expression ability, which also provide a novel strategy for the trace detection. In this review, the two- and three-dimensional photonic crystal sensor materials were introduced, and the preparation, properties and applications of molecular imprinted photonic crystal(MIPC) were reviewed. The future research focus such as the improvement of resolution and repeatability of MIPC visual detection materials was analyzed and prospected at last.

Key words: photonic crystal; molecular imprinting technology; sensors; self-expression

随着社会的发展和生活水平的提高, 人们对环境质量、食品安全及医学诊疗等各个方面有了更高的要求, 而在这些方面的发展提高过程中, 对各种物质的定性、定量检测都是必不可少的, 因此各种检测技术与人们日常生活的联系也越来越密切。例如, 利用各种先进的医疗器械可大大提高对各类疾病的诊断速度及准确性, 更利于对症施药, 缩短治疗周期, 让患者尽早远离病痛; 先进的检测设备也可对食品、用品中各种有害物质进行监控, 保障卫生安全等。

近年来, 材料学及纳米技术的快速发展也为检测技术革新提出了新的方法, 其中, 基于光子晶体

(photonic crystal)的检测方法由于其检测速度快、灵敏度高、无需预处理等优点获得人们的青睐。这也使得基于光子晶体的检测技术获得了长足的发展, 许多课题组开发出了针对各种物质的检测手段, 极大丰富了光子晶体的应用。

光子晶体的概念是在 1987 年由 John^[1] 和 Yablonovitch^[2] 分别独立提出, 是由两种或两种以上具有不同介电常数(折射率)的介质通过周期性排列而成的人工微晶体。例如, 胶体晶体可以由各种单分散纳米单元构成, 如单分散微球^[3]、纤维素纳米纤维^[4]、壳聚糖纳米纤维^[5]等, 由于通过各种方式可以很容易

控制纳米单元尺寸,以聚苯乙烯(PS)^[6]、二氧化硅(SiO₂)^[7-9]、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[10-11]等单分散微球为基本单元的光子晶体受到了人们的广泛关注。光子晶体的周期性微观结构对光子晶体的性质有着至关重要的影响,当改变光子晶体晶格常数或折射率时,其衍射特性发生改变。将对外界环境有响应的材料与光子晶体结合,光子晶体就会对外界的特定的环境改变做出相应的响应。因此将分子印迹聚合物组装到光子晶体中制备出具有高选择性的响应型光子晶体近年来也成为研究的重要方向。本文介绍了光子晶体的基本概念、特性及制备方法,并对分子印迹光子晶体的基本原理、制备方法和研究现状进行了综述。

1 光子晶体及其特点

1991 年 Yablonovitch 等^[12]利用钻石结构成功制备了第一个具有完整光子带隙的光子晶体,这一成果为“充满希望,理论合理但执行不力”的光子晶体研究开启了新的篇章。

1.1 光子带隙与结构色

光子晶体最基本的光学特征是具有光子禁带,也被称为光子带隙(photonic band-gap),光子带隙的存在使得光的物理过程在带隙下产生了新的行为和特征。在光子晶体中,因为介电常数在空间上的周期性分布导致其对光的折射率的周期性分布,在其中传播的光波的色散曲线也会形成带状能带结构,即光子能带(photonic band),光子能带之间在一定条件下会形成光子带隙。两种材料的折射率差值越大,产生光子带隙的可能性越大。光子带隙分为完全光子带隙和不完全光子带隙,光在各个方向上均有带隙的称为完全光子带隙,只在部分方向上产生带隙的称为不完全光子带隙。由于在光子带隙中态密度为零,因此频率落在光子带隙内的电磁波无法传播^[13]。

自然界中很多颜色并不是源于物体对特定波长光的吸收与反射,而是光子晶体的结构色,也称物理色。例如蝴蝶的翅膀、孔雀羽毛、蛋白石等,对它们微观结构分析表明其色彩是由数百纳米大小的纳米单元按周期规律排列而成的规整结构对光的折射或衍射产生的。当落在光子带隙中的光处在可见光范围时,这部分光不能透过光子晶体而被反射,在光子晶体表面形成相干衍射,这些光被人眼捕捉到后,即产生绚丽明亮的结构色。如果将单色光垂直入射二维光子晶体,则单色光在透过二维光子晶体后会产生德拜衍射现象^[14]。光子晶体的这种颜色与色素色(化学色)相比有着很大优势:高亮度、高饱和度且永不褪色等,因此

对光子晶体的结构色的研究与应用一直备受人们关注。

1.2 光子局域与光通信

光子局域是光子晶体另一个重要基本特征,1987 年,John 发现光子在精心设计的无序介电材料组成的超晶格中呈现出很强的局域效应^[1]。在光子晶体中引入缺陷,与缺陷频率匹配的光波将会局域在缺陷的位置。在光子晶体中引入的缺陷分为点缺陷和线缺陷两类,引入的点缺陷如全反射墙构成的封闭微腔,能够将光子局域在腔内无法沿任何方向传播^[15];引入线缺陷,光波则被局域在线缺陷内,只能沿线缺陷方向传播。根据光子晶体的这一特性,Russell 等^[16]在 1996 年首次制备出固态纤芯的光子晶体光纤,由于该光纤周围包层不具有光子带隙,因此其可以降低光在传播过程中的损失。

1.3 对称性及负折射现象

一般来说,影响光子晶体带隙的因素包括:介质材料的物理性质、介质间的介电常数比、不同介质的填充率比以及介质对称性等^[17]。人造光子晶体一般为规整面心立方(FCC)等结构的立方晶体,绕其晶胞的任一基矢轴旋转 $\pi/2$ 或 $\pi/2$ 整数倍,都能使其晶体的外形保持不变,这就是光子晶体的对称性。减小光子晶体的对称性可以产生或增大其光子带隙^[18]。因此人们在设计制备光子晶体会尽量减小光子晶体的对称性,例如使用各向异性的材料、减少晶胞基矢对称性、减少晶胞中介质对称性等。

负折射现象是由苏联科学家 Veselago^[19]在 1968 年提出的,所谓负折射现象,是指当光从空气入射到一种介质材料时,入射光线与折射光线在法线同侧。左手材料又被称为负折射率材料,当平面电磁波在左手材料中传播时,波矢 k ,电场强度 E ,磁场强度 H 三者不遵循右手定则 $k=E \times H$ 而是遵循左手定则 $k=-E \times H$ 。光子晶体的负折射现象由 Kosaka 等^[20]首次发现并做出合理解释。在光子晶体中并没有实现负折射率的介电常数和磁导率,其负折射率是依靠光子带隙边缘的特殊色散关系实现的。通过对光子晶体结构及光子能带的合理设计,可以实现对特定频段的负折射,因此光子晶体也被广泛应用于超透镜^[21-23]、超棱镜^[24-27]等领域。

2 分子印迹技术及原理

分子印迹这一思想最早可追溯到 1940 年 Pauling^[28]提出的以抗原为模板合成抗体的理论,这一理论对分子印迹技术的出现及发展具有重要指导意

义。1949 年 Dickey^[29]在研究硅对染料的吸附时提出了制备对预定物质具有特定亲和性的吸附剂的方法，并在 1955 年提出特异性吸附这一概念^[30]。这些理论为分子印迹技术的发展奠定了基础，并为后来分子印迹技术的发展指明了方向。德国 WUFF 课题组^[31]在 1972 年对分子印迹聚合物这一概念的提出以及 1993 年瑞典 Mosbach 课题组^[32]关于茶碱分子印迹聚合物的报道成为现代意义上分子印迹技术建立的标志。

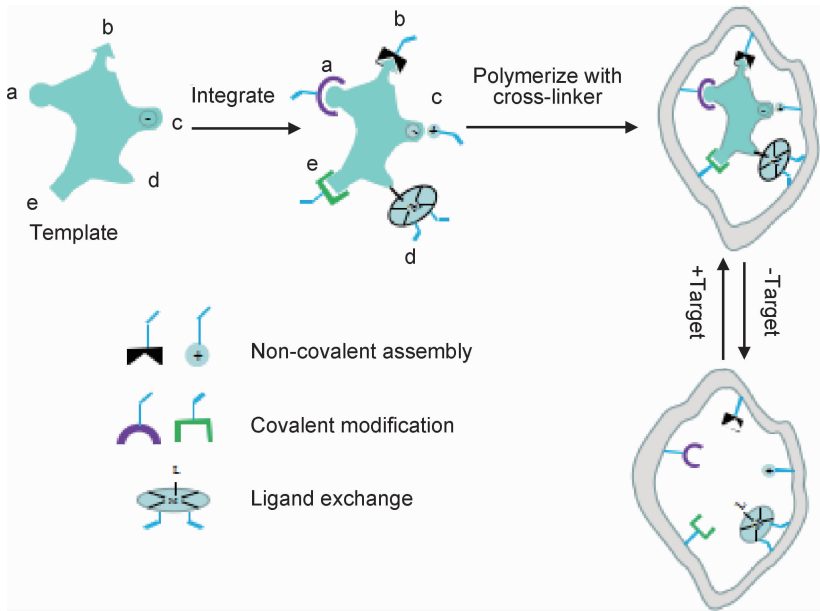
2.1 分子印迹技术

分子印迹技术(molecular imprinting technology)是一种用于合成具有特定识别结合纳米腔的分子印迹聚合物(molecular imprinted polymers)的成熟且简便的技术^[33]。由于分子印迹聚合物与模板分子的识别与抗原抗体的特异性识别类似，因此分子印迹聚合物也被称为“抗体模拟物”。自分子印迹聚合物概念提出以来，因其具有理想的选择性、物理稳定性、热稳定性以及低成本等优势成为国内外研究热点之一^[34]。近

年来，分子印迹技术从作用机理、制备方法到应用都取得了很多成果，并被广泛应用于固相萃取^[35-36]、色谱分离^[37]和化学传感器^[38-40]、细胞培养^[41]等领域。

2.2 分子印迹技术原理

分子印迹聚合物可以通过目标分子与官能单体以非共价键或共价键的络合，随后在交联剂存在下的聚合合成，后续去除模板分子以获得具有分子识别位点的聚合物，其能够选择性地重新结合模板分子^[42]，如图 1 所示。因此分子印迹聚合物的制备一般包括模板分子及单体选择、聚合过程和模板分子的去除三个过程；包括：(1)将需要印迹的模板分子与适当的功能单体溶解在溶剂(致孔剂)中，二者通过氢键、离子键、范德华力等相互作用形成单体-模板分子可逆复合物；(2)加入交联剂，复合物与交联剂在引发剂的作用下引发聚合形成共聚物；(3)通过特定方法将模板分子洗脱，这样就会在共聚物中留下同模板分子完全相匹配的纳米空腔，因此合成的分子印迹聚合物能够特异性识别模板分子。



a, c: non-covalent; b: covalent; d: metal centre coordination; e: semicovalent

图 1 分子印迹的五种主要形式

Fig. 1 Main types of molecular imprinting:

3 分子印迹光子晶体技术及制备方法

将光子晶体与分子印迹技术相结合，能够制备出一种新型的响应性光子晶体材料，即分子印迹光子晶体材料。这类光子晶体不仅含有大量具有特异性识别的纳米空腔，而且具有光子晶体带隙结构，因此它们既具有很高的选择识别性，又能将纳米空腔的识别过程通过光子晶体的光衍射信号表达出来。当电磁波在光

子晶体中传播时，由于存在布拉格衍射而受到调制，光子晶体衍射波长遵从布拉格衍射方程：

$$\lambda_0 = 2n_a d_{hkl} \sin\theta_{dif} \tag{1}$$

式中： n_a 为材料折射率； θ_{dif} 为布拉格衍射角； d_{hkl} 为晶格间距； λ_0 为衍射波长。即当光入射角与材料折射率一定时，衍射波长与晶格间距为线性关系。因此光子晶体对于外界环节改变微观响应表现为晶格间距的改变，晶格间距的改变导致晶体衍射峰的移动，在宏观表

现为晶体的颜色发生改变。

3.1 传统光子晶体的制备

光子晶体分为一维(1D)、二维(2D)和三维(3D)结构^[43]。对于一维光子晶体的制备,一般可利用各种镀膜技术实现,且工艺比较成熟。此外,Ge 等^[44-45]实现了将超顺磁性微球在外部磁场作用下自组装制备出一维光子晶体。二维光子晶体的最初制备方法是精密机械加工法^[46-48],通过在基底材料上利用机械方法钻孔得到互相平行的空气柱阵列,产生与基底材料介电常数周期性改变的二维光子晶体,但此种方法局限于制备微波波段的光子晶体,制备红外区到可见光区的光子晶体则需要利用其他的制备方法,例如电化学腐蚀法^[49-50]、化学辅助离子束腐蚀法^[51]、电沉积^[52]及自组装法^[53-54]等。其中自组装法以其简便的操作和低廉的成本受到人们的青睐,目前常用的自组装法主要是界面法和旋涂法。界面法是将单分散颗粒悬浮液与醇按一定比例混合后得到醇-水分散液,将其滴在表面张力较大的液体(水^[55]或水银^[56]等)表面,由于醇-水的表面张力低于水或者水银的表面张力,当二者接触后,产生表面张力差,醇-水分散液在张力差产生的 Marangoni 效应下在水或水银表面平展开来,形成密堆积的二维光子晶体。旋涂法则是通过控制自旋加速度将微球悬浮液涂覆于基底材料表面,溶剂挥发后微球在

基底材料表面自组装为高质量二维非密堆积阵列^[57]。

制备具有完全带隙的三维光子晶体一直是人们研究的热点,目前制备三维光子晶体的方法主要包括机械钻孔法^[58]、蘸比纳米光刻术^[59]、多光束干涉法^[60]、自组装法^[61-62]等。其中自组装法以其简便的操作方法和低廉的成本受到人们的青睐,并发展出重力沉降法^[63]、提拉法^[64]、垂直/斜面溶剂蒸发法^[65]等。但自组装法制备光子晶体只适合于单分散的微球,同时在准备过程中需要严格控制微球粒径、悬浮液浓度及分散介质种类等工艺参数。如果所用微球比重接近于分散介质,则悬浮液将会处于分散平衡状态,不利于微粒的沉积自组装,甚至不能形成有序的周期性结构。而如果微球直径过大,则会导致其沉降速度过快,制备的光子晶体产生序差甚至不能自组装。此外,自组装方法无法控制微球在基底的沉积层数,且制备周期较长,自组装制备的光子晶体微球之间结合依赖于微球之间的弱静电力,这也使得其比较脆弱。特别地,如果将合成的单分散 PS, SiO₂, PMMA 胶体微球自组装为蛋白石结构,向微球缝隙中填充高折射率的材料将其烧结固化之后,去除微球模板,即可得到反蛋白石结构光子晶体(如图 2 所示)^[66]。相比于蛋白石型光子晶体,反蛋白石光子晶体更加稳定,不易被破坏,同时具有周期性大孔结构。

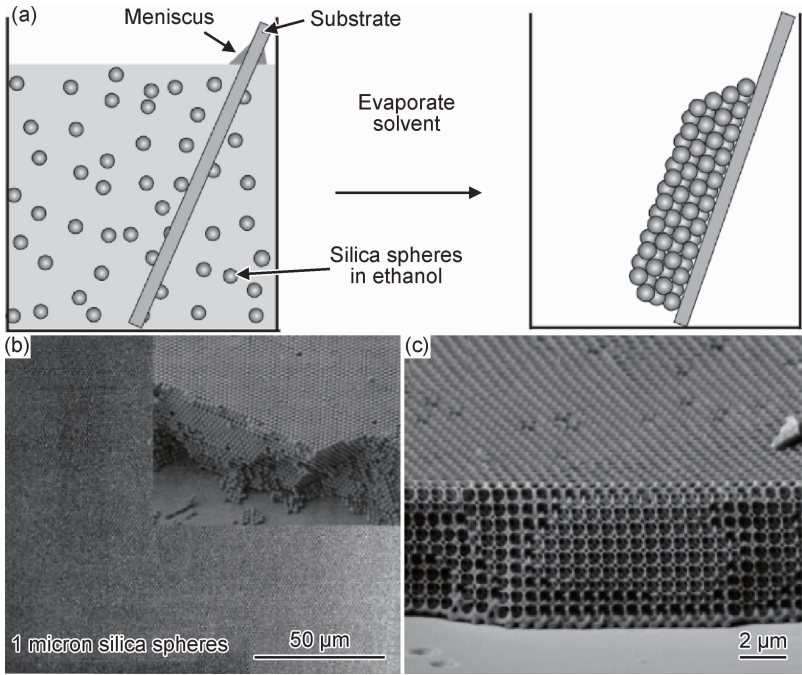


图 2 自组装法制备蛋白石结构光子晶体及 SEM 照片^[66]

(a)胶体微球悬浮液自组装制备蛋白石结构光子晶体;(b)1000 nm 硅球组装的蛋白石结构光子晶体 SEM 照片;(c)硅反蛋白石光子晶体 SEM 照片

Fig. 2 Preparation of opal photonic crystals and SEM images^[66]

(a)opaline films formed by self-assembly of colloidal spheres;(b)SEM image of opal structure photonic crystal made from 1000 nm silica spheres;(c)SEM image of silicon inverse opal structure photonic crystal

3.2 分子印迹光子晶体的制备

与各种微制造工艺相比,自组装制备光子晶体成本更加低廉且制备效率较高,在形成光子晶体结构之前或之后填充响应性材料更加方便,因此大多数关于响应性光子晶体的研究都集中于将响应性材料纳入自组装光子晶体结构中。由二维、三维光子晶体和分子印迹技术相结合制备的分子印迹光子晶体是一种新型的可视化光学传感器,它们的光学衍射特性可通过外部刺激(特定的物质的浓度)可逆地调节,因此可以作为可视化传感器广泛应用。

目前分子印迹光子晶体的制备方法主要包括以下三种:密堆积蛋白石型,非密堆积(反)蛋白石型及直接印迹型。在第一种方法中,首先将胶体微球自组装为蛋白石光子晶体,然后将分子印迹聚合液填充到光子晶体微球缝隙中,在一定条件下引发聚合液聚合,接着除去印迹分子即可得到对印迹分子具有特定识别作用的蛋白石型分子印迹光子晶体。但在此方法中,聚合液注入过程中很容易破坏光子晶体的有序结构;第二种方法是将微球分散在含有可聚合单体的溶液中自组装,在一定条件下引发单体聚合,最后去除模板分子即可。如果采用一定方法将以上两种方法制备的分子印迹光子晶体中光子晶体模板除去可得到反蛋白石型分子印迹光子晶体。第三种方法是直接将分子印迹聚合物引入到微球表面,去除模板分子后将表面附有分子印迹聚合物的微球自组装为光子晶体,当微球表面的印迹聚合物再次结合模板分子后,微球直径发生变化,进而使得光子晶体衍射峰发生移动,达到可视化检测目标分子的目的。

基于以上三种方法,科研工作者开发出大量基于分子印迹光子晶体的传感器,并成功应用于各种物质的检测。二维光子晶体制备简单,自组装过程快速、高效,易于大规模制备^[67],且由于具有单层微观结构,薄膜中识别位点与目标分子的结合比较容易,在识别过程中引起的晶格常数改变更加明显,使得检测灵敏度更高;但也由于二维光子晶体的单层结构,使得该薄膜比较脆弱,在制备和使用及保存过程中易被损坏。陈小娟等^[68]将分子印迹技术引入二维光子晶体,制备出对硫红霉素分子有特异性识别的自表达性分子印迹光子晶体。首先采用针尖注射法制备单层聚苯乙烯二维光子晶体,然后将预聚合复合物渗透至光子晶体微球缝隙中,在紫外光下冰浴光聚合,接着去除印迹模板分子,得到对模板分子具有特异性识别作用的分子印迹光子晶体薄膜。模板分子印迹光子晶体薄膜中的特殊识别位点结合后,导致光子晶体晶格间距发生变化,使得光子晶体薄膜在单色光下的德拜环直径发生变化

(见图 3),从而达到利用光学体系检测被测物浓度的目的。

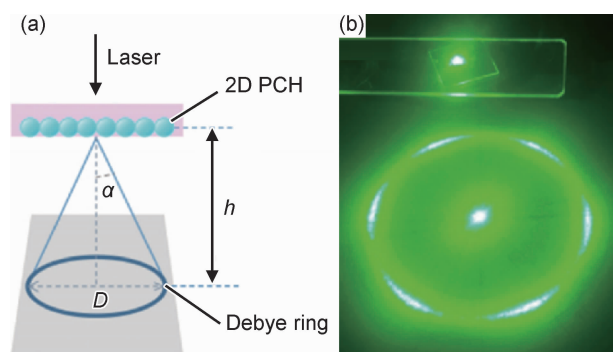


图 3 二维光子晶体德拜环的测量 (a)Debye 衍射环测量示意图;

(b)由光子晶体水凝胶衍射绿色激光的 Debye 环照片

Fig. 3 Debye diffraction ring measurement of 2D photonic crystal

(a)illustration of Debye diffraction ring measurement;

(b)photograph of Debye ring resulting from diffraction of green laser light by photonic hydrogel

相比于单层的二维光子晶体薄膜,三维光子晶体由于可以填充更多的印迹聚合物,使得三维光子晶体与分子印迹技术结合制备的薄膜具有更好的韧性,更利于保存及拓展其使用范围。此外,由于三维光子晶体具有对称的 FCC 结构,因此当光入射角固定时,光子晶体旋转任意角度时其反射光谱均保持不变^[69],这也使得基于三维光子晶体的分子印迹光子晶体传感器具有更加稳定的衍射特性,更利于传感器的可视化检测。Lu 等^[70]开发一种乳液聚合法制备用于检测 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)的光子晶体,其制备方法如下:首先将模板分子(TNT)和功能单体丙烯酰胺(AM)溶于甲基丙烯酸(MMA)中得到预聚液,在引发剂过硫酸钾(KPS)的作用下聚合得到 PMMA 微球,去除模板分子后,得到表面具有对模板分子识别位点的微球,采用垂直沉淀法在玻璃片上得到三维密堆积光子晶体薄膜,然后将薄膜按压在胶带上,除去胶带后使得薄膜从玻璃片上剥离下来。该传感器响应时间仅为 3 min,在目标分子溶液中最大红移达到 84 nm,肉眼清晰可辨。此外,该传感器在储存 3 年后仍具有良好的响应性能,表现出较好的稳定性。

传统的分子印迹光子晶体传感器基本都属于蛋白石结构,由于蛋白石型分子印迹光子晶体中分子识别位点均存在于微球与微球缝隙之中,因此该结构并不利于识别位点与目标分子的结合;此外,该结构也会导致当识别位点结合目标分子后光子晶体晶格参数改变较小,使得分子印迹光子晶体结构色改变相对较弱。为了克服这一缺点,科学家们在制备完成分子印迹光子晶体传感器后将光子晶体模板刻蚀掉,继而得到反

蛋白石型光子晶体传感器。反蛋白石型分子印迹光子晶体由于具有高度有序的三维大孔结构和较大的内表面积,因此也拥有更多的分子识别位点且更加利于分子的传输,可显著减少响应时间,并能得到更大的衍射峰迁移,颜色转变更加明显。Hu 等^[71]以二氧化硅胶体晶体为模板结合分子印迹技术制备了对手性分子特

异性识别的反蛋白石型分子印迹光子晶体,如图 4 所示。首先利用垂直沉降法在玻璃基片上制备高度有序三维光子晶体薄膜,然后将分子印迹预聚液渗入到二氧化硅胶体微球缝隙中,在引发剂作用下冰浴光聚合形成稳定络合物,最后去除模板分子和二氧化硅胶体晶体模板得到反蛋白石型分子印迹光子晶体薄膜。

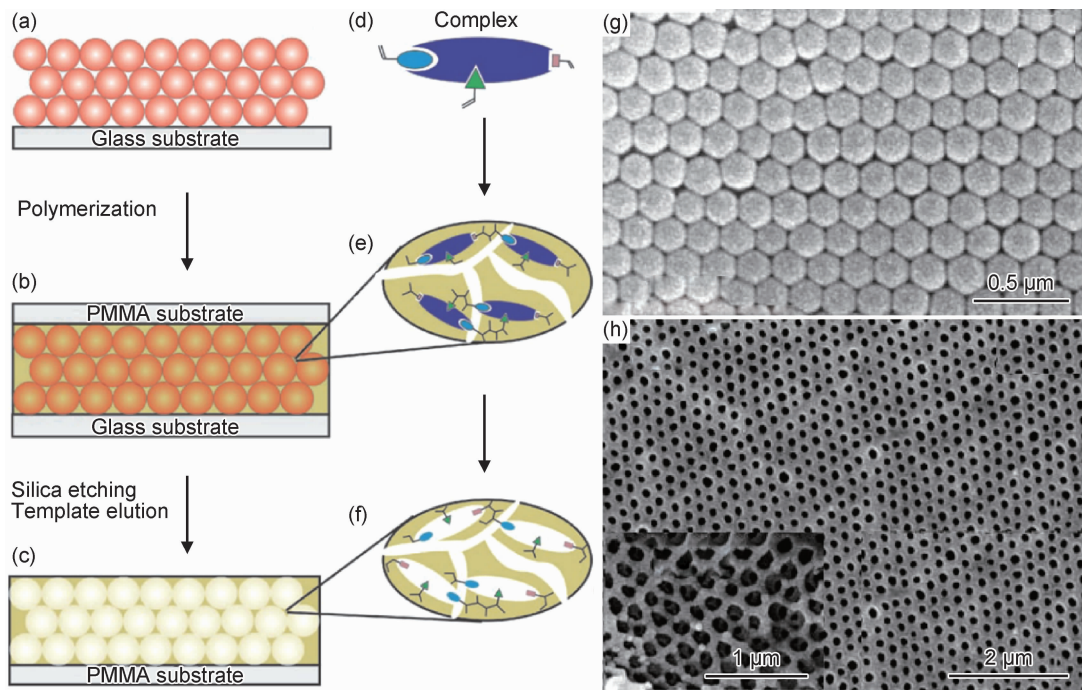


图 4 反蛋白石分子印迹光子晶体的制备^[71]

(a) SiO₂ 光子(胶体)晶体自组装在载玻片上的示意图;(b)将预聚液渗入胶体晶体模板中并进行光聚合反应;
(c)除去 SiO₂ 纳米颗粒和模板分子后的光子晶体薄膜;(d)模板分子与单体的复合;(e)聚合物基质内的印迹分子;
(f)具有和与模板分子互补形状的结合位点的印迹腔;(g) SiO₂ 胶体晶体 SEM 图;(h)反蛋白石光子晶体薄膜 SEM 图

Fig. 4 Protocol for the preparation of photonic MIP films^[71]

(a) SiO₂ photonic (colloidal) crystals on glass substrate;(b)infiltration of complex solution into colloidal template followed by photopolymerization;(c)photonic MIP film after the removal of SiO₂ nanoparticles and Dopa template molecules;
(d)complex of monomer and template molecule;(e)imprinted molecules within the polymer matrix;(f)imprinted cavities with complementary shape and binding sites to the template molecule;(g)SEM image of colloidal crystal;
(h)SEM image of opal structure photonic crystal

4 分子印迹光子晶体的应用

光子晶体和响应性材料构成的响应型光子晶体是重要的可视化传感器,它们的衍射特性可通过外界环境的刺激实现可逆的改变,如果衍射光波长处在可见光范围内,就会表现为颜色的转变。基于此,科学家们开创出基于的水凝胶光子晶体传感器并用于药物释放^[72]以及 pH^[73-76]、离子强度^[77-78]、温度^[79]等的检测。研究者们^[3,6,70,80-82],也致力于响应性光子晶体的研究,并取得了引人瞩目的成绩,然而,基于水凝胶的光子晶体传感器通常存在选择性不高的问题,而且水凝胶通常韧性较差,极易受到破坏,这也在一定程度上制约了

它的发展^[83]。分子印迹技术与光子晶体的结合可以克服选择性不高的问题,而且在制备分子印迹聚合物时合适的交联剂同样会增强传感器的韧性,使其不易受到破坏进而降低其使用条件。因此,如何制备出选择性高、可重复性好、韧性高的分子印迹光子晶体传感器将是学者们努力的方向。

4.1 在毒害物质检测中的应用

尽管对于一些危害较大的有毒物质国内外一般都具有一系列较为成熟有效的检测方法,但是都需要昂贵的仪器辅助或者复杂的预处理,这也使得这些方法不便于实时和现场检测。因此,构建一种操作简便、灵敏有效且适合实时现场检测的方法势在必行。

Liu 等^[84]利用分子印迹光子晶体检测神经毒物(沙林毒素,索曼毒素,VX 和 R-VX)水解释放的甲基磷酸(MPA)来检测神经毒物的存在。首先制备单分散的 PMMA 胶体颗粒,垂直沉降法制备 PMMA 胶体晶体模板。以 MPA 为模板分子,N-异丙基丙烯酸为单体制得预聚液。利用 DMSO/乙酸(9/1,体积比)除去 PMMA 及模板分子 MPA。结果表明,在 pH 值为 10.8,浓度为 3.5×10^{-4} mol/L 的沙林毒素溶液中薄膜衍射强度降低了 30%,蓝移 15 nm,检测限低至 3.5×10^{-6} mol/L。但其响应时间及衍射峰强度依赖于沙林等待测物质水解出 MPA 的速率,因此需进一步改进克服响应时间长,选择性不高的问题。Huang 等^[85]以 MMA 为单体制备的反蛋白石结构的甲基磷酸印迹光子晶体传感器同样实现了对甲基磷酸的可视化检测,在甲基磷酸浓度的变化中表现出较大的红移。

孟梁等^[86]构建了以吗啡为模板分子的分子印迹光子晶体水凝胶传感器,并将其应用于生物样品中痕量吗啡的检测。该传感器以甲基丙烯酸(MAA)为单体,乙二醇二甲基丙烯酸甲酯(EGDMA)为交联剂,2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂制备。除去模板分子和胶体晶体模板后获得具有高度有序的三维纳米空腔结构的分子印迹光子晶体水凝胶传感器,该传感器具有较大的比表面积,因此也具有更多的模板分子识别位点,更利于模板分子传输识别。该传感器检测限低至 3.5×10^{-10} mol/L,肉眼可感知 3.5×10^{-9} mol/L 吗啡引起的颜色变化。而在结构相似的 06-单乙酰吗啡、可待因、苯丙氨和氯胺酮并未显示出明显的峰移,具有良好的选择性。除此之外,在 3.5×10^{-9} mol/L 的吗啡中 40 s 即达到吸附平衡,表现出较好的响应特性。

4.2 在食品安全中的应用

食品安全作为最基本的民生问题一直受到人们的广泛关注,我国作为人口大国,是食品的生产加工和消费大国,食品安全问题不容懈怠。农药、抗生素等的残留以及食品添加剂不规范使用问题是食品安全检查的重要方面,新兴的分子印迹光子晶体为食品中残留的有害物质提供了一种新型的便捷检测方法,以尼泊金乙酯^[87]、17 β -雌二醇^[88]、四环素^[89]、L-色氨酸^[90]、辛克宁^[91]、吡虫啉^[92]、灭多威^[93]、盐酸克林霉素^[94]等为目标分子制备的分子印迹光子晶体薄膜在检测中均表现出较高的专一性及灵敏度。

You 等^[95]制备了一种基于胶体微球磁性组装的分子印迹光子晶体,并成功将其应用于三聚氰胺的检测且检测限低至 10^{-5} mg/mL。首先以油酸(OA)修饰 Fe_3O_4 制备 OA- Fe_3O_4 纳米颗粒;然后以丙烯酸胺(AM)和甲基丙烯酸(MAA)为单体,乙二醇二甲基丙

烯酸酯(EGDMA)为交联剂,三聚氰胺(MEL)为模板分子制备分子印迹聚合物,最后在引发剂的作用下形成印迹聚合物包裹 OA- Fe_3O_4 纳米颗粒的核壳结构,除去模板分子后,在外部磁场作用下组装为光子晶体结构,如图 5 所示。当三聚氰胺浓度的从 7.9×10^{-8} mol/L 增加到 7.9×10^{-5} mol/L 时,衍射峰从 420 nm 红移到 620 nm,最大红移达到 200 nm;根据三聚氰胺浓度的变化,光子晶体出现明显颜色转变,并据此制出颜色与三聚氰胺浓度相对应的比色卡,实现了对三聚氰胺的半定量分析。而氰尿酸和莠去津没有明显的峰值偏移,表现出良好的选择性。为进一步扩展磁性组装分子印迹光子晶体的应用,You 等^[96]开发出以氯霉素为模板分子的分子印迹光子晶体,该传感器在模板分子溶液中显示出明显的蓝移,且响应时间短至 1 min,证明磁性组装分子印迹光子晶体有着广泛的应用前景。

Hou 等^[97]将 MIPC 比色传感器与富集过程相结合,首次制造出具有亲水-疏水模式的高灵敏度比色传感器,并且可通过改变敏感区域的大小来很好地调节检测范围,显著提高了四环素(TC)检测的灵敏度,也为设计用于痕量检测的高灵敏度比色传感器提供了一个很好的策略:将亲水性胶体微球组装在疏水性底物聚二甲基硅氧烷(PDMS)上获得蛋白石结构光子晶体微芯片,然后将其浸入到以四环素为模板分子,丙烯酸为单体,N,N'-亚甲基双丙烯酸胺为交联剂的预聚液中,聚合完成后除去亲水性胶体微球及模板分子,得到的反蛋白石分子印迹光子晶体微芯片可以实现从青色到红色 200 nm 以上的比色过度,肉眼清楚可辨,检测限低至 2×10^{-9} mol/L。Yang 等^[98]制备出反蛋白石型分子印迹光子晶体并同样应用于四环素的检测,该光子晶体在浓度为 1×10^{-10} mol/L 至 1×10^{-6} mol/L 的四环素水溶液中衍射峰蓝移 43 nm。此外,该光子晶体成功应用于牛奶和肉类食品中四环素的检测,展现出在无标记和灵敏比色检测中的巨大潜力。

Yang 等^[99]以带有乙烯基羧酸基团的 β -环糊精为单体,以 L-色氨酸为模板分子,通过使用胶体晶体模板方法制备出基于 β -环糊精的反蛋白石分子印迹水凝胶光子晶体,且可以在水中从基板上剥离膜以获得独立的光子晶体膜。该光子晶体薄膜在置于 10^{-5} mol/L 的 L-色氨酸缓冲液中时衍射峰从初始的 525 nm 红移到 652 nm,红移 127 nm。随着 L-色氨酸浓度的增大,光子晶体薄膜实现了从蓝色到红色的颜色转变,肉眼清晰可辨。而对于结构相似的 L-苯丙氨酸和 L-酪氨酸并未出现较大的衍射峰移动,表现出较好的选择性,并且该薄膜对于 L-色氨酸对映体 D-色氨酸同样具有

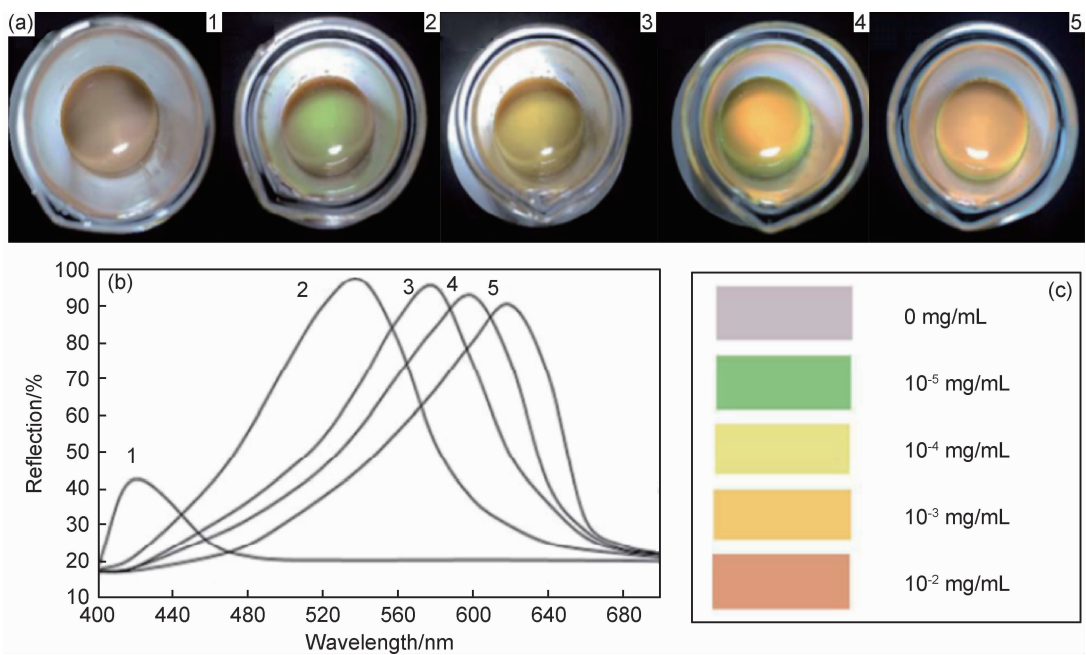


图 5 MIPC 对一系列浓度的三聚氰胺溶液的响应行为

(a) 照片; (b) 反射光谱; (c) 标准色卡显示三聚氰胺浓度与相应颜色之间的关系

Fig. 5 Response behavior of MIPCs to a series of concentrations of MEL solutions

(a) photograph; (b) reflection spectra; (c) standard color card to show the relationship between MEL concentration and the corresponding color

较好识别能力。此外,该光子晶体薄膜浸入 1×10^{-5} mol/L 的 L-色氨酸缓冲液时,响应时间仅为 20 s。在经过五次使用循环后该薄膜仍具有较好的识别特性,表现出良好的重复利用性能。值得一提的是,该光子晶体薄膜在保存半年后,仍具有较好的识别能力。

4.3 在生物分析中的应用

对生物分子的定性定量检测在临床诊断、环境监测、食品质量分析等领域有着重要的意义,但是这些活性分子往往结构复杂分子量大,且易受酸、碱等因素的影响而变性,给检测带来很大的困难。目前常用的检测手段有免疫分析^[100]、荧光^[101]、质谱^[102]、高效荧光色谱^[103]等,但这些检测手段都存在一定的缺陷、例如检测前需要复杂的筛选和浓缩处理,但这些预处理很容易造成分子结构的破坏,进而影响检测效果^[104]。Ruan 等^[105]将三硼苯甲醛(4-BBA)修饰的聚乙烯醇(PVA)水凝胶嵌入三维聚苯乙烯(PS)凝胶光子晶体中设计了一种新的传感器装置,该水凝胶附着在刚性透气性材料隐形眼镜上,从而形成基于水凝胶的凝胶光子晶体镜片以监测泪液中的葡萄糖。但该传感器也存在着专一性不强的问题。将分子印迹技术与光子晶体结构相结合的分子印迹光子晶体则克服了灵敏度不高的缺点。

Sai 等^[106]开发出特异性识别己烯雌酚(DES)的分子印迹光子晶体,如图 6 所示。以甲基丙烯酸甲酯和丙烯酰胺为单体制备出己烯雌酚印迹胶体微球,利用

乙酸和甲醇混合溶液去除模板分子后将得到的单分散胶体微球自组装为高度有序的印迹胶体阵列。结果表明,随着目标分子己烯雌酚浓度的增加印迹胶体阵列衍射峰逐渐降低,并显示出轻微的红移。此外,印迹胶体阵列对目标分子的吸附在 7 min 左右达到平衡,并且该印迹胶体阵列在 4 个周期内都具有良好的可恢复性,标准误差在 5% 以内,表现出良好的可重复性。

同样的,Chen 等^[107]利用 3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)对 stöber 法合成的单分散二氧化硅微球表面进行改性,以牛血红蛋白为目标分子在二氧化硅微球表面进行蛋白质印迹,通过溶剂蒸发法自组装为分子印迹光子晶体。当牛血红蛋白再结合到改性的二氧化硅微球表面时,微球直径发生变化,导致光子晶体结构色随着目标蛋白质分子的浓度改变而改变。为进一步加快分子印迹光子晶体的传质速率,在制备出相同分子印迹光子晶体后,利用 HF 除去二氧化硅胶体微球,得到反蛋白石型分子印迹光子晶体。在对牛血红蛋白响应时,随着牛血红蛋白浓度的增加,该光子晶体薄膜表现出更大的衍射峰红移^[108]。

5 结束语

自光子晶体的概念提出以来,基于光子晶体结构的传感器得到人们的广泛关注,通过改变光子晶体的晶格参数可以改变系统的光子特性,因此可以利用许

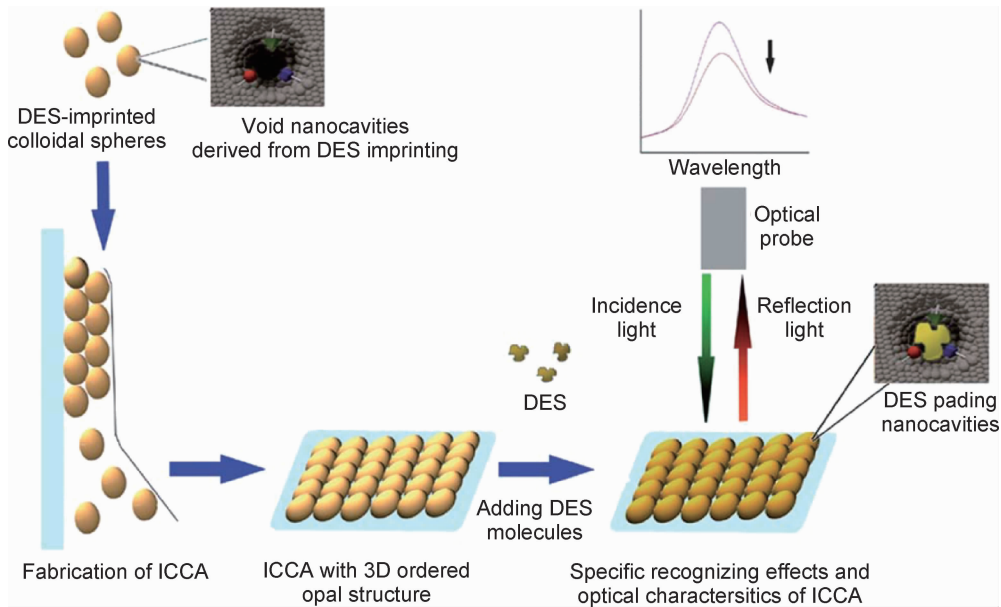


图 6 印迹胶体晶体阵列(ICCA)的制备流程及对目标分子己烯雌酚的检测方法

Fig. 6 Preparation of imprinted crystalline colloidal array(ICCA) and experimental procedure for reflectometric detection of DES using ICCA

多制造方法来制备不同特性的响应性光子晶体,除了可实现视觉检测外,光子晶体在防伪、彩色显示器、隐形涂料等方面也显示出巨大的潜力。本文总结了分子印迹光子晶体的研究进展,包括设计、制备以及在各种物质检测中的应用。将光子晶体结构与分子印迹技术相结合制备的分子印迹光子晶体化学传感器具有灵敏度高、特异性强、响应速度快且具有自表达能力等优点,其在微量及痕量物质检测的应用有着巨大的潜力。但制备分子印迹光子晶体传感器的技术还不够完善,仍旧停留在实验阶段,目前分子印迹光子晶体的制备方法集中于基于自组装法制备的光子晶体结构。自组装法成本较低,方法比较简单且不需要昂贵复杂的仪器辅助,但制备大面积的光子晶体需要数天乃至更长时间才能完成,而且自组装法在控制光子晶体各项指标中显得不够灵活。例如自组装法无法控制微球在基底的沉积层数,并且在沉积过程中易受外界环境的影响,目前一些技术在大面积制备高质量光子晶体方面显示出很大的潜力,例如旋涂法、磁性组装等,这些技术将会在光子晶体的大范围应用起到较大作用。此外,分子印迹光子晶体的可视化检测主要基于其颜色的转变,因此选择膨胀或收缩性能较好的材料填充至光子晶体将会取得较好的效果。反蛋白石型光子晶体由于具有较大的孔隙率因此可显著提高待测物在传感器中的传质速率,而且待测物与识别位点结合更加容易。总之,分子印迹光子晶体传感器距离大规模生产和广泛推广使用还有很长一段路要走,但这也表明该技术还具有很大的成长空间。可以预见,这种具有自

表达能力的传感器将会在未来大放异彩。

现代仪器分析对于物质浓度的检测都达到了较高的水平,分子印迹光子晶体传感器并不应该旨在取代现有的仪器分析方法,而是致力于实时快速检测的半测量方面,在环境监测、毒物分析、食品安全分析等方面能够现场快速得出结论,将会为监测工作提供极大的便利。未来几年,对分子印迹光子晶体传感器的研究应着力于以下几点:(1)提高传感器的稳定性,循环使用性,降低检测限;(2)提高分辨率,即具有较大的颜色变化,使得裸眼检测同样获得较好的分辨率;(3)拓宽分子印迹光子晶体传感器应用范围,制备出成熟传感器,使其在现实生活中得到广泛推广使用。

参考文献

[1] JOHN S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(23): 2486-2489.

[2] YABLONOVITCH E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics [J]. Physical Review Letters, 1987, 58(20):2059-2062.

[3] CHEN C, DONG Z Q, CHEN Y, et al. Revealing invisible photonic printing: colorful pattern shown by water[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 167: 012073.

[4] ZHANG F S, LIU E X, ZHENG X D, et al. A flexible imprinted photonic resin film templated by nanocrystalline cellulose for naked-eye recognition of sulfonamides[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 58(25): 172-178.

[5] NGUYEN T D, PERES B U, CARVALHO R M, et al. Photon-

- ic hydrogels from chiral nematic mesoporous chitosan nanofibril assemblies[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(17): 2875-2881.
- [6] CHEN C, DONG Z Q, SHEN J H, et al. 2D photonic crystal hydrogel sensor for tear glucose monitoring[J]. *ACS Omega*, 2018, 3(3): 3211-3217.
- [7] FU Q Q, ZHU H M, GE J P. Electrically tunable liquid photonic crystals with large dielectric contrast and highly saturated structural colors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(43): 1804628.
- [8] FU Q Q, CHEN A, SHI L, et al. A polycrystalline SiO₂ colloidal crystal film with ultra-narrow reflections[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(34): 7382-7385.
- [9] CHEN K, FU Q Q, YE S Y, et al. Multicolor printing using electric-field-responsive and photocurable photonic crystals[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(43): 1702825.
- [10] YIN Z, LI H, XU W, et al. Local field modulation induced three-order upconversion enhancement; combining surface plasmon effect and photonic crystal effect[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(13): 2518-2525.
- [11] GALISTEOLLOPEZ J F, IBISATE M, MUONZ A, et al. 3D photonic crystals from highly monodisperse FRET-based red luminescent PMMA spheres[J]. *Journal of Materials Chemistry: C*, 2015, 3(16): 3999-4006.
- [12] YABLONOVITCH E, GMITTER T, LEUNG K. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing non-spherical atoms[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 63(18): 1950-1953.
- [13] HO K M, CHAN C T, SOUKOULIS A C M. Existence of a photonic gap in periodic dielectric structure[J]. *Physical Review Letters*, 1990, 65(25): 3152-3155.
- [14] ZHANG J T, CHAO X, LIU X, et al. Two-dimensional array debye ring diffraction protein recognition sensing[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(56): 6337-6339.
- [15] YOSHIE T, VUCKOVIC J, SCHERER A, et al. High quality two-dimensional photonic crystal slab cavities[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 79(26): 4289-4291.
- [16] KNIGHT J C, BIRHS T A, RUSSELL P ST J, et al. All-silica single-mode optical fiber with photonic crystal cladding: errata [J]. *Optics Letters*, 1996, 21(19): 1547-1549.
- [17] BLANCO A, CHOMSKI E, GRABTCHAK S, et al. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three-dimensional bandgap near 1.5 micrometres[J]. *Nature*, 2000, 405(6785): 437-440.
- [18] QIU M, HE S L. Optimal design of a two-dimensional photonic crystal of square lattice with a large complete two-dimensional bandgap[J]. *Journal of the Optical Society of America: B*, 2000, 17(6): 1027-1030.
- [19] VESELAGO V G. The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of permittivity and permeability[J]. *Soviet Physics Uspekhi*, 1968, 10(4): 509-514.
- [20] KOSAKA H, KAWASHIMA T, TOMITA A, et al. Superprism phenomena in photonic crystals[J]. *Physical Review: B*, 1999, 58(16): 10096-10099.
- [21] ZHOU L, CHAN C T. Vortex-like surface wave and its role in the transient phenomena of meta-material focusing[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(10): 101104.
- [22] ZHOU L, CHAN C T. Relaxation mechanisms in three-dimensional metamaterial lens focusing[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(14): 1812-1814.
- [23] WANG J, YAN M, QIU M, et al. Silicon photonic crystal surface mode microcavities[J]. *Frontiers of Physics in China*, 2010, 5(3): 260-265.
- [24] KOSAKA H, KAWASHIMA T, TOMITA A, et al. Photonic crystals for micro lightwave circuits using wavelength-dependent angular beam steering[J]. *Applied Physical Letters*, 1999, 74(10): 1370-1372.
- [25] BABA T, NAKAMURA M. Photonic crystal light deflection devices using the superprism effect[J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2002, 38(7): 909-914.
- [26] BABA T, MATSUMOTO T. Light propagation in photonic crystal superprisms[C]// *Photonic Crystal Materials & Devices II*. San Jose, CA: International Society for Optics and Photonics, 2004: 373-380.
- [27] MOMENI B, ADIBI A. Preconditioned superprism-based photonic crystal demultiplexers; analysis and design[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(33): 8466-8476.
- [28] PAULING L. A theory of the structure and process of formation of antibodies[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(10): 2643-2657.
- [29] DICKEY F H. The preparation of specific adsorbents[J]. *Proceedings of the national academy of sciences of the united States of America*, 1949, 35(5): 227-229.
- [30] DICKEY F H. Specific adsorption[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1955, 59(8): 695-707.
- [31] WULFF G, SARHAN A. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1972, 11(4): 341-344.
- [32] VLATAKIS G, ANDERSSON L I, MULLER R, et al. Drug assay using antibody mimics made by molecular imprinting[J]. *Nature*, 1993, 361(6413): 645-647.
- [33] CHEN L X, XU S F, LI J H, et al. Recent advances in molecular imprinting technology: current status, challenges and highlighted applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2922-2942.
- [34] LONG C Y, MAI Z B, YANG Y F, et al. Determination of multi-residue for malachite green, gentian violet and their metabolites in aquatic products by high-performance liquid chromatography coupled with molecularly imprinted solid-phase extraction[J]. *Journal of Chromatography: A*, 2009, 1216(12): 2275-2281.
- [35] JIANG T H, ZHAO L X, CHU B L, et al. Molecularly imprinted solid-phase extraction for the selective determination of 17 β -estradiol in fishery samples with high performance liquid chromatography[J]. *Talanta*, 2009, 78(2): 442-447.
- [36] ELENA B, MARTINS S, ORELLANA G, et al. Water-com-

- patible molecularly imprinted polymer for the selective recognition of fluoroquinolone antibiotics in biological samples[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 393(1): 235-245.
- [37] LIANG R N, SONG D A, ZHANG R M, et al. Potentiometric sensing of neutral species based on a uniform-sized molecularly imprinted polymer as a receptor[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(14): 2556-2559.
- [38] LAKSHMI D, BOSSI A, WHITCOMBE M J, et al. Electrochemical sensor for catechol and dopamine based on a catalytic molecularly imprinted polymer-conducting polymer hybrid recognition element[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(9): 3576-3584.
- [39] LU W, XUE M, XU Z B, et al. Molecularly imprinted polymers for the sensing of explosives and chemical warfare agents [J]. *Current Organic Chemistry*, 2015, 19(1): 62-71.
- [40] QI M, ZHAO K Y, BAO Q W, et al. Adsorption and electrochemical detection of bovine serum albumin imprinted calcium alginate hydrogel membrane [J]. *Polymers*, 2019, 11 (4): 11040622.
- [41] LIU D, ZHAO K Y, QI M, et al. Preparation of protein molecular-imprinted polysiloxane membrane using calcium alginate film as matrix and its application for cell culture[J]. *Polymers*, 2018, 10(2): 170-184.
- [42] FAN J, WEI Y F, WANG J J, et al. Study of molecularly imprinted solid-phase extraction of diphenylguanidine and its structural analogs[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 639(1): 42-50.
- [43] 陈诚,董志强,陈昊文,等. 二维光子晶体[J]. *化学进展*, 2018, 30(6): 775-784.
- CHEN C, DONG Z Q, CHEN H W, et al. Two-dimensional photonic crystals[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(6): 775-784.
- [44] GE J P, HU Y X, YIN Y D. Highly tunable superparamagnetic colloidal photonic crystals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, 46(39): 7428-7431.
- [45] GE J P, HU Y X, ZHANG T R, et al. Self-assembly and field-responsive optical diffractions of superparamagnetic colloids[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3671-3680.
- [46] YABLONOVITCH E, GMITTER T J, LEUNG K M. et al. Photonic band structure: the face-centered-cubic case employing nonspherical atoms[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(17): 2295-2298.
- [47] MCCALL S, PLATZMAN P, DALICHAOUCH R, et al. Microwave propagation in two-dimensional dielectric lattices[J]. *Physical Review Letters*, 1991, 67(15): 2017-2020.
- [48] ÖZBAY E, MICHEL E, TUTTLE G, et al. Micromachined millimeter-wave photonic band-gap crystals[J]. *Applied physical letters*, 1994, 64(16): 2059-2061.
- [49] GRUNING U, LEHMANN V, OTTOWS S, et al. Macroporous silicon with a complete two-dimensional photonic band gap centered at 5 μm [J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 68 (6): 747-749.
- [50] BIRNER A, GRUNING U, OTTOWS S, et al. Macroporous silicon: a two-dimensional photonic bandgap material suitable for the near-infrared spectral range[J]. *Physica Status Solidi: A*, 1998, 165(1): 111-117.
- [51] LONCAR M, DOLL T, VUCKOVIC J, et al. Design and fabrication of silicon photonic crystal optical waveguides[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2000, 18(10): 1402-1411.
- [52] SOLOMENTSEV Y, MARCEL B, ANDERSON J L. Particle clustering and pattern formation during electrophoretic deposition: a hydrodynamic model [J]. *Langmuir*, 1997, 13 (23): 6058-6068.
- [53] YE X Z, QI L M. Two-dimensionally patterned nanostructures based on monolayer colloidal crystals: controllable fabrication, assembly, and applications[J]. *Nano Today*, 2011, 6: 608-631.
- [54] YE X Z, QI L M. Recent advances in fabrication of monolayer colloidal crystals and their inverse replicas[J]. *Science China Chemistry*, 2014, 57(1): 58-69.
- [55] ZHANG J T, WANG L L, LAMONT D N, et al. Fabrication of large-area two-dimensional colloidal crystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(25): 6117-6120.
- [56] ZHANG J T, WANG L L, CHAO X, et al. Periodicity-controlled two-dimensional crystalline colloidal arrays[J]. *Langmuir*, 2011, 27(24): 15230-15235.
- [57] VENKATESH S, JIANG P, JIANG B. Generalized fabrication of two-dimensional non-close-packed colloidal crystals[J]. *Langmuir*, 2007, 23(15): 8231-8235.
- [58] GRATSON G M, GARCIASANTAMARIA F, LOUSSE V, et al. Direct-write assembly of three-dimensional photonic crystals: conversion of polymer scaffolds to silicon hollow-woodpile structures[J]. *Advanced Materials*, 2010, 18(4): 461-465.
- [59] CAMPBELL M, SHARP D N, HARRISON M T, et al. Fabrication of photonic crystals for the visible spectrum by holographic lithography[J]. *Nature*, 2000, 404(6773): 53-56.
- [60] MIGUEZ H, MESEGUER F, LOPEZ C, et al. Control of the photonic crystal properties of fcc-packed submicrometer SiO_2 spheres by sintering[J]. *Advanced Materials*, 1998, 10 (6): 480-483.
- [61] XIA Y N, GATES B, YIN Y D, et al. Monodispersed colloidal spheres: old materials with new applications[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(10): 693-713.
- [62] JIANG P, BERTONE J F, HWANG K S, et al. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness [J]. *Chemistry of Materials*. 1999, 11(8): 2132-2140.
- [63] GU Z Z, FUJISHIMA A, SATO O, et al. Fabrication of high-quality opal films with controllable thickness[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(2): 760-765.
- [64] KIM M H, IM S H, PARK O O, et al. Rapid fabrication of two- and three-dimensional colloidal crystal films via confined convective assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(8): 1329-1335.
- [65] NORRIS D J, ARLINGHAUS E G, MKITAEV V, et al. Self-assembled surface patterns of binary colloidal crystals[J]. *Advanced Materials*, 2010, 15(1): 75-78.
- [66] NORRIS D G, ARLINGHAUS E G, LI M, et al. Opaline photonic crystals-how does self-assembly work? [J]. *Advanced Ma-*

- terials, 2004, 16: 1393-1399.
- [67] MEN D D, ZHOU F, HANG L F, et al. A functional hydrogel film attached with a 2D Au nanosphere array and its ultrahigh optical diffraction intensity as a visualized sensor[J]. *Journey of Materials Chemistry: C*, 2016, 4(11): 2117-2122.
- [68] 陈小娟,刘根起,任宸锐,等. 磺胺二甲嘧啶分子印迹二维光子晶体水凝胶传感器的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(2): 212-218.
- CHEN X J, LIU G Q, REN C R, et al. Investigation on sulfamethazine molecularly imprinted two-dimensional photonic crystal hydrogel sensor[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2018, 39(2): 212-218.
- [69] KIM S H, LEE S Y, YI G R, et al. Microwave-assisted self-organization of colloidal particles in confining aqueous droplets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(33): 10897-10904.
- [70] LU W, ASHER S A, MENG Z, et al. Visual detection of 2,4,6-trinitrotoluene by molecularly imprinted colloidal array photonic crystal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 316: 87-93.
- [71] HU X B, AN Q, LI G T, et al. Imprinted photonic polymers for chiral recognition[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(48): 8145-8148.
- [72] DENG J Z, CHEN S, CHEN J L, et al. Self-reporting colorimetric analysis of drug release by molecular imprinted structural color contact lens[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 40(10): 34611-34617.
- [73] MEN D D, ZHANG H H, HANG L F, et al. Optical sensor based on hydrogel films with 2D colloidal arrays attached on both the surfaces: anti-curling performance and enhanced optical diffraction intensity[J]. *Journal of Materials Chemistry: C*, 2015, 3(15): 3659-3665.
- [74] LEE Y J, BRAUN P V. Tunable inverse opal hydrogel pH sensors[J]. *Advanced Materials*, 2003, 15(78): 563-566.
- [75] FEI X, LU T, MA J, et al. Bioinspired polymeric photonic crystals for high cycling pH-sensing performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(40): 27091-27098.
- [76] LI L, LONG Y, GAO J M, et al. Label-free and pH-sensitive colorimetric materials for the sensing of urea[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(8): 4458-4462.
- [77] YETISEN A K, MONTELONGO Y, QASIM M M, et al. Photonic nanosensor for colorimetric detection of metal ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(10): 5101-5108.
- [78] XIAO F B, SUN Y F, DU W F, et al. Smart photonic crystal hydrogel material for uranyl ion monitoring and removal in water[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(42): 1702147.
- [79] ARPIN K A, LOSEGO M D, CLOUD A N, et al. Three-dimensional self-assembled photonic crystals with high temperature stability for thermal emission modification[J]. *Nature Communications*, 2013, 4(1): 2630.
- [80] CHEN C, ZHAO X L, LI Z H, et al. Current and emerging technology for continuous glucose monitoring [J]. *Sensors*, 2017, 17(1): 17010182.
- [81] ZHANG Y Q, FU Q Q, GE J P. Test-paper-like photonic crystal viscometer[J]. *Small*, 2017, 13: 1603351.
- [82] ZHU B T, FU Q Q, CHEN K, et al. Liquid photonic crystals for mesopore detection[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 130(1): 258-262.
- [83] CHEN G, TANG W W, WANG X H, et al. Application of hydrogels with special physical properties in biomedicine[J]. *Polymers*, 2019, 11(9): 11091420.
- [84] LIU F, HUANG S Y, XUE F, et al. Detection of organophosphorus compounds using a molecularly imprinted photonic crystal[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2012, 32(1): 273-277.
- [85] HUANG C, CHENG Y, GAO Z W, et al. Portable label-free inverse opal photonic hydrogel particles serve as facile pesticides colorimetric monitoring[J]. *Sensors and Actuators: B*, 2018, 273(10): 1705-1712.
- [86] 孟梁,孟品佳,张庆庆,等. 水相分子印迹光子晶体水凝胶传感器检测尿液中的痕量吗啡[J]. *分析化学*, 2015, 43(4): 495-501.
- MENG L, MENG P J, ZHANG Q Q, et al. Water-compatible molecularly imprinted photonic hydrogels for fast screening of morphine in urine[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2015, 43(4): 495-501.
- [87] 顾航,潘彦光,黄振坚,等. 分子印迹光子晶体凝胶传感器检测食品中的防腐剂[J]. *分析测试学报*, 2017, 36(8): 1023-1028.
- GU H, PAN Y G, HUANG Z J, et al. Determination of preservatives in food using a molecularly imprinted photonic crystal gel sensor[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2017, 36(8): 1023-1028.
- [88] SAI N, WU Y T, SUN Z, et al. Molecular imprinted opal closest-packing photonic crystals for the detection of trace 17β -estradiol in aqueous solution[J]. *Talanta*, 2015, 144: 157-162.
- [89] 秦立彦,施冬健,陈明清,等. 高灵敏比色检测药物分子四环素的分子印迹凝胶光子晶体膜[J]. *功能材料*, 2018, 49(7): 7138-7143.
- QIN L Y, SHI D J, CHEN M Q, et al. A Highly sensitive colorimetric molecular imprinted photonic crystal for the detection of tetracycline[J]. 2018, 49(7): 7138-7143.
- [90] YANG Z K, SHI D J, CHEN M Q, et al. Free-standing molecularly imprinted photonic hydrogels based on β -cyclodextrin for the visual detection of L-tryptophan[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(19): 8352-8359.
- [91] ZHANG Y N, HUANG S M, QIAN C T, et al. Preparation of cinchonine molecularly imprinted photonic crystal film and its specific recognition and optical responsive properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(11): 43191-43199.
- [92] WANG X, MU Z D, LIU R, et al. Molecular imprinted photonic crystal hydrogels for the rapid and label-free detection of imidacloprid[J]. *Food Chemistry*, 2013, 141(4): 3947-3953.
- [93] 张琪,张红,周强,等. 灭多威分子印迹光子晶体传感器的制备及应用[J]. *分析化学*, 2019, 47(6): 883-889.
- ZHANG Q, ZHANG H, ZHOU Q, et al. Preparation and application of methomyl molecularly imprinted photonic crystal sensor[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(6): 883-889.
- [94] WANG Y F, FAN J, MENG Z H, et al. Fabrication of an anti-

- biotic-sensitive 2D-molecularly imprinted photonic crystal[J]. *Analytical Methods*, 2019, 11: 2875-2879.
- [95] YOU A M, CAO Y H, CAO G Q. Colorimetric sensing of melamine using colloidal magnetically assembled molecularly imprinted photonic crystals[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 83663-83667.
- [96] YOU A M, NI X J, CAO Y H, et al. Colorimetric chemosensor for chloramphenicol based on colloidal magnetically assembled molecularly imprinted photonic crystals[J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2017, 64(10): 1235-1241.
- [97] HOU J, ZHANG H C, YANG Q, et al. Hydrophilic-hydrophobic patterned molecularly imprinted photonic crystal sensors for high-sensitive colorimetric detection of tetracycline[J]. *Small*, 2015, 11(23): 2738-2742.
- [98] YANG Q, PENG H L, LI J H, et al. Label-free colorimetric detection of tetracycline using analyte-responsive inverse-opal hydrogels based on molecular imprinting technology[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(18): 10174-10180.
- [99] YANG Z K, SHI D J, CHEN M Q, et al. Free-standing molecularly imprinted photonic hydrogels based on β -cyclodextrin for the visual detection of L-tryptophan[J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(19): 8352-8359.
- [100] CHEN P Y, CHUNG M T, McHUNG W, et al. Multiplex serum cytokine immunoassay using nanoplasmonic biosensor microarrays[J]. *ACS Nano*, 2015, 9(4): 4173-4181.
- [101] LIU H L, LIU X L, MENG J X, et al. Hydrophobic interaction-mediated capture and release of cancer cells on thermoresponsive nanostructured surfaces [J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(6): 922-927.
- [102] COLLINS B C, GILLET L C, ROSENBERGER G, et al. Quantifying protein interaction dynamics by SWATH mass spectrometry; application to the 14-3-3 system[J]. *Nature Methods*, 2013, 10(12): 1246-1253.
- [103] NEMATOLLAHZADEH A, SHOJAEI A, ABDEKHODAIE M J, et al. Molecularly imprinted polydopamine nano-layer on the pore surface of porous particles for protein capture in HPLC column[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 404: 117-126.
- [104] CHEN W, MENG Z H, XUE M, et al. Molecular imprinted photonic crystal for sensing of biomolecules[J]. *Molecular Imprinting*, 2016, 4(1): 1-12.
- [105] RUAN J L, CHEN C, SHEN J H, et al. A gelated colloidal crystal attached lens for noninvasive continuous monitoring of tear glucose[J]. *Polymers*, 2017, 9(4): 9040125.
- [106] SAI N, NING B, HUANG G, et al. An imprinted crystalline colloidal array chemical-sensing material for detection of trace diethylstilbestrol[J]. *Analyst*, 2013, 138(9): 2720-2728.
- [107] CHEN W, LEI W, XUE M, et al. Protein recognition by a surface imprinted colloidal array[J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2014, 2(20): 7165-7169.
- [108] CHEN W, XUE M, SHEA K J, et al. Molecularly imprinted hollow sphere array for the sensing of proteins[J]. *Journal of Biophotonics*, 2014, 8 (10): 838-845.

基金项目:国家自然科学基金项目(61471233, 21504051);上海第二工业大学研究生项目(EGD18YJ0048)

收稿日期:2019-06-06;**修订日期:**2019-10-18

通讯作者:陈诚(1983—),男,副教授,博士,研究方向为功能化光子晶体材料,联系地址:上海市浦东新区金海路 2360 号上海第二工业大学工学部环境与材料工程学院(201209),E-mail: chencheng@sspu.edu.cn;朱志刚(1977—),男,教授,博士,研究方向为智能传感器件,联系地址:上海市浦东新区金海路 2360 号上海第二工业大学工学部环境与材料工程学院(201209),E-mail: zgzhz@sspu.edu.cn

(本文责编:解 宏)