

ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СЕНСОРЫ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ ГЛОБУЛЯРНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. С. Горелик, Р. К. Козулин

В работе показано, что на основе использования глобулярных фотонных кристаллов, в поры которых вводится молекулярное соединение, может быть реализован высокочувствительный сенсор молекулярных структур. Развиваемая методика позволяет проводить спектральный анализ отдельных молекул, находящихся в порах фотонного кристалла. В частности, выполненные эксперименты показали возможность обнаружения предельно малых количеств молекул типа Rhodamine-6G, растворенных в водной среде, при концентрациях $\sim 10^{-7}$ г/см³ ($\sim 10^{-10}$ моль/мл).

Ключевые слова: фотонный кристалл, молекулярный спектральный анализ, фотолюминесценция, стоп-зона, Rhodamine-6G, спектр, пора, чувствительность, излучение.

Введение. Существует множество методов обнаружения и идентификации сложных органических соединений. Среди них выделяются методы обнаружения соединений по их молекулярным спектрам. Спектральный анализ можно осуществлять по спектрам фотолюминесценции и комбинационного рассеяния [1]. Преимущество методов спектрального анализа перед другими методами – сравнительная простота и надежность, что связано со специфичностью спектров люминесценции и комбинационного рассеяния. Однако у этих методов есть и существенные ограничения, связанные с необходимостью обнаружения слабого сигнала люминесценции или комбинационного рассеяния на фоне спектра источника возбуждающего излучения. В этих методах необходимо осуществить концентрацию света на изучаемом объекте и эффективную фильтрацию возбуждающего излучения. Для этого используются сложные оптические установки и спектрометры большой чувствительности.

С целью улучшения этих методов в данной работе предлагается в качестве сенсора молекулярного соединения использовать глобулярный фотонный кристалл, в поры которого вводится исследуемое вещество. В данной работе ставилась задача исследования особенностей спектров фотолюминесценции в фотонных кристаллах, в порах которых присутствовали люминесцирующие молекулы.

Методика эксперимента. В работе исследовалось вторичное излучение глобулярных фотонных кристаллов в виде синтетических опалов. Основными элементами глобулярных фотонных кристаллов являются глобулы аморфного кварца, образующие правильную гранецентрированную кубическую решетку. Опалы насыщались раствором красителя Rhodamine-6G ($C_{28}H_{31}ClN_2O_3$) в ацетоне. Концентрация Rhodamine-6G в растворе варьировалась от 10^{-7} до 10^{-4} г/см³. Возбуждение вторичного излучения фотонного кристалла осуществлялось светодиодами, излучающими свет с длинами волн 640, 527, 453 и 410 нм, а также галогенной лампой с широкополосным спектром излучения. Эксперименты проводились при комнатной температуре.

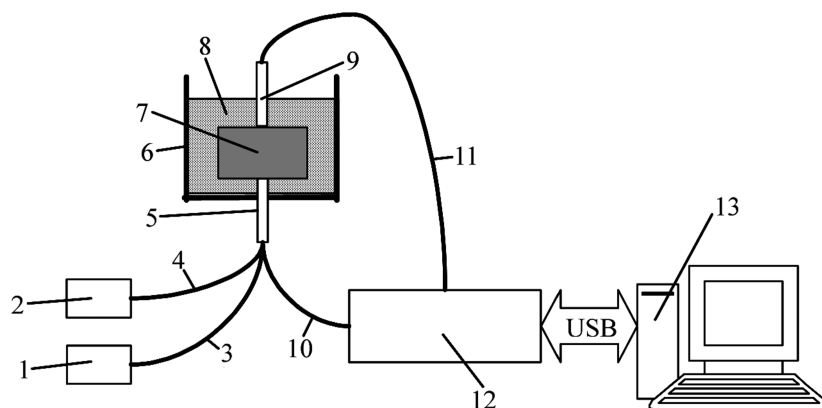


Рис. 1: Принципиальная схема установки для изучения спектров вторичного излучения искусственных опалов.

Экспериментальная установка состояла из двух световых источников, включаемых независимо: светодиода 1 и галогенной лампы 2; четырех кварцевых световодов 3, 4 и 10, 11; направляющих насадок 5, 9; кюветы 6 с жидкостью 8; фотонного кристалла 7; миниспектрометра 12 (FSD-8); компьютера 13 (см. рис. 1).

Возбуждающее излучение светодиода 1 или галогенной лампы 2 с помощью кварцевого световода 3 или 4 направлялось с помощью насадки 5 по нормали к нижней поверхности фотонного кристалла 7 с внедренным в него красителем, погруженного в кювету 6 с водой 8. Далее отраженное от нижней поверхности или прошедшее сквозь

образец излучение с помощью насадок 5 или 9 и световодов 10 или 11 подавалось на вход миниспектрометра 12. Оцифрованные данные о спектре излучения, поданного на вход миниспектрометра FSD-8, через USB-порт передавались в компьютер 13. На основе полученных данных строились нормированные спектры прошедшего и отраженного излучения.

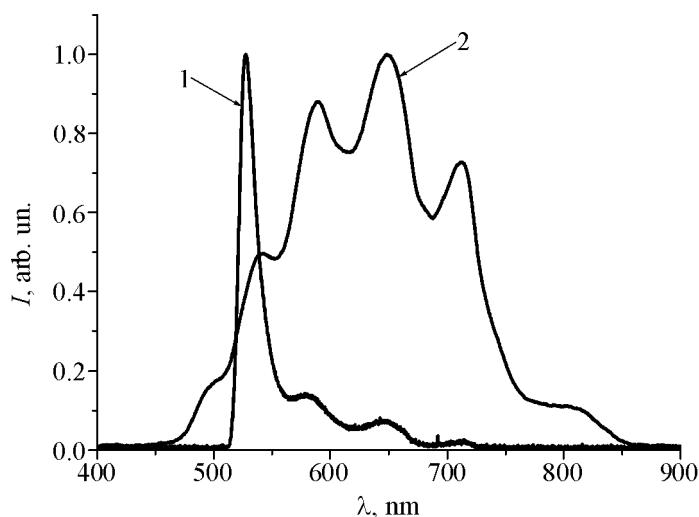


Рис. 2: 1 – спектр излучения, отраженного от опала, пропитанного водой, при возбуждении галогенной лампой (максимум при $\lambda = 527$ нм); 2 – спектр галогенной лампы.

Результаты экспериментов и их обсуждение. На рис. 2 представлены нормированный спектр излучения галогенной лампы, отраженного от поверхности с кристаллографическим индексом Миллера (111) исходного искусственного опала (кривая 1), в порах которого находилась вода, и спектр излучения галогенной лампы, отраженного от алюминиевой фольги (кривая 2). Из рисунка видно, что в спектре отражения опала присутствует резкий пик с максимумом на длине волны 527 нм, соответствующий проявлению стоп-зоны [2, 3]. Согласно результатам работы [4], в которой исследовалась зависимость спектрального положения стоп-зоны от диаметра глобул, следует сделать вывод о том, что диаметр глобул в данном случае равен 230 нм.

На рис. 3 приведены полученные спектры излучения светодиода с $\lambda = 527$ нм, прошедшего через растворы Rhodamine-6G в ацетоне, но без фотонного кристалла. Концентрация Rhodamine-6G в ацетоне менялась от 10^{-7} до 10^{-4} г/см³. Из вида этих спектров можно сделать вывод, что при концентрациях, меньших 10^{-5} г/см³, спектр прошедшего излучения совпадает с исходным спектром диода, а при концентрациях, больших

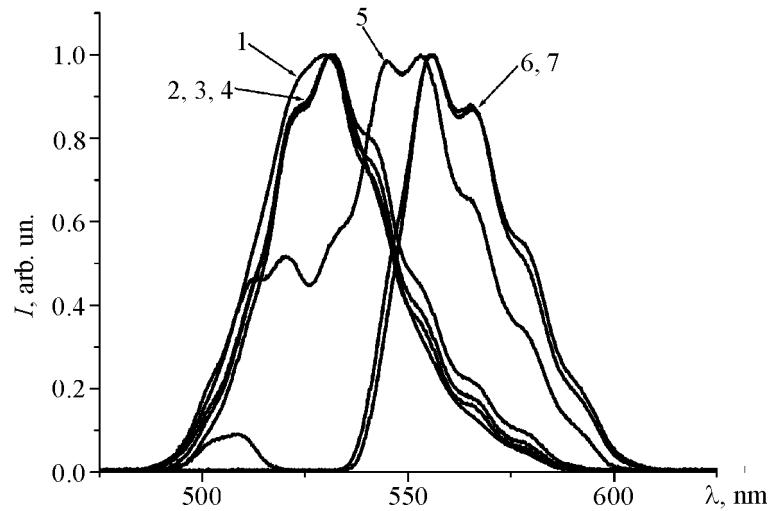


Рис. 3: 1 – спектр излучения светодиода с $\lambda = 527$ нм; 2 – спектр излучения светодиода, прошедшего через чистый ацетон; 3, 4, 5, 6, 7 – спектры излучения светодиода, прошедшего через раствор *Rhodamine-6G* в ацетоне с концентрацией 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-4} г/см³ соответственно.

10^{-5} г/см³, исходное излучение полностью поглощается. В результате на выходе из кюветы наблюдается фотолюминесценция *Rhodamine-6G*.

На рис. 4 приведены полученные спектры пропускания глобулярного фотонного кристалла, заполненного водным раствором *Rhodamine-6G*, при нескольких значениях концентрации молекулярного соединения в растворе. Опал облучался диодом с длиной волны $\lambda = 453$ нм, меньшей чем длина волны стоп-зоны. Спектр прошедшего излучения состоял из спектра люминесценции *Rhodamine-6G* в опале, наложенного на спектр возбуждающего излучения. С уменьшением концентрации *Rhodamine-6G* в растворе, пропитывающем опал, доля возбуждающего излучения в излучении, прошедшем через опал, возрастает. Спектр люминесценции *Rhodamine-6G* в опале обнаруживается уже при концентрации 10^{-6} г/см³ (1 молекула/пора), что на порядок меньше, чем предел обнаружения *Rhodamine-6G* в растворе ацетона (без опала). С уменьшением концентрации *Rhodamine-6G* в водном растворе, пропитывающем опал, до 10^{-7} г/см³ спектры исходного и прошедшего сквозь опал излучения практически совпадают.

На рис. 5 приведены полученные спектры пропускания фотонного кристалла, пропитанного водным раствором *Rhodamine-6G*. Опал облучался светом диода с длиной волны $\lambda = 527$ нм, совпадающей с длиной волны стоп-зоны. На рис. 5 приведен также спектр отражения от стоп-зоны исходного опала, пропитанного водой (максимум ин-

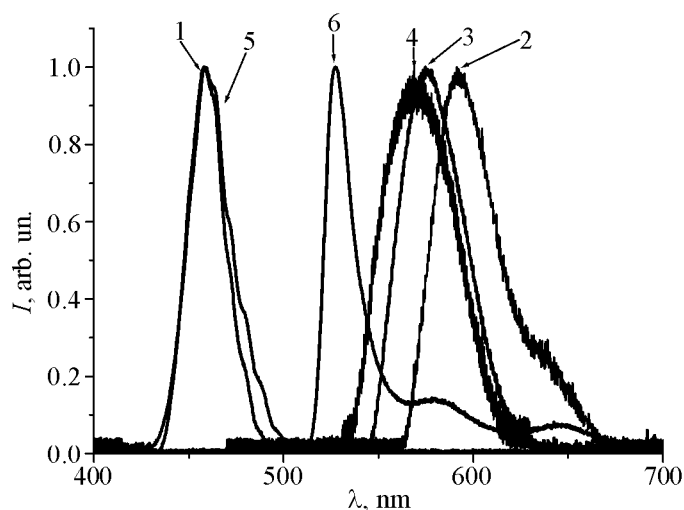


Рис. 4: 1 – спектр излучения светодиода с $\lambda = 453$ нм; 2, 3, 4, 5 – спектры излучения светодиода, прошедшего через опал, насыщенный водным раствором Rhodamine-6G с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} г/см³ соответственно; 6 – спектр отраженного излучения от исходного опала (максимум при $\lambda = 527$ нм).

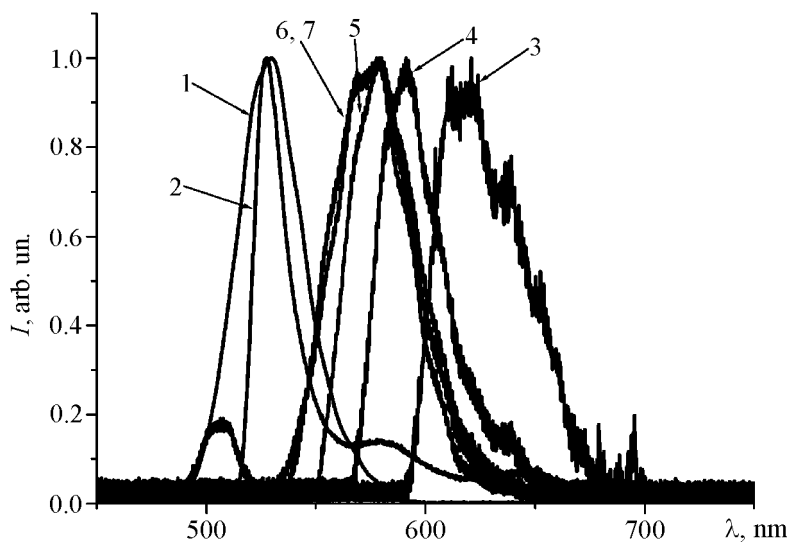


Рис. 5: 1 – спектр излучения светодиода с $\lambda = 527$ нм; 2 – спектр отраженного излучения от исходного опала (максимум при $\lambda = 527$ нм); 3, 4, 5, 6, 7 – спектры излучения светодиода, прошедшего через опал, насыщенный водным раствором Rhodamine-6G с концентрацией 10^{-4} , $5 \cdot 10^{-5}$, 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} г/см³ соответственно.

тенсивности отражённого излучения соответствует $\lambda = 527$ нм). Из рис. 5 видно, что при всех исследованных концентрациях Rhodamine-6G в спектре пропускания присутствуют спектры люминесценции этого соединения. При этом возбуждающее излучение не проходит сквозь опал. Спектр фотолюминесценции Rhodamine-6G обнаруживается при концентрациях $10^{-7} - 10^{-4}$ г/см³. Таким образом, чувствительность сенсора при введении Rhodamine-6G в опал возрастает на два порядка по сравнению с раствором (без опала).

Понижение порога обнаружения Rhodamine-6G при облучении опала излучением с длиной волны, совпадающей с длиной волны стоп-зоны, объясняется двумя факторами. Во-первых, исходное излучение не проходит сквозь фотонный кристалл [2]. Во-вторых, возрастание плотности состояний электромагнитного спектра вблизи стоп-зон фотонного кристалла [5] увеличивает поглощение Rhodamine-6G исходного возбуждающего излучения, что, в свою очередь, усиливает люминесценцию. Дополнительным фактором повышения интенсивности наблюдаемой фотолюминесценции может быть эффект, аналогичный бозе-эйнштейновской конденсации в оптическом микрорезонаторе, заполненном красителем Rhodamine-6G [6].

Заключение. Таким образом, в работе показано, что при введении в поры глобулярного фотонного кристалла водного раствора красителя Rhodamine-6G чувствительность обнаружения этого соединения увеличивается на два порядка по сравнению с водным раствором Rhodamine-6G без опала. Выполненные эксперименты показали возможность обнаружения молекулярных соединений в водной среде при малых концентрациях $\sim 10^{-7}$ г/см³ ($\sim 10^{-10}$ моль/мл).

Полученные результаты могут быть использованы для создания высокочувствительных сенсоров молекулярных структур на основе анализа соответствующих спектров вторичного излучения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (государственный контракт № 16.513.11.3116), Программы Президиума РАН № 22, а также РФФИ (гранты №№ 10-02-00293, 10-02-90042, 10-02-90404, 11-02-00164 и 11-02-12092).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy* (New York, Plenum Press, 1986).
- [2] E. Yablonovitch, Phys. Rev. Lett. **58**, 2059 (1987).
- [3] S. John, Phys. Rev. Lett. **58**, 2486 (1987).

- [4] В. С. Горелик, Ю. П. Войнов, Л. И. Злобина, М. И. Самойлович, П. П. Свербиль, Препринт ФИАН № 12 (М., ФИАН, 2010).
- [5] A. Yariv, P. Yeh, *Optical waves in crystals* (New York, Wiley-Interscience Publication, 1984).
- [6] Jan Klaers, Julian Schmitt, Frank Vewinger, Martin Weitz, *Nature* **468**(7323), 545 (2010).

Поступила в редакцию 18 октября 2011 г.