

快速响应聚合物光子晶体研究进展^{*}

王利彬 王京霞^{**} 宋延林^{**}

(北京分子科学中心国家实验室 中国科学院化学研究所新材料实验室 北京 100190)

摘 要 响应性光子晶体以其亮丽的结构色彩及光学信号对外场刺激的响应性变化,在化学传感、智能显示等领域具有重要的应用前景.本文综述了快速响应聚合物光子晶体的研究进展.首先从原理上阐述了影响溶胀型光子晶体响应速率的因素,系统总结了针对不同因素提高其响应速率的研究工作,着重探讨了溶胀型光子晶体水凝胶的尺寸、聚合物链段的物理化学性能(包括多孔结构和亲疏水性)、凝胶网络的交联度等因素对响应速率的影响.同时也简要介绍了影响非溶胀型响应性光子晶体,如光、电、磁、机械力等外场诱导体系折光指数变化的响应性光子晶体的响应速率的因素.最后展望了响应性光子晶体的热点研究方向.这些工作对于提高光子晶体的响应速率,发展其在实时分析、在线检测等领域的应用具有重要意义.

关键词 光子晶体, 响应性, 响应速率, 凝胶溶胀

自然界很多奇特的现象激发着人们对新型材料的不断探索,其中变色龙随不同环境改变皮肤颜色的特点尤其受人关注,它的皮肤颜色会随着环境、温度以及心情的变化而改变.为了逃避天敌的侵犯和接近猎物,这种爬行动物常在人们不经意间改变身体颜色,然后一动不动地将自己融入周围的环境之中.雄性变色龙会将暗黑的保护色变成明亮的颜色,以警告其它变色龙离开自己的领地;有些变色龙还会将平静时的绿色变成红色来威吓敌人.受启发于变色龙的这种随刺激发生颜色变化的特点,科学家将各类响应性材料引入到具有亮丽色彩的光子晶体结构中,响应性材料随外界环境变化发生体积膨胀或收缩,诱导光子晶体晶格尺寸或折光指数的变化,赋予光子晶体的结构色彩随外场刺激变化的特点.这种响应性光子晶体在化学传感及智能显示等领域具有重要的应用.

1 响应性聚合物光子晶体

光子晶体由于具有亮丽的结构色彩以及特殊的光调控性能在彩色涂层、高性能光学器件等方面具有非常重要的应用^[1-4].将各类响应性功能聚合物材料引入到光子晶体结构中能够通过光学信号和结构色的变化实现对光、电、磁、热和化学

物质等的响应^[5-7],因而响应性光子晶体在化学传感^[8]、智能显示^[9]和光学记忆器件^[10]等方面具有重要的应用.1996 年美国宾夕法尼亚州匹兹堡大学 Asher 课题组相继在 Science 及 Nature 上发表文章^[11,12],开创性地将温度响应、离子响应性分子引入到聚合物光子晶体水凝胶链段中,实现了光子晶体结构色彩和光学信号随外场刺激变化的智能响应材料的制备.这些工作引发了有关响应性光子晶体的研究热潮.2011 年美国加州大学河滨分校的 Yin 等^[13]详尽地综述了这些响应性光子晶体的研究进展.

对于智能响应材料而言,其响应性能,如灵敏性、敏感性和响应速率一直是科研工作者普遍关注的研究课题.其中,响应速率是影响其外场刺激响应性能的重要因素,将反映其对外场刺激的及时有效检测.快速的响应能够实现光子晶体传感器在动态体系的实时监控、危险物质的及时排除,在高效催化反应及智能显示等领域也有重要应用^[14-17].由于响应性光子晶体一般由功能性聚合物水凝胶引入到光子晶体的模板中形成^[18,19],在外场刺激的情况下,水凝胶溶胀,聚合物网络体积增大,引起掺杂在其中的胶体晶体的晶格尺寸改变,从而导致其光学信号和结构色彩的变化;当外场刺激恢复时,溶胀的水凝胶体积回缩,又会引起

^{*} 仿生高分子与材料专题报道;2012-05-03 收稿,2012-06-18 修稿;国家自然科学基金(基金号 50973117,21074139,91127029,51173190,20904061,50625312,U0634004,20721061)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:wangzhang@iccas.ac.cn;ylsong@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12133

胶体晶体的晶格回复到原来尺寸,伴随着光学信号和结构色彩的回复.借助光子晶体光学信号或结构色彩的变化及变化的尺度可以方便地判断外场刺激的存在及刺激信号的大小^[20].对于这类溶胀型响应性光子晶体而言,响应速率主要由聚合物水凝胶溶胀或收缩的时间决定.这又由凝胶的尺寸及凝胶所在分散体系的参数决定.而对于非溶胀体系的响应性光子晶体,比如因光、电场、磁场、机械力等外界刺激引起的折光指数的变化而导致结构色彩和光学信号变化,其响应速率又由特殊外场和响应体系的类型决定.本文主要综述了溶胀型聚合物光子晶体水凝胶响应速率的调节机理及其物理化学特性对响应速率的影响,也简单介绍了非溶胀型光子晶体响应速率的影响因素.

2 溶胀型聚合物光子晶体水凝胶

2.1 聚合物光子晶体响应速率的理论研究

基于水凝胶溶胀收缩过程引起光子晶体晶格常数变化的响应,其响应速率主要取决于分析物扩散至凝胶网络达平衡态的时间.通常这个时间与凝胶线性尺寸的平方成反比,与凝胶网络的扩散系数 D 成正比^[21].影响凝胶网络扩散系数的因素如方程(1)所示:

$$D = E/f \quad (1)$$

其中, E 是凝胶网络的纵向体积弹性模量, f 是凝胶网络与分散物质间的摩擦系数.在这个方程中,体积弹性模量取决于材料形变的难易程度,由具体聚合物链段的键合常数及交联度决定.而摩擦系数取决于材料溶胀或收缩过程中所受的阻力,主要由材料的亲疏水性决定.一般来说,亲水链段会引起聚合物网络溶胀或收缩过程较大的阻力,而疏水材料的阻力会小些. Tanaka, Hocker, Benedek (THB)^[22]总结了聚合物凝胶网络的运动方程,进一步将扩散系数推导为 $D = (K + 4u/3)/f$, 其中, K, u 分别为凝胶网络的体积模量和剪切模量.

在上述对溶胀型光子晶体响应速率的普适研究规律基础上,麻省理工学院的 Manzanares 等^[23]系统研究了某个特定 pH 响应的聚电解质凝胶体系中响应速率的影响因素.他们基于离子共聚物凝胶与分析物间离子交换过程对凝胶网络溶胀动力学的影响,建立了聚电解质和聚两性性电解质凝胶的 Flory-型溶胀模型,预测了凝胶溶胀行为

与 pH 变化的定性关系.在此基础上, Asher 等^[24]结合实验结果和理论模型探讨了填充有聚丙烯酸凝胶的复合胶体光子晶体对 pH 和乙醇响应的速率,认为氢离子 (H^+) 在聚电解质凝胶中的分散效率受丙烯酸凝胶中羧基的浓度及解离度的影响,平衡时间满足方程式(2)

$$\tau = \left(\frac{V}{V_0}\right)^{2/3} \frac{l_0^2}{D_{H^+}} \left(1 + \frac{[A]}{K_a}\right) \quad (2)$$

其中, l_0 为复合光子晶体膜的厚度, D_{H^+} 为 H^+ 在水中的扩散速率, V/V_0 为复合光子晶体膜响应后体积与初始体积的比, $[A]$ 为聚丙烯酸凝胶中羧基的浓度, K_a 为羧基的解离常数.他们将所制备的复合光子晶体从 pH = 10 的缓冲液分别转移到 pH = 4.5 和 pH = 6 的缓冲液中,记录光子晶体水凝胶的衍射波长与时间的关系,结果发现,最终的平衡时间均能与理论计算值较好吻合.

上述聚电解质凝胶对不同离子强度分析物的响应时间方程可以推广到常规的凝胶网络体系和溶胀分析物. Asher 课题组开发的葡萄糖响应性^[25,12]、重金属离子响应性^[12]光子晶体传感器,凝胶的溶胀响应速率分别受葡萄糖分子与葡萄糖氧化酶、金属离子与冠醚间动力学过程的影响,相应的平衡时间均可由方程式(2)估算.

2.2 影响聚合物光子晶体响应速率的因素

溶胀型聚合物光子晶体水凝胶的响应速率主要由光子晶体凝胶的尺寸及聚合物网络的扩散系数决定.其中,聚合物网络的扩散系数又由聚合物本身的弹性模量和分析物在网络间及聚合物自身运动的摩擦共同决定.简单来讲,聚合物凝胶弹性模量受聚合物的物理结构和交联度影响,运动摩擦则与聚合物凝胶的物理化学性质、分析物浓度、外界环境等许多复杂因素相关.下面我们从光子晶体水凝胶的尺寸、物理化学性质、交联度 3 个方面讨论影响光子晶体水凝胶响应速率的因素.

2.2.1 聚合物光子晶体水凝胶的尺寸

聚合物凝胶的尺寸直接影响着响应性材料的响应速率,凝胶的尺寸越大,响应速率越慢;而凝胶的尺寸越小,比表面积越大,响应速率越快.加州大学圣地亚哥分校的 Sailor 课题组^[26]为实现快速响应和及时监控,将多孔硅光子晶体样品处理成几十微米的碎片,使其在微流芯片等微分析领域具有尺寸优势.同时,微米级颗粒的大比表面积增大了分析物与光子晶体的接触面,其小尺寸有利于减小光子晶体达到溶胀平衡所受的空间限

制,提高了其响应速率.在这个工作中,他们对多孔硅结构的不同表面进行亲水、亲油的化学修饰,并在其中掺杂磁性纳米粒子,获得两亲性磁调控光子晶体,所得的功能光子晶体经超声破碎后成为微米级光子晶体水凝胶颗粒(图 1(a)).将这些光子晶体水凝胶颗粒附着在微升液滴的表面,可以借助磁场作用实现微滴的运动,并通过光子晶体的结构色彩及光学信号的变化实时监控微滴中的反应(图 1(b))^[26,27].随后,该课题组在微米级多孔硅光子晶体碎片中负载特殊功能分子,实现了材料降解^[28]、药物释放^[29]以及酶活性变化^[30]的原位监控.他们进一步将亚毫米级的多孔硅光子晶体颗粒与光纤探头耦合,能够实时监控微型反应槽内挥发有机物含量的变化^[31].

为实现更快的响应,Asher 等将纳米级聚异丙基丙烯酸酰胺凝胶颗粒填充到胶体晶体的间隙,制备了纳秒响应的光子晶体^[32].当温度骤变时,聚合物凝胶体积发生变化,在 900 ns 内引起光子晶体衍射光强度的改变,继续降低凝胶尺寸能够进一步加速响应.所制备的纳秒响应光子晶体在光调控、光限制器件等方面具有潜在的应用前景.

聚合物光子晶体水凝胶的快速响应性对于一个动态反应体系的实时监控尤其重要.中国科学院化学研究所宋延林课题组利用响应性光子晶体

实时监控自振荡体系,将 pH 响应性聚丙烯酸衍生物光子晶体水凝胶置于 Landolt pH 自振荡体系,可以通过光子晶体的颜色或光学信号变化实时监控自振荡进程.他们发现小尺寸光子晶体凝胶的响应性变化与自振荡进程的吻合性较大凝胶尺寸有明显改善^[33].为进一步提高响应速率,该课题组通过喷墨打印制备了更小尺寸(20 ~ 30 μm)的响应性光子晶体微滴^[34].该微滴能够在数秒内快速响应环境变化.这种小尺寸的光子晶体微滴在微体系分析,危险品检测等方面具有重要的应用价值.

一维光子晶体结构由于仅在一个维度上实现响应性变化,较三维光子晶体具有更快的响应.降低堆积层数和厚度能够有效地改进响应速率.自然界一维光子晶体结构给出了快响应的实例^[35].生长于澳大利亚皇后岛海岸的长尾锥齿鲷的皮肤层在压力变化的环境下能够显示由蓝到红的结构色变化,最快的响应为 0.25 s,其响应回复时间为 5 s.这种快速响应归因于鲷表面纳米级薄层的一维周期结构.吉林大学杨柏课题组发展了快响应的一维有机/无机杂化光子晶体传感器(图 2).他们采用交替旋涂的方法制备了无机层为二氧化钛凝胶,有机层为交联聚甲基丙烯酸羟乙酯的一维光子晶体湿度传感器^[36],调节有机层的厚度和有

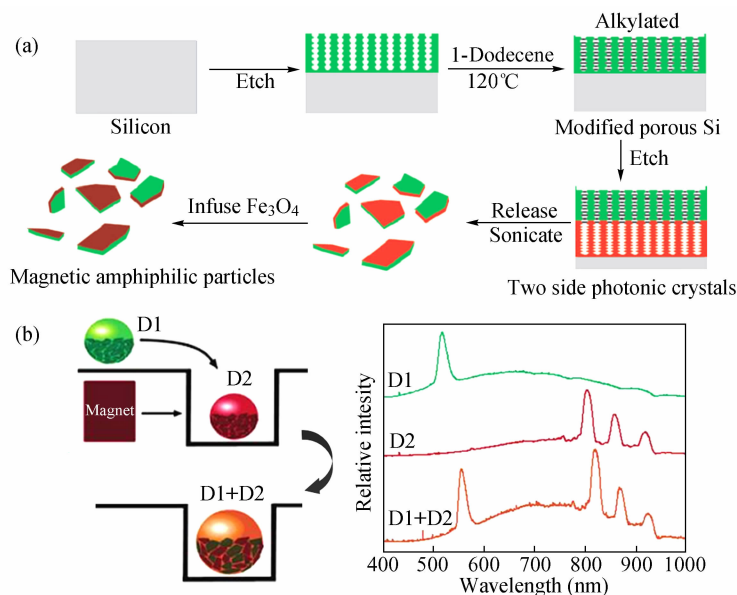


Fig. 1 Fast-responsive photonic crystal (PC) particles for micro-analysis: (a) Schematic diagram of the preparation of bifunctional magnetic PC particles (Reprinted with permission from Ref. [26]; Copyright Nature Publishing Group), (b) Scheme for the manipulating and reaction monitoring of magnetic porous PC Si microparticles surrounding aqueous droplets and relevant reflectivity spectra (Reprinted with permission from Ref. [27]; Copyright 2006 American Chemical Society)

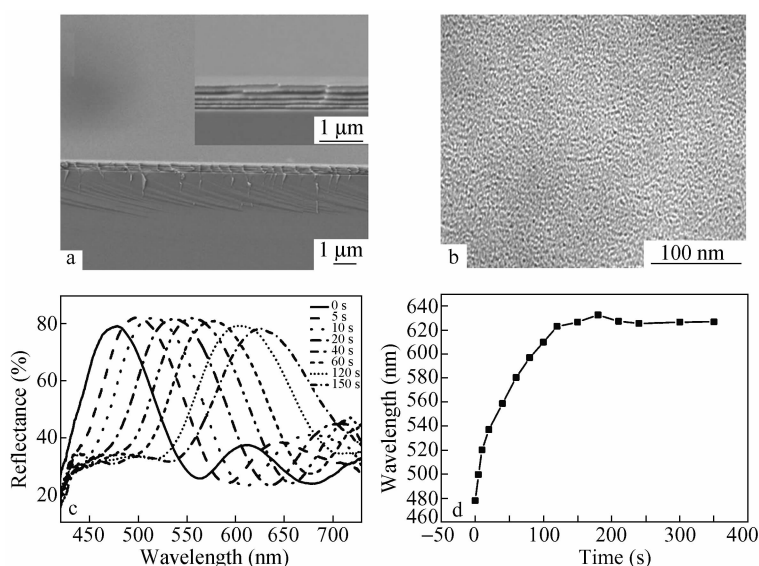


Fig. 2 1D organic/ inorganic hybrid PCs with controllable thickness and speeded response: (a) Cross-sectional and (b) top-viewed SEM images of the 1D PCs; Insert is the optical photo of the same film; (c) Optical properties of the 1DPCs with response time; (d) Relationship between the position of the stop band with response time (the total number of layers is ten) (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA)

机/无机杂化的层数,可以改变光子晶体的禁带位置和响应速率.实验表明,对于所制备的有机/无机杂化层数为10的光子晶体,随着蒸气体积分数的提高,衍射峰在5 s内由469 nm红移至498 nm,在20 s内红移至522 nm,最终在150 s时达到平衡波长620 nm(图2(c),2(d)).在随后的工作中,他们将有机层调整为甲基丙烯酸羟乙酯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物凝胶,制备了快速、敏感一维光子晶体溶剂传感器^[37].当降低聚合物层的厚度至15 nm时,所制备的一维光子晶体在10 s内即可完成对二氯甲烷的响应;对于其它有机溶剂的响应也可在2 min内达到平衡.

另外,美国麻省理工学院的 Gleason 等^[38]采用气相沉积的方法制备了非交联的聚甲基丙烯酸羟乙酯与二氧化钛凝胶杂化的一维光子晶体膜.这种一维光子晶体具有纳米级的薄杂化层,非交联的线型聚合物完全保持了凝胶的亲水性.沉积杂化层为7层的一维光子晶体能够在0.3 s内完成对水的响应,实现由绿到红肉眼可视的颜色变化,并且其回复时间小于1 s.加拿大多伦多大学的 Ozin^[39,40]发展了无机/无机和无机/金属等材料堆叠的响应性一维光子晶体,研究了堆叠厚度和层数对响应性能的影响,也证实薄的堆叠层和小的层数可以加速响应过程.

最近,加拿大阿尔伯塔大学 Michael 等^[41,42]

开发了单层聚异丙基丙烯酸酯微凝胶与双层纳米 Au 形成的夹心结构光子晶体,展示了温度/ pH 响应,且覆盖 Au 层厚度影响光子晶体响应的动力学(图3).随着 Au 层厚度的降低,凝胶去溶胀的时间缩短,去溶胀速率和速率常数提高,光子晶体响应速率提高.

2.2.2 聚合物光子晶体水凝胶的物理化学性质

改善聚合物凝胶的物理化学性质可以有效地改变其弹性模量和扩散系数,提高响应速率.比如,调整凝胶由本体块状结构为多孔网络结构,或者改变凝胶材料的化学组成,及在凝胶体系中引入交联结构都可以调控其响应速率.

多孔结构的聚合物光子晶体具有更快的响应速率.由于聚合物凝胶的溶胀时间受扩散系数和特征尺寸的影响,凝胶多孔结构对响应速率提高的关键在于多孔凝胶可以看作微小凝胶的聚集体,较相同尺寸的均质凝胶展现更快的体积变化和响应速率;同时,贯通的内孔结构使溶剂更自由地在凝胶中扩散,进一步提高了光子晶体的响应速率^[43,44].韩国的 Park 课题组研究了湿度敏感的独角甲虫(图4(a)),仿其表面的多孔周期结构制备了快响应的纳米孔结构反蛋白石湿度传感器^[45].生长于南美洲的 morpho 大闪蝶其翅膀具有多孔结构,展现快速响应的特性(图4(b))^[46].研究发现,该大闪蝶翅能够响应多种气体,5 s 内

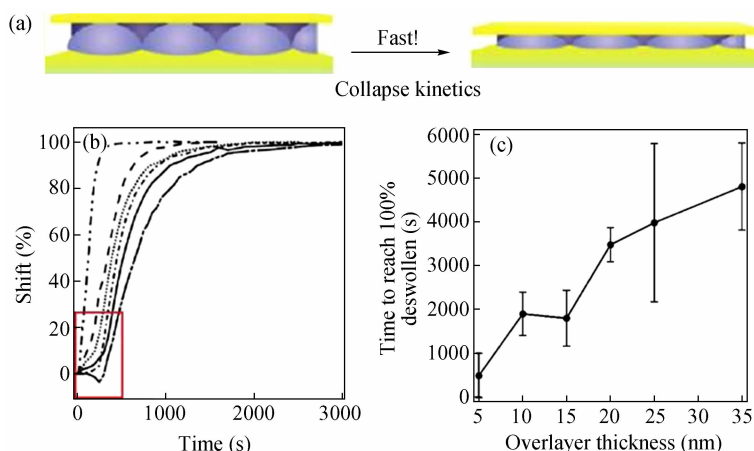


Fig. 3 (a) Cartoon image of a microgel etalon with thin overlayer, demonstrating a fast response process; (b) Deswelling curves for the PC microgels with different overlayer thicknesses: 5 nm (— · — · —), 10 nm (—), 15 nm (···), 20 nm (solid), 25 nm (— · —) and 35 nm (— · —) (The percentage shift of the high wavelength peak is plotted as a function of time); (c) Time required for the PC microgels of various overlayer thicknesses (The response time decreases with the thickness increasing) (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright 2011 American Chemical Society)

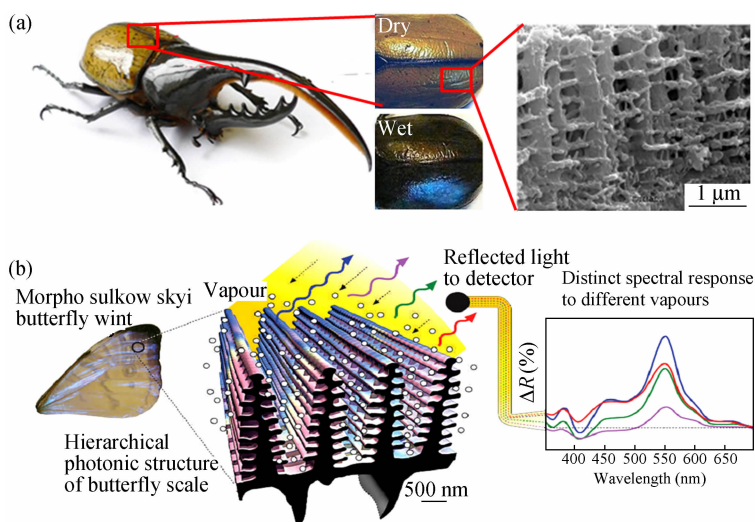


Fig. 4 (a) Photograph of a humidity responsive Hercules beetle (The exoskeleton of the Hercules beetle changes from khaki-green in a dry atmosphere to black in high humidity level.) and the SEM image of the cuticle with porous structure (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright American Institute of Physics); (b) Highly selective vapor response based on hierarchical photonic structures and demonstrated using Morpho sulkowskyi iridescent scales (Reprinted with permission from Ref. [46]; Copyright Nature Publishing Group)

能实现对水分的快速响应. 这种快响应主要是因为翅膀上多级周期结构具有高的比表面积, 加速了响应物质的扩散.

日本横滨国立大学的 Watanabe 等制备了多孔反蛋白石结构的光子晶体水凝胶, 发现其较传统均质凝胶的响应速率有 1000 倍的提高^[47]. 他们将温度响应的聚异丙基丙烯酸酯和光响应的偶氮苯功能分子引入到多孔的光子晶体水凝胶中^[48], 在外界温度变化或光开关作用下, 多孔水

凝胶迅速产生体积变化, 实现了光子晶体颜色和光学信号的连续快速响应(图 5).

同时, 清华大学的李广涛等^[49]开发了内连续的反蛋白石离子液体光子晶体传感器, 其多孔、连续的结构使该器件的响应时间和回复时间分别缩短到 8 s 和 20 s. 另外, 巴黎狄德罗大学的 Mangeney 等^[50]发现, 在三维光子晶体反蛋白石体系中引入缺陷可以较大程度地提高响应速率, pH 响应体系的最快响应时间在 10 s 左右. 浙江

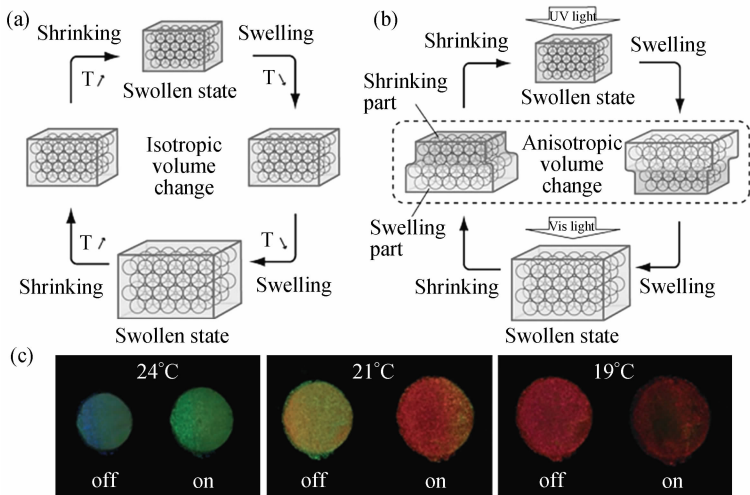


Fig. 5 Models for the temporal volume-change mechanisms of the porous copolymer gels driven by (a) a temperature jump and (b) light irradiation; (c) Photographs of the porous gel with multicolor photochromic behavior of (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA)

大学的 Qian 课题组^[51]制备了具有一定表面粗糙度的 pH 响应性光子晶体,发现合适的粗糙度能够加速凝胶体系的溶胀平衡,提高响应速率。

聚合物光子晶体的化学性质影响响应速率.调整光子晶体水凝胶中聚合物链段的亲疏水性也可有效调控其响应速率.研究表明,在一定程度上提高聚合物凝胶网络的疏水性能降低水在聚合物链段间运动和链段本身运动的摩擦阻力,加速凝胶的溶胀/收缩,提高响应速率.基于上述原理,日本早稻田大学的 Okano 通过从分子尺度上调整凝胶聚合物结构,设计了能够快速去溶胀的聚合物凝胶(图 6(a))^[52].他们在交联凝胶的聚合物链上接枝疏水的梳状侧链,这些侧链在去溶胀

过程中形成疏水区域,有利于凝胶塌陷过程中水的排出,缩短达到去溶胀平衡的时间.实验表明,相较普通凝胶近一个月的去溶胀时间,梳状接枝的凝胶网络在约 20 min 内即可达到平衡.日本名古屋大学的 Takeoka 小组则研究了亲水性和疏水性交联剂对聚异丙基丙烯酸酰胺凝胶网络溶胀行为的影响(图 6(b))^[53].他们发现,采用疏水的聚轮烷为交联剂获得的聚异丙基丙烯酸酰胺凝胶能够更快地达到去溶胀平衡,这主要是因为凝胶收缩过程中产生疏水链段聚集,形成大的晶核和富水区域,这些区域彼此联通形成水通道,使水更自由地从通道中排出,加快了凝胶的塌陷。

对于光子晶体传感检测体系,快速的溶胀过

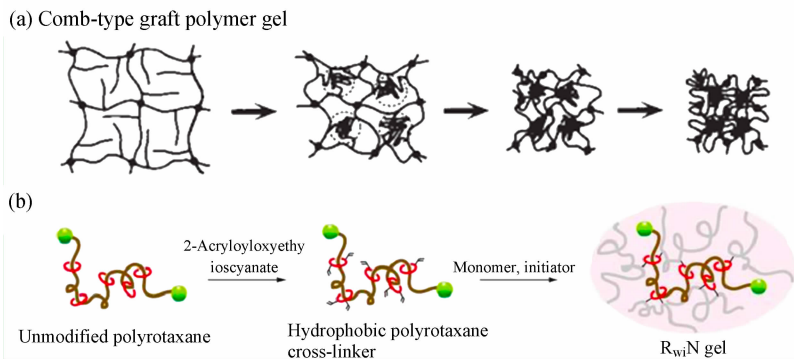


Fig. 6 Speeding the response of PCs by hydrophobic modification: (a) Structure and shrinking mechanisms for comb-type grafted PNIPAm gels undergoing temperature induced collapse (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright Nature Publishing Group); (b) Schematic of the hydrophobic polyrotaxane cross-linkers and their applications to the gels in DMSO (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright 2010 American Chemical Society)

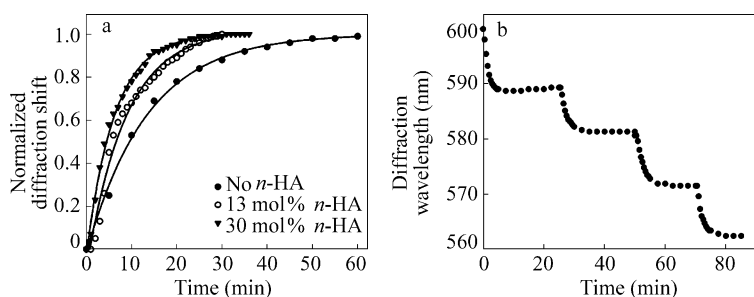


Fig. 7 Improving response rate by copolymerizing hydrophobic monomer in hydrogel: (a) Response kinetics of PCCA glucose sensor containing various amounts of *n*-hexyl acrylate; (b) Response kinetics of hexyl acrylate PCCA glucose sensors upon exposure to multiple additions of a freshly prepared glucose. (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright 2006 American Chemical Society)

程对于动态环境的及时监控更为重要. Asher 课题组调整凝胶体系的亲水-疏水平衡, 实现了胶体光子晶体对葡萄糖的快速响应 (图 7)^[54]. 研究表明, 在聚丙烯酰胺水凝胶体系中引入共聚 *n*-己内酯可以提高凝胶体系的疏水性, 疏水凝胶降低了水在聚合物网络间运动以及聚合物链本身运动的摩擦阻力, 极大地加速光子晶体葡萄糖传感的速度. 对于血液中葡萄糖 (5 mmol/L) 和泪液中葡萄糖 (0.15 mmol/L), 完全响应的时间分别在 90 s 和 300 s 内. 这种快响应的光子晶体传感器能够即时反映生物体中复杂变化的葡萄糖浓度, 对于光子晶体传感器的实际应用具有重要的意义.

2.2.3 聚合物光子晶体的交联度

改变聚合物凝胶链段的交联程度也可以有效调控体系的响应速率. 同济大学葛延平课题组制备了复合结构的胶体光子晶体湿度传感器, 通过

在胶体粒子间隙填充不同交联度的凝胶来控制光子晶体的响应速率和敏感性^[55]. 实验结果表明, 不同交联度的复合胶体光子晶体的响应时间不同. 交联度为 50% 时的溶胀和去溶胀时间最短, 同时波长变化范围足够满足裸眼可视的应用要求. 该小组还利用不同交联度的聚合物水凝胶来调控光子晶体的响应时间差, 获得了隐形的光子晶体图案 (图 8)^[56]. 在这个工作中, 他们以硅氧烷为胶体光子晶体的填隙凝胶, 在掩膜的辅助下, 采用碱性处理或自由基聚合的方式实现图案区和非图案区不同程度的交联, 从而导致 2 个区域响应速率的差异. 将所制备的样品置于水中, 低交联的图案区比高交联的非图案区响应快, 这使得两个区域出现明显颜色差及图案. 这种利用响应速率差异获隐形图案的方法使响应性光子晶体在防伪、识别及动态标识等方面具有潜在的应用价值.

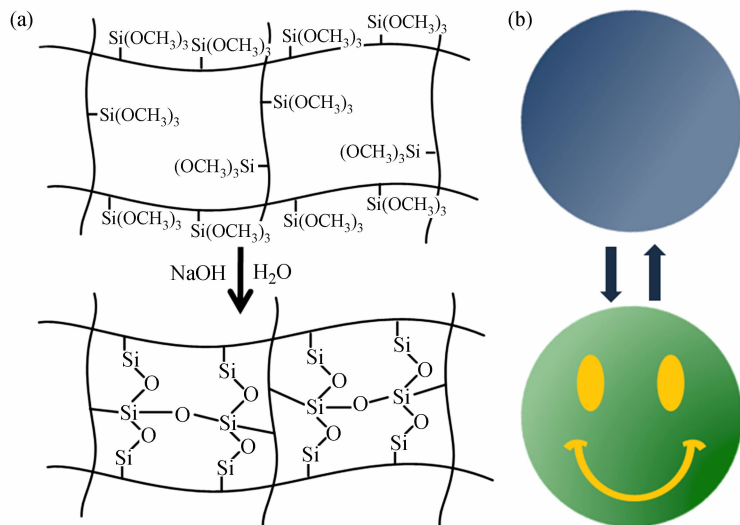


Fig. 8 (a) Mechanism of invisible photonic printing utilizing NaOH crosslinking to decrease the swelling speed in the reacted region; (b) Schematic diagrams of invisible prints prepared by NaOH crosslinking method (Pattern emerges when the sample is soaked in water)

美国伊利诺斯大学的 Braun 课题组研究了凝胶交联度对 pH 响应性光子晶体响应速率的影响^[57]. 他们采用光聚合的方法,通过控制光照强度和时间来调整聚合程度和交联密度,实现了对响应速率的精确调控.

3 非溶胀型聚合物光子晶体

不同于溶胀型响应性光子晶体依靠外场刺激诱导体积变化实现光子晶体晶格尺寸调控,非溶胀型响应性光子晶体是基于外场诱导光子晶体材料的折光指数变化或相分离等实现其结构色变化. 与广泛研究的溶胀型响应性光子晶体比较,非溶胀体系的响应速率受体系类型等多种因素的影响.

对于磁响应的光子晶体^[58],其响应速率受顺磁胶体晶簇的磁化特性、表面形状及基质黏滞阻力的影响. 美国加州大学河滨分校殷亚东课题组^[59,60]发展了一种磁响应性光子晶体(图 9

(a)),施加外磁场时,光子墨水中的顺磁胶体晶簇受磁力、静电排斥力和溶剂化力作用成链状结构,显示结构色. 在合适的外场强度条件下可以实现快速(秒级)的磁响应和图案制备. 对于液晶体系响应性光子晶体^[61],液晶基元的相转变导致光子晶体折光指数差的变化,使得响应速率主要受外界刺激的强度、频率以及液晶材料本身的相转变特性影响. Sato 小组^[62,63]开展了一系列以液晶为填充单元的光/电响应光子晶体(图 9(b)),可以实现毫秒级的响应. 对于机械外力响应的光子晶体,材料的拉伸/剪切模量和机械力的频率均会影响光学信号产生和回复的时间^[64]. 加拿大多伦多大学 Ozin 课题组^[65]制备了机械响应的光子晶体用于指纹识别. 其中机械力的拉伸或压缩作用可以改变光子晶体的结构和晶格常数,引起禁带位置的变化(图 9(c)). 在高频外力的作用下,机械响应的频率与应力作用的频率基本一致.

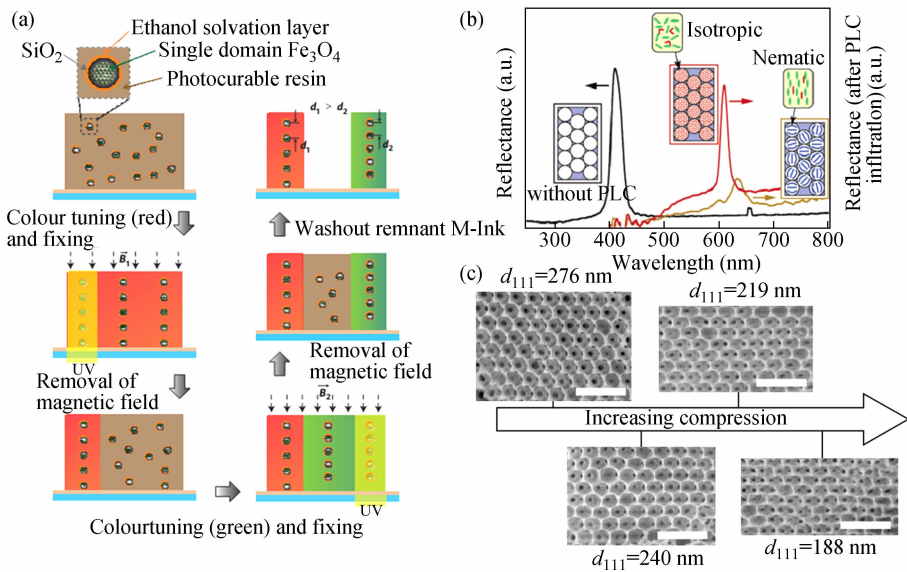


Fig. 9 Response mechanism for non-swelling PC systems: (a) Patterning of multiple structure colors with a single material by the sequential steps of ‘tuning and fixing’ under varying magnetic field (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright Nature Publishing Group); (b) Reflection spectra of an inverse opal film (left line) and that infiltrated by the liquid crystals (right line) with subsequent irradiation with UV light (middle line) (The inset illustrates the orientation of the liquid crystals at each state) (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright 2005 American Chemical Society); (c) SEM images taken at gradually increasing compression, showing the decrease in lattice spacing (Reprinted with permission from Ref. [65]; Copyright Nature Publishing Group)

4 展望

响应性光子晶体能够方便地通过结构色彩或光学信号监控光、电、磁、热、离子、溶剂等各类复杂的外场变化,在传感、检测及显示等领域具有重

要的应用前景. 对于光子晶体的应用而言,关键在于借助快速响应实现对环境变化或反应进程的监控,同时满足不同应用环境对光子晶体的尺寸、结构、敏感性、耐受性等多方面的要求. 近年来,将光子晶体与微流体系结合,实现微体系的光学监控

成为一个重要的研究方向^[66~68]. 这里要求光子晶体的尺寸足够小和灵敏度高,能够对微体系的变化进行监测;同时要求其具有更快的响应速度,以满足微体系快速反应进程的实时监控. 在微体系中拓展光子晶体的响应类型也是一个重要的挑

战. 喷墨打印可以实现均质微滴的准确定位,并可将响应性材料方便地引入墨水中制备多功能的光子晶体. 将喷墨打印与响应性光子晶体结合将为光子晶体在微分析领域的应用提供新的思路.

REFERENCES

- 1 Wang J X, Zhang Y Z, Wang S T, Song Y L, Jiang L. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 405 ~ 415
- 2 Zhang Youzhan(张佑专), Li ZhiRong(李志荣), Zheng Yingmei(郑咏梅), Wang Jiangxia(王京霞), Song Yanlin(宋延林), Jiang Lei(江雷). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2010, (11): 1341 ~ 1349
- 3 Sato O, Kubo S, Gu Z Z. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 1 ~ 10
- 4 Zhang J H, Yang B. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3411 ~ 3424
- 5 Zhao Y J, Zhao X W, Gu Z Z. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2970 ~ 2988
- 6 Wu Y N, Li F T, Zhu W, Cui J C, Tao C A, Lin C X, Hannam P M, Li G T. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 12518 ~ 12522
- 7 Xu L, Wang J X, Song Y L, Jiang L. *Chem Mater*, 2008, 20: 3554 ~ 3556
- 8 Li X S, Peng L H, Cui J C, Li W N, Lin C X, Xu D, Tian T, Zhang G X, Zhang D Q, Li G T. *Small*, 2012, 8: 612 ~ 618
- 9 Zhang J T, Wang L L, Luo J, Tikhonov A, Kornienko N, Asher S A. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 9152 ~ 9155
- 10 Kim E, Kang C J, Baek H, Hwang K S, Kwak D W, Lee E, Kang Y J, Thomas E L. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1728 ~ 1732
- 11 Weissman J M, Sunkara H B, Tse A S, Asher S A. *Science*, 1996, 274, 5289: 959 ~ 960
- 12 Holtz J H, Asher S A. *Nature*, 1997, 389: 829 ~ 832
- 13 Ge J P, Yin Y D. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 1492 ~ 1522
- 14 Xu D, Zhu W, An Q, Li W N, Li X S, Yang H W, Yin J X, Li G T. *Chem Commun*, 2012, 48: 3494 ~ 3496
- 15 Arsenault A C, Puzzo D P, Manners I, Ozin G A. *Nat Photon*, 2007, 1: 486 ~ 472
- 16 Zhu C, Xu W Y, Chen L S, Zhang W D, Xu H, Gu Z Z. *Adv Funct Mater* 2011, 21: 2043 ~ 2048
- 17 Ding T, Luo L, Wang H, Chen L, Liang K, Clays K, Song K, Yang G Q, Tung C H. *J Mater Chem*, 2011, 21: 11330 ~ 11334
- 18 Tian E T, Wang J X, Zheng Y M, Song Y L, Jiang L, Zhu D B. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1116 ~ 1122
- 19 Zhang Y Z, Wang J X, Huang Y, Song Y L, Jiang L. *J Mater Chem*, 2011, 21: 14113 ~ 14126
- 20 Honda M, Seki T, Takeoka Y. *Adv Mater*, 2009, 21: 1801 ~ 1804
- 21 Tanaka T, Fillmore D J. *J Chem Phys*, 1979, 70: 1214 ~ 1218
- 22 Tanaka T, Hocker L, Benedek G B. *J Chern Phys*, 1973, 59: 5151 ~ 5159
- 23 Mafé S, Manzanares J A, English A E, Tanaka T. *Phys Rev Lett*, 1997, 79: 3086 ~ 3089
- 24 Xu X L, Goponenko A V, Asher S A. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3113 ~ 3119
- 25 Muscatello M M W, Stunja L E, Asher S A. *Anal Chem*, 2009, 81: 4978 ~ 4986
- 26 Dorvee J R, Derfus A M, Bhatia S N, Sailor M J. *Nat Mater*, 2004, 3: 896 ~ 899
- 27 Park J H, Derfus A M, Segal E, Vecchio K S, Bhatia S N, Sailor M J. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 7938 ~ 7946
- 28 Wu E C, Andrew J S, Cheng L Y, Freeman W R, Pearson L, Sailor M J. *Biomaterials*, 2011, 32: 1957 ~ 1966
- 29 Orosco M M, Pacholski C, Sailor M J. *Nat Nanotech*, 2009, 4: 255 ~ 258
- 30 King B H, Wong T, Sailor M J. *Langmuir*, 2011, 27: 8576 ~ 8585
- 31 Ruminski A M, King B H, Salonen J, Snyder J L, Sailor M J. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2874 ~ 2883
- 32 Reese C E, Mikhonin A V, Kamenjicki M, Tikhonov A, Asher S A. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1493 ~ 1496
- 33 Tian E T, Ma Y, Cui L Y, Wang J X, Song Y L, Jiang L. *Macromol Rapid Commun*, 2009, 30: 1719 ~ 1724
- 34 Wang Libin(王利彬), Wang Jingxia(王京霞), Zhou Jinming(周金明), Song Yanlin(宋延林). *Chinese patent*, 201110427702. 4. 2011-12-20
- 35 Mäthger L M, Land M F, Siebeck U E, Marshall N J. *J Exp Biol*, 2003, 206: 3607 ~ 3613
- 36 Wang Z H, Zhang J H, Li J X, Xie J, Li Y F, Liang S, Tian Z C, Li C, Wang Z Y, Wang T Q, Zhang H, Yang B. *J Mater Chem*, 2011, 21: 1264 ~ 1270
- 37 Wang Z H, Zhang J H, Xie J, Li C, Li Y F, Liang S, Tian Z C, Wang T Q, Zhang H, Li H B, Xu W Q, Yang B. *Adv Funct Mater*. 2010, 20: 3784 ~ 3790
- 38 Karaman M, Kooi S E, Gleason K K. *Chem Mater*, 2008, 20: 2262 ~ 2267
- 39 Lotsch B V, Ozin G A. *Adv Mater*, 2008, 20: 4079 ~ 4084

40 Choi S Y,Mamak M,Freymann G,Chopra N,Ozin G A. Nano Lett,2006,6;2456 ~ 2461

41 Carter M C D,Sorrell C D,Serpe M J. J Phys Chem B,2011,115;14359 ~ 14368

42 Sorrell C D,Serpe M J. Adv Mater,2011,23;4088 ~ 4092

43 Lee Y J,Braun P V. Adv Mater,2003,15;563 ~ 566

44 Barry R A,Wiltzius P. Langmuir,2006,22;1369 ~ 1374

45 Kim J H,Moon J H, Lee S Y, Park J. Appl Phys Lett,2010,97;103701 ~ 103703

46 Potyraiolo R A,Ghiradella H,Vertiatchikh A,Dovidenko K,Cournoyer J R,Olson E. Nat Photon,2007,1;123 ~ 128

47 Takeoka Y,Watanabe M. Langmuir,2002,18;5977 ~ 5980

48 Matsubara K,Watanabe M,Takeoka Y. Angew Chem Int Ed,2007,46;1688 ~ 1692

49 Huang J,Tao C A, An Q, Lin C X, Li X S, Xu D, Wu Y G, Li X G, Shen D Z, Li G T. Chem Commun,2010,46;4103 ~ 4105

50 Griffete N,Frederich H,Maitre A,Chehimi M M,Ravaine S,Mangeney C. J Mater Chem,2011,21;13052 ~ 13055

51 Yin M J,Gu B B,Zhao Q,Qian J W,Zhang A P, An Q F, He S. Anal Bioanal Chem,2011,399;3623 ~ 3631

52 Yoshida R,Uchida K,Kaneko Y,Sakai K,Kikuchi A,Sakurai Y,Okano T. Nature,1995,374;240 ~ 242

53 Imran A. B,Seki T,Ito K,Takeoka Y. Macromolecules,2010,43;1975 ~ 1980

54 Ben-Moshe M,Alexeev V L,Asher S A. Anal Chem 2006,78;5149 ~ 5157

55 Xuan R Y,Wu Q S,Yin Y D,Ge J P. J Mater Chem,2011,21;3672 ~ 3676

56 Xuan R Y,Ge J P. J Mater Chem,2012,22;367 ~ 372

57 Shina J,Braun P V, Leea W. Sensors and Actuators B,2010,150;183 ~ 190

58 Liu J,Mao Y W,Ge J P. Nanoscale,2012,4;1598 ~ 1605

59 Kim H,Ge J P,Kim J,Choi S, Lee H, Lee H, Park W, Yin Y D, Kwon S H. Nat Photon,2009,3;534 ~ 540

60 Ge J P,Yin Y D. Adv Mater,2008,20;3485 ~ 3491

61 Ozaki M,Shimoda Y,Kasano M,Yoshino K. Adv Mater,2002,14;514 ~ 518

62 Kubo S,Gu Z Z,Takahashi K,Ohko Y,Sato O,Fujishima A. J Am Chem Soc 2002,124;10950 ~ 10951

63 Kubo S,Gu Z Z,Takahashi K,Fujishima A,Segawa H,Sato O. Chem Mater,2005,17;2298 ~ 2309

64 Foulger S H,Jiang P,Lattam A,Smith D W,Ballato J,Dausch D E,Grego S,Stoner B R. Adv Mater,2003,15;685 ~ 689

65 Arsenault A,Clark T J,Freymann G V,Cademartiri L,Sapienza R,Bertolotti J,Vekris E,Kitaev S W V,Manners I,Wang R Z,John S,Wiersma D,Ozin G. Nat Mater,2006,5;179 ~ 184

66 Fan X D,White I M. Nat Photon,2011,5;591 ~ 597

67 Lee S K,Park S G,Moon J H,Yang S M. Lab Chip,2008,8;388 ~ 391

68 Zhao X W,Cao Y,Ito F,Chen H H,Nagai K,Zhao Y H,Gu Z Z. Angew Chem Int Ed,2006,45;6835 ~ 6838

RESEARCH PROGRESS OF FAST-RESPONSIVE
POLYMER PHOTONIC CRYSTALS

Li-bin Wang, Jing-xia Wang, Yan-lin Song

(The Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Science, Beijing 100190)

Abstract Responsive colloidal photonic crystals (PCs) are of great importance for the extended applications in the fields of chemical sensing, smart display and so on, owing to the visible structure color/optic signal change to exterior stimuli. This paper presented the research progress about the improvement of the response rate of swell-responsive polymer PCs, which covered the responsive mechanism and critical influencing factors, including dimension of PC hydrogel, physical structure/chemical properties of polymer chains and crosslinking degree of gel network. In addition, response rate of non-swollen PCs with other response types, such as magnetic, electric, optical or mechanical response were also involved. Understanding the performance of these PCs will be helpful for the development of novel and advanced responsive systems.

Keywords Photonic crystals, Responsiveness, Response rate, Hydrogel swelling