

**АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ  
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**  
**ANALYTICAL METHODS IN CHEMISTRY  
AND CHEMICAL TECHNOLOGY**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-392-407>



УДК 535.016+543.41

**ОБЗОРНАЯ СТАТЬЯ**

**Химические сенсоры на основе фотонных  
коллоидных кристаллов**

**А.А. Козлов<sup>✉</sup>, А.С. Аксенов, В.А. Дворецкий, В.Р. Флид**

*МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва, 119571 Россия*

<sup>✉</sup>Автор для переписки, e-mail: [anar42@yandex.ru](mailto:anar42@yandex.ru)

**Аннотация**

**Цели.** Проанализировать результаты исследований формирования фотонно-кристаллических структур из полимерных микросфер, механизмов спектральных сдвигов при селективном отражении от них немонахроматического падающего излучения в видимой и инфракрасной области, а также применения этих структур в качестве сенсоров для детектирования близких по строению химических веществ.

**Результаты.** Представлены разработки авторского коллектива, проводимые на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий РТУ МИРЭА. Рассмотрены вопросы, связанные с детектированием близких по химическому строению веществ с помощью сенсоров на основе фотонных кристаллов, изготовленных из коллоидных частиц, представляющих собой полимерные микросферы размерами 160–300 нм. Показано, что детектирование происходит в видимой области спектра за счет регистрации спектрального сдвига отраженного излучения от поверхности кристалла при нанесении веществ из жидкой или газовой фазы.

**Выводы.** Установлено, что метод электрофоретического осаждения коллоидных частиц в виде полимерных микросфер на проводящих поверхностях позволяет создать упорядоченные структуры на больших площадях. Детектирование индивидуальных соединений оптическим способом невозможно без контроля кинетики спектральных сдвигов отраженного излучения от поверхности фотонных коллоидных кристаллов. Спектральные характеристики такого излучения напрямую связаны с размерами

частиц, определяющих период кристаллической решетки. Диффузия химических веществ в фотонный кристалл приводит к набуханию образующих его частиц и смещению спектра отраженного излучения, которое определяется изменением периода кристаллической решетки за счет изменения размеров этих частиц. Предложена модель для описания кинетики процессов набухания полимерных микросфер, описывающая диффузию веществ в пористые полимерные частицы. Показано, что увеличение количества вещества, наносимого на поверхность фотонного кристалла выше предельного, приводит к деградации кристалла, что выражается в «выцветании» его поверхности и проявляется в исчезновении узких пиков отраженного излучения.

**Ключевые слова:** фотонные кристаллы, коллоидные кристаллы, оптические сенсоры, полимерные микросферы, упорядоченные структуры, математическое моделирование

*Для цитирования:* Козлов А.А., Аксенов А.С., Дворецкий В.А., Флид В.Р. Химические сенсоры на основе фотонных коллоидных кристаллов. *Тонкие химические технологии*. 2023;18(4):392–407. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-392-407>

## REVIEW ARTICLE

# Chemical sensors based on photonic colloidal crystals

Andrei A. Kozlov✉, Anton S. Aksenov, Vasili A. Dvoretzky, Vitaly R. Flid

MIREA – Russian Technological University (M.B. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: [anar42@yandex.ru](mailto:anar42@yandex.ru)

### Abstract

**Objectives.** The paper analyzes the results of research into the formation of photonic crystal structures from polymer microspheres and the mechanisms of spectral shifts during selective reflection of non-monochromatic incident radiation from them in the visible and infrared light, as well as the use of polymer microspheres as sensors for detecting chemical substances having similar structures.

**Results.** Research carried out at the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry in the Institute of Fine Chemical Technologies of the RTU MIREA is presented. Issues related to the detection of substances with similar chemical structure using sensors based on photonic crystals made of polystyrene microspheres 160–300 nm in size, are considered. Spectral shifts of the reflected radiation from the crystal surface are registered in the visible spectrum when substances in the liquid or gas phase are detected by the crystal surface.

**Conclusions.** The method of electrophoretic deposition of colloidal particles in the form of polymeric microspheres on conducting surfaces can be used to create ordered structures over large areas. However, the detection of individual compounds by the optical method is impossible without controlling the kinetics of spectral shifts of reflected radiation from the surface of photonic colloidal crystals. The spectral characteristics of such radiation are directly related to the particle sizes that determine the period of the crystal lattice. The diffusion of chemical substances into a photonic crystal, which results in a swelling of the particles forming it and a shift in the spectrum of reflected radiation, is determined by a change in the period of the crystal lattice due to a change in the size of these particles.

*A kinetic model of swelling polymer microspheres, which describes the diffusion of substances into porous polymer particles, is proposed. An excess amount of substance deposited on the surface of a photonic crystal above the limit is shown to lead to its degradation, which is manifested in the “fading” of the crystal surface and the concomitant disappearance of narrow peaks of reflected radiation.*

**Keywords:** photonic crystals, colloidal crystals, optical sensors, polymeric microspheres, ordered structures, mathematical modeling

**For citation:** Kozlov A.A., Aksenov A.S., Dvoretzky V.A., Flid V.R. Chemical sensors based on photonic colloidal crystals. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2023;18(4):392–407 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2023-18-4-392-407>

## ВВЕДЕНИЕ

Исследования в области фотохимии, проводимые на кафедре физической химии Института тонких химических технологий (ИТХТ) им. М.В. Ломоносова, имеют многолетнюю историю. Еще в 1930–1940-е гг. Я.К. Сыркин в своих лекциях по физической химии отмечал фундаментальный характер взаимодействия вещества и света. Он подчеркивал, что свет можно рассматривать как универсальный безынерционный химический реагент, применение и значимость которого будут непрерывно возрастать.

В последние десятилетия работы кафедры физической химии в области фотохимии были связаны с тремя основными направлениями, носящими как фундаментальный, так и прикладной характер:

- разработкой фотохимических и фотокаталитических методов безотходного и экологичного запасаения и преобразования солнечной энергии в тепловую [1, 2];
- фундаментальными работами по созданию молекулярных ансамблей, построенных из окрашенных органических соединений – полиметиновых красителей [3–7];
- разработкой и исследованием физико-химических процессов на основе наноразмерных упорядоченных структур, называемых фотонными коллоидными кристаллами (ФКК). На основе данных структур могут быть созданы сенсоры для селективного детектирования различных химических объектов [8].

Настоящий обзор посвящен описанию авторских работ по созданию многослойных упорядоченных структур из коллоидных полимерных микросфер (ПМ) субмикронных размеров, описанию процессов, происходящих при нанесении на них различных веществ, и разработке сенсоров на их основе.

Разработка таких сенсоров для экспресс-анализа является одной из важных задач аналитической химии, а ФКК могут стать эффективным средством ее решения [9]. ФКК могут формироваться из различных суспензий с высокой объемной долей коллоидных частиц (КЧ) при участии внешних полей, например, гравитационных или электрических [10]. Частицы малых размеров могут совершать броуновское движение, перемещаясь случайным образом, пока весь ансамбль не перейдет в упорядоченное состояние. В результате КЧ (чаще всего сферической формы) образуют ФКК, в которых частицы укладываются в регулярную упаковку, образуя двух- или трехмерный массив.

Наличие периода в структуре ФКК обуславливает возникновение в них резонансных явлений при воздействии излучения, а характеристичный размер элементной базы (100–500 нм) упаковки приводит к проявлению таких взаимодействий (и, соответственно, структурной окраски, т.е. цвета образца) в видимой области электромагнитного спектра в соответствии с законом Брэгга–Снелла (рис. 1):

$$m\lambda = 2d_{111}\sqrt{n_{\text{eff}}^2 - n_{\text{air}}^2 \sin^2 \theta}, \quad (1)$$



**Рис. 1.** Оптические фотографии фотонных коллоидных кристаллов (ФКК) из микросфер полистирола различных диаметров: (1) 180 нм, (2) 200 нм, (3) 220 нм, (4) 230 нм, (5) 240 нм, (6) 260 нм.

**Fig. 1.** Photographs of photonic colloidal crystals (PCCs) from polystyrene microspheres of different diameters: (1) 180 nm, (2) 200 nm, (3) 220 nm, (4) 230 nm, (5) 240 nm, (6) 260 nm.

$$n_{\text{eff}} = \sqrt{f_p n_p^2 + f_s n_s^2}, \quad (2)$$

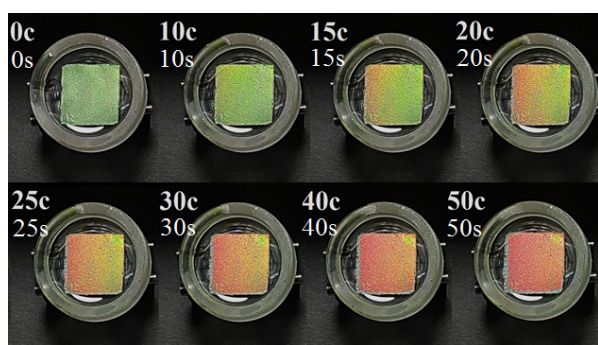
где  $m$  – порядок дифракционного максимума,  $\lambda$  – длина волны максимума в отраженном спектре,  $d_{111}$  – межплоскостное расстояние между кристаллическими плоскостями (111),  $n_{\text{eff}}$  – эффективный показатель преломления структуры,  $n_{\text{air}}$  – показатель преломления среды из которой падает свет,  $\theta$  – угол падения,  $f_p$  – объемная доля частиц в ФКК,  $n_p$  – показатель преломления частиц в ФКК,  $f_s$  – объемная доля вещества (воздуха) в межчастичном пространстве в ФКК,  $n_s$  – показатель преломления вещества (воздуха) в межчастичном пространстве в ФКК.

Целью настоящей работы является анализ результатов работ по формированию фотонно-кристаллических структур из ПМ, механизмов спектральных сдвигов при селективном отражении от них монохроматического падающего излучения в видимой и инфракрасной области и применение этих структур в качестве сенсоров для детектирования близких по строению химических веществ.

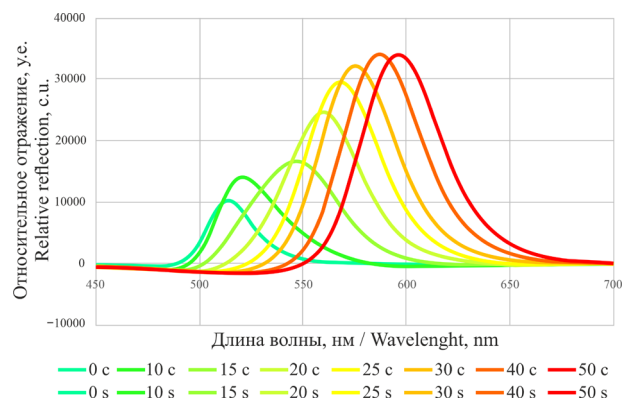
### СЕНСОРЫ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ФКК

Аналитическим сигналом в фотонно-кристаллических сенсорах служит смещение максимума полосы спектрально селективного отражения, которое регистрируется как гипсохромный или батохромный сдвиг, а также изменение интенсивности отражения (гипер- или гипохромный эффект). Спектрофотометры зеркального и диффузного отражения позволяют получать спектр с высокой дискретностью. Наглядным примером такого батохромного сдвига является смещение максимума пика отраженного излучения при нанесении  $n$ -октана на фотонный кристалл (ФК) из полистирольных микросфер (рис. 2). Аналогичные зависимости наблюдаются и при исследовании других углеводородов, например, толуола [11].

В процессе экспериментов также определяются кинетические зависимости сдвигов максимума спектра отраженного излучения от поверхности ФКК при воздействии на них летучих органических соединений на примере паров ароматических и алифатических углеводородов [12].



(a)



(b)

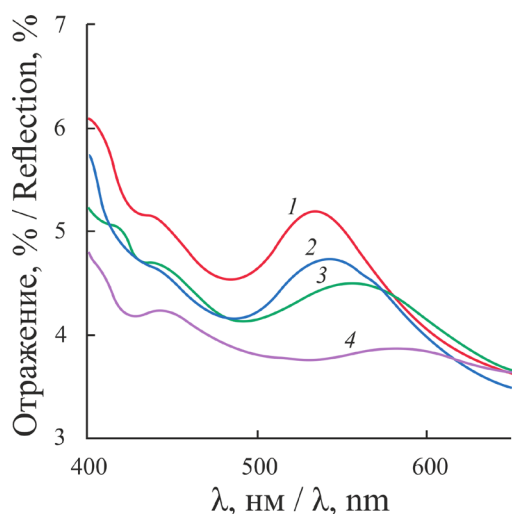
**Рис. 2.** Смещение спектра отраженного излучения от поверхности фотонного кристалла при обработке  $n$ -октаном (а) и соответствующие нормированные спектры отражения (b) в динамике.

**Fig. 2.** Shift of the selectively reflected radiation from the surface of a photonic crystal during treatment with  $n$ -octane (a) and the corresponding normalized reflection spectra (b) in dynamics.



Сенсоры на основе ФК представляют собой кристаллические коллоидные массивы из полистирольных субмикронных частиц, внедренных в матрицу из полидиметилсилоксана методом самосборки [13, 14]. В случае нанесения капли вещества (например, *n*-ксилола) непосредственно на поверхность кристалла наблюдаются градиентные изменения цвета. В экспериментах также было обнаружено, что при увеличении наносимого объема пробы выше определенного предела, полоса отражения ФКК-сенсора уширяется, а кристалл приобретает белый цвет. Этот эффект создает невозможность регистрации спектрального сдвига отражения света. При длительном воздействии веществ, особенно жидких проб ароматических углеводородов, происходит деградация обработанного участка сенсора за счет размягчения и слипания полистирольных частиц [15], что приводит к визуальному помутнению фотонно-кристаллического массива и вырождению максимумов в спектрах (рис. 3).

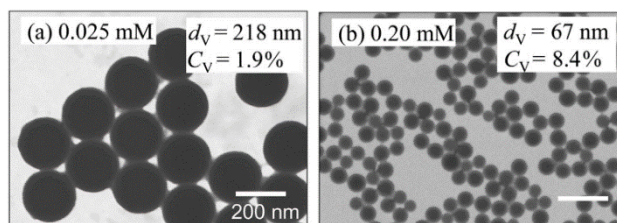
Наибольший интерес при использовании сенсоров на основе ФКК представляет регистрация низкой концентрации паров летучих органических соединений в динамике (*online*), так как в этом случае не наблюдается значительной его деградации за счет растворения полимерных частиц.



**Рис. 3.** Воздействие жидкого *n*-ксилола на фотонно-кристаллический сенсор; три области изменения спектра диффузного отражения по радиусу обработанного пятна: 1 – необработанный участок; 2 и 3 – участки, подвергшиеся воздействию; 4 – деградировавший участок в центре пятна [11].  
**Fig. 3.** Effect of liquid *p*-xylene on the photonic crystal sensor; three areas of change in the diffuse reflection spectrum along the radius of the treated spot: (1) untreated area; (2) and (3) affected areas; (4) degraded area in the center of the spot [11].

## ФОРМИРОВАНИЕ ФКК

Коллоидные полистирольные частицы, из которых состоит ФКК, с узким распределением по размерам получают методом эмульсионной полимеризации в присутствии анионного поверхностно-активного вещества [16] (рис. 4).

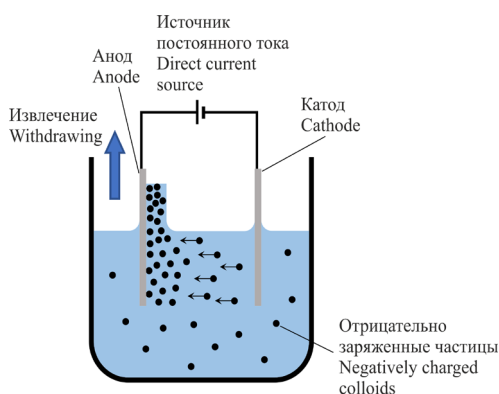


**Рис. 4.** Изображения полимерных частиц, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, изготовленные путем эмульсионной полимеризации стирола в октадецилсульфонате натрия с концентрациями (а) 0.025 мМ и (б) 0.2 мМ. Концентрации стирола и персульфата аммония составляли 0.3 М и 20 мМ соответственно. Каждая линейка масштаба показывает 200 нм [16].

**Fig. 4.** Transmission electron microscopy images of polymer nanoparticles prepared by emulsion polymerization of styrene in the sodium octadecyl sulfate solutions with concentrations of (a) 0.025 mM and (b) 0.2 mM. The concentrations of styrene and ammonium persulfate were 0.3 M and 20 mM, respectively. Each scale bar shows 200 nm [16].

Из данных частиц формируются упорядоченные массивы в виде коллоидных кристаллических структур. Такие массивы можно получать разными методами. Наибольшее распространение получили методы, основанные на испарении растворителя [17–19], кристаллизации в матрице [20] и седиментации [21]. Пленки наиболее высокого качества в основном формируются методом вертикального осаждения [22, 23]. Тем не менее, низкая скорость образования коллоидных кристаллических пленок (в некоторых методиках требующая от нескольких недель до месяцев для формирования образца), по-прежнему остается одной из ключевых проблем, затрудняющих выход ФК на широкий рынок.

Одним из решений задачи может являться нанесение коллоидных кристаллических покрытий методом электрофоретического осаждения (ЭФО). Процесс ЭФО является технологичным и используется во многих областях промышленности. Суть его заключается в миграции КЧ в жидкости под действием электрического поля, то есть при помощи электрофореза с последующим осаждением на электрод (рис. 5).

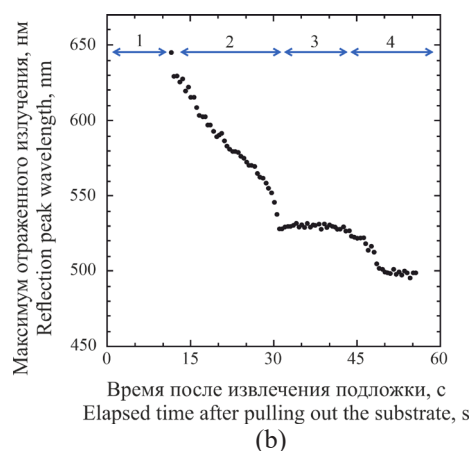
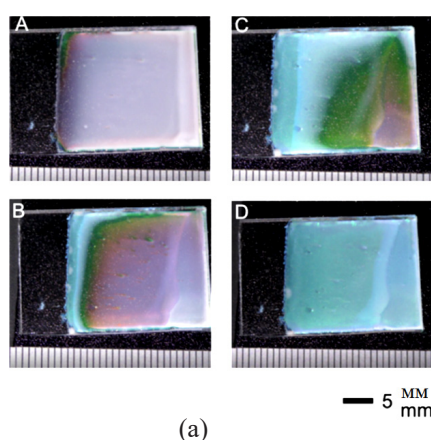


**Рис. 5.** Схема электрофоретического осаждения (ЭФО) отрицательно заряженных частиц [17].  
**Fig. 5.** Scheme of electrophoretic deposition (EPD) of negatively charged particles [17].

Изучение процесса ЭФО методом спектрофотометрии отраженного излучения в видимой области позволяет выделить ряд этапов, сопровождающих формирование упорядоченных коллоидных массивов (рис. 6) [24].

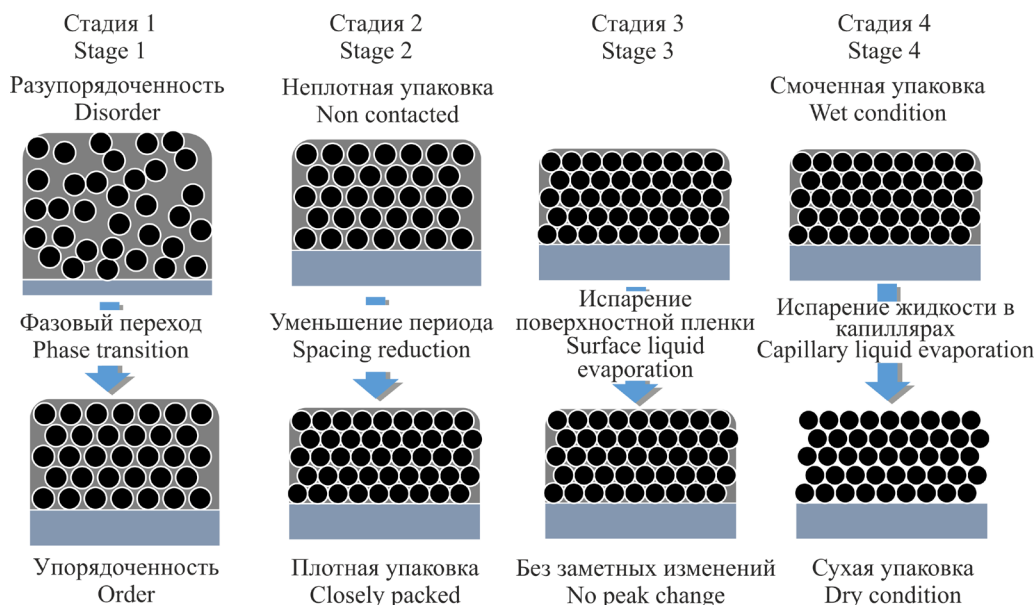
Всего таких этапов при коллоидной кристаллизации четыре (рис. 7).

На первом этапе концентрированная разупорядоченная коллоидная суспензия приобретает упорядоченную структуру неплотно упакованного коллоидного кристалла за счет фазового перехода Альдера, после чего появляется брэгговский дифракционный пик и структурная окраска. На втором этапе, по мере испарения растворителя,



**Рис. 6.** (a) Оптические фотографии различных этапов коллоидной кристаллизации (A) 11.5 с, (B) 25 с, (C) 35 с, (D) 55 с. (b) Положение максимума спектрально селективного отражения по мере испарения дисперсионной среды [24].

**Fig. 6.** (a) Photographs of various colloidal crystallization stages (A) 11.5 s, (B) 25 s, (C) 35 s, (D) 55 s. (b) Position of the maximum of the spectrally selective reflection as the dispersion medium evaporates [24].



**Рис. 7.** Схемы этапов ЭФО [24].  
**Fig. 7.** Schemes of EPD stages [24].

максимум селективно отраженного излучения смещается в коротковолновую область из-за уменьшения расстояния между частицами неплотно упакованного коллоидного кристалла. Этот сдвиг пика продолжается до тех пор, пока не образуется плотноупакованная коллоидная кристаллическая решетка. На третьем этапе испаряется пленка жидкости, покрывающая ФКК, что не изменяет положения дифракционного пика в течение некоторого времени. На четвертом этапе коллоидная кристаллическая пленка полностью высыхает. Структурный цвет пленки (рис. 7) получает гипсохромный сдвиг при испарении растворителя из межчастичных промежутков ФКК. Такое изменение окраски связано с изменением эффективного показателя преломления среды (1).

### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ КЧ В ФКК

Основным недостатком при взаимодействии детектируемых веществ с поверхностью ФК является отсутствие данных по их кинетике из-за малых размеров КЧ (<1 мкм). Как правило, наблюдение упорядоченных структур и их изменений при нанесении на них веществ ведется с помощью методов сканирующей электронной микроскопии или атомно-силовой микроскопии. Однако эти методы не позволяют визуализировать кинетику взаимодействия химических веществ с ФКК для определения связи спектральных откликов отраженного излучения и изменения морфологии КЧ – ПМ, влияющих на оптические свойства всей упаковки.

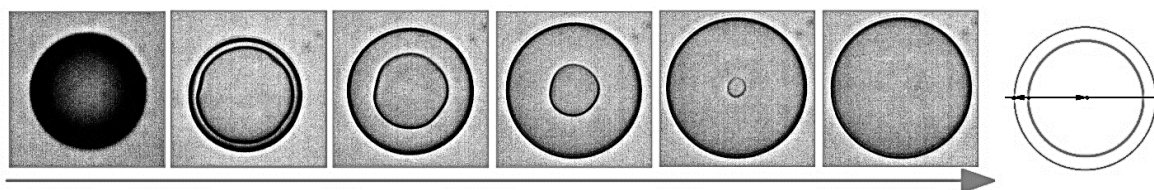
Поведение ФКК при воздействии на них различных химических веществ сильно зависит от свойств образующих их КЧ, таких как распределение частиц по размерам, наличие поверхностно-активных веществ и ряда других факторов, отражающихся на их поверхностных свойствах. Это влияет на скорость диффузионных процессов, вызывающих набухание коллоидных микросфер в ФКК и изменение их размеров (параметр  $d$  в уравнении (1)), что, в свою очередь, сказывается на скорости изменения спектра отражения от поверхности ФКК. Поэтому исследование динамики набухания

отдельных КЧ является чрезвычайно важной задачей для анализа поведения ФК под действием химических веществ.

Пористая среда КЧ имеет очень сложную структуру, которую можно рассматривать как фрактал. Диффундирующее вещество при миграции по каналам пор будет совершать сложные движения, обусловленные геометрией пор и их распределением по объему. При этом можно ожидать, что диффузия в пористой среде будет аналогична аномальной диффузии для случаев движения элементарных частиц под действием различных силовых полей [25].

Таким образом, для изучения процессов кинетики спектральных сдвигов в ФКК необходимо исследовать процессы диффузии веществ в КЧ, сопровождающиеся их набуханием. Методы сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии не позволяют исследовать динамику процессов в ФКК, и, в частности, процессов набухания частиц под действием нанесенных веществ в режиме реального времени. Использование оптических методов наблюдения в видимом диапазоне длин волн позволяет устранить подобный недостаток. Для наблюдения в качестве модельных объектов выбираются КЧ из того же материала, что и частицы для ФКК видимого диапазона (субмикронных размеров), но значительно больших диаметров с целью визуализации динамики набухания КЧ.

Инструментом наблюдения в этом случае является оптический микроскоп [26]. В экспериментах использовались КЧ средним диаметром 213 мкм. При нанесении различных веществ на такие частицы происходит набухание последних с визуальными изменениями их размеров во времени (рис. 8). Такие модельные эксперименты позволяют сопоставить кинетику изменения спектров [11] с динамикой набухания микросфер и сравнивать эту кинетику с изменением длин волн по уравнениям (1) и (2). Отличия в размерах КЧ для ФК определяют различия в полосах фотонной запрещенной зоны для ФКК субмикронных и субмиллиметровых частиц. Для субмикронных частиц с размерами до 300 нм фотонная запрещенная зона находится в видимой области,



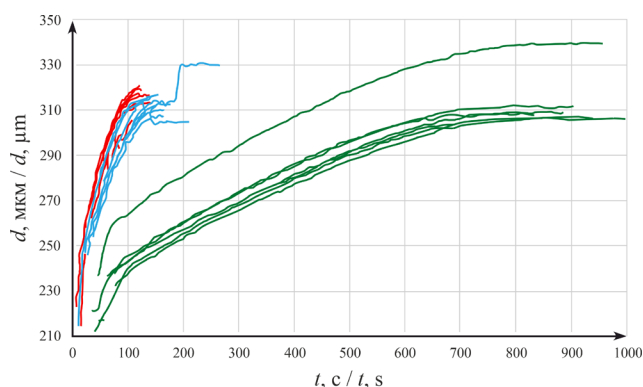
**Рис. 8.** Фотографии процесса набухания коллоидных частиц из полистирола  $d = 213$  мкм в растворителе.  
**Fig. 8.** Photos of the swelling process of colloidal particles from polystyrene  $d = 213$  μm in a solvent.



а для частиц размерами более 100 мкм – находится в полосе частот менее 1 ТГц. При этом оптические свойства ФКК по спектральной селективности отраженного излучения от поверхности сохраняются для обоих случаев [27]. Поэтому в качестве объекта для моделирования динамики процессов изменения периода фотонного кристалла как дифракционной решетки возможен выбор частиц субмиллиметровых размеров.

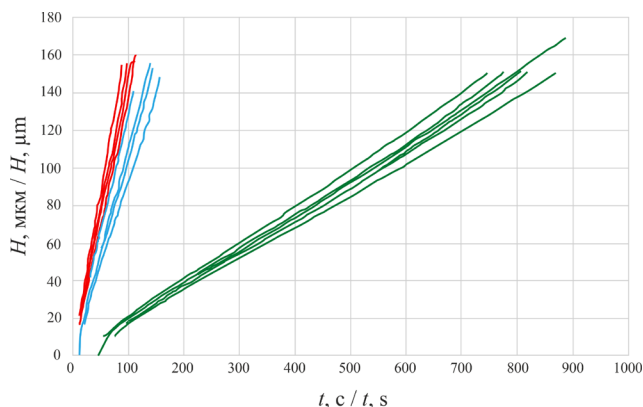
Для получения изображений КЧ в процессе набухания используется установка, состоящая из оптического микроскопа с различными коэффициентами увеличения, видеокамеры, подключенной к компьютеру для приема и записи изображений с нее.

Все экспериментальные кривые зависимости диаметров микросфер от времени при введении в них различных веществ (ароматических углеводородов) имеют похожую форму (рис. 9 и 10).



**Рис. 9.** Изменение диаметров полистирольных микросфер  $d = 213 \pm 6$  мкм при набухании в бензоле (красный) толуоле (синий) и *o*-ксилоле (зеленый).

**Fig. 9.** Time changes in the diameters of polystyrene microspheres  $d = 213 \pm 6 \mu\text{m}$  upon swelling in benzene (red), toluene (blue), and *o*-xylene (green).



**Рис. 10.** Изменения толщины набухшего слоя ( $H$ ) полистирольных микросфер с  $d = 213 \pm 6$  мкм при набухании в бензоле (красный) толуоле (синий) и *o*-ксилоле (зеленый).

**Fig. 10.** Time changes in the thickness of the swollen layer ( $H$ ) of polystyrene microspheres with  $d = 213 \pm 6 \mu\text{m}$  upon swelling in benzene (red), toluene (blue), and *o*-xylene (green).

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ КЧ

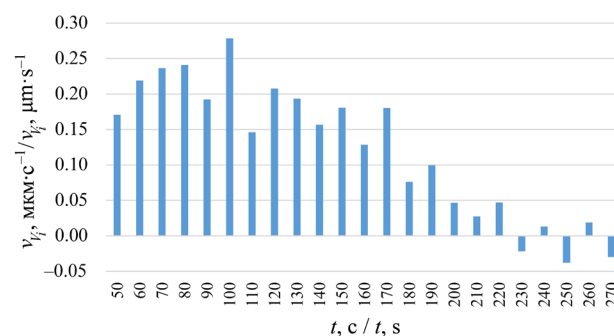
Кривые на рис. 9 представляют собой семейство сигмоидальных кривых, что свидетельствует об аномальных процессах, происходящих при диффузии органических неполярных растворителей в коллоидные микросферы [15, 28]. При этом математические модели для нестационарных режимов диффузии в средах, содержащих поры, требуют особого решения набора дифференциальных уравнений [25, 29].

Экспериментальные зависимости изменения размеров ПМ в процессе диффузии растворителей от времени (рис. 9) преобразуются в значения скорости изменения размеров ПМ  $v_{V_i}$  (3):

$$v_{V_i} = \frac{V_{i+1} - V_i}{t_{i+1} - t_i}, \quad (3)$$

где  $V_i$  – объем ПМ в момент времени  $t_i$ . Данная зависимость значений  $v_{V_i}$  позволяет определить характер поведения скорости изменения размеров ПМ. График функции  $v_{V_i}$  для микросферы с начальным размером 213 мкм при диффузии в нее параксилола представлен на рис. 11.

При этом диффузия в пористые структуры характеризуется сильными взаимодействиями диффундирующего вещества с ПМ, а также непредсказуемыми и аномальными транспортными процессами во времени и, в целом, отклоняется от соответствующих стандартных законов [30]. Этот подход при анализе кинетики диффузионных процессов может быть представлен в виде дробных дифференциальных уравнений, решения которых, по-видимому, лучше адаптированы для таких задач.



**Рис. 11.** График зависимости скорости набухания  $v_{V_i}$  полистирольной микросферы с исходным размером 213 мкм при диффузии *p*-ксилола.

**Fig. 11.** Graph of the swelling rate  $v_{V_i}$  of a polystyrene microsphere with the initial size of  $213 \mu\text{m}$  during *p*-xylene diffusion.



При этом, замена локальной производной во времени на дробный оператор в уравнении диффузии хорошо описывает аномальные транспортные процессы в пористых средах. Для осесимметричных объектов пространственные решения в таких моделях могут иметь размерность, равную единице.

Если поток массы диффундирующего вещества пропорционален дробной производной концентрации  $c$  по пространственной координате  $r$  [31], то пространственная производная в классическом уравнении диффузии Фика должна сопровождаться дополнительным включением эффектов временной нелокальности, что достигается введением дробной производной по времени  $t$ . А тот факт, что изменение потока массы во времени имеет нелокальный характер, был подтвержден многочисленными теоретическими и экспериментальными исследованиями [30, 32, 33].

В этом случае, для потока массы  $J_c$  [30] (4):

$$J_c = D_f \partial_t^{1-\gamma} \left( \frac{\partial^\beta c}{\partial x^\beta} \right), \quad \gamma > 0, \beta < 1, \quad (4)$$

где  $D_f$  – эффективный коэффициент диффузии (индекс  $f$  означает выделенное пространственное направление диффузии),  $x$  – диффузный поток,  $\gamma$  и  $\beta$  указывают порядок временных и пространственных дробных производных соответственно.

Если в уравнении (4) эффективный коэффициент диффузии  $D_f$  представить как функцию пространственной координаты  $r$ , то уравнение диффузии  $\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial r} (J_c)$  в пористой среде можно переписать следующим образом (5):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_f}{r^{d_f-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^{d_f-1} \frac{\partial c}{\partial r} \right), \quad (5)$$

где  $d_f$  – фрактальный размер,  $\theta$  – индекс аномальной диффузии (дробная производная концентрации по пространственной координате).

Решение уравнения (5) хорошо согласуется с результатами точных расчетов диффузии, выполненных методом фракталов по треугольникам Серпинского [34].

Решением дифференциальных уравнений (4) и (5) является комбинация гамма функций [35], с выбором соответствующих параметров  $D_f$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и начальных условий. Если представить решение уравнения (5) в виде нижней неполной гамма функции (6):

$$\gamma(m, x) = \int_0^x \alpha^{m-1} e^{-\alpha} d\alpha, \quad (6)$$

где  $\alpha$  и  $m$  – параметры интегрирования, а  $x$  – верхний предел  $\gamma$ -функции, то подынтегральная функция представляет собой произведение экспоненциальной и показательной функций, определяющих скорость изменения концентрации диффундирующего вещества внутрь ПМ. Предполагая линейный характер связи между скоростью массопереноса вещества и изменением объема  $V$  КЧ при их набухании  $\frac{\partial c}{\partial t} = K \frac{\partial V}{\partial t}$ , можно записать подынтегральную

функцию (6)  $\left( \frac{t}{t_0} \right)^m e^{-k \left( \frac{t}{t_0} \right)}$  в виде (7) с коэффициентами

$k$  и  $m$  в качестве параметров, определяющих скорость изменения объема  $v_V$  КЧ:

$$v_V = KV_0 \exp \left[ -k \left( \frac{t}{t_0} \right) \right] \cdot \left( \frac{t}{t_0} \right)^m = KV_0 \exp(-k\alpha) \alpha^m, \quad (7)$$

где  $V_0$  – начальный объем КЧ,  $K$  – коэффициент пропорциональности,  $\alpha = t/t_0$ ,  $t$  – текущее время,  $t_0$  – время насыщения КЧ диффундирующим веществом. Параметры  $m$  и  $k$  подбирались методом наложения функции (5) на экспериментальные графики, представленные на рис. 9.

Функция (7) имеет экстремум в точке (8):

$$\frac{dv_V}{d\alpha} \Big|_{\alpha=\alpha_c} = 0. \quad (8)$$

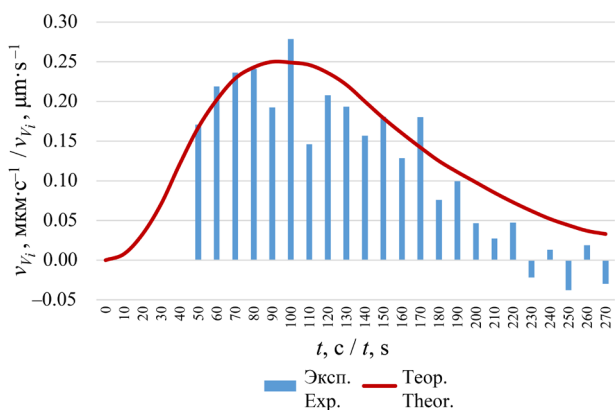
Тогда пользуясь уравнением (9), можно вывести время максимальной скорости набухания ПМ  $t_c$  (10):

$$-k\alpha + m = 0; \quad \frac{t_c}{t_0} = \frac{m}{k}, \quad (9)$$

$$t_c = t_0 \frac{m}{k}. \quad (10)$$

На рис. 12 показана теоретическая аппроксимация скорости изменения размеров ПМ.

Таким образом, выделение данных об индивидуальном веществе можно осуществлять по различиям во времени набухания КЧ, что соответствует скорости диффузии этих веществ в ПМ и проявляется в различной скорости спектральных сдвигов отраженного излучения от поверхности ФКК.



**Рис. 12.** График экспериментальных значений и теоретическая кривая скорости набухания ПМ диаметром  $213 \pm 6$  мкм в *n*-ксилоле:  $k = 6$ ;  $m = 2,6$ ;  $t_0 = 220$  с;  $t_c = 95.3$  с.

**Fig. 12.** Experimental graph and theoretical curve of the swelling rate of polymeric microspheres with a diameter of  $213 \pm 6$   $\mu\text{m}$  within *p*-xylene:  $k = 6$ ;  $m = 2.6$ ;  $t_0 = 220$  s;  $t_c = 95.3$  s.

### ДЕГРАДАЦИЯ ОТРАЖЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ОТ ФКК

В разделе, посвященном сенсорам химических веществ на основе ФКК было показано, что, при превышении наносимого на кристалл объема пробы выше определенного предела, полоса отражения ФКК-сенсора уширяется, а кристалл теряет способность селективно отражать монохроматический свет от своей поверхности. Это происходит за счет процессов деградации структуры фотонного кристалла при многократном нанесении на него образцов химических веществ. В работе [15] описываются процессы, приводящие к изменению свойств КЧ, образующих ФКК, что, в свою очередь, изменяет интенсивность отраженного излучения от поверхности кристалла в целом. Например, на рис. 13 приведены две электронные микрофотографии ФКК из полистирольных микросфер субмикронных размеров ( $\sim 240$  нм)

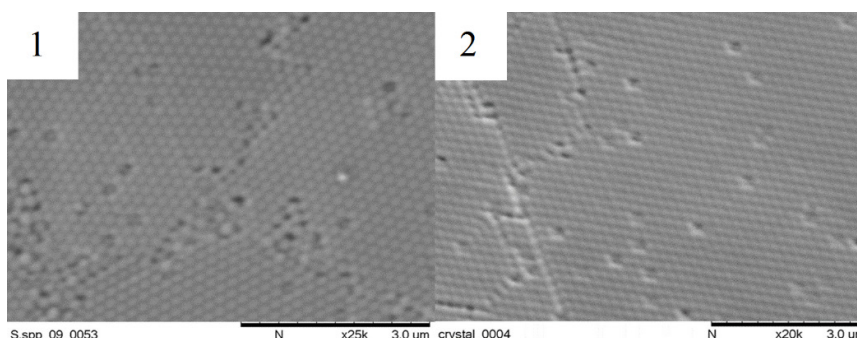
до нанесения вещества и после потери ФКК своих оптических свойств.

Сравнение участков электронных снимков (рис. 13) показывает, что края отдельных КЧ на правом снимке выглядят более размыто, чем на левом. Такая размытость свидетельствует о сглаженности поверхности микросфер после диффузии проникающего в них вещества. Для визуализации кинетики этих процессов в качестве модельных КЧ были выбраны полистирольные микросферы размером  $213 \pm 6$  мкм. Увеличение размеров микросфер после обработки микросфер веществом (толуолом) происходит за счет выпрямления макромолекул при введении в них вещества и изменения структуры внутренних пор.

Исследования [36] показывают, что одноосная деформация полимерных пленок с нанесенным на них тонким слоем твердого покрытия сопровождается появлением на нем регулярного микрорельефа с последующим его разрушением. При этом микрорельеф всегда ориентирован вдоль оси растяжения полимерных цепочек и расположен перпендикулярно трещинам поврежденного покрытия. Как известно, при растяжении резиноподобных полимеров их объем практически не изменяется. Вместо этого происходит значительное боковое сжатие, что приводит к деформации покрытия в направлении, перпендикулярном оси растяжения полимера. В результате, при сжатии твердое покрытие теряет устойчивость, что и приводит к возникновению микрорельефа.

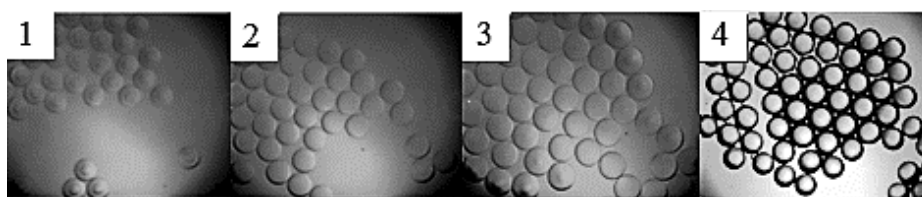
Изображения набухания и сжатия полистирольных микросфер после введения аналита (толуола) представлены ниже на рис. 14.

Вследствие неупругой деформации, после испарения вещества, происходит сжатие поверхностей полистирольных микросфер, которые приобретает дополнительную шероховатость (рис. 15). Это вызывает большее рассеяние падающего излучения на поверхности ФКК, что вводит дополнительный шум в интенсивность отраженного излучения.



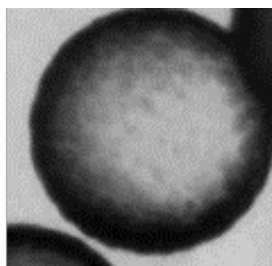
**Рис. 13.** Электронные фотографии ФКК: (1) до нанесения аналита, (2) после деградации ФКК [15].

**Fig. 13.** Scanning electron microscope images of PCCs: (1) before the application of the analyte, (2) after the degradation of PCCs [15].



**Рис. 14.** (1), (2) Набухание ФКК из полистирольных КЧ; (3), (4) сжатие после испарения из ФКК вещества (толуол) [15].

**Fig. 14.** Images (1) and (2) represent swelling of PCC from polystyrene CPs; (3) and (4) show compression following evaporation of the substance (toluene) from the PCC [15].

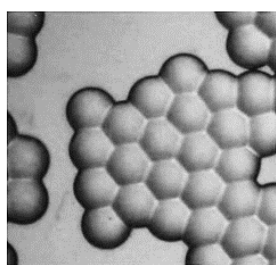


**Рис. 15.** Неоднородная поверхность микросферы после испарения толуола из ее объема [15].

**Fig. 15.** Loose surface of the microsphere following the evaporation of toluene from its volume [15].

Таким образом, деградацию ФКК под действием веществ можно разбить на следующие этапы:

- набухание КЧ с образованием плотной упаковки;
- увеличение рыхлости поверхности КЧ под действием вещества, что увеличивает рассеяние падающего излучения и уменьшает спектральную эффективность брэгговского отражения от поверхности ФКК;
- рыхлость КЧ сопровождается уменьшением их твердости, что приводит к «вдавливанию» микросфер друг в друга (рис. 16). Это уменьшает глубину «штрихов» в образованной дифракционной отражательной решетке при взаимодействии когерентных отраженных волн от поверхности ФКК.



**Рис. 16.** «Вдавленная» структура ФКК при превышении дозы аналита выше предельно допустимой [15].

**Fig. 16.** The “pressed in” structure of the PCC, after the dose of the analyte is exceeded maximum [15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены разработки авторского коллектива за последние годы, проводимые на кафедре физической химии им. Я.К. Сыркина ИТХТ РТУ МИРЭА. Рассмотрены вопросы, связанные с детектированием близких по химическому строению веществ с помощью сенсоров на основе ФК, изготовленных из КЧ. Частицы представляют собой ПМ размерами 160–300 нм. Детектирование происходит в видимой области спектра за счет регистрации спектрального сдвига отраженного излучения от поверхности кристалла при нанесении веществ из жидкой или газовой фазы. Такие кристаллы можно получить методом ЭФО: путем миграции КЧ в жидкости под действием электрического поля с последующим осаждением на электрод. Для защиты полученных ФКК от негативного влияния внешней среды используются специальные дополнительные покрытия.

Для разделения близких по химическому строению веществ необходимо использовать различия в кинетике процессов спектральных сдвигов отраженного излучения от поверхности фотонных коллоидных структур, что напрямую связано с процессами диффузии веществ в КЧ, их образующих. Для изучения процессов кинетики спектральных сдвигов в ФКК можно исследовать процессы диффузии веществ в КЧ, сопровождающиеся их набуханием. Для исследования свойств ФК из частиц субмикронных размеров применяются, в основном, методы сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии. Однако данные методы не позволяют исследовать динамику процессов в ФКК и, в частности, процессов набухания частиц под действием вещества в режиме реального времени. Использование оптических методов наблюдения в видимом диапазоне длин волн позволяет устранить подобный недостаток.

Для визуализации динамики процессов набухания КЧ в качестве модельных объектов были выбраны КЧ из того же материала, что и частицы для ФКК видимого диапазона, но значительно больших диаметров (213 мкм). Инструментом

наблюдения, в этом случае, является оптический микроскоп. При нанесении веществ на такие частицы происходит набухание последних с визуальным наблюдением изменений их размеров во времени.

Экспериментальные кривые набухания полимерных частиц, при диффузии в них химических веществ, позволяют выявить информацию о кинетике этих процессов. При этом сложная структура самих частиц значительно затрудняет описание этих процессов. Попытка моделирования экспериментальных данных аналитическим выражением (7) с эмпирически подобранными коэффициентами позволяет с достаточным совпадением описать кинетику процессов диффузии неполярных органических веществ в такие полимерные частицы. Положение максимума кривой скорости набухания во времени дает возможность идентифицировать вещества одного класса, а также различать близкие по химическому строению вещества, наносимые на ФК. При этом многократное нанесение таких веществ на ФК приводит к деградации их оптических характеристик, вызванных изменением морфологических свойств таких упорядоченных структур. Эти изменения обусловлены рыхлостью поверхности КЧ при их набухании

под действием веществ, диффундирующих в них, что сопровождается изменением морфологии всего кристалла в целом и уменьшает спектральную эффективность брэгговского отражения от его поверхности. Уменьшение твердости КЧ приводит к визуальному помутнению фотонного кристалла и вырождению максимумов в спектрах отражения. Использование таких структур в качестве сенсоров химических веществ в этом случае уже не представляется возможным.

Дальнейшее развитие сенсоров такого типа состоит в увеличении их чувствительности, селективности и в уменьшении времени реакции на вводимое вещество. Также важной задачей в разработке инженерных систем с такими устройствами является увеличение числа циклов работы сенсоров на основе ФК.

### **Вклад авторов**

Все авторы в равной степени внесли свой вклад в исследовательскую работу.

### **Authors' contribution**

All authors equally contributed to the research work.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare no conflicts of interest.*

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Калия О.Л., Дураков С.А. *Способ проведения процесса обратимой изомеризации норборнадиена в квадрициклан*: пат. RU 2618527 С1. Заявка № 2015148230; заявл. 10.11.2015; опубл. 04.05.2017. Бюл. № 13.
2. Кузнецова Н.А., Калия О.Л., Леонтьева С.В., Манулик О.С., Негримовский В.М., Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Южакова О.А., Яштулов Н.А. *Катализатор и способ валентной изомеризации квадрициклана в норборнадиен*: пат. RU 2470030 С1. Заявка № 2011146910/04; заявл. 21.11.2011; опубл. 20.11.2012. Бюл. 35. р. 1–9.
3. Шапиро Б.И. *Наноархитектура агрегатов полиметиновых красителей. Тонкие химические технологии*. 2019;14(2):5–14. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14>
4. Шапиро Б.И., Соколова Л.С., Кузьмин В.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Брикс Ю.Л. *Влияние мезо-алкильных заместителей в полиметиновой цепи тиакарбоданинов на морфологию агрегатов красителей. Российские нанотехнологии*. 2012;7(5–6):28–33.

## **REFERENCES**

1. Flid V.R., Leonteva S.V., Kaliya O.L., Durakov S.A. *Method for carrying out the process of reversible isomerisation of norbornadiene in a quadricyclane*: RF Pat. RU 2618527 C1. Publ. 04.05.2017 (in Russ.).
2. Kuznetsova N.A., Kaliya O.L., Leont'eva S.V., Manulik O.S., Negrimovskii V.M., Flid V.R., Shamsie R.S., Yuzhakova O.A., Yashtulov N.A. *Catalyst and method for valence isomerisation of quadricyclane in norbornadiene*: RF Pat. RU 2470030 C1. Publ. 20.11.2012 (in Russ.).
3. Shapiro B.I. *Nanoarchitecture of Aggregates of Polymethine Dyes. Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2019;14(2):5–14 (in Russ.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14>
4. Shapiro B.I., Sokolova L.S., Kuz'min V.A., Tolmachev A.I., Slominskii Y.L., Briks Y.L. *Effect of meso-alkyl substituents in the polymethine chain of thiacyanines on the morphology of dye aggregates. Nanotechnol. Russia.* 2012;7(5–6):205–212. <https://doi.org/10.1134/S1995078012030159>



5. Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Кривобок В.С., Манулик Е.В., Лебедев В.С. Синтез и фотофизические свойства мультихромных нанокристаллов полиметиновых красителей. *Российские нанотехнологии*. 2018;13(5–6):67–75.
6. Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Манулик Е.В., Кривобок В.С., Лебедев В.С. Оптические и фотоэлектрические свойства мультихромных J-агрегатов цианиновых красителей. *Квантовая электроника*. 2018;48(9):856–866.
7. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes. *Opt. Express*. 2018;26(23):30324–30337. <https://doi.org/10.1364/OE.26.030324>
8. Большаков Е.С., Щемелев И.С., Иванов А.В., Козлов А.А. Фотонные кристаллы и их аналоги как средство химического анализа. *Журн. аналит. химии*. 2022;77(10):875–898. <https://doi.org/10.31857/S0044450222100036>
9. Иванов А.В., Большаков Е.С., Апяри В.В., Козлов А.А., Горбунова М.В., Абдуллаев С.Д. Аналитический отклик сенсорных матриц на основе фотонных кристаллов: измерение диффузного отражения. *Журн. аналит. химии*. 2019;74(2):154–160. <https://doi.org/10.1134/S0044450219020075>
10. Козлов А.А., Аксенов А.С., Большаков Е.С., Иванов А.В., Флид В.Р. Фотонные коллоидные кристаллы с управляемой морфологией. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2022;(10):2037–2051.
11. 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. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2017;72(1):19–23. <https://doi.org/10.3103/S0027131417010060>
12. Большаков Е.С., Иванов А.В., Гармаш А.В., Самохин А.С., Козлов А.А., Золотов Ю.А. Комплексный подход к мониторингу летучих органических соединений сенсорными фотонно-кристаллическими матрицами. *Журн. неорган. химии*. 2021;66(2):220–228. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020033>
13. Ямановская И.А., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Использование полимер-коллоидных комплексов для получения мезопористого оксида алюминия по темплатному золь-гель методу. *Журн. неорган. химии*. 2018;63(9):1096–1102. <https://doi.org/10.1134/S0044457X18090210>
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;92(8):1283–1288. <https://doi.org/10.7868/S0044453718080137>
15. Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Aksenov A.S., Ivanov A.V., Semina Yu.A. Irreversible destruction of reflected radiation from the surface of photonic crystal. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*. 2018;12:64–71. URL: <https://www.scientific-publications.net/en/article/1001683/>
16. Ishii H., Kuwasaki N., Nagao D., Konno M. Environmentally adaptable pathway to emulsion polymerization for monodisperse polymer nanoparticle synthesis. *Polymer (Guildf)*. 2015;77(23):64–69. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.002>
17. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by electrophoretic deposition. *Adv. Powder Technol.* 2020;31(8):3085–3092. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.05.029>
- [Original Russian Text: Shapiro B.I., Sokolova L.S., Kuz'min V.A., Tolmachev A.I., Slominskii Y.L., Briks Y.L. Effect of meso-alkyl substituents in polymethine chain of thiocarbonyanines on the morphology of dye aggregates. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2012;7(5–6):28–33 (in Russ.).]
5. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Synthesis and Photophysical Properties of Multichromic Nanocrystals of Polymethine Dyes. *Nanotechnol. Russia*. 2018;13(5–6):281–289. <https://doi.org/10.1134/S1995078018030151>
- [Original Russian Text: Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Synthesis and Photophysical Properties of Multichromic Nanocrystals of Polymethine Dyes. *Rossiiskie Nanotekhnologii*. 2018;13(5–6):67–75 (in Russ.).]
6. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Manulik E.V., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical and photoelectric properties of multichromic cyanine dye J-aggregates. *Quantum Electron.* 2018;48(9):856–866. <https://doi.org/10.1070/QEL16758>
- [Original Russian Text: Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Manulik E.V., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical and photoelectric properties of multichromic cyanine dye J-aggregates. *Kvantovaya Elektronika*. 2018;48(9):856–866 (in Russ.).]
7. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes. *Opt. Express*. 2018;26(23):30324–30337. <https://doi.org/10.1364/OE.26.030324>
8. Bolshakov E.S., Schemelev I.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A. Photonic Crystals and Their Analogues as Tools for Chemical Analysis. *J. Anal. Chem.* 2022;77(10):1215–1235. <http://doi.org/10.1134/S1061934822100033>
- [Original Russian Text: Bolshakov E.S., Schemelev I.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A. Photonic Crystals and Their Analogues as Tools for Chemical Analysis. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 2022;77(10):875–898 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044450222100036>]
9. Ivanov A.V., Bol'shakov E.S., Apyari V.V., Kozlov A.A., Gorbunova M.V., Abdullaev S.D. Analytical Response of Sensor Arrays Based on Photonic Crystals: Measurements of Diffuse Reflectance. *J. Anal. Chem.* 2019;74(2):198–204. <http://dx.doi.org/10.1134/S1061934819020072>
- [Original Russian Text: Ivanov A.V., Bol'shakov E.S., Apyari V.V., Kozlov A.A., Gorbunova M.V., Abdullaev S.D. Analytical Response of Sensor Arrays Based on Photonic Crystals: Measurements of Diffuse Reflectance. *J. Anal. Chem.* 2019;74(2):154–160 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044450219020075>]
10. Kozlov A.A., Aksenov A.S., Bolshakov E.S., Ivanov A.V., Flid V.R. Colloidal photonic crystals with controlled morphology. *Russ. Chem. Bull.* 2022;71:2037–2051. <http://doi.org/10.1007/s11172-022-3627-7>
- [Original Russian Text: Kozlov A.A., Aksenov A.S., Bolshakov E.S., Ivanov A.V., Flid V.R. Colloidal photonic crystals with controlled morphology. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2022;(10):2037–2051 (in Russ.).]
11. 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. *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2017;72(1):19–23. <http://dx.doi.org/10.3103/S0027131417010060>

18. Rakers S., Chi L.F., Fuchs H. Influence of the Evaporation Rate on the Packing Order of Polydisperse Latex Monofilms. *Langmuir*. 1997;13(26):7121–7124. <https://doi.org/10.1021/la970757c>
19. Dimitrov A.S., Nagayama K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir*. 1996;12(5):1303–1311. <https://doi.org/10.1021/la9502251>
20. van Blaaderen A., Ruel R., Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization. *Nature*. 1997;385(6614):321–324. <https://doi.org/10.1038/385321a0>
21. Mayoral R., Requena J., Moya J.S., López C., Cintas A., Miguez H., Meseguer F., Vázquez L., Holgado M., Blanco Á. 3D Long-range ordering in ein SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv. Mater.* 1997;9(3):257–260. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090318>
22. Gu Z.-Z., Fujishima A., Sato O. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness. *Chem. Mater.* 2002;14(2):760–765. <https://doi.org/10.1021/cm0108435>
23. Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V.L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.* 1999;11(8):2132–2140. <https://doi.org/10.1021/cm990080>
24. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Rapid Growth of Colloidal Crystal Films from the Concentrated Aqueous Ethanol Suspension. *Langmuir*. 2020;36(36):10683–10689. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01048>
25. Ferreira J.A., Pena G., Romanazzi G. Anomalous diffusion in porous media. *Appl. Math. Model.* 2016;40(3):1850–1862. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2015.09.034>
26. Абдуллаев С.Д., Козлов А.А., Флид В.Р., Грицкова И.А. Получение и свойства упорядоченных структур из полимерных микросфер. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016;65(3):756–758.
27. Козлов А.А., Буряков А.М., Дворецкий В.А., Хусяинов Д.И. Детекторы терагерцового диапазона для анализа дефектов фотонных кристаллов из полимерных микросфер. В сб.: *Тезисы докладов XI Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения»*. Иваново, Россия. 2021. С. 226.
28. Mastilovic S. Some sigmoid and reverse-sigmoid response patterns emerging from high-power loading of solids. *Theor. Appl. Mech.* 2018;45(1):95–119. <https://doi.org/10.2298/TAM171203007M>
29. Бекман И.Н. *Математика диффузии*. М.: ОнтоПринт; 2016. 400 с.
30. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys. Rep.* 2000;339(1):1–77. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00070-3)
31. Arkhincheev V., Nomoiev A. About nonlinear drift velocity at random walk by Levy flight: analytical solution and numerical simulations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1999;269(2–4):293–298. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(99\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(99)00113-2)
32. Huang F., Liu F. The time fractional diffusion equation and the advection-dispersion equation. *ANZIAM J.* 2005;46(3):317–330. <https://doi.org/10.1017/S1446181100008282>
33. del-Castillo-Negrete D., Carreras B.A., Lynch V.E. Front Dynamics in Reaction-Diffusion Systems with Levy Flights: A Fractional Diffusion Approach. *Phys. Rev. Lett.* 2003;91(1):018302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.018302>
12. Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Garmash A.V., Samokhin A.S., Kozlov A.A., Zolotov Y.A. Integrated Approach to Monitoring Volatile Organic Compounds by Photonic-Crystal Sensor Matrices. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021;66(2):217–224. <https://doi.org/10.1134/S0036023621020030>  
[Original Russian Text: Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Garmash A.V., Samokhin A.S., Kozlov A.A., Zolotov Y.A. Integrated Approach to Monitoring Volatile Organic Compounds by Photonic-Crystal Sensor Matrices. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2021;66(2):220–228 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044457X21020033>]
13. Yamanovskaya I.A., Gerasimova T.V., Agafonov A.V. Using Polymer-Colloid Complexes for Obtaining Mesoporous Aluminium Oxide by the Template Sol-Gel Method. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2018;63(9):1125–1130. <https://doi.org/10.1134/S0036023618090218>  
[Original Russian Text: Yamanovskaya I.A., Gerasimova T.V., Agafonov A.V. Using Polymer-Colloid Complexes for Obtaining Mesoporous Aluminium Oxide by the Template Sol-Gel Method. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2018;63(9):1096–1102 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0044457X18090210>]
14. Bol'shakov 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;92(8):1530–1534. <https://doi.org/10.1134/S0036024418080083>  
[Original Russian Text: Bol'shakov E.S., Ivanov A.V., Kozlov A.A., Abdullaev S.D. Photonic Crystal Sensors for Detecting Vapors of Benzene, Toluene, and *o*-Xylene. *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 2018;92(8):1283–1288 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S0044453718080137>]
15. Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Aksenov A.S., Ivanov A.V., Semina Yu.A. Irreversible destruction of reflected radiation from the surface of photonic crystal. *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*. 2018;12:64–71. URL: <https://www.scientific-publications.net/en/article/1001683/>
16. Ishii H., Kuwasaki N., Nagao D., Konno M. Environmentally adaptable pathway to emulsion polymerization for monodisperse polymer nanoparticle synthesis. *Polymer (Guildf)*. 2015;77(23):64–69. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.09.002>
17. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Fabrication of polystyrene colloidal crystal film by electrophoretic deposition. *Adv. Powder Technol.* 2020;31(8):3085–3092. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.05.029>
18. Rakers S., Chi L.F., Fuchs H. Influence of the Evaporation Rate on the Packing Order of Polydisperse Latex Monofilms. *Langmuir*. 1997;13(26):7121–7124. <https://doi.org/10.1021/la970757c>
19. Dimitrov A.S., Nagayama K. Continuous Convective Assembling of Fine Particles into Two-Dimensional Arrays on Solid Surfaces. *Langmuir*. 1996;12(5):1303–1311. <https://doi.org/10.1021/la9502251>
20. van Blaaderen A., Ruel R., Wiltzius P. Template-directed colloidal crystallization. *Nature*. 1997;385(6614):321–324. <https://doi.org/10.1038/385321a0>
21. Mayoral R., Requena J., Moya J.S., López C., Cintas A., Miguez H., Meseguer F., Vázquez L., Holgado M., Blanco Á. 3D Long-range ordering in ein SiO<sub>2</sub> submicrometer-sphere sintered superstructure. *Adv. Mater.* 1997;9(3):257–260. <https://doi.org/10.1002/adma.19970090318>
22. Gu Z.-Z., Fujishima A., Sato O. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness. *Chem. Mater.* 2002;14(2):760–765. <https://doi.org/10.1021/cm0108435>

34. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals. *Phys. Rev. A*. 1985;32(5):3073–3083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.3073>
35. Ali A.I., Kalim M., Khan A. Solution of Fractional Partial Differential Equations Using Fractional Power Series Method. *Int. J. Differ. Equ.* 2021;2021(Article ID 6385799):17 pages. <https://doi.org/10.1155/2021/6385799>
36. Волынский А.Л., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. Визуализация структурных перестроек, сопровождающих деформацию аморфных полимеров. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. 2011;53(10):1683–1713.
23. Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S., Colvin V.L. Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness. *Chem. Mater.* 1999;11(8):2132–2140. <https://doi.org/10.1021/cm990080>
24. Tran G.T.H., Koike M., Uchikoshi T., Fudouzi H. Rapid Growth of Colloidal Crystal Films from the Concentrated Aqueous Ethanol Suspension. *Langmuir*. 2020;36(36):10683–10689. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01048>
25. Ferreira J.A., Pena G., Romanazzi G. Anomalous diffusion in porous media. *Appl. Math. Model.* 2016;40(3):1850–1862. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2015.09.034>
26. Abdullaev S.D., Kozlov A.A., Flid V.R., Gritskova I.A. Synthesis and properties of the ordered structures of polymer microspheres. *Russ. Chem. Bull.* 2016;65(3):756–758. <https://doi.org/10.1007/s11172-016-1369-0>  
[Original Russian Text: Abdullaev S.D., Kozlov A.A., Flid V.R., Gritskova I.A. Synthesis and properties of the ordered structures of polymer microspheres. *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2016;65(3):756–758 (in Russ.).]
27. Kozlov A.A., Buryakov A.M., Dvoretckii V.A., Khusyainov D.I. Terahertz detectors for the defects analysis in photonic crystals from polymeric microspheres. In: *Proc. XI International Scientific Conference "Kinetics and Mechanism of Crystallization and New Generation Materials."* Ivanovo, Russia. 2021. P. 226 (in Russ.).
28. Mastilovic S. Some sigmoid and reverse-sigmoid response patterns emerging from high-power loading of solids. *Theor. Appl. Mech.* 2018;45(1):95–119. <https://doi.org/10.2298/TAM171203007M>
29. Bekman I.N. *Matematika diffuzii (Mathematics of Diffusion)*. Moscow: OntoPrint; 2016. 400 p. (in Russ.).
30. Metzler R., Klafter J. The random walk's guide to anomalous diffusion: a fractional dynamics approach. *Phys. Rep.* 2000;339(1):1–77. [https://doi.org/10.1016/S0370-1573\(00\)00070-3](https://doi.org/10.1016/S0370-1573(00)00070-3)
31. Arkhincheev V., Nomoev A. About nonlinear drift velocity at random walk by Levy flight: analytical solution and numerical simulations. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1999;269(2–4):293–298. [https://doi.org/10.1016/S0378-4371\(99\)00113-2](https://doi.org/10.1016/S0378-4371(99)00113-2)
32. Huang F., Liu F. The time fractional diffusion equation and the advection-dispersion equation. *ANZIAM J.* 2005;46(3):317–330. <https://doi.org/10.1017/S1446181100008282>
33. del-Castillo-Negrete D., Carreras B.A., Lynch V.E. Front Dynamics in Reaction-Diffusion Systems with Levy Flights: A Fractional Diffusion Approach. *Phys. Rev. Lett.* 2003;91(1):018302. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.018302>
34. O'Shaughnessy B., Procaccia I. Diffusion on fractals. *Phys. Rev. A*. 1985;32(5):3073–3083. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.3073>
35. Ali A.I., Kalim M., Khan A. Solution of Fractional Partial Differential Equations Using Fractional Power Series Method. *Int. J. Differ. Equ.* 2021;2021(Article ID 6385799):17 pages. <https://doi.org/10.1155/2021/6385799>
36. Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. Visualization of deformation-induced structural rearrangements in amorphous polymers. *Polym. Sci. Ser. A*. 2011;53(10):871–898. <https://doi.org/10.1134/S0965545X11100129>  
[Original Russian Text: Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Bakeev N.F. Visualization of deformation-induced structural rearrangements in amorphous polymers. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Ser. A*. 2011;53(10):1683–1713 (in Russ.).]

**Об авторах:**

**Козлов Андрей Аркадьевич**, к.т.н., доцент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: anar42@yandex.ru. Scopus Author ID 57197377562, SPIN-код РИНЦ 1050-4508, <https://orcid.org/0009-0002-2410-6216>

**Аксенов Антон Сергеевич**, аспирант, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: aksen\_a@mail.ru. Scopus Author ID 57488662700, <https://orcid.org/0009-0002-0610-5906>

**Дворецкий Василий Анатольевич**, магистр, кафедра физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vasya.dvoretzky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8558-8859>

**Флид Виталий Рафаилович**, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, SPIN-код РИНЦ 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

**About the authors:**

**Andrei A. Kozlov**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: anar42@yandex.ru. Scopus Author ID 57197377562, RSCI SPIN-code 1050-4508, <https://orcid.org/0009-0002-2410-6216>

**Anton S. Aksenov**, Postgraduate Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: aksen\_a@mail.ru. Scopus Author ID 57488662700, <https://orcid.org/0009-0002-0610-5906>

**Vasilii A. Dvoretzky**, Master Student, Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vasya.dvoretzky@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8558-8859>

**Vitaly R. Flid**, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Ya.K. Syrkin Department of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: vitaly-flid@yandex.ru. Scopus Author ID 6602997346, ResearcherID H-1781-2017, RSCI SPIN-code 8790-3380, <https://orcid.org/0000-0001-6559-5648>

*Поступила: 07.03.2023; получена после доработки: 22.05.2023; принята к опубликованию: 07.08.2023.  
The article was submitted: March 07, 2023; approved after reviewing: May 22, 2023; accepted for publication: August 07, 2023.*