

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 701**

51 Int. Cl.:

B82Y 30/00 (2011.01)
C09K 9/00 (2006.01)
B01J 23/22 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)
C09K 11/69 (2006.01)
C09D 11/00 (2014.01)
G01N 21/552 (2014.01)
G01N 21/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2011** E 11155023 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** EP 2371761

54 Título: **Sensores ópticos que incluyen materiales de cambio de fase modificada en superficie para la detección de compuestos organofosfato**

30 Prioridad:

24.02.2010 US 712048

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.10.2018

73 Titular/es:

EAGLE TECHNOLOGY, LLC (100.0%)
2711 Centerville Road, Suite 400
Wilmington, DE 19808, US

72 Inventor/es:

PENDELL-JONES, JAMES EVERETT;
KAYE, ANTHONY BRESENHAN;
FORSBERG HAGLUND, RICHARD;
CLIFFEL, DAVID EDWARD y
WRIGHT, DAVID

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 687 701 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sensores ópticos que incluyen materiales de cambio de fase modificada en superficie para la detección de compuestos organofosfato

5 La capacidad de detectar sustancias químicas y biológicas en el campo, particularmente en operaciones militares y otras operaciones relacionadas, cada vez es más importante. En particular, la rápida detección e identificación de ciertos productos químicos explosivos o peligrosos y agentes biológicos utilizando un dispositivo que es automatizado, preferentemente portátil y capaz de detectar amenazas en tiempo real con una recogida de muestra
10 mínima, es altamente deseable.

15 La detección de compuestos químicos (con fines ilustrativos: organofosfatos) es de particular interés, puesto que muchos agentes nerviosos utilizados en la guerra química así como pesticidas altamente tóxicos incluyen tales compuestos. Los ejemplos incluyen, sin limitación, sarín (O-isopropil metilfosfonofluoridato), VX (O-etil S-[2-(diisopropilamino)etil] metilfosfonotioato), paratión (O,O-dietil-O-4-nitro-feniltiofosfato) y clorpirifós (O,O-dietil O-3,5,6-tricloro-2-piridil fosforotioato). Igualmente, compuestos explosivos (que son fundamentalmente productos químicos nitroaromáticos) y agentes utilizados en la guerra biológica, suponen riesgos graves para los combatientes y las poblaciones civiles.

20 Es deseable proporcionar un sensor que determine de forma fácil y precisa la presencia de compuestos químicos, biológicos o explosivos, tal como cualquiera de los compuestos identificados anteriormente, incluso a pequeñas concentraciones, dentro de entornos tales en los que los civiles y combatientes deben existir/existirán.

Sumario

25 La presente invención se refiere a un dispositivo sensor para detectar organofosfatos. El dispositivo sensor comprende una estructura óptica limitante que comprende una capa metálica que incluye, al menos, una partícula metálica que tiene un tamaño no mayor de aproximadamente 1500 nanómetros y una capa de material de cambio de fase
30 dispuesta adyacente a, al menos, una porción de la capa metálica, comprendiendo la capa de material de cambio de fase un material de cambio de fase que comprende óxido de vanadio y/o un material termocrómico que está dopado con al menos wolframio, flúor, titanio y/o cromo; y una capa de metal dendrítico dispuesta sobre al menos una porción de la capa de material de cambio de fase de la estructura óptica limitante, comprendiendo la capa de metal dendrítico un compuesto orgánico que incluye grupos aminoácido de cadena ramificada fijados a una estructura metálica. La estructura óptica limitante tiene un primer
35 estado óptico y un segundo estado óptico, siendo la transmitancia de luz a una longitud de onda predeterminada a través de la estructura óptica limitante menor en el segundo estado óptico de la estructura óptica limitante que en el primer estado óptico de la estructura óptica limitante. El dispositivo sensor de la presente invención se define en la reivindicación independiente 1.

40 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un método para proporcionar un dispositivo sensor óptico. El método de la presente invención se define en la reivindicación independiente 10. La presente invención facilita una detección rápida y fiable mediante un dispositivo (por ejemplo, un dispositivo portátil) de materiales químicos, biológicos y explosivos, tal como compuestos orgánicos peligrosos que contienen fósforo (incluyendo compuestos de organofosfato tales como sarín y VX).
45

50 Las anteriores y otras características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes tras la consideración de la siguiente descripción detallada de una realización específica de la misma, en particular cuando se toma junto con los dibujos adjuntos, en los que se utilizan números de referencia similares en las diversas figuras para designar componentes similares.

Breve descripción de los dibujos

55 Las Figs. 1-7 representan esquemáticamente la formación de un sensor óptico de acuerdo con la presente invención.
La Fig. 8 es una imagen de una micrografía electrónica de barrido de una serie a modo de ejemplo de partículas metálicas de tamaño nanométrico que pueden usarse para formar la capa metálica de una estructura de sensor óptico de acuerdo con la presente invención.
60 La Fig.9 representa esquemáticamente un sensor óptico de acuerdo con la presente invención que incluye una fuente de luz y un detector de luz.

Descripción detallada

65 La presente invención se refiere a la utilización de una configuración de sensor nanoestructurado en el que los compuestos de organofósforo se detectan por el cambio de entalpía o el calor liberado debido a una reacción de descomposición que tiene lugar en una localización de la superficie del sensor, donde el calor liberado da como

resultado una respuesta óptica detectable del sensor.

Se sabe que ciertos materiales de cambio de fase tienen la capacidad de cambiar los colores y/o reflejar, bloquear o limitar la transmitancia de luz a diferentes longitudes de onda basándose en cambios en la temperatura y/o luz absorbida por los materiales de cambio de fase. Esto facilita el uso de ciertos materiales de cambio de fase para su uso en aplicaciones tales como bloqueo de luz o aplicaciones de filtrado.

Además, se sabe que la combinación de ciertos materiales de cambio de fase que tienen propiedades termocrómicas y/o fotocromáticas, cuando se forman como películas finas sobre series de nanopartículas metálicas noble, pueden dar como resultado un perfil definido o designado en la resonancia de plasmón superficial (SPR) tal que la extinción óptica (es decir, la capacidad de limitar o bloquear sustancialmente la transmitancia de luz a una o más longitudes de onda) a través de las capas combinadas de material de cambio de fase/nanopartícula de metal pueda desplazarse en tanto como diez nanómetros.

De acuerdo con la presente invención, un sensor óptico comprende una capa de material de cambio de fase dispuesta sobre al menos una porción de una capa de partículas metálicas, y una capa con estructura de metal de ramificación o dendrítico dispuesta sobre la capa de material de cambio de fase. El material de cambio de fase usado en el dispositivo sensor de la presente invención se selecciona de óxido de vanadio, VO_2 y/o un material termocrómico que está dopado al menos con plomo, flúor, titanio o cromo.

La capa con estructura de metal dendrítico incluye un compuesto orgánico que captura un material diana de interés y descompone el material diana. Por ejemplo, la capa con estructura de metal dendrítico puede incluir grupos funcionales amina que están diseñados para simular una enzima tal como organofósforo hidrolasa, donde los grupos funcionales amina ramificados o dendríticos se extienden desde la localización central o de núcleo de la capa de la estructura de metal dendrítico definen espacios vacíos o "bolsillos" que facilitan la captura, hidrólisis y descomposición de los compuestos que contienen fósforo o fosfo-orgánicos (tales como organofosfatos) que se aproximan a la capa estructural de metal dendrítico. El cambio de entalpía o el calor liberado de la descomposición del material diana (tal como compuestos fosfo-orgánicos) capturados por la capa con estructura de metal dendrítico provoca un cambio resultante y un desplazamiento de la resonancia de plasmón superficial (SPR) en las propiedades ópticas de las capas subyacentes de material de cambio de fase/partícula metálica, lo que da como resultado una detección e identificación del material diana por el sensor óptico. La capa de material de cambio de fase puede formarse con uno o más materiales termocrómicos y/o uno o más materiales fotocromáticos (es decir, uno o más materiales termocrómicos, uno o más materiales fotocromáticos, o combinaciones de uno o más materiales termocrómicos y uno o más materiales fotocromáticos).

El dióxido de vanadio (VO_2) experimenta una transición de fase desde un estado semiconductor hasta un estado metálico después de calentarlo a una temperatura por encima de aproximadamente 68°C . En particular, el dióxido de vanadio, VO_2 , experimenta una transición reversible desde una fase semiconductor (donde el VO_2 tiene una estructura cristalina monoclinica) a una fase metálica (donde el VO_2 tiene una estructura cristalina tetragonal) a una temperatura crítica de aproximadamente 68°C . El cambio de fase de transición a esta temperatura crítica da como resultado que el VO_2 presente un rápido cambio en sus propiedades eléctricas y ópticas. En esta transición de fase inducida por temperatura, el VO_2 actúa como un "bloqueador" o barrera óptica que limita sustancialmente la transmitancia de luz para conseguir la extinción óptica a longitudes de onda del infrarrojo cercano (IR cercano) de aproximadamente 1,2 micrómetros.

Algunos ejemplos de otros materiales termocrómicos adecuados que pueden usarse para formar la capa de material de cambio de fase incluyen, sin limitación, materiales basados en óxidos metálicos tales como Ti_2O_3 , $\text{NiS}_{2-y}\text{Se}_y$, LaCoO_3 , PrNiO_3 , $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$, NdNiO_3 , $\text{Ti}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, NiS , $\text{BaCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{S}_2$, $\text{Ca}_{1-y}\text{Sr}_y\text{VO}_3$, $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$, BaVS_3 , EuB_6 , Fe_3O_4 , $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{MnO}_3$, $\text{La}_{2-2y}\text{Sr}_{1+2y}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Ti_4O_7 y La_2NiO_4 y cualquier combinación de estos compuestos (donde $y \leq 1$). Otros materiales termocrómicos adecuados que pueden usarse para formar la capa de material de cambio de fase son polímeros que incluyen, sin limitación, polidiacetilenos que contiene azobenceno, fluoruro de polivinilideno, acetato de polivinilo, polivinil fenileno, poliestireno sulfonato, y polianilinas (por ejemplo, polianilinas dopadas en nanoestructuras opalinas sintéticas). Aún otros materiales adecuados pueden ser polímeros nanoestructurados tales como copolímeros dibloque (poli[estireno-*b*-isopreno] o PS-*b*-PI) y tribloque (el copolímero "rod-coil" poli[poli(N-isopropilacrilamida)-*b*-polifluoreno-*b*-poli(N-isopropilacrilamida)]).

La capa metálica puede formarse a partir de al menos una partícula de tamaño nanométrico. Preferentemente, la capa metálica está formada con una pluralidad de partículas metálicas de tamaño nanométrico, donde las partículas metálicas comprenden estructuras de tamaño nanométrico que tienen dimensiones de sección transversal (por ejemplo, dimensiones de longitud, anchura, espesor y/o diámetro) del orden de no mayor de aproximadamente 1500 nanómetros (nm), preferentemente no mayor de aproximadamente 1000 nm, o no mayor de aproximadamente 500 nm y, más preferentemente, no mayor de aproximadamente 300 nm. En una realización preferida, las partículas metálicas pueden tener dimensiones de la sección transversal que varían de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 250 nm. Las partículas metálicas están dispuestas en un patrón o serie que define la capa metálica, y se forma una película o capa fina del material de cambio de fase sobre la serie de partículas metálicas como se describe a continuación. Los metales adecuados que pueden usarse para formar la capa metálica incluyen, sin limitación, metales nobles tales como oro, platino, paladio y plata, metales base tales como cobre y aluminio y

cualquier combinación, aleación (por ejemplo una aleación de oro/plata, una aleación de oro/cobre, etc.) y/u óxidos (por ejemplo, óxido de plata), de tales metales. La expresión "partícula metálica", como se usa de forma general en el presente documento y a menos que se especifique de otra manera, se refiere a una estructura que incluye al menos un metal, un óxido del metal y una aleación del metal.

5 Puede utilizarse cualquier proceso adecuado para formar un patrón seleccionado o serie de partículas metálicas sobre un sustrato durante la formación del dispositivo sensor de la invención. Por ejemplo, pueden usarse técnicas fotolitográficas para formar un patrón de canales con huecos dentro de una resistencia, seguido del depósito del metal dentro del patrón de canales con huecos y retirada de la resistencia. Técnicas tales como litografía de haz de 10 iones enfocado (FIB) y litografía de haz de electrones (EB) son particularmente útiles, puesto que tales técnicas facilitan la formación de cualquier patrón seleccionado con un alto nivel de exactitud y precisión. Como alternativa, puede usarse también cualquier otro proceso adecuado, tal como estampado, autoensamblado, litografía con máscara de coloide o procesos de impresión para formar una serie de partículas metálicas de tamaño nanométrico. Como se describe con mayor detalle a continuación, pueden proporcionarse diferentes series de partículas de 15 tamaño nanométrico en las que las partículas de tamaño nanométrico tienen diversas formas geométricas, dimensiones, espaciados y/u orientaciones diferentes para formar estructuras capaces de bloquear, reflejar, absorber o limitar sustancialmente la transmitancia de luz a través de las estructuras a diversos intervalos de longitud de onda diferentes.

20 La capa metálica que comprende la serie de partículas metálicas de tamaño nanométrico está cubierta, al menos parcialmente, por una capa de película fina del material de cambio de fase. El material de cambio de fase puede depositarse sobre las partículas metálicas de cualquier manera adecuada, tal como por deposición química en fase vapor o deposición física en fase vapor (por ejemplo, deposición por láser pulsado). Preferentemente, la capa o película de material de cambio de fase se forma con un espesor no mayor de aproximadamente 100 nm. Por 25 ejemplo, una película fina del material de cambio de fase puede formarse sobre una serie de partículas metálicas que usan una deposición por láser pulsado (PLD) u otro proceso similar que tiene un espesor en un intervalo de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 50 nm.

30 El material de cambio de fase combinado y las capas de partículas metálicas del dispositivo sensor pueden formarse con cualquier combinación seleccionada de capas metálicas y/o capas de material de cambio de fase. En un ejemplo, una estructura óptica limitante para el dispositivo sensor puede formarse con una capa de material de cambio de fase dispuesta sobre una capa metálica que comprende una serie de nanopartículas metálicas. En otro ejemplo, una estructura óptica limitante puede formarse con una capa metálica dispuesta sobre una capa de material de cambio de fase. En un ejemplo adicional, una estructura óptica limitante puede formarse con una capa metálica 35 que comprende una serie de nanopartículas metálicas dispuestas o "intercaladas" entre dos películas o capas de material de cambio de fase, donde cada capa de material de cambio de fase puede incluir la misma o diferente combinación de materiales de cambio de fase (es decir, materiales termocrómicos y/o fotocromáticos). En otro ejemplo más, el material de cambio de fase puede formarse sobre porciones de la superficie de partículas metálicas de tamaño nanométrico, donde los espacios entre las partículas metálicas permanecen sin cubrir por un material de cambio de fase de manera que se forma una serie de capas de material de cambio de fase ya sea sobre partículas 40 individuales (tal como para formar un "sombrero" o cubierta parcial sobre una porción de cada partícula metálica) o sobre conjuntos de partículas con espacios no cubiertos restantes entre las partículas cubiertas o los conjuntos de partículas cubiertas.

45 Los materiales termocrómicos usados para formar la capa de material de cambio de fase pueden estar provistos de una cualquiera o una combinación de dopantes adecuados. Ciertos dopantes pueden proporcionarse dentro del material termocrómico para efectuar un desplazamiento o cambio en la temperatura crítica a la cual se produce la transición del material termocrómico, tal como para bloquear o limitar la transmitancia de luz a una o más longitudes de onda seleccionadas a través de la capa de material de cambio de fase. Por ejemplo, pueden añadirse dopantes 50 dales como volframio y cromo al dióxido de vanadio para cambiar (por ejemplo reducir) su temperatura de transición de fase crítica a temperaturas tan bajas o incluso más bajas que la temperatura ambiente (aproximadamente 27 °C), lo que potencia las aplicaciones y entornos en los que puede usarse el dióxido de vanadio como un "bloqueador" o barrera óptica de la luz a ciertas longitudes de onda. Otros dopantes pueden influir en la transmisividad y/u otras propiedades ópticas del material de cambio de fase. Los ejemplos de dopantes adecuados incluyen, sin limitación, volframio, flúor, titanio, cromo y combinaciones de los mismos, donde el dopante o combinaciones de dopantes se proporcionan dentro del material termocrómico a concentraciones que varían de aproximadamente 0,05 % atómico a 55 aproximadamente 5 % atómico.

60 La formación de una serie de dos o más capas que comprenden al menos una capa de material de cambio de fase formada sobre una capa metálica que comprende una serie de partículas metálicas de tamaño nanométrico da como resultado una estructura que desplaza el intervalo de longitud de onda al cual la estructura es capaz de bloquear, reflejar, absorber o sustancialmente limitar la transmitancia de luz con respecto a la longitud de onda (o intervalo de longitudes de onda) al cual la capa de material de cambio de fase es capaz, por sí misma, de limitar sustancialmente la transmitancia de luz. Como se usa en el presente documento, limitar sustancialmente la transmitancia de luz a través de una estructura que incluye un material de cambio de fase se refiere a la estructura que tiene ciertas 65 propiedades ópticas (por ejemplo debido a una transición de fase del material de cambio de fase dentro de la

estructura), de modo que la estructura limita la transmitancia de luz a una longitud de onda específica a través de la estructura a un valor de no mayor de aproximadamente una parte en un millón (es decir, una densidad óptica de al menos aproximadamente 6). La transmitancia se define en el presente documento de la siguiente manera: (intensidad de luz emergente de la estructura a la longitud de onda especificada)/(intensidad de la luz incidente dirigida hacia la estructura a la longitud de onda especificada). La limitación sustancial de luz de una longitud de onda particular o intervalo de longitudes de onda puede determinarse, por ejemplo, midiendo los espectros de extinción óptica (que representan la extinción de la transmitancia a través de la estructura) como una función de la longitud de onda, donde un pico en los datos de extinción óptica trazados frente a la longitud de onda, representa el intervalo de longitud de onda al cual la estructura limita sustancialmente la transmitancia de luz.

Una longitud de onda o intervalo de longitudes de onda al cual puede desplazarse la estructura combinada de capas de cambio de fase y partícula metálica puede bloquear o sustancialmente delimitar la transmitancia de luz (por ejemplo, desplazarse al azul, que se refiere a acortar la longitud de onda) en la región del espectro limitada entre aproximadamente 250 nm y aproximadamente 2500 nm.

Por ejemplo, como se ha indicado anteriormente, el VO₂ es capaz de limitar sustancialmente la transmitancia de luz del IR cercano a una longitud de onda en el intervalo de aproximadamente 1200 nm (1,2 μm) tras calentarlo por encima de una temperatura crítica de aproximadamente 68 °C (que es el punto al cual el VO₂ experimenta una transición entre los estados semiconductor y metálico) sin dopado del VO₂. De acuerdo con la presente invención, puede formarse una estructura óptica limitante para el dispositivo sensor que incluye una película o capa fina de VO₂ depositada sobre una serie de partículas metálicas de tamaño nanométrico (por ejemplo, partículas de oro o cualquier otra o combinación de metales como se ha descrito anteriormente) en el que la estructura sea capaz de limitar sustancialmente la transmitancia de luz al objeto desde ondas desplazadas al azul más cortas o menores de 1200 nm cuando el VO₂ experimenta transiciones desde un estado semiconductor hasta un estado metálico, incluyendo la limitación de la transmitancia de luz en el intervalo visible (por ejemplo, longitudes de onda en el intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 800 nm) e incluso en el intervalo del ultravioleta cercano (por ejemplo, longitudes de onda menores de aproximadamente 400 nm). Por ejemplo, usando una serie de partículas de oro de forma redonda o circular y una capa de VO₂ depositada sobre la capa metálica, puede formarse una estructura resultante que limita sustancialmente la transmitancia de luz a través de la estructura a longitudes de onda desplazadas en al menos aproximadamente 150 nm de 1200 nm.

La combinación de la resonancia de plasmón superficial que se genera por las partículas metálicas de tamaño nanométrico que forman la capa metálica con las propiedades físicas de la capa de material de cambio de fase que cubre y que es adyacente o está en proximidad cercana (a aproximadamente 20 nm) con respecto a la capa de partículas metálicas, da como resultado un "ajuste" de la longitud de onda a la cual la transmitancia de luz se bloquea eficazmente o limita sustancialmente (es decir, extinción óptica) a través de una estructura óptica limitante formada por la combinación de capas metálicas y material de cambio de fase. Por lo tanto, puede formarse una estructura óptica limitante para el dispositivo sensor de la presente invención que incluye un material de cambio de fase tal como VO₂ (que normalmente es capaz de bloquear, reflejar, absorber o limitar sustancialmente la transmitancia de luz en el intervalo del IR cercano) en el cual las capacidades de bloqueo de la luz de la estructura se desplazan al azul (por ejemplo, a intervalos de longitud de onda visible y/o UV, tal como un desplazamiento al espectro de luz verde y/o el espectro de luz azul) basándose en los requisitos de bloqueo de luz para una aplicación particular.

Un número de factores pueden controlar el "ajuste" de la longitud de onda para bloquear, reflejar, absorber o limitar sustancialmente la transmitancia de luz mediante la estructura óptica limitante. Los ejemplos de tales factores que pueden controlar un desplazamiento en la longitud de onda y dar como resultado la capacidad de la estructura óptica limitante de bloquear o limitar sustancialmente la transmitancia de luz incluyen, sin limitación, selección de una o más combinaciones de diferentes materiales de cambio de fase y/o uno o más metales diferentes usados para formar la estructura estratificada, tamaño y disposición de partículas metálicas dentro de la serie que forma la capa metálica, espesor de la capa o capas de material de cambio de fase, disposición de series dentro de las series de partículas, disposición de partículas que tienen tamaños y formas variados dentro de las series y el número/variedad de cambio de fase y/o capas metálicas usadas para formar la estructura estratificada. De esta manera, los dispositivos de limitación óptica pueden formarse de acuerdo con la invención que se adapta para bloquear, reflejar, absorber o limitar sustancialmente la transmitancia de luz de diferentes longitudes de onda basándose en los requisitos o especificaciones en los que se van a usar los dispositivos.

Tras la formación del material compuesto de la capa de material de cambio de fase con la capa de partículas metálicas, puede formarse una capa con estructura ramificada o de metal dendrítico sobre la capa de material de cambio de fase. La capa con estructura de metal dendrítico proporciona una superficie para el sensor que captura y descompone materiales diana o compuestos de interés, tales como moléculas orgánicas que contienen fósforo (fosfororgánicos). La descomposición del material diana da como resultado el calentamiento de la fase subyacente, la capa de material de cambio de fase, por encima de su temperatura crítica, de modo que cambian las propiedades ópticas del dispositivo sensor. El cambio en las propiedades ópticas del dispositivo sensor puede detectarlo el sensor para proporcionar una indicación de la presencia del material diana o compuesto en el ambiente circundante en el que está localizado el sensor.

La capa con estructura de metal dendrítico incluye un compuesto orgánico con grupos funcionales amina ramificados que se extienden desde la localización central o de núcleo de la capa con estructura de metal dendrítico para definir espacios vacíos o "bolsillos" que facilitan la captura, hidrólisis y descomposición de materiales diana tales como compuestos orgánicos de fósforo que están en la proximidad de la capa de la estructura de metal dendrítico. Por ejemplo, la capa con estructura de metal dendrítico puede diseñarse para simular la funcionalidad de una enzima tal como organofósforo hidrolasa (OPH). La organofósforo hidrolasa es una importante enzima que, mediante una reacción catalítica, hidroliza y descompone compuestos de organofosfato (OP), incluyendo muchos pesticidas y agentes nerviosos tales como VX, sarín y clorpirifós. Sin embargo, el uso de OPH para la descomposición de compuestos de OP es indeseable debido a la corta semivida y elevados costes asociados con la producción de este catalizador enzimático. Un enfoque alternativo es sintetizar de una manera más rentable compuestos de amina orgánica sustitutos que puedan simular la funcionalidad de OPH y que tengan suficiente estabilidad.

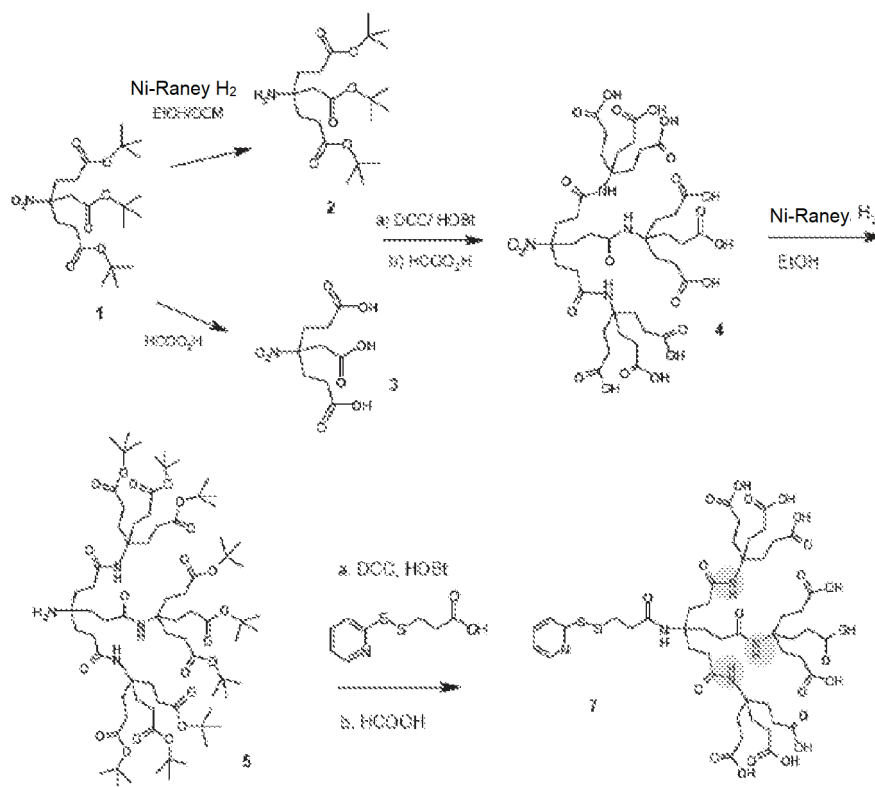
5

10

15

Pueden formarse estructuras orgánicas dendríticas (denominadas también dendrímeros o dendrones) que incluyen un grupo funcional piridinilditio en puntos focales de las estructuras que facilitan la fijación con nanopartículas metálicas. En el esquema 1 mostrado a continuación se describe la síntesis de una unidad de dendrón a modo de ejemplo que caracteriza la funcionalidad piridinilditio en su punto focal:

20 **ESQUEMA 1:**



25

Se hidrogena un monómero de nitroéster 1 con catalizador de níquel Raney para formar un monómero de aminotriéster 2. La síntesis del armazón del dendrón se inicia haciendo reaccionar un monómero de nitrotriácido 3 con el monómero 2 para formar el dendrón 4 resultante. El dendrón 4 se hidrogena con catalizador de níquel Raney para reducir el grupo nitro en el núcleo del dendrón a un grupo amina. El dendrón de amina 5 resultante se hace reaccionar después con ácido 3-(2-piridinilditio)propanoico mediante una reacción de acoplamiento con amida y los grupos éster t-butílico en el producto resultante se desprotegen posteriormente con ácido fórmico para producir el producto de dendrón 7. El producto de dendrón 7 resultante con el enlazador de disulfuro fijado al punto focal puede experimentar un intercambio tiol-disulfuro con una molécula con carga que tiene una funcionalidad sulfhidrilo o el disulfuro puede escindirse para revelar una funcionalidad sulfhidrilo que puede reaccionar limpiamente con un metal u óxido metálico en la superficie (tal como oro u otros metales nobles u óxidos metálicos tales como dióxido de titanio) en una quimiadsorción de autoensamblaje para formar una estructura de metal dendrítico que puede fijarse con la capa de material de cambio de fase para formar el sensor de la invención. La estructura básica de amida es muy estable hacia las diferentes condiciones de pH y es adecuada para complejarse con iones metálicos tales como cobre y zinc, para proporcionar los bolsillos para una reacción catalítica con un compuesto diana de interés.

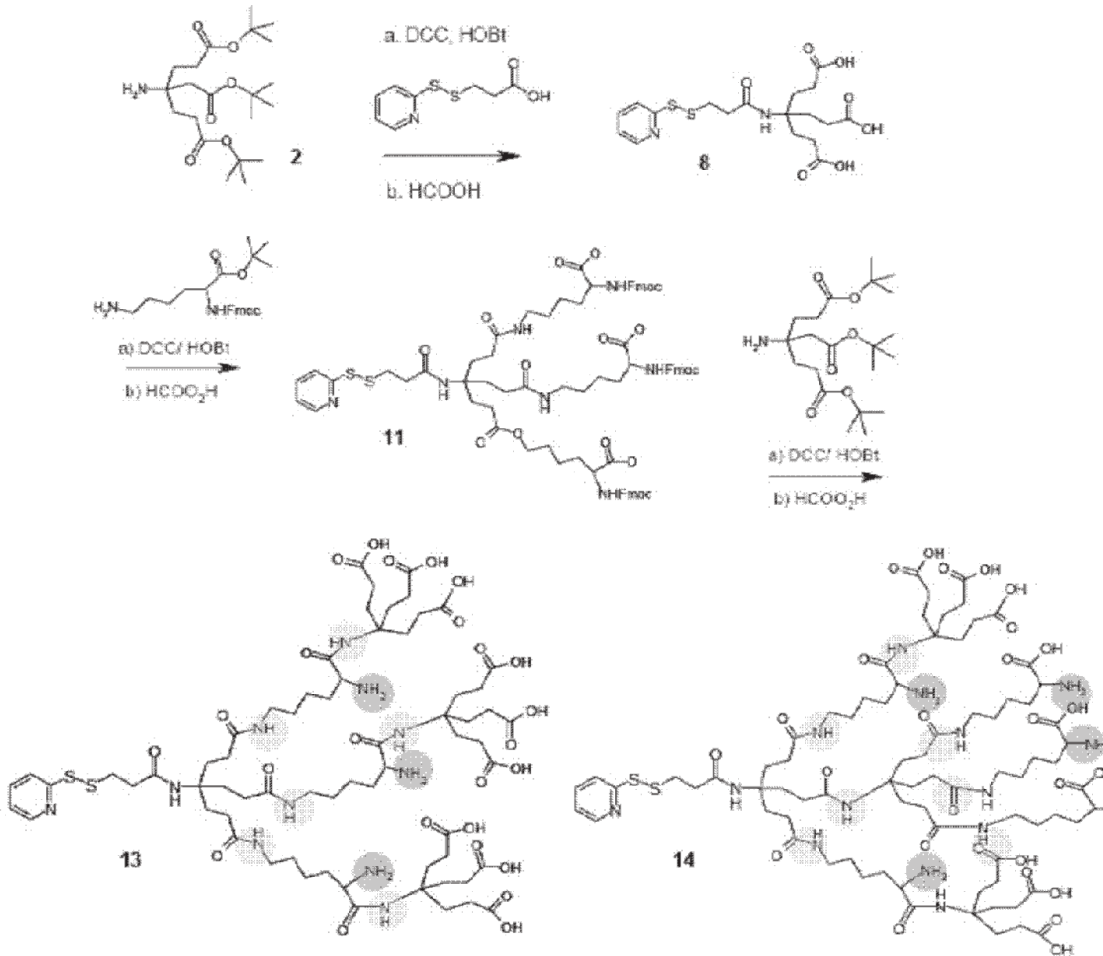
35

Para avanzar adicionalmente la estructura básica del dendrímero, pueden integrarse grupos amina libres con la estructura básica del dendrón para promover la complejación con iones metálicos. En particular, pueden añadirse unidades lisina (Lys) y/o histidina (His) al dendrón. La lisina ofrecerá un grupo amina libre mientras que un aminoácido de histidina proporciona una unidad imidazol para la complejación potenciada con iones metálicos. Los dos siguientes esquemas mostrados a continuación proporcionan ejemplos de integración de unidades aminoácido en el dendrón. En particular, el esquema 2 muestra un ejemplo de integración de unidades lisina en una estructura de dendrón (compuestos 13 y 14 en el Esquema 2) mientras que el Esquema 3 muestra un ejemplo de inicio con una estructura de dendrón 8 formada en el Esquema 2 y formación de una estructura de dendrón incluyendo unidades histidina (compuestos 17 y 18 en el Esquema 3).

5

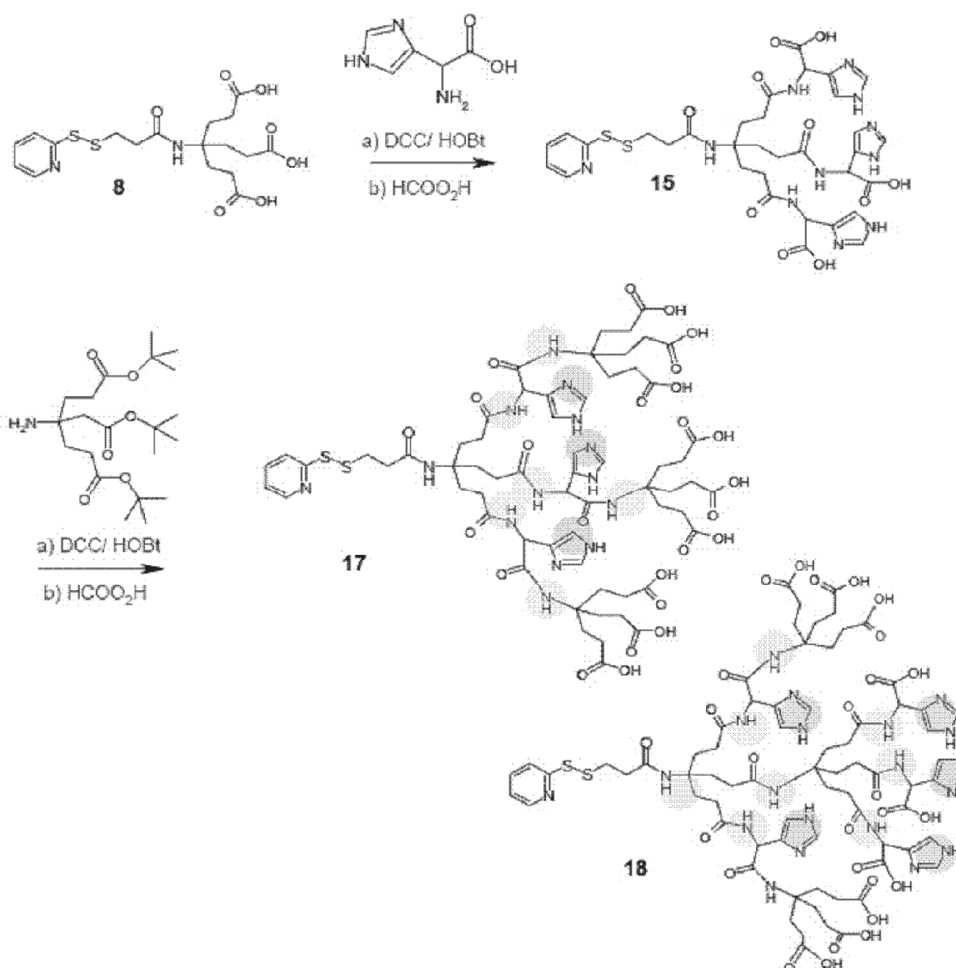
10

ESQUEMA 2:



15

ESQUEMA 3:



- 5 Es posible también incorporar otras combinaciones de unidades de aminoácido a la estructura de dendrón incluyendo, sin limitación, cisteína (Cys) e isoleucina (Ile), para hacer coincidir estrechamente el bolsillo de unión de una enzima nativa. Para las OPH, se cree que al menos algunos de estos dominios de bolsillo de unión incluyen His-X-His-X-Cys-Ile-X-His-Ser, y His-Ile-X-His-Ser, donde X representa un aminoácido no implicado (aleatorio).
- 10 Los dendrones formados como se ha descrito anteriormente incluyen grupos tiol en el punto focal de la estructura que pueden usarse para fijar las estructuras de dendrón a estructuras metálicas tales como partículas metálicas, películas o capas metálicas o cualquier otra forma y tipo adecuados de estructuras metálicas. Los metales adecuados que pueden usarse para unirse con las estructuras de dendrón incluyen, sin limitación, metales nobles tales como oro, platino, paladio y plata, u otros metales tales como titanio, cobre, zinc y aluminio. Además, pueden usarse también ciertos óxidos metálicos incluyendo, sin limitación, óxido de aluminio, óxido de zinc y dióxido de titanio. En una realización de ejemplo se usan partículas metálicas tales como partículas de oro para unirse con las estructuras de dendrón. Las partículas metálicas pueden estar opcionalmente en estructuras dimensionalmente diferentes tal como partículas, discos, varillas, espirales y/o combinaciones de tales estructuras.
- 15 En una realización de ejemplo, un enlazador disulfuro de una estructura de dendrón, tal como la estructura 7 mostrada en el Esquema 1, puede escindirse con DTT (ditiotreitól) y reaccionar con HAuCl₄ en una mezcla de MeOH/AcOH 6:1 y agitarse -70 °C. La mezcla de reacción puede calentarse de aproximadamente -10 °C a aproximadamente 0 °C y reducirse con NaBH₄ para formar un precipitado de una estructura de metal dendrítico que puede formarse en partículas, una película o cualquier otra estructura adecuada.
- 20 Después de que se forme la estructura de metal dendrítico, se proporciona una estructura de metal catalítico en la cercanía de la estructura del dendrón que cataliza la descomposición del compuesto diana de interés.
- 25 Por ejemplo, los espacios para péptido o "bolsillos" en una estructura de dendrón pueden complejarse con iones metálicos para formar sitios activos catalíticos dentro de los bolsillos. Los sitios de coordinación abiertos en los iones metálicos dentro de los bolsillos de péptido del dendrón pueden coordinarse con agua para activar un enlace H-OH
- 30

que después realiza la función hidrolasa de añadir agua a través del enlace de la molécula diana. Para moléculas de organofosfato (OP) a menudo es el enlace P-O (fósforo-oxígeno) el que se rompe durante la hidrólisis y descomposición de la molécula de OP. Sin embargo, la estructura de metal dendrítico puede dirigir también un enlace P-F (fósforo-flúor), un enlace P-CN (fósforo-ciano) y un enlace P-S (fósforo-azufre) de otros compuestos fosfo-orgánicos para hidrólisis y descomposición de los compuestos incluyendo tales enlaces.

La estructura de dendrón puede complejarse con iones metálicos para formar un centro bimetálico que incluye un ión metálico adecuado, tal como zinc o cobalto. Por ejemplo, un centro metálico de Zn y/o Co dentro de un bolsillo del dendrón ayuda a activar una molécula de agua para preparar el enlace H-OH para romper un enlace de fósforo tal como P-O, P-F, P-CN o P-S. Como se ha indicado anteriormente, la ruptura de este enlace da como resultado un cambio de entalpía con una liberación de calor. La selección de ciertos iones metálicos que tienen que unirse a localizaciones de sitio específico dentro de los bolsillos del dendrón puede controlarse por valoración en un primer tipo de ión metálico (tal como Zn^{2+}) de modo que reacciona en primer lugar con los sitios de unión más fuertes y después se añade un segundo tipo de ión metálico (tal como Co^{2+}) para rellenar los sitios de coordinación restantes dentro de los bolsillos. Por ejemplo, el segundo metal puede coordinarse con una amina secundaria del péptido que ayuda con la creación de un enlace de hidrógeno necesario en el bolsillo enzimático. Para las OPH, estos dominios de péptido para el sitio activo de Zn pueden incluir His-X-His-Cys, Cys-Ile-X-His-Ser, y His -Ile-X-His-Ser donde X es un aminoácido no implicado (es decir, aleatorio). Para simular sitios activos OPHh de tipo silvestre, cuatro elecciones adecuadas para iones metálicos que pueden complejarse con la estructura de dendrón son Zn^{2+} , Co^{2+} y Cd^{2+} .

Alternativamente, la capa metálica u óxido metálico a la que se fija la estructura de dendrón puede servir como un catalizador para ciertos compuestos diana de interés. Por ejemplo, la estructura de metal dendrítico puede comprender dióxido de titanio (TiO_2) que sirve como una estructura de unión para los dendrones así como un catalizador para ciertos compuestos diana. En esta realización, los bolsillos del dendrón capturan el compuesto diana de interés, y el dióxido de titanio al que se han fijado las estructuras de dendrón cataliza la descomposición del compuesto diana capturado, dando como resultado la liberación de calor que se detecta por la capa limitante óptica subyacente.

Si se observa adicionalmente que el tamaño de la estructura de metal dendrítico puede controlarse controlando el tamaño del núcleo metálico interno de acuerdo con cualquier número de métodos conocidos (por ejemplo, control de reacción sintético del tamaño de núcleo metálico). De esta manera, las partículas de metal dendrítico pueden formarse de cualquier dimensión adecuada (por ejemplo, diámetros) o las capas de metal dendrítico pueden formarse de cualquier espesor adecuado.

La estructura de metal dendrítico puede fijarse al material de cambio de fase/capas de partícula metálica (o a una capa metálica catalítico subyacente) de cualquier manera adecuada. Para realizaciones en las que la estructura de metal dendrítico se fija a la capa de material de cambio de fase, puede formarse en primer lugar la estructura de metal dendrítico combinada y después aplicarse a la capa de material de cambio de fase o, como alternativa, las partículas metálicas de tamaño nanométrico pueden aplicarse a la capa de material de cambio de fase seguido de unión de las estructuras de dendrón a las partículas metálicas de tamaño nanométrico (por ejemplo mediante un enlace tiol como se ha descrito anteriormente).

Por ejemplo, las partículas metálicas de tamaño nanométrico pueden diseñarse de forma litográfica sobre la capa de material de cambio de fase (por ejemplo, usando litografía de haz de electrones). Como alternativa, las partículas metálicas de tamaño nanométrico preformadas pueden unirse a la capa de material de cambio de fase (por ejemplo usando conjuntos de ensamblaje de tiol similares a aquellos descritos anteriormente para la unión de las estructuras de dendrón a las partículas metálicas). Las partículas metálicas de tamaño nanométrico pueden formarse en un intervalo de tamaño de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 5 nm si se preforma en solución, y después aplicarse a la capa de material de cambio de fase. Las partículas metálicas de tamaño nanométrico pueden formarse también en un intervalo de tamaños de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 300 nm cuando se usa litografía de haz de electrones para formar las partículas directamente sobre la capa de material de cambio de fase. Las estructuras de metal dendrítico pueden formarse con la solución de partículas metálicas de tamaño nanométrico o aplicarse como una capa funcionalizada de tiol separada (enlazador de azufre) a partículas metálicas de tamaño nanométrico sin revestir formadas por litografía sobre la capa de material de cambio de fase.

El espesor global del sensor puede incluir una capa óptica de 1-1000 nm de espesor que comprende la capa de material de cambio de fase y 1-1000 nm de capa metálica que comprende las estructuras de metal dendrítico.

Se describe ahora un ejemplo de realización de formación de un dispositivo de sensor óptico con referencia a las Figs. 1-7. En este ejemplo, se forma en primer lugar una estructura óptica limitante, donde una capa de VO_2 cubre una capa metálica que comprende una serie de partículas de oro de tamaño nanométrico. Sin embargo, se observa que las técnicas de formación descritas en el presente documento son aplicables también para formar otras estructuras limitantes ópticas usando diferentes materiales de cambio de fase y/o diferentes metales, así como diferentes capas de estructura de metal dendrítico.

Haciendo referencia a la Fig.1, se proporciona un sustrato que incluye una capa de vidrio 102 con una capa de óxido

de indio y estaño (ITO) 104 formada sobre la capa de vidrio 102. Como alternativa, se observa que puede proporcionarse también cualquier otra capa de sustrato adecuada para formar la serie de partículas metálicas.

La capa de ITO puede ser de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 20 nm de espesor y proporciona una capa conductora fina para el proceso de litografía. Se usa un proceso de litografía de haz de electrones enfocado (FIB) para formar una serie de partículas de oro de tamaño nanométrico sobre el sustrato. En particular, la litografía (FIB) se realiza usando un elemento de escritura FEI/Philips FIB200 de haz de iones enfocado (FIB), basado en una fuente de ión Ga^+ líquido que opera a 30 kV. Una interfaz de software de FIB facilita la entrada de diversos patrones litográficos diferentes y control de la corriente del haz de iones en una base de pixel a pixel.

Una solución de poli-(metil metacrilato) (PMMA; peso molecular convencional 950 K) en anisól (1,7 % en peso) se extiende por centrifugación sobre el sustrato incluyendo la capa de vidrio 102 y la capa de ITO 104 en dos fases consecutivas (primero a 500 rpm durante aproximadamente 5 segundos, después a 4000 rpm durante aproximadamente 45 segundos) y se calienta sobre una placa caliente a aproximadamente 180 °C durante un minuto para obtener una capa de PMMA 106 que tiene un espesor uniforme de aproximadamente 50 nm a aproximadamente 60 nm (Fig. 2). Preferentemente, el espesor de la capa de PMMA se elige para que sea al menos tres veces el espesor deseado de la capa de partículas metálicas de tamaño nanométrico para conseguir una alta calidad de desprendimiento de la capa de PMMA después de la formación de la capa metálica. El haz de Ga^+ se enfoca a un diámetro de haz nominal de 8 nm para crear el patrón de matriz de píxeles sobre el PMMA (por ejemplo el haz actual puede ajustarse a 1 pA, y un tiempo de permanencia por punto puede ser de 80 μs).

El PMMA expuesto desarrolla en una mezcla de metil isobutil cetona y alcohol isopropílico 1:3, y las porciones irradiadas de la capa de PMMA 106 después se retiran, dejando una estructura resistente con patrón de PMMA 6 sobre el sustrato (Fig.3). Se deposita entonces una capa de oro 108 (por ejemplo usando técnicas de deposición física en fase vapor convencional u otras técnicas adecuadas) sobre la estructura con patrón de PMMA 106 (Fig. 4). La capa de oro puede depositarse con un espesor uniforme de aproximadamente 20 nm. Después del depósito de la capa de oro 108, la estructura resistente de PMMA 106 se retira usando cualquier procedimiento convencional de "desprendimiento" u procedimiento otro adecuado usando un disolvente disponible en el mercado. Esto da como resultado que la capa metálica 108 restante comprenda partículas de oro de tamaño nanométrico dispuestas en una serie deseada y que tienen espaciados, dimensiones y formas geométricas adecuadas (Fig. 5).

Usando la litografía de haz de electrones enfocado (FIB: 30-KeV Ga^+) en una máscara de PMMA (por ejemplo de 60 nm de espesor), seguido de la deposición de vapor de oro (por ejemplo, aproximadamente un espesor de 20 nm) y técnicas de desprendimiento convencionales u otras técnicas adecuadas, pueden formarse series de partículas de oro de tamaño nanométrico de diversos tamaños y formas incluyendo, sin limitación, estructuras redondas y/o elipsoidales (por ejemplo, relación de aspecto 3:1), discos cilíndricos, estructuras multifaceta (por ejemplo cuadradas, rectangulares u otras estructuras con forma poligonal), estructuras con forma espiral, estructuras con forma irregular y/o asimétrica, etc. De esta manera, puede formarse diversas series de partículas metálicas que tienen diversos tamaños y formas usando este proceso. Como se ha indicado anteriormente, pueden formarse partículas metálicas que tienen dimensiones de la sección transversal en el intervalo de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 250 nm.

Puede conseguirse un proceso similar para formar una serie de partículas metálicas de tamaño nanométrico usando una máscara de PMMA con la litografía de haz de electrones, aunque la interacción de los electrones con el elemento fotorresistente (PMMA) es diferente. Los electrones son capaces de penetrar más profundo en la el elemento fotorresistente de PMMA que los iones de Ga^+ en el proceso de litografía FIB, lo que requiere más electrones para conseguir una exposición apropiada para aumentar la resolución considerablemente con relación a la litografía de FIB. Las formas y tamaños de partícula, por lo tanto, pueden ser más reproducibles y controlarse mejor usando litografía de haz de electrones, lo que permite un ajuste más preciso y fino de las propiedades ópticas de la estructura óptica limitante estratificada. Los parámetros del elemento de resistencia (por ejemplo, espesor de PMMA y tiempos de desarrollo) usados para la litografía de haz de electrones son sustancialmente similares a los de la litografía FIB. Las corrientes de haz a modo de ejemplo que pueden usarse para la litografía de haz de electrones son de aproximadamente 11 pA con una dosificación de área de 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ a 10 kV. Los requisitos de dosificación y tensión de aceleración dependen del espesor del elemento de resistencia y de la resolución deseada. Además, para la producción en masa, puede prepararse una máscara o máscaras por litografía de haz de electrones, y después usarse en otros esquemas basados en molde, tal como litografía de nanoimpresión, para permitir la rápida producción en masa de sustratos de cualquier diseño en particular.

Se forma una capa de VO_2 110 sobre la capa metálica 108 que comprende la serie de partículas de oro de tamaño nanométrico mediante deposición de láser pulsado seguido de la oxidación térmica de la capa depositada (Fig. 6). En primer lugar, se enfoca un haz de la láser excimer KrFF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) sobre una diana de vanadio a una fluencia de aproximadamente 4 J/cm^2 para depositar un óxido de vanadio sub-estequiométrico ($\text{VO}_{-1,7}$). La muestra después se recuece a 450 °C a 250 mTorr de gas oxígeno durante aproximadamente 40 minutos para convertir la película amorfa en VO_2 estequiométrico, cristalino. La capa de VO_2 110 formada tiene un espesor de aproximadamente 50 nm. Sin embargo, el proceso de deposición de láser pulsado puede controlarse tal como para formar la capa de VO_2 que tiene cualquier espesor deseado (preferentemente dentro del intervalo de aproximadamente 10 nm a

aproximadamente 50 nm). Además, la capa de VO₂ puede doparse con uno cualquiera o una combinación de los dopantes indicados anteriormente, tal como para reducir la temperatura crítica a la cual la capa de VO₂ experimenta una transición reversible para tener diferentes propiedades ópticas. Aunque la capa de VO₂ mostrada en la Fig. 6 se dispone sustancialmente totalmente sobre la capa metálica, se observa que la capa de VO₂ puede formarse
5 alternativamente sobre solo porciones de la capa metálica o incluso sobre partículas metálicas individuales en la serie (por ejemplo, para formar un "sombbrero" o cubierta parcial sobre las partículas metálicas individuales) mientras que deja porciones de la serie expuestas (es decir, no cubiertas por la capa de VO₂).

Haciendo referencia a la Fig. 7, se forma una estructura de metal dendrítico (que incluye, por ejemplo, iones de metal catalítico complejados dentro de bolsillos de las cadenas de péptido de ramificación o, como alternativa, que incluye un metal u óxido metálico dentro de la estructura que sirve como un catalizador para un compuesto diana de interés) de la manera descrita anteriormente, y esta estructura de metal dendrítico se aplica adicionalmente para formar una capa 112 sobre la capa de VO₂ 110 que da como resultado un sensor óptico 120. Como se ha indicado anteriormente, la estructura de metal dendrítico puede formarse incluyendo en primer lugar las partículas metálicas
10 de tamaño nanométrico a la capa de material de cambio de fase por litografía, seguido de la fijación de las estructuras de dendrón a las nanopartículas metálicas. Como alternativa, las estructuras de metal dendrítico pueden formarse juntas y después aplicarse a la capa de material de cambio de fase.

La disposición, tamaño y forma geométrica de las partículas metálicas de tamaño nanométrico en la estructura óptica limitante en la serie tiene un efecto de "ajuste" de la longitud de onda de la estructura óptica limitante para el sensor óptico (es decir, ajuste del intervalo de longitud de onda en el que ocurre la extinción óptica debido a la transición de fase del material de cambio de fase). Un ejemplo de serie de nanopartículas de oro que puede usarse en la formación de la estructura óptica limitante para el sensor óptico se demuestra en la micrografía de electrónica de barrido (SEM) de la Fig.8, donde las partículas de oro son redondas y sustancialmente de tamaño uniforme (por ejemplo, que tienen un tamaño aproximadamente de 188 nm) y están separadas sustancialmente de forma uniforme de las partículas vecinas (por ejemplo, con distancias entre partículas vecinas que son de aproximadamente 267 nm).
20

Puede formarse también una amplia diversidad de diferentes series de partículas metálicas de tamaño nanométrico. Los ejemplos de tales diferentes series de partículas metálicas se describen en la solicitud de patente de Estados Unidos en trámite junto con la presente con número de serie 12/479.311, cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referente en su totalidad.
30

El dispositivo sensor puede estar provisto de cualquier estructura o mecanismo adecuado que sea capaz de detectar una transición de la estructura óptica limitante entre diferentes estados ópticos cuando el material de cambio de fase se calienta por encima de su temperatura crítica. En un ejemplo mostrado en la Fig. 9, el dispositivo sensor 120 está provisto de una fuente de luz 120 y un detector 124 (por ejemplo, un dispositivo acoplado de carga) dispuesto en lados opuestos del dispositivo sensor, donde la fuente de luz 122 proyecta luz en una o más longitudes de onda seleccionadas hacia el dispositivo sensor y el detector 124 está situado cerca de un lado opuesto del dispositivo sensor para detectar la transmitancia de luz desde la fuente de luz 122 a través del dispositivo sensor. Por ejemplo, el detector 124 puede estar configurado para detectar y medir la cantidad o intensidad de luz en una o más longitudes de onda seleccionadas que se transmiten a través de la estructura óptica limitante del dispositivo sensor.
35

Durante la operación del dispositivo sensor 120, cuando un compuesto diana de interés, tal como un compuesto orgánico que contiene fósforo (VX o sarín), entra en contacto con el sensor óptico 120, se capturan moléculas del compuesto diana dentro de los bolsillos de la capa de estructura de metal dendrítico 112 y se descomponen (por ejemplo, por hidrólisis en enlace de fósforo para un compuesto orgánico que contiene fósforo. Esta reacción de descomposición libera calor, lo que da como resultado un cambio de temperatura por encima de la temperatura crítica de la capa de VO₂ 110 subyacente, lo que da como resultado una transición de fase de la capa de VO₂ y un desplazamiento correspondiente en la longitud de onda del intervalo de extinción óptica para la estructura óptica limitante. La luz proyectada por la fuente de luz 122 puede proyectarse a una longitud de onda que está dentro del intervalo de extinción óptica desplazado del material de cambio de fase combinado y las capas de partícula metálica, de modo que el desplazamiento de fase de la capa de VO₂ provocado por la reacción de descomposición del compuesto diana da como resultado un bloqueo o limitación sustancial de la luz originada de la fuente de luz 122 que se transmite a través del dispositivo sensor 120. El fallo del detector 124 para detectar luz a una intensidad suficiente de la fuente de luz 122 proporciona una indicación de la detección y presencia del compuesto de fósforo diana.
45

Puede proporcionarse cualquier mecanismo indicador adecuado con el dispositivo sensor para proporcionar una indicación a un usuario en el campo de que se ha detectado una especie diana particular. Por ejemplo, cualquier tipo adecuado de indicador sonoro y/o visual (por ejemplo un pitido de aviso, una pantalla de visualización, una luz parpadeante, etc.) puede integrarse con un dispositivo sensor para accionarse cuando el detector del dispositivo sensor detecta la presencia de un compuesto diana en la cercanía del dispositivo sensor (es decir, por detección del desplazamiento de fase de la capa limitante óptica causada por la reacción de descomposición del compuesto diana de interés).
50
55
60
65

El sensor óptico de la presente invención puede estar diseñado para facilitar una detección e identificación rápida de uno o un número de diferentes compuestos diana (por ejemplo, una o más especies orgánicas diferentes que contienen fósforo, tales como agentes nerviosos químicos y biológicos como sarín y VX, así como otros compuestos orgánicos que contienen fósforos peligrosos). El dispositivo sensor óptico puede ser automático y estar diseñado
5 adicionalmente para ser portátil para un fácil transporte y uso en el campo por un operario, requiriéndose una recogida mínima de muestra para la detección e identificación por el dispositivo sensor.

La estructura de dendrón de la capa de metal dendrítico no se acopla en la reacción de hidrólisis, sino que en lugar de ello proporciona sitios dentro de los bolsillos de la estructura de dendrón para capturar y descomponer moléculas
10 diana. La estructura de catalizador (por ejemplo, los iones metálicos dentro de los bolsillos de la estructura de dendrón o la estructura de metal u óxido metálico al que está fijada la estructura de dendrón) además no reacciona con la molécula diana, sino que en lugar de ello cataliza su descomposición. La capa de metal dendrítico, por lo tanto, no se modifica y no requiere regeneración durante el uso del dispositivo sensor. La capa de metal dendrítico también es de "autolimpieza" en tanto que la molécula diana se libera de los bolsillos del dendrón después de la
15 descomposición. La combinación de la capa de metal dendrítico que es de "autolimpieza" con la reversibilidad del material de cambio de fase para experimentar transición entre estados ópticos facilita una restauración del dispositivo sensor a sustancialmente su estado inicial u original antes de la captura de la molécula diana. La estructura de dendrón puede estar diseñada adicionalmente para tener una alta selectividad hacia ciertos compuestos diana de interés, por modificación de la estructura de dendrón y/o catalizar los materiales metálicos o de
20 óxido metálico usados para formar la capa de metal dendrítico.

Además, la capa de metal dendrítico puede estar diseñada con series de diferentes dendrones que tienen como diana diferentes compuestos orgánicos de interés dispuestos sobre la estructura óptica limitante, de modo que el
25 dispositivo sensor sea capaz de dirigirse específicamente a un número de compuestos orgánicos diferentes con selectividad para cada compuesto diferente basándose en los diferentes dendrones proporcionados por el dispositivo sensor. En las realizaciones de ejemplo, la capa de metal dendrítico puede estar diseñada con series de dendrones diferentes que detectan/descomponen múltiples compuestos químicos de una manera tal que simulan los procesos metabólicos o proteómicos, de modo que puede usarse una respuesta combinada de una serie estructural para identificar una especie biológica particular.

La estructura óptica limitante subyacente puede estar diseñada también para incluir secciones con materiales de cambio de fase diferentes y/o materiales de cambio de fase con diferentes dopantes, de modo que los estados de
30 transición óptica de la estructura óptica limitante difieren (con respecto a la temperatura crítica y/o intervalos de longitud de onda a la que ocurre la extinción óptica) en diversas localizaciones a lo largo de la estructura óptica limitante, donde estas diferentes secciones de la estructura óptica limitante se corresponden con localizaciones de la
35 capa de metal dendrítico que incluyen diferentes dendrones que tienen como diana diferentes compuestos orgánicos. De esta manera, el dispositivo sensor puede estar diseñado para tener selectividad con respecto a dos o más compuestos orgánicos diferentes y también un sistema de detección correspondiente que detecta la presencia y también identifica un compuesto diana específico al operador del dispositivo sensor.

El dispositivo sensor de la presente invención puede formarse como una estructura fina de tamaño nanométrico que es útil en diversas aplicaciones. Por ejemplo, el dispositivo sensor puede estar integrado en diversos sistemas
40 sensores diferentes que incorporan superficies nanoestructuradas y/o multifuncionales de otro tipo incluyendo, sin limitación, dispositivos de espectroscopía Raman intensificada por superficie (SERS), guías de ondas microporosas con funcionalidad SPR, sensores para materiales radiológicos o nucleares.
45

REIVINDICACIONES

1. Un dispositivo sensor para detectar compuestos de organofósforo, que comprende:

5 una estructura óptica limitante que comprende una capa metálica que incluye al menos una partícula metálica que tiene un tamaño no mayor de aproximadamente 1500 nm y una capa de material de cambio de fase dispuesta adyacente al menos a una porción de la capa metálica, comprendiendo la capa de material de cambio de fase un material de cambio de fase, comprendiendo el material de cambio de fase óxido de vanadio y/o un material termocrómico que está dopado con al menos wolframio, flúor, titanio y/o cromo; y
 10 una capa de metal dendrítico dispuesta sobre al menos una porción de la capa de material de cambio de fase de la estructura óptica limitante, comprendiendo la capa de metal dendrítico un compuesto orgánico que incluye grupos aminoácido de cadena ramificada fijados a una estructura de metal; en donde la estructura óptica limitante tiene un primer estado óptico y un segundo estado óptico con transmitancia de luz a una longitud de onda predeterminada a través de la estructura óptica limitante que es menor en el segundo estado óptico de la estructura óptica limitante que en el primer estado óptico de la estructura óptica limitante.

2. El dispositivo sensor de la reivindicación 1, en donde las partículas metálicas de la capa metálica comprenden al menos oro, platino, paladio, plata, cobre y/o aluminio.

3. El dispositivo sensor de una de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de material de cambio de fase tiene un espesor que varía de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 50 nm.

4. El dispositivo sensor de una de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa metálica de la estructura óptica limitante comprende una serie de partículas metálicas que tienen dimensiones de la sección transversal que varían de aproximadamente 20 nm a aproximadamente 250 nm.

5. El dispositivo sensor de una de las reivindicaciones anteriores, en donde el compuesto orgánico que incluye grupos aminoácido de cadena ramificada está fijado a una estructura de metal mediante un grupo sulfuro.

6. El dispositivo sensor de una de las reivindicaciones anteriores, en donde los grupos aminoácido de cadena ramificada de la capa de metal dendrítico comprenden al menos lisina y/o histidina.

7. El dispositivo sensor de una de las reivindicaciones anteriores, en donde hay definidos espacios entre los grupos aminoácido de cadena ramificada del compuesto orgánico, y en donde los espacios definidos entre los grupos aminoácido de cadena ramificada del compuesto orgánico están complejados con iones metálicos, en donde los iones metálicos comprenden al menos iones zinc y/o iones cobalto.

8. El dispositivo sensor de una de las reivindicaciones anteriores, en donde la estructura de metal de la capa de metal dendrítico comprende al menos oro, platino, paladio, plata, cobre, aluminio, zinc y/o titanio.

9. El dispositivo sensor de una de las reivindicaciones anteriores que comprende además:

45 una fuente de luz orientada con respecto a un primer lado de la estructura óptica limitante que proyecta una luz a una longitud de onda predeterminada hacia la estructura óptica limitante; y un detector orientado con respecto a un segundo lado de la estructura óptica limitante que es opuesto al primer lado.

10. Un método para proporcionar un dispositivo sensor óptico como se define en una de las reivindicaciones 1-9, comprendiendo el método:

55 proporcionar una capa metálica que comprende una pluralidad de partículas metálicas separadas entre sí y que forman una serie, teniendo las partículas metálicas tamaños no mayores de aproximadamente 1500 nm; y depositar una capa de material de cambio de fase sobre al menos una porción de la capa metálica, comprendiendo la capa de material de cambio de fase un material de cambio de fase que comprende óxido de vanadio y/o un material termocrómico que está dopado con al menos wolframio, flúor, titanio y/o cromo; aplicar una capa de metal dendrítico sobre al menos una porción de la capa de material de cambio de fase de la estructura óptica limitante, comprendiendo la capa de metal dendrítico un componente orgánico que incluye grupos aminoácido de cadena ramificada fijados a una estructura de metal.

60 11. El método de la reivindicación 10, en donde los grupos aminoácido de cadena ramificada de la capa de metal dendrítico comprenden al menos lisina y/o histidina.

65

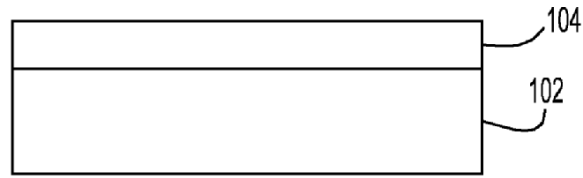


FIG.1

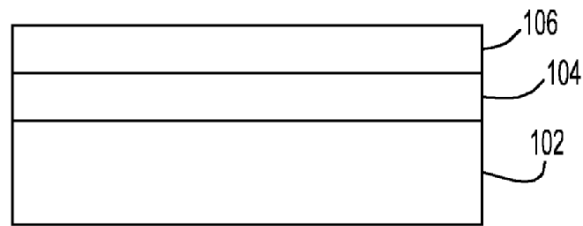


FIG.2

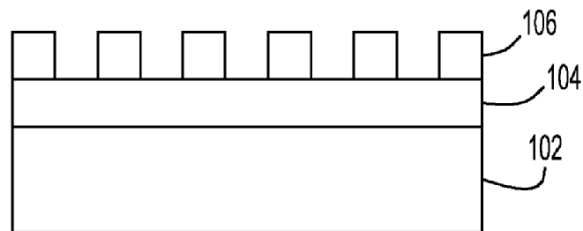


FIG.3

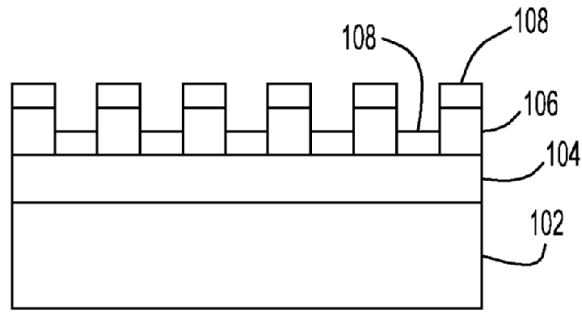


FIG.4

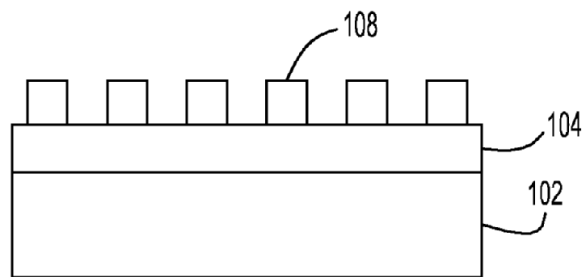


FIG.5

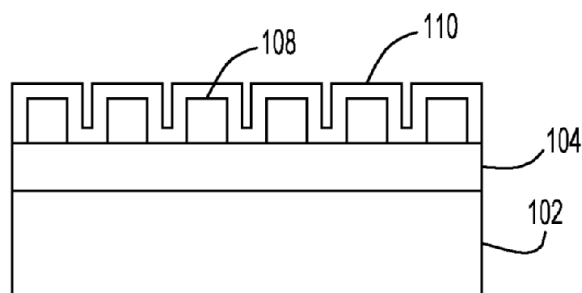


FIG.6

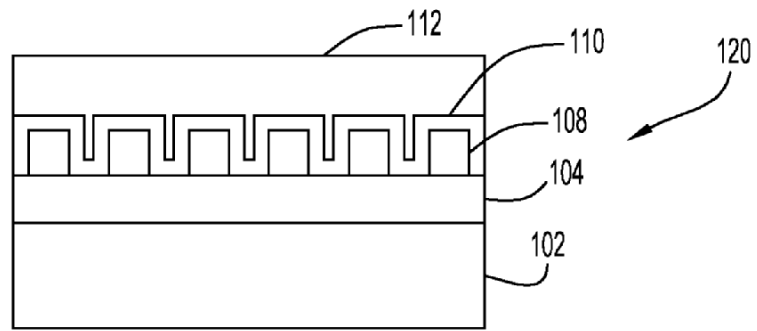


FIG.7

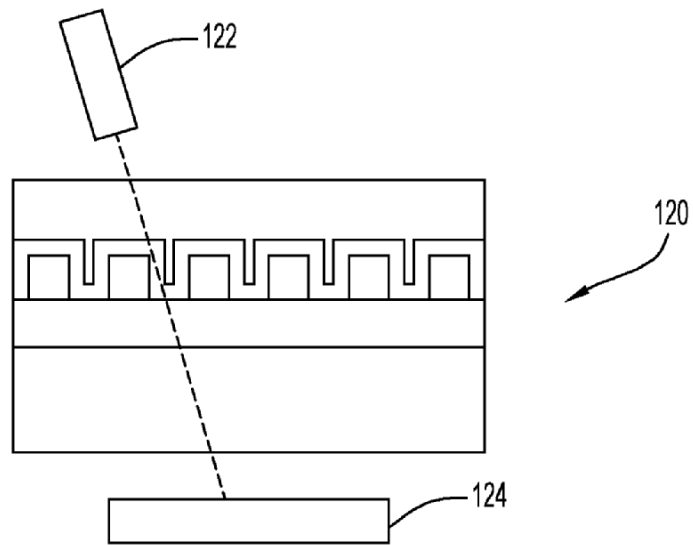


FIG.9

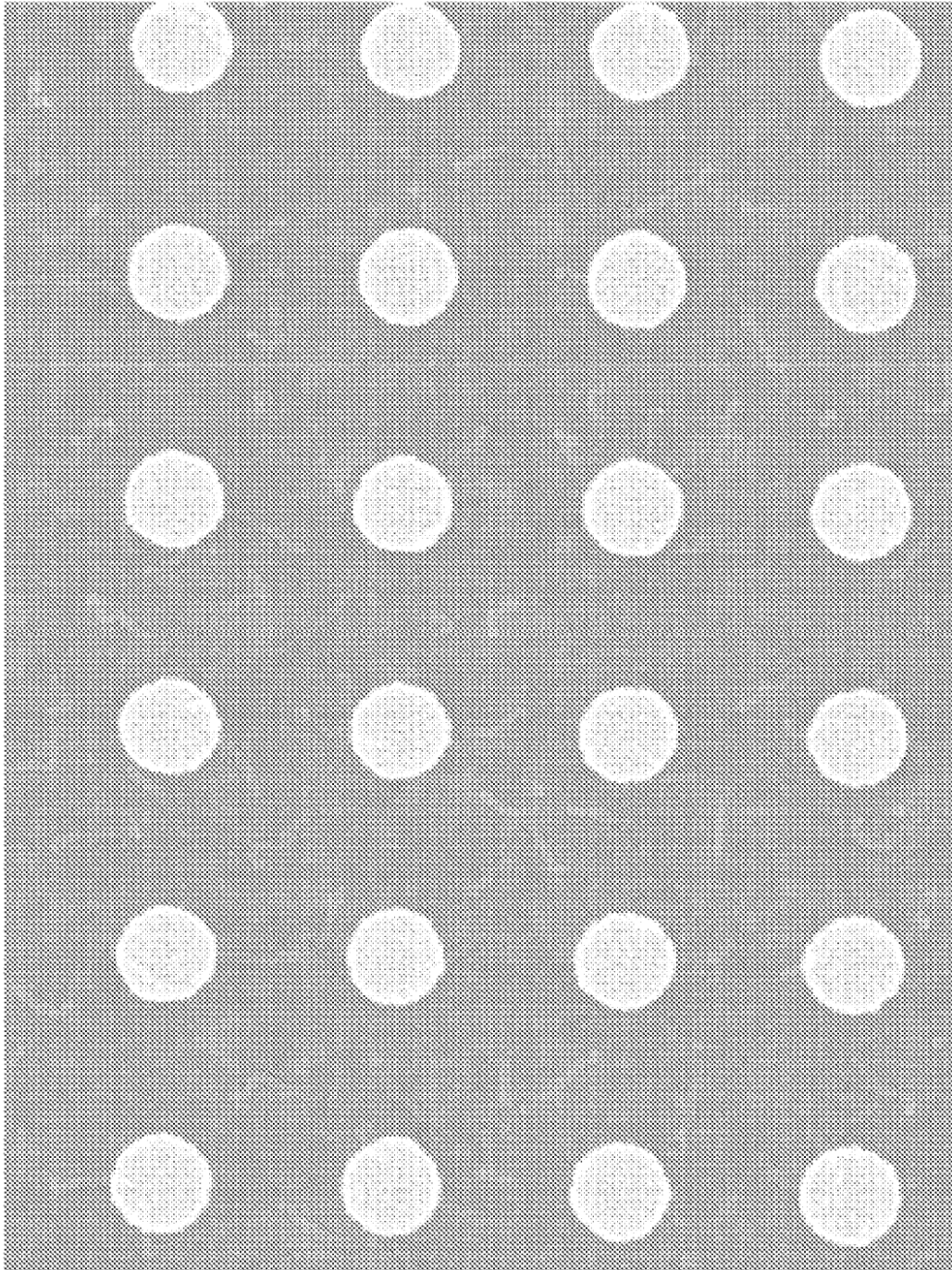


FIG.8