

08;11;12

Исследование сорбционных процессов в структуре пьезоэлектрик—пленка молекулярно-импринтированного полимера с помощью поверхностных акустических волн Рэлея

© Р.Г. Крышталь, А.В. Медведь

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН,
141190 Фрязино, Московская область, Россия
e-mail: avm@ms.ire.rssi.ru

(Поступило в Редакцию 30 июля 2008 г.)

Приведены результаты экспериментального исследования с помощью акустических поверхностных волн Рэлея на частоте 120 МГц особенностей сорбционных процессов в структуре пьезоэлектрик—тонкая пленка молекулярно-импринтированного полимера, синтезированного из мономеров диакрилата глицеролата бисфенола-А с импринтированными молекулами морфолина в качестве шаблонных молекул. Обнаружено аномальное замедление процессов десорбции для морфолина по сравнению с другими исследованными анализитами. Обсуждается возможность использования полученных результатов для создания селективных химических датчиков на поверхностных акустических волнах.

PACS: 43.25 Dc, 85.50.Gk

Введение

Поверхностные акустические волны (ПАВ), распространяющиеся вдоль поверхности твердых тел, способны взаимодействовать с электрическими зарядами, примыкающими к этой поверхности, с полями и волнами другой физической природы молекулами, сорбирующимися на этой поверхности (см., например [1,2]). Эти явления позволяют исследовать различные процессы, происходящие на поверхности твердых тел, и лежат в основе принципа действия целого ряда акустоэлектронных приборов, в том числе и химических датчиков на ПАВ [3]. Обладая рядом достоинств, среди которых в первую очередь стоит отметить сравнительно высокую чувствительность, технологичность изготовления, малые габариты и вес, такие датчики пока не обладают высокой химической селективностью. Исследования, направленные на повышение селективности химических датчиков на ПАВ, в частности, за счет нанесения на поверхность звукопровода пленки определенного материала с повышенной абсорбционной способностью в отношении молекул заданных веществ (аналитов), продолжают во многих научных лабораториях мира.

В последние несколько десятилетий получила развитие сравнительно новая химическая технология создания так называемых молекулярно-импринтированных полимеров (МИП) (см., например, обзор [4]). Основная идея этой технологии заключается в следующем. Для представляющего интерес анализита (вещества, которое нужно обнаружить) выбираются функциональный мономер, соответствующие растворители и связующее вещество, синтезируется соединение из функционального мономера и анализита и производится его полимеризация. Из полученного полимера затем удаляются (вымываются) молекулы анализита. В результате получается специаль-

ный полимер с наноразмерными полостями, имеющими форму удаленных из него молекул (в полимере остается застывший отпечаток молекулы). Кроме того, в этих полостях остаются оборванные специфические связи, соединяющие удаленные молекулы с молекулами полимера, и которые активизируются вновь при контакте с „нужной“ молекулой. В получившиеся полости могут попасть молекулы многих анализитов, но удерживаться там наиболее долгое время смогут молекулы только того анализита, который использовался в качестве „шаблона“ в процессе синтеза полимера, т. е. такие полости являются ловушками для „шаблонных“ молекул.

В ряду работ уже высказывалась идея использования слоев таких МИП в качестве селективных покрытий в датчиках на ПАВ [5–7] для улучшения их химической селективности, однако результаты систематических экспериментальных исследований в опубликованных к настоящему времени на эту тему работах практически не приводятся. Кроме того, в большинстве работ рассматриваются случаи использования объемных акустических волн либо ПАВ с чисто поперечной горизонтальной поляризацией, ПАВ Рэлея практически не рассматривались. Это связано, по-видимому, с тем что МИП обладают повышенной вязкостью и изначально предполагается, что ПАВ Рэлея из-за чрезмерно высокого затухания непригодны в структурах со слоями МИП. Однако ПАВ Рэлея, сильно локализованные у поверхности твердого тела, наиболее чувствительны к граничным условиям на поверхности распространения и химические датчики с использованием этого типа волн обладают наибольшей чувствительностью.

В настоящей работе описываются методика и результаты экспериментального исследования влияния сорбции молекул некоторых анализитов, находящихся в газобразной фазе, на параметры высокочастотного сигнала,

прошедшего через линию задержки, изготовленную из $Y-Z \text{ LiNbO}_3$, с пленкой МИП, лежащей на пути распространения ПАВ Рэлея. Основной целью исследований было выяснение особенностей сорбции, обусловленных пленкой МИП. Для примера использовался МИП, в котором при синтезе в качестве шаблонных молекул использовался морфолин ($\text{C}_4\text{H}_8\text{ONH}$), представляющий собой высокотоксичное вещество, относящееся ко второму классу опасности.

Методика эксперимента

Исследуемые образцы представляли собой линию задержки (ЛЗ) на ПАВ рэлеевского типа со звукопроводом из $Y-Z \text{ LiNbO}_3$. ПАВ возбуждались и принимались встречно-штыревыми преобразователями (ВШП) с центральной частотой 120 МГц, расстояние между которыми равнялось 6 мм, апертура ВШП равнялась 3 мм. Размеры звукопровода составляли $9 \times 8 \times 0.4$ мм. Вносимые потери такой линии задержки (без пленки МИП) в измерительном тракте 50Ω (без согласующих элементов) составляли 15 dB. В средней части рабочей поверхности ЛЗ между ВШП размещалась пленка МИП, синтезированная специально для выбранного анализита — морфолина, состоящая из мономеров диакрилата глицеролата бисфенола-А. Длина пленки в направлении распространения ПАВ равнялась 3 мм, ее толщина — $1.5 \mu\text{m}$. Дополнительные потери энергии при распространении ПАВ, обусловленные такой пленкой МИП, не превышали 1–3 dB, что позволяло корректно производить измерения выходного сигнала ЛЗ. Технология синтеза данного МИП и нанесения его в виде такой пленки на пьезоэлектрическую подложку достаточно подробно изложена в [7].

Блок-схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. Для обеспечения термостабилизации исследуемые образцы крепились на рабочей поверхности термоэлектрического элемента Пельтье (ТЭЭ) с помощью теплопроводящей пасты. На рабочей поверхности ТЭЭ располагается также термочувствительный резистор для измерения ее температуры. ТЭЭ с исследуемым образцом помещался внутрь измерительной камеры, имеющей соответствующие электрические разъемы для подключения линии задержки к высокочастотным измерительным цепям и подключения ТЭЭ с термочувствительным резистором к цепям питания и компьютерного управления температурой, а также газовые штуцеры для ввода и вывода газов.

Используемые в наших экспериментах коммерческие однокаскадные ТЭЭ со стандартной схемой управления обеспечивали стабильность поддержания температуры ПАВ-устройства не хуже $\pm 0.01^\circ\text{C}$ в течение 10 h в диапазоне задаваемых температур $2-67^\circ\text{C}$ при температуре среды, окружающей измерительную камеру $20-40^\circ\text{C}$.

На входной ВШП линии задержки подавался сигнал с частотой, равной центральной частоте линии задержки.

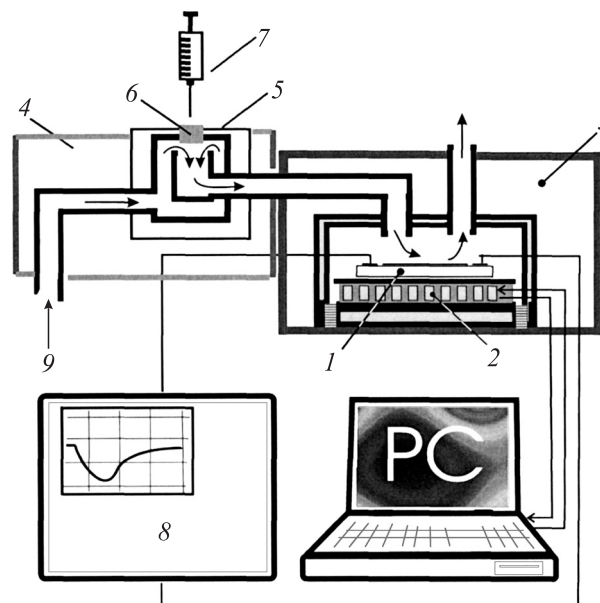


Рис. 1. Блок-схема экспериментальной установки: 1 — исследуемый образец; 2 — термоэлектрический элемент; 3 — термостат А; 4 — термостат В; 5 — испаритель; 6 — резиновая мембрана; 7 — микрошприц; 8 — прибор для измерения амплитуды и фазы; 9 — газ-носитель.

Измерялись амплитуда и сдвиг фазы снимаемого с выходного ВШП сигнала как функции времени. Для этого использовался векторный измеритель электрических параметров четырехполосников. В процессе измерений через измерительную камеру протекал поток относительно сухого хроматографически чистого азота (точка росы — не выше — 60°C) с регулируемой скоростью потока $5-30 \text{ cm}^3/\text{min}$. В поток азота можно было вводить пары жидких анализитов с помощью стандартного хроматографического микрошприца и испарительной камеры с резиновой мембраной (см. рис. 1). Температура испарителя равнялась 130°C и была выше температуры кипения всех анализитов, используемых в нашем эксперименте. Температура термостата В также равнялась 130°C . Измерительная камера с исследуемым образцом помещалась в термостат А, в котором поддерживалась постоянная температура 40°C .

Экспериментальные результаты

Изменение количества молекул, находящихся на поверхности звукопровода ПАВ-устройства (в нашем случае — линии задержки), по которой распространяется ПАВ, приводит к изменению скорости распространения и затухания ПАВ, в результате чего изменяются фаза и амплитуда сигнала, снимаемого с выходного ВШП устройства.

На рис. 2 представлены измеренные зависимости изменения фазы ($\Delta\varphi$) и амплитуды (ΔA) сигнала на выходе исследуемой структуры с пленкой МИП при

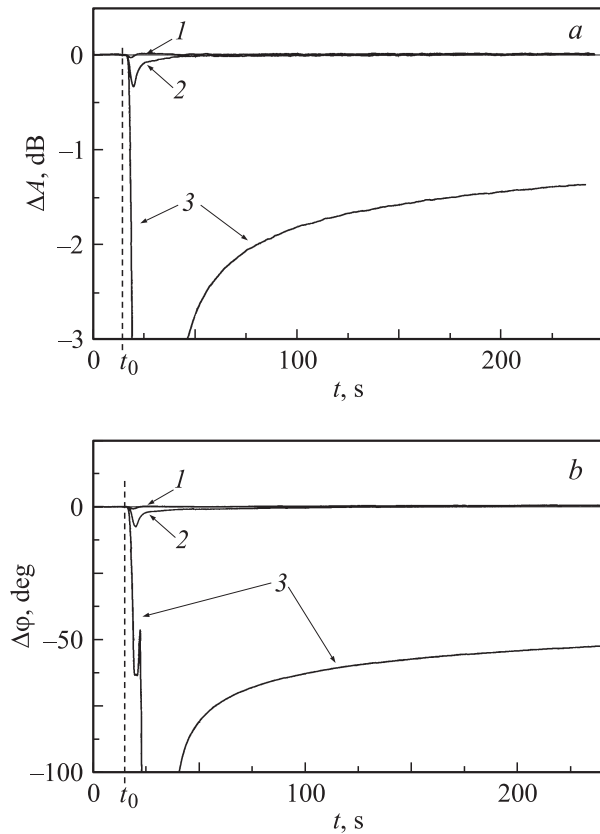


Рис. 2. Изменения амплитуды (а) и фазы (b) сигнала, снимаемого с выходного ВШП как функции времени, при инъекции в испаритель $0.4 \mu\text{l}$ ацетона (1), $0.1 \mu\text{l}$ этилового спирта (2) и $0.1 \mu\text{l}$ морфолина. Скорость потока газа-носителя $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ $T_{\text{SAW}} = 42^\circ\text{C}$, t_0 — время инъекции аналита.

последовательной инъекции (с интервалом 10 min) в газ-носитель $0.4 \mu\text{l}$ ацетона, $0.1 \mu\text{l}$ этилового спирта и $0.1 \mu\text{l}$ морфолина. Эти измерения относятся к образцу, который перед измерениями помещался в вакуумную камеру и выдерживался там при температуре 50°C и вакууме порядка 10^{-5} Pa в течение трех часов, что позволяло практически полностью „вымывать“ молекулы морфолина из МИП [7].

Можно видеть, как изменяются амплитуда и фаза выходного сигнала при сорбции молекул аналита на поверхности исследуемого образца, когда пары аналита в газе-носителе достигают измерительной камеры, и как изменяются амплитуда и фаза после того, как пары аналита покидают камеру (это происходит приблизительно через 10 s, после наибольшего изменения фазы или амплитуды на представленных зависимостях) и начинается процесс десорбции. Из этих зависимостей видно, что исследуемая структура в десятки раз более чувствительна к морфолину, чем к ацетону или к этанолу. Видно также, что измененные фаза и амплитуда после выхода паров морфолина из измерительной камеры возвращаются к исходному уровню значительно медленней, чем для других аналитов, т.е. десорбция молекул морфолина

происходит гораздо дольше, чем десорбция молекул других аналитов. Для полного „восстановления“ образца при комнатной температуре на воздухе требуется значительное время (около десяти часов).

Однако оказалось возможным проводить относительные измерения, не дожидаясь полного восстановления образцов после абсорбции аналитов. Для этого достаточно было выдержать образец в потоке азота при температуре 65°C (максимальная температура, которую позволял поддерживать ТЭЭ) в течение 10 min, после этого процесс восстановления идет очень медленно, и можно считать, что свойства образцов практически не изменяются в течение как минимум нескольких часов. Все результаты, приведенные ниже, были получены при таком „ускоренном“ режиме восстановления (десорбции).

На рис. 3 представлены результаты измерения зависимостей от времени изменения фазы сигнала, снимаемого с выходного ВШП исследуемого образца, при введении в измерительную камеру паров растворов морфолина различных концентраций в воде и в этиловом спирте. Видно, что величина максимального изменения фазы сигнала практически не зависит от концентрации мор-

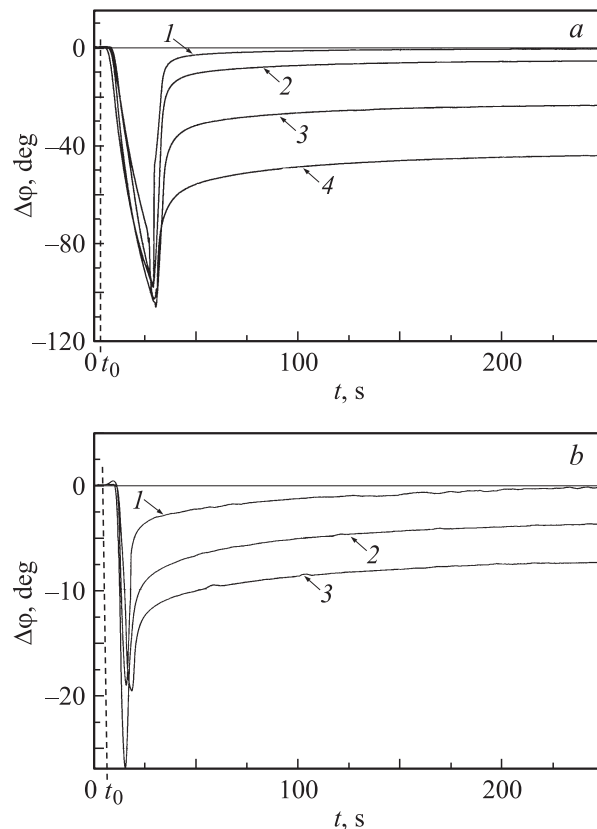


Рис. 3. Зависимости фазы сигнала от времени при введении в измерительную камеру паров растворов морфолина различных концентраций объемом $0.2 \mu\text{l}$: а) в воде, 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10%; б) в этиловом спирте, 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10%. Скорость потока газа-носителя $6 \text{ cm}^3/\text{min}$. $T_{\text{SAW}} = 42^\circ\text{C}$, t_0 — время инъекции аналита.

фолина в растворах, а имеет место существенная зависимость от концентрации морфолина времени релаксации фазы сигнала к ее первоначальному значению после того, как пары аналита покинут измерительную камеру. Измеренные амплитудные зависимости для данных образцов имели аналогичный характер.

Аналогичные измерения были проведены с растворами в воде и этаноле других веществ, близких по составу к морфолину (бензол, диоксан, циклогексан). Результаты этих измерений показали, что наибольшее время возвращения сигнала к первоначальному значению было для аналитов, содержащих именно морфолин.

Чтобы убедиться, что такой характер зависимостей связан именно с наличием пленки МИП на пути распространения ПАВ, были измерены зависимости от времени изменения амплитуды и фазы сигнала, снимаемого с выходного ВШП „чистой“ линии задержки без пленки МИП, при введении в испаритель аналитов, содержащих морфолин.

На рис. 4 представлена одна из таких зависимостей. Отчетливо видно, что фаза сигнала после выхода паров аналита из измерительной камеры возвращается практически за то же время, за которое она достигала максимального значения, т.е. время адсорбции равно времени десорбции. Таким образом, характерные зависимости фазы (и амплитуды) от времени, приведенные на рис. 2, 3, получаются благодаря наличию пленки МИП на звукопроводе.

Известно, что полимерные пленки используются в качестве средства повышения чувствительности химических ПАВ-датчиков. Исследуемые нами пленки МИП при их синтезе содержали 10% объема молекул морфолина, и в своей основе они являются полимерными пленками, наноразмерные молекулярные ловушки занимают в таком полимере лишь максимум 10% их объема. Поэтому возник вопрос о роли самого полимера в процессе детектирования паров морфолина в наших

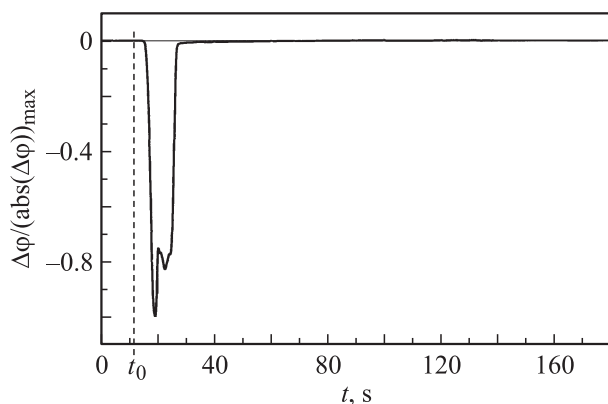


Рис. 4. Зависимость от времени нормированной величины изменения фазы сигнала, снимаемого с выходного ВШП образца без пленки МИП, при введении в испаритель $0.1 \mu\text{l}$ 10%-го раствора морфолина в воде. Скорость потока газа-носителя $6 \text{ cm}^3/\text{min}$, $T_{\text{SAW}} = 38^\circ\text{C}$, t_0 — время инъекции аналита.

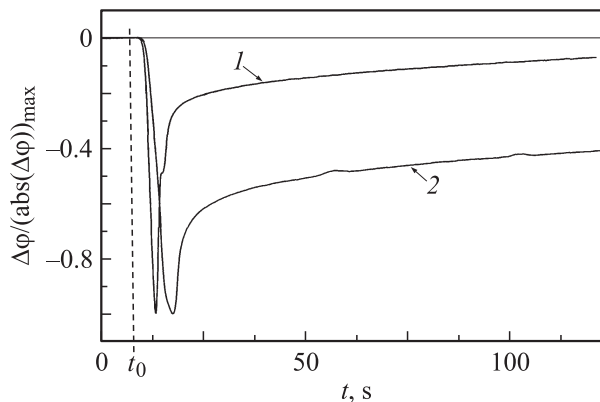


Рис. 5. Зависимости от времени нормированной величины изменения фазы сигнала в образце с полимерной пленкой (без зашитого морфолина) длиной 5 mm и в образце с пленкой МИП (с зашитым морфолином) длиной 3 mm при введении в испаритель $0.2 \mu\text{l}$ 10%-го раствора морфолина в этаноле. $T_{\text{SAW}} = 42^\circ\text{C}$. Скорость потока газа-носителя $6 \text{ cm}^3/\text{min}$, t_0 — время инъекции аналита.

экспериментах. Для выяснения этого вопроса были специально изготовлены образцы структур с точно такой же по составу полимерной пленкой, но без „защитных“ в нее молекул морфолина, т.е. в данном случае в полимере отсутствовали молекулярные ловушки.

На рис. 5 приводятся результаты сравнения откликов на одни и те же растворы морфолина, полученные в структурах с пленкой МИП и с „чистой“ пленкой полимера в одинаковых условиях эксперимента, за исключением длины пленки в направлении распространения ПАВ: пленка МИП имела длину 3 mm, а „чистая“ пленка — 5 mm. Из данных рис. 5 видно, что полимерная пленка без молекулярных ловушек также приводит к увеличению времени возвращения фазы к исходному значению (замедлению процесса десорбции молекул морфолина), однако в пленках МИП (с молекулярными ловушками) это замедление существенно больше. Отметим, что полимерная пленка, как „чистая“, так и с молекулярными ловушками для морфолина, несколько замедляет процесс десорбции и для других аналитов.

Заключение

Выполненные экспериментальные исследования влияния сорбции молекул различных аналитов на распространение ПАВ в структуре пьезоэлектрик—пленка МИП с молекулами морфолина в качестве шаблонных выявили особенность сорбции молекул морфолина в этой структуре. Эта особенность заключается в максимально большом времени десорбции для морфолина по сравнению со всеми использованными в эксперименте аналитами.

Полученные результаты показывают перспективность использования структур пьезоэлектрик—пленка МИП

для создания особо селективных химических ПАВ-датчиков. Причем в качестве отклика в таких датчиках можно использовать время релаксации выходного сигнала после прекращения воздействия. Алгоритмы использования времени релаксации в качестве отклика датчиков в настоящее время разработаны и применяются, например, в волоконно-оптических датчиках флуоресцентного типа [8].

Авторы выражают благодарность Б.И. Западинскому и сотрудникам руководимой им лаборатории за изготовление пленок МИП.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант РФФИ № 07-07-00110.

Список литературы

- [1] Гуляев Ю.В., Медведь А.В. // Изв. вузов. Радиофизика. 1983. Т. 26. № 8. С. 911.
- [2] Гуляев Ю.В., Медведь А.В., Ван Фонг Хоанг // Радиотехника. 2002. № 1. С. 90–107.
- [3] Wohltjen H., Dessy R.E. // Anal. Chem. 1979. Vol. 51 (9). P. 1458–1464.
- [4] Гедриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // Успехи биологической химии. 2006. Т. 46. С. 149–192.
- [5] Dickert F.L., Lieberzeit P.A., Hayden O., Gazda-Miarecka S., Halikias K., Mann K.J., and Palfinger Ch. // Sensors. 2003. Vol. 3. P. 381–392.
- [6] Shi-Hung Hoang, Gor-Don Horng, Chen-Yu Chiang et al. // Tamkang J. of Sci. and Eng. 2004. Vol. 7. N 2. P. 99–102.
- [7] Роцин А.В., Кумпаненко И.В., Медведь А.В. и др. // Хим. Физ. 2007. Т. 26. № 10. С. 7–17.
- [8] Stokes J. and Palmer G. // Sensors. 2002. Vol. 19. N 8. P. 121–124.