

METODA QCM-D DOBÝVÁ JEDEN OBOR ZA DRUHÝM

ZIMA J., ELEDER P.

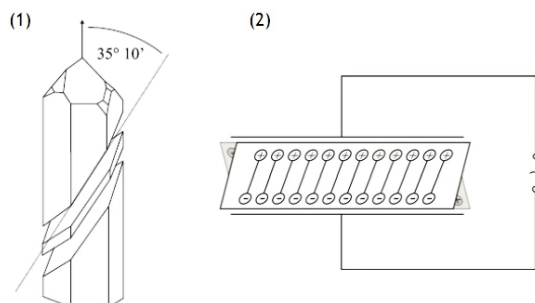
CHROMSPEC spol. s r.o., info@chromspec.cz

Křemenné mikrováhy (Quartz Crystal Microbalance, QCM) slouží k určení velmi malých hmotností za využití piezoelektrického jevu. Tato metoda QCM nabízí široké uplatnění v mnoha průmyslových i vědních oborech, od povrchové vědy přes potravinový průmysl, farmacii, ekologii, až po nanotechnologie, biotechnologie a medicínu. Švédská firma Q-Sense doplnila standardní metodu QCM o analýzu disipace energie (QCM-D), která ještě komplexněji charakterizuje tenké vrstvy látek na povrchu krystalu a tím dále rozšiřuje škálu možných aplikací.

Starý objev, nová metoda

Původní objev piezoelektrického jevu bratrů Jaquese a Pierra Curie v roce 1880, využití vlastností AT-štěpeného krystalu křemene a Sauerbreyova rovnice, kterou G. Sauerbrey roku 1959 popsal závislost frekvence střídavého proudu, procházejícího piezoelektrickým krystalem, na hmotnosti látek na něm uložených, daly vzniknout metodě QCM. Tato metoda byla ještě v poslední dekádě 20. století zdokonalena měřením disipace energie.

Obr. 1 – AT-štěpený křemenný krystal (1) a elektrický obvod se znázorněním deformace piezoelektrického krystalu (2)



Měření v řádu nanogramů

Základem měření QCM je AT-štěpený křemenný krystal, připojený ke zdroji střídavého napětí pomocí dvou elektrod a pokrytý tenkou vrstvou kovu, většinou zlata. Krystal kmitá na své vlastní rezonanční frekvenci. Jestliže na povrch kovové vrstvy na krystalu adsorbují další molekuly, zvýší se jeho hmotnost, a sníží se frekvence střídavého proudu. Tuto změnu lze měřit a s použitím softwaru ze Sauerbreyovy rovnice vypočítat změnu hmotnosti. Jedná se o velmi citlivou metodu umožňující sledovat rozdíly hmotností v řádu nanogramů. Frekvenční změna (Δf) 1 Hz je rovna změně hmotnosti 2,3 ng.

K molekulám adsorbovaným na kovové vrstvě na povrchu krystalu můžeme přidat další látku a sledovat vzájemné interakce molekul a kinetiku probíhajících reakcí. Mezi hlavní přednosti této metody patří měření v reálném čase bez potřeby značení molekul a na rozdíl od optických metod jako SPR či RIFS postižení i vlivu solvátového obalu molekul adsorbované vrstvy.

QCM-D

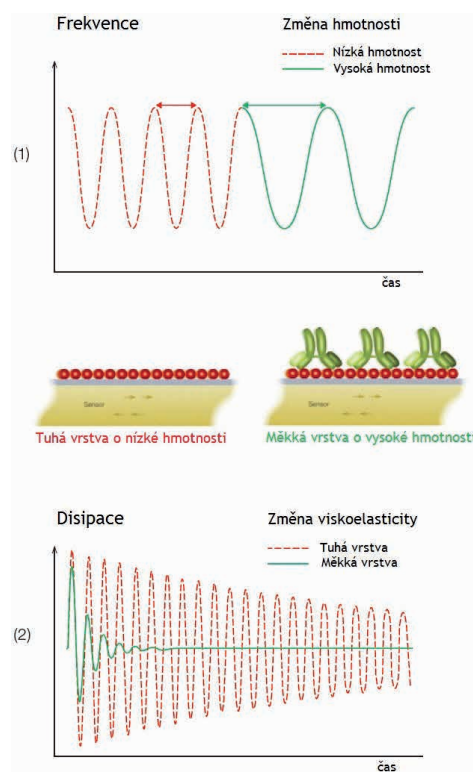
Rozšíření metody QCM o měření disipace označujeme jako QCM-D. Disipace neboli ztráta energie, vypovídá o tom, jak rychle vrstva látky na povrchu krystalu pohlcuje energii. Je zaznamenána poté, co je krátce přerušeno buzení křemenného krystalu střídavým proudem. Toto přerušování probíhá v krátkých intervalech v průběhu celého měření. Jako výsledek dostaneme spolu s křivkou změny rezonanční frekvence také křivku disipace energie. Ta vypovídá především o reologických vlastnostech adsorbované vrstvy jako je tuhost, tloušťka, viskoelastická apod.

Q-Sense

Firma Q-Sense vyvíjí a vyrábí přístroje pro QCM-D od roku 1999. Jádrem těchto zařízení je tenký senzor kruhového tvaru, pokrytý z každé strany jednou elektrodou. Ty slouží k přenosu elektrického proudu a jedna z elektrod zároveň představuje kovovou vrstvu, na

níž probíhají výše zmíněné jevy. Senzor lze umístit do různých typů modulů, které umožňují simultánní elipsometrická či elektrochemická měření, mikroskopické pozorování vzorku nebo průběžný průtok kapaliny přes senzor. Je zde udržována stálá teplota, aby bylo dosaženo reprodukovatelnosti výsledků. Modul je připojený ke zdroji napětí a k počítači. Vše je možné sledovat v reálném čase na obrazovce a analyzovat pomocí speciálního softwaru Q-Tools.

Obr. 2 – Vazba měkké a silné molekulové vrstvy (zeleně) na tuhou a tenkou vrstvu (červeně) je doprovázena poklesem rezonanční frekvence (1) kmitání piezoelektrického krystalu a zvýšením disipace energie (2)



Obr. 3 – Tenký křemenný senzor pokrytý z obou stran elektrodami v modulu přístroje Q-Sense



Aplikace

Metoda QCM-D nabízí obrovské množství aplikací napříč průmyslovými i vědními obory. V průmyslu jde zejména o měření tloušťky vrstvy nanosené při elektrolytickém, naprašovacím nebo napařovacím pokovování. Dále se metoda používá ke sledování tvorby polyelektrolytických vrstev a k charakterizaci polymerů a tenkých filmů. Ve výzkumu životního prostředí slouží QCM k měření množství a druhů toxických látek v ovzduší, ve farmácii k zabránění ztrát při výrobě léčiv, způsobených jejich agregací, nebo k cílenému doručení farmak do požadovaného místa v těle. V současné době se aplikace QCM rozšiřují o rychle se rozvíjející obory nanotechnologie a biotechnologie. Jde o studium vlastností nanovláken, nanovrstev, procesy samoseskupování nanočástic či rizika pro zdraví a životní prostředí, plynoucí z používání nanomateriálů. Biotechnologové mohou pomocí QCM zkoumat buněčnou adhezi, interakce biomolekul a jejich strukturální změny nebo uměle vytvářet lipidové dvojvrstvy, charakteristické pro buněčné membrány. QCM je také užitečným nástrojem pro vývoj léčiv, biopaliv a solárních článků nové generace.

Tvorba lipidových dvojvrstev: Srovnání QCM-D a SPR

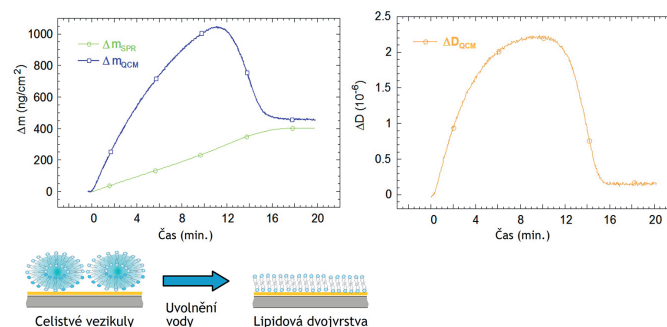
Jako příklad aplikace QCM-D poslouží sledování tvorby lipidové dvojvrstvy z jednotlivých vezikul na povrchu SiO_2 . Byla srovnána metoda QCM-D s metodou SPR (rezonance povrchového plazmonu). Následující aplikace ukazuje, jak užitečné je použít více metod při studiu dané problematiky, v tomto případě molekulární adsorpce lipidů.

Lipidové vezikuly po adsorbci na různé typy povrchů vytváří různé struktury. Na silně hydrofilním povrchu SiO_2 zaujmají tvar dvojvrstvy. Sledování hmotnosti na jednotku plochy pomocí QCM-D a SPR ukázalo, jakým způsobem je tato dvojvrstva formována v reálném čase.

Měření pomocí SPR ukazuje postupné zvyšování hmotnosti lipidů na povrchu. Hmotnost měřená pomocí QCM-D zpočátku rychle roste a po dosažení maxima prudce klesá, až na hodnotu blízkou teoretické hmotnosti lipidové dvojvrstvy. Podobně křivka disipačního signálu QCM-D prochází přes maximum a pak klesá téměř k nule, což ukazuje na změnu viskoelastických vlastností adsorbované vrstvy. Z toho lze usoudit, že vezikuly adsorbují na povrch SiO_2 vcelku a praskají teprve po dosažení kritické povrchové koncent-

race. Rozdíl ve výsledcích měření oběma metodami spočívá v tom, že SPR zaznamenává pouze hmotnost samotné adsorbované vrstvy, zatímco QCM-D je schopna detekovat také hmotnost kapaliny v ní adsorbované, v tomto případě hmotnost vody uvnitř vezikulů a mezi nimi. Tato schopnost představuje hlavní výhodu QCM-D oproti jiným technikám měření malých hmotností. Použitím obou metod jsme tak schopni přesně spočítat hmotnost kapaliny adsorbované ve vrstvě a získat podrobnější informace o průběhu celého adsorpčního procesu.

Obr. 4 – Sledování adsorpce lipidových vezikulů na vrstvu SiO_2 jako funkce změny hmotnosti na jednotku plochy v reálném čase pomocí technik SPR a QCM-D (vlevo). SPR zaznamenává pouze hmotnost samotných vezikulů, zatímco QCM-D navíc také hmotnost vody uvnitř nich a mezi nimi. Vrchol křivky v čase 11 min. vyjadřuje kritickou povrchovou koncentraci, při níž vezikuly praskají, a rychle se utváří souvislá lipidová dvojvrstva. Měření změny disipace energie QCM-D (vpravo) potvrzuje, že z počátku jsou vezikuly celistvé a celková vrstva je tedy měkká, zatímco po dosažení kritické povrchové koncentrace se vrstva rychle stává rigidní, jak vezikuly praskají a tvoří souvislou lipidovou dvojvrstvu.



Závěr

QCM-D představuje zdokonalení starší metody QCM určování malých hmotností a umožňuje také zjištění viskoelastických vlastností tenkých vrstev. Díky tomu získává uplatnění v široké škále průmyslových i vědeckých oborů.

Literatura

KELLER, C. et al. Formation of Supported Membranes from Vesicles. *Physical Review Letters*, 2000, vol. 84, no. 23, s. 5443–5446