

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. М. В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи
УДК 621.372; 621.373

Алешин Юрий Константинович

ДИАГНОСТИКА ПОВЕРХНОСТНЫХ И ОБЪЕМНЫХ
СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ С
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО СЕНСОРА

01.04.03 – радиофизика
01.04.01 – приборы и техника физического эксперимента

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2009

Работа выполнена на кафедре фотоники и физики микроволн (ранее радиофизики) физического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,
профессор А. П. Сухоруков

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,
профессор А. А. Волков

Доктор физико-математических наук,
профессор Н. Л. Левшин

Ведущая организация: Московский авиационный институт
(государственный технический университет)

Защита состоится «11» июня 2009 года в 16⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д501.001.67 при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, г. Москва, Ленинские горы, МГУ. Д.1, стр.2, физический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале научной библиотеки им. А.М. Горького МГУ им. М.В.Ломоносова (физический факультет).

Автореферат разослан «_____» _____ 2009 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета Д.501.001.67
кандидат физико-математических наук,
доцент

А.Ф. Королев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

В современных научных исследованиях, проводимых в области биохимии, физической химии, химической физики и нанотехнологий, важную роль играют сверхчувствительные методы измерения физических характеристик различных веществ. Среди них особое место занимают методы, применяющие пьезокварцевые резонаторы (ПКР). Их работа основана на высокой чувствительности частоты колебаний кристалла кварца к внешним воздействиям, таким как температура, давление, присоединение массы, структурные модификации веществ, находящихся в контакте с пьезоэлементом и т.д. В частности, в установках по вакуумному напылению пьезодатчики (ПД) применяются в качестве толщиномеров для контроля роста пленок.

Для аналитического определения концентраций индивидуальных веществ в жидких средах и толстых пленочных покрытиях в реальном времени широко используется метод пьезокварцевого микровзвешивания. Однако в настоящее время при разнообразии объектов тестирования с помощью селективных покрытий применяется, как правило, методика проведения диагностики, основанная на результатах предварительных измерений свойств пленок при вакуумном напылении без учета воздействия внешних физических факторов на работу ПД. Поэтому при исследовании различных физико-химических процессов необходимо каждый раз проводить тщательную калибровку ПД, используя независимые методы измерения изучаемых свойств. С этой целью необходимо установить связь физических процессов на поверхности ПКР с перестройкой частоты пьезокварцевого генератора. Таким образом, для решения аналитических задач требуется модифицировать поверхность ПКР под выбранные сенсоры и затем применить откалиброванные методы пьезокварцевого микровзвешивания. С помощью таких ПД можно проводить измерения физических полей и определять параметры окружающей среды.

Цель работы: изучить процессы механических и электрофизических воздействий на поверхность ПКР, изменяющих его колебательные характеристики, такие как резонансная частота, добротность, ширина резонанса и т.д. Экспериментально и теоретически изучить возможности применения ПКР в качестве селективных датчиков для измерения физических и физико-химических характеристик окружающих газовых и жидких сред. Разработать экспериментальные установки с активными и пассивными ПКР, позволяющими изучать в режиме реального времени изменения концентрации индивидуальных химических и биохимических веществ, диэлектрическую проницаемость жидкостей, а также измерять индукцию магнитного поля.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- изучение совокупности физических и физико-химических процессов на поверхности и в объеме ПКР, являющегося частото задающим элементом комплекса пьезокварцевого микровзвешивания;
- экспериментальное подтверждение модели, описывающей линейный уход базовой частоты ПКР при нанесении массы на его поверхность;
- изучение процессов формирования слоев на поверхности ПКР в установке по измерению кривых сорбции-десорбции в газовой фазе;
- выполнение селективных многослойных покрытий на поверхности датчика в жидкой фазе, окружающей резонатор;
- исследование влияния характеристик окружающей датчик жидкости на изменение его базовой частоты.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- разработана и создана установка для параллельного электрохимического измерения нанесенного слоя вещества, которая применена для калибровки чувствительности ПД, использующего методику пьезокварцевого микровзвешивания;

- экспериментально установленная линейная зависимость ухода базовой частоты генератора с ПКР от присоединенной к его поверхности массы в большом диапазоне изменения приложенной нагрузки;
- создана установка с магниточувствительным слоем на поверхности ПКР, позволяющая регистрировать индукцию неоднородного магнитного поля;
- методика оптимизации нанесения селективных слоев на поверхность ПКР на основе анализа данных измерений массы каждого слоя;
- химическое присоединение антитела к вирусу картофеля на поверхности ПКР и создан масс-чувствительный датчик селективного определения антигенов в растворе;
- метод диэлектromетрии бинарных жидких сред, основанный на зависимости диэлектрической проницаемости от объемной концентрации компонент, применен к анализу структурных изменений в системе «этиловый спирт – вода».

Достоверность результатов диссертации обеспечена корректностью решаемых задач и экспериментальным их сопровождением, использованием обоснованных методов расчетов моделей, а также хорошим совпадением полученных результатов с данными моделирования.

Научная и практическая значимость работы:

Разработанный и апробированный большой класс ПД с селективными покрытиями для прямого определения с высокой точностью концентраций индивидуальных веществ в жидких и газовых средах может найти применение в аналитических приложениях физической химии, биохимии, физической метрологии и нанотехнологий.

Методика измерения диэлектрической проницаемости бинарных смесей позволяет определять структурные изменения при варьировании соотношения концентраций их компонент.

Нанесение магниточувствительных покрытий на поверхность ПКР позволяет регистрировать индукцию неоднородного магнитного поля.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Метод калибровки чувствительности пьезокварцевого микровзвешивания с помощью контроля ПКР-измерений электрохимическим способом.

2. Соотношение между частотой ПКР и диэлектрической проницаемостью окружающей среды, учитывающее влияние геометрических размеров резонатора. Экспериментальное подтверждение этого соотношения во всем частотном диапазоне ПКР - генератора.

3. Создание сенсора неоднородного магнитного поля с помощью нанесения на поверхность ПКР слоя «магнитной» жидкости, испытывающего механическое воздействие и тем самым меняющего базовую частоту.

4. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации бинарной смеси «спирт-вода», определенная методом погружения ПКР в жидкость.

Личный вклад диссертанта.

Диссертантом лично проведено теоретическое моделирование, разработаны методики измерений и созданы экспериментальные установки. Он лично вместе с соавторами провел измерения и провел анализ полученных результатов.

Апробация работы.

Материалы диссертации докладывались на VII, VIII, IX, X и XI Всероссийских школах-семинарах "Физика и применение микроволн" (Московская область, 1999, 2001, 2003, 2005, 2007 гг.), VII и X Всероссийских школах-семинарах "Волновые явления в неоднородных средах" (Московская область, 2000, 2006 гг.), IV конференции «Химики Северного Кавказа – производству» (Махачкала, 21-24 мая 1996г.), 7-ой Всероссийской научно-технической конференции «Состояние и проблемы измерений» (Москва, МВТУ им. Н. Э. Баумана, 28-30 ноября 2000 г.), VIII

Международном симпозиуме ФЭКС (Светлогорск, Россия, 18-25 сентября 2005 г.), конференции «Всемирный год физики в Московском университете» (Москва, 15-17 сентября 2005 г.), XVIII, XIX и XX Симпозиумах "Современная химическая физика" (Туапсе, 2006, 2007 и 2008 гг.).

Материал диссертации докладывался и обсуждался на семинарах кафедр химии нефти, коллоидной химии и электрохимии химического факультета МГУ, кафедры фотоники и физики микроволн (радиофизики) физического факультета МГУ.

Публикации.

Основные результаты диссертации изложены в 4 статьях и 14 тезисах докладов, список которых приводится в конце автореферата.

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, включающего 87 наименований. Общий объем работы составляет 140 страниц, 56 рисунков и 14 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **первой главе** обосновывается актуальность избранной темы, формулируются цель работы, защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость, излагается общая постановка задач и описывается структура диссертации. Представлен обзор литературы, в котором кратко описано явление пьезоэлектричества. Приведены принципы работы ПКР и особенности технологического применения резонаторов открытого типа в качестве сенсоров, их преимущества и возможные режимы стабильной работы. Представлен метод пьезокварцевого микровзвешивания, проанализированы особенности его экспериментальной реализации в зависимости от внешних условий, радиофизических параметров схемы генераторов и различных вариантов покрытий электродов ПД. Обсуждены возможности применения пьезосенсоров в исследованиях по нанотехнологиям, физике поверхности, аналитической, физической,

биологической химии и химической физики; особенно в условиях жидких сред. Дается анализ методик экспериментальных измерений физических характеристик сред, окружающих пьезорезонатор.

Во **второй главе** исследовались свойства нанесенного однослойного покрытия электрода ПКР. Присоединенный слой вещества одного химического состава и структуры позволил определять индивидуальные характеристики взаимодействия систем: «слой-металл», «слой сорбента-пары» и «магнетит-индукция слабого магнитного поля».

Описана установка, позволяющая определять чувствительность метода пьезокварцевого микровзвешивания с помощью электрохимических методов, и приведены данные соответствующих экспериментов. Калибровка пьезокварцевого датчика производилась в процессе электрохимического осаждения на поверхность электрода серебра и меди при непрерывно действующей установке микровзвешивания. Осаждение осуществляется с точностью не менее чем 10 нг. Для устранения возможных химических реакций использовались специальные электролиты. Во время эксперимента поддерживалась температура 20°C. В работе использовались бидистиллированная вода и образцы химически чистых веществ, полученных путем перегонки (марки ХЧ), дважды перекристаллизованные соли. Снятие (растворение) и осаждение проводилось при различных режимах: изменялась величина тока от 10 мкА до 150 мкА, изменялись времена пропуска тока от 10 с до 100 с. Экспериментально найдены коэффициенты чувствительности: (4.1 ± 0.05) нг/Гц см² при осаждении серебра, 4.3 ± 0.05 нг/Гц см² при растворении серебра, 4.0 ± 0.05 нг/Гц см² при осаждении меди, 4.1 ± 0.05 нг/Гц см² при растворении меди. Расхождение между чувствительностями для разных металлов обусловлено упруго-механическими свойствами наносимых пленок.

Эксперимент по определению частотного диапазона уверенной работы пьезокварцевого сенсора показал, что генерация прекращается при изменении частоты резонатора $\Delta f = - (10 \div 12)$ кГц. Описанная установка не

только измеряет чувствительность ПКР, но также является высокоточным масс-чувствительным датчиком электрохимических процессов на поверхности электрода ячейки.

Приведены результаты применения ПКР с базовой частотой колебаний 10 мГц в качестве сенсора ароматических углеводородов, содержащихся в парах и газах при большой массе модифицированного слоя. На созданной установке получены кривые ухода частоты при сорбции – десорбции паров и газов на поверхности модифицированного ПКР. В ее работе заложен принцип динамического разбавления. Содержание органических веществ в газовом потоке контролировалось с помощью газового хроматографа (в качестве эталона использовался толуол). Для повышения чувствительности и надежности работы сенсоров оптимизированы методики нанесения аэросила (А-380), тетраэтоксисилана (ТЭОС). Оба вещества представляют собой сильнопористые структуры, которые обладают сорбционной избирательностью при регистрации паров исследуемого вещества, а не газа носителя. Исследование адсорбционных свойств модифицированных ПКР потребовало получения разбавленных газовых смесей. Измерения проводились по методу насыщения газа-носителя парами компонента. Данный метод обеспечивает простоту проведения измерений, возможность быстрой замены адсорбата и контроля концентрации разбавленных газовых смесей. Для выявления оптимального количества наносимого адсорбента была исследована зависимость ухода базовой частоты модифицированного резонатора от массы нанесенного покрытия. Однако углы наклона экспериментально полученных прямых различались для разных сорбентов: для Аэросила Δf (кГц) = 1.22 Δm (мкг); для ТЭОС Δf (кГц) = 2 Δm (мкг). Было отмечено, что срыв генерации (перегрузка) ПКР происходил независимо от природы покрытия при уменьшении базовой частоты колебаний на 1.6 кГц в схеме «емкостная трехточка». Максимальное количество покрытия (по весу), которое можно было нанести на использованные в работе резонаторы, составляло 13 и 8 мкг для Аэросила и ТЭОСа соответственно. При нанесении "больших" количеств адсорбента

наблюдалась низкая воспроизводимость свойств получаемых покрытий, что, может быть связано с «жесткостью» покрытий. Выявлено, что толщины слоев являются кратными значению монослоя. Сделан вывод, что сорбирующее вещество на поверхности ПКР самоорганизуется по слоям в процессе нанесения.

Были созданы и эксплуатировались установки для измерения концентраций поверхностно-активных веществ, сложных ароматических углеводородов, фрагментов биохимических структур, вирусов, опиятов, канцерогенов и т.д.

Для описания работы ПКР-датчика в условиях нагрузки необходимо определить характер влияния распределенной по поверхности ПКР внешней силы. Использовался ПКР с нанесенным тонким магнитным слоем. Неоднородное внешнее магнитное поле действует на нанесенный магнитный слой и меняет частоту колебаний ПКР. Для проверки метода регистрации магнитного поля с помощью пьезосенсора была создана экспериментальная установка (рис. 2).

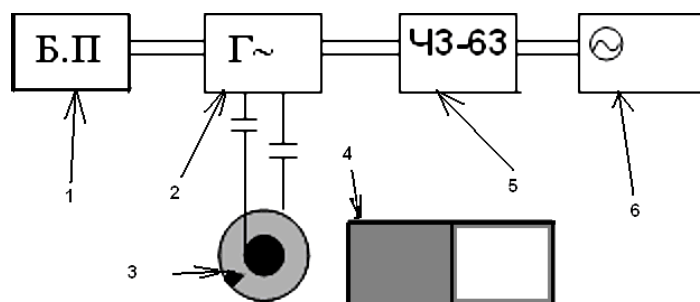


Рис. 1. Блок-схема установки. 1- блок питания, 2-генератор, 3-ПКР с магнитным слоем, 4-магнит, 5- частотомер, 6-осциллограф.

Покрытием служила магнитная жидкость, сорбирующаяся на кристаллах серебра электрода ПКР. Магнитная жидкость состоит из искусственно выращенных кристаллов магнетита Fe_3O_4 , размер которых 10 нм, помещенных в стабилизатор (олеиновая кислота). Молекулы олеиновой кислоты являются линейными и их размер 2 нм. Кристаллы магнетита

химически связываются со стабилизатором и представляют собой частицы с размерами 12÷15 нм. Плотность магнитной жидкости при 20°C равна 1.388 г/см², вязкость 15.99 спуаз. Частицы такого размера легко попадают в поры электродов, размер которых гораздо больше. Получена зависимость частоты ПКР от расстояния между магнитом и поверхностью резонатора. Толщина нанесенного покрытия, рассчитанная по формуле Сейербрея, была равна $8 \cdot 10^{-7}$ м.

Экспериментальные данные были обработаны и в результате получено выражение, описывающее гиперболическую кривую $Y = -0.45 + 4.6/X^2$, где Y- изменение частоты сенсора в кГц, X- расстояние от поверхности сенсора до магнита в мм (рис. 2).

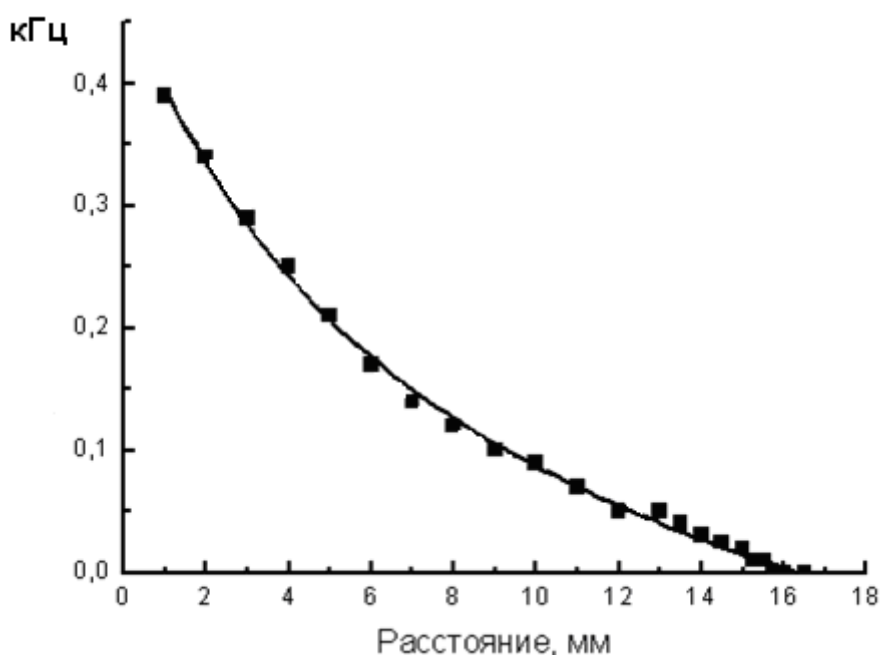


Рис 2. Зависимость изменения частоты генератора от расстояния между магнитом и ПКР.

Индукция магнитного поля используемого магнита была измерена с использованием миллитесламетра МЦРМИ ТП2-2У (диаметр датчика 1 см). Точность измерения индукции 0,1 мТл. Полученная гипербола была сравнена с экспериментальной кривой. В результате определена экспериментальная зависимость изменения частоты генератора от величины индукции

магнитного поля, носящая линейный характер (рис. 3).

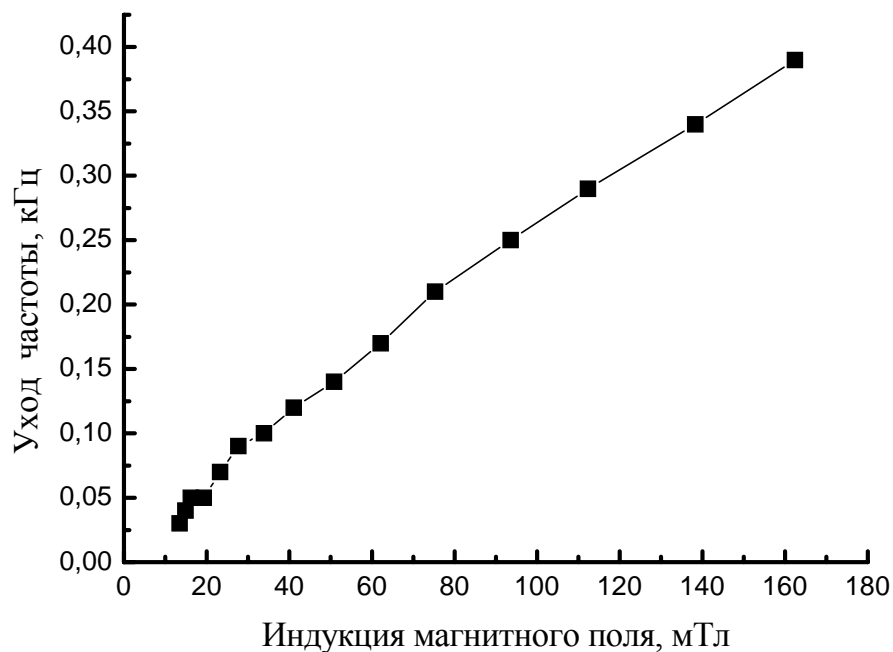


Рис. 3. Экспериментальная зависимость ухода частоты генератора от индукции неоднородного магнитного поля.

В **третьей главе** представлены результаты исследований особенностей изготовления сенсоров с многослойными селективными покрытиями для количественного определения концентраций сложных химических и биохимических субстанций в жидких средах. Химически модифицированные металлические электроды ПКР должны быть оптимизированы по структуре и по составу для решения задач анализа состава растворов.

Пьезокварцевый сенсор состоит из ПКР с нанесенными на электроды многослойными покрытиями, селективно взаимодействующими с массой исследуемого вещества. Контролируемый процесс измерения толщины нанесенных покрытий приводит к оптимизации массы каждого слоя, что позволяет расширить рабочий диапазон датчика. Частотный диапазон ПКР состоит из изменения частоты из-за нанесенного покрытия (технологическая часть) и ухода частоты из-за присоединенной определяемой массы (рабочий диапазон). Было проведено контролируемое изготовление сенсора на овальбумин, вещество, моделирующее большой класс органических молекул,

широко применяемых в химической технологии. Для проведения иммунохимических реакций использовался конъюгат яичного альбумина (овальбумина) с морфином, овальбумин, сыворотки крови человека и кролика, содержащие специфические антитела к морфину, и стандартный раствор морфина с концентрацией 1000 мкг/мл. На ПКР, погруженный в жидкость, проводилось последовательное нанесение шести слоев: 1 - тетраоксисилан, 2 - аминопропилтриэтоксисилан, 3 - глутаровый альдегид, 4 - овальбумин, 5 - трис и 6 - антитела к овальбумину. На каждой стадии модифицирования в начале и в конце реакции измеряли частоту резонатора в растворе модификатора. Результаты измерений при создании датчика на овальбумин приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты измерений ухода частоты ПКР при контроле создания датчика на овальбумин.

Номер слоя	Характеристика слоя	Уход частоты, Гц
1	полислой	3700
2	полислой	1300
3	монослой	1400
4	монослой	17000
5	островковое покрытие	100
6	монослой	34500

Наращивание слоя прекращалось после того, как его толщина превосходила размер молекулы, т. е. превышала толщину монослоя. Для изготовленного датчика был рассчитан рабочий диапазон микровзвешивания - 20.6 мкг овальбумина. Это ограничило значение присоединенной массы, которое могло быть измерено в данных условиях. Данный результат, по нашей оценке, превосходит в два раза рабочий диапазон сенсора при неконтролируемом нанесении рабочего слоя.

Проведен эксперимент по количественному определению вируса картофеля в режиме реального времени. Исследовался режим многократного применения одного ПКР и восстановления его чувствительности. В работе использовалась бидистиллированная вода, суспензии вируса картофеля,

антител к этому вирусу, антиген ВТМ, а также суспензия-субстрат зараженного листа картофеля с неизвестным содержанием вируса (образцы были предоставлены кафедрой вирусологии биологического факультета МГУ). Для химического модифицирования поверхности ПКР использовались растворы γ -аминопропилтриэтоксисилана (γ -АПТЭС) в воде, тетраэтоксисилана (ТЭОС) в воде и γ - бромпропилтрихлорсилана (γ -БПТХС) в метаноле. Адсорбцию и десорбцию антигенов определяли по изменению частоты ПКР - генератора. Антигены, связанные с антителами, удалялись HCl-глициновым буфером с рН равным 2.4.

Таблица. 2. Изменение частоты колебаний резонатора для трех типов подготовки электрода: 1) необработанный, 2) обработанный NaOH, 3) механически обработанный.

Материал слоя	Δf , Гц			d, Å		
	1	2	3	1	2	3
γ -АПТЭС	170	320	445	220	95	231
ГА	180	170	155	135	7	141
Антитела	130	125	80	85	50	57
Трис	40	35	25	25	20	15

В качестве связующего элемента между белками и модифицированным кварцевым кристаллом был выбран бифункциональный сшивающий агент - глутаровый альдегид (ГА). Применение трихлорсилана и проведение реакции во влажном растворителе приводит к поликонденсации с образованием пленки модифицированного слоя. Как видно из табл. 2 результирующий уход частоты Δf изменяется в зависимости от способа предварительной обработки, и наиболее глубокая модификация происходит в случае механической подготовки электрода. На активированной поверхности резонатора из фосфатного буфера были иммобилизованы антитела вируса картофеля (рис. 4).

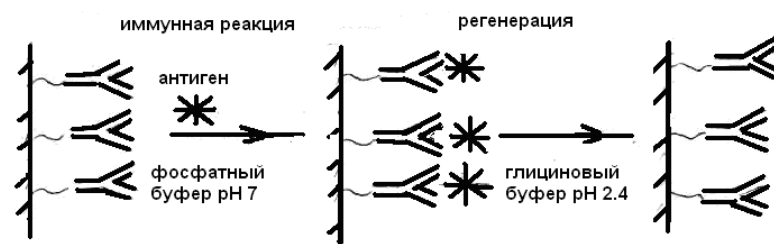


Рис. 4. Схема анализа антигена вируса картофеля на поверхности сенсора.

Иммунохимическая реакция на поверхности ПКР проводилась с серией растворов ХВК в фосфатном буфере (pH 7) с концентрацией $4 \cdot 10^{-7}$ - $6 \cdot 10^{-3}$ мг/мл. Изменение частоты для раствора с одной концентрацией было воспроизводимо при 3 - 5 измерений. Полученные результаты представлены в виде графика (рис. 5).

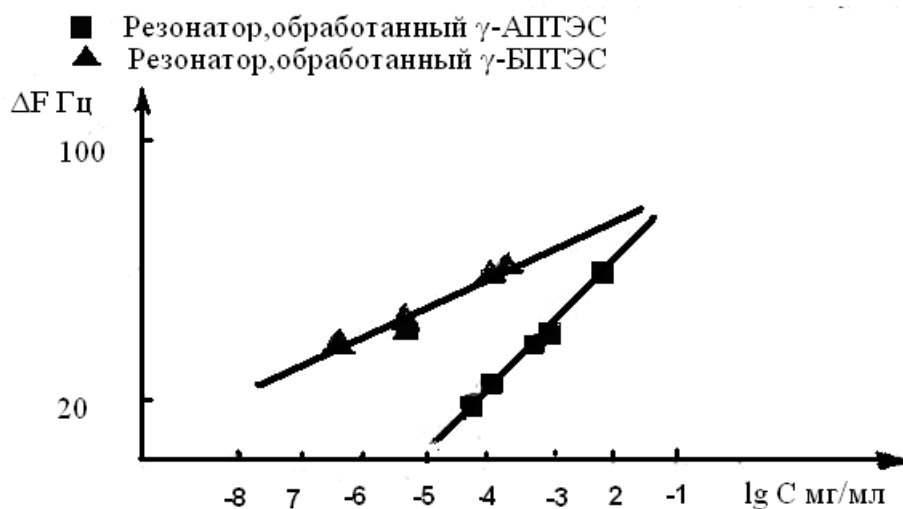


Рис. 5. Градуировочный график для определения концентрации антигена вируса картофеля в растворе.

На количественное измерение было затрачено 2 часа. На определение, проведенное по классическим качественным методикам, необходимо 24 часа.

В **четвертой** главе представлены отдельные методы применения ПКР-сенсора для изучения свойств жидких сред.

Погружение ПКР-сенсора в жидкую среду изменяет условия его функционирования и приводит к особым режимам работы генератора с ПКР, как частотоподающим элементом. Предложена методика определения

величины присоединенной массы с использованием установки для анализа АЧХ. В работе измерены амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) ПКР, не включенного в генераторную схему. Экспериментально обнаружена зависимость вида АЧХ пьезокварцевого резонатора помещенного в жидкость, от ее физических свойств, таких как вязкость, диэлектрическая проницаемость, ρ , плотность и температура. При проведении измерений регистрировались параметры ПКР, включая его добротность (табл.3).

Таблица 3. Зависимость изменения частоты и добротности ПКР от нагрузки на поверхность резонатора.

Объект исследования	Уход частоты Δf , кГц	Добротность Q
Воздух	0	1500
Вода с одной стороны	7.690	230
Вода с двух сторон	17.420	38
Толуол	11.070	70
Этилацетат	11.523	75

Исследовано влияние диэлектрической проницаемости окружающей среды на изменение частоты ПКР. Высокочувствительный пьезодатчик, погруженный в жидкость с диэлектрической проницаемостью ϵ , представлен как конденсатор, состоящий из двух цилиндрических металлических электродов с ограниченными размерами, между которыми находится пьезокварц (рис.6). Диэлектрические свойства окружающей датчик среды, обусловлены химическим составом и молекулярной структурой вещества. Такая схема дает возможность рассчитать влияние на резонансную частоту ПКР изменения емкости ПКР при погружении его в жидкость.

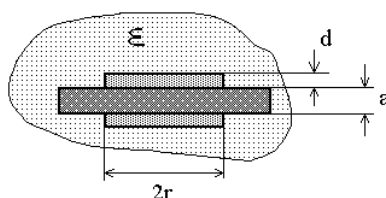


Рис.6. Схема ПКР, помещенного в жидкую среду; r - радиус электродов, d - толщина электрода, a - толщина пьезокварца.

При погружении емкость меняется $C = C_0 + \Delta C$, вследствие чего частота ПКР сдвигается на величину

$$\Delta f = (\Delta C / 2C_0)(\varepsilon - 1)f_0$$

где C_0 – емкость резонатора в вакууме, r – радиус электрода в см, ε – диэлектрическая проницаемость. Так как изменение частоты прямо пропорционально значению емкости, то согласно полученному выражению уход частоты ПКР линейно зависит от диэлектрической проницаемости жидкости.

Для измерения ухода частоты ПКР была создана экспериментальная установка. Пьезорезонатор используется в цепи обратной связи генератора в качестве частото задающего элемента. Проведены измерения ухода частоты ПКР-датчиков двух разных радиусов при погружении в воду одного электрода или обоих электродов.

Методы измерения диэлектрической проницаемости достаточно сложны и недостаточно информативны для специальных задач, требующих меньшего времени измерения и определенных условий эксперимента. Был предложен достаточно простой в реализации способ измерения диэлектрической проницаемости, основанный на изменении базовой частоты ПКР, как емкости, погруженной в жидкость.

$$\varepsilon_{\varepsilon} = 1 + (\Delta f / f_0)(2C_0 / \Delta C),$$

или $\varepsilon_{\varepsilon} = 1 + K \Delta f$.

Изменение емкости приводит к изменению частоты его собственных колебаний, что регистрируется нашей установкой (рис. 7).

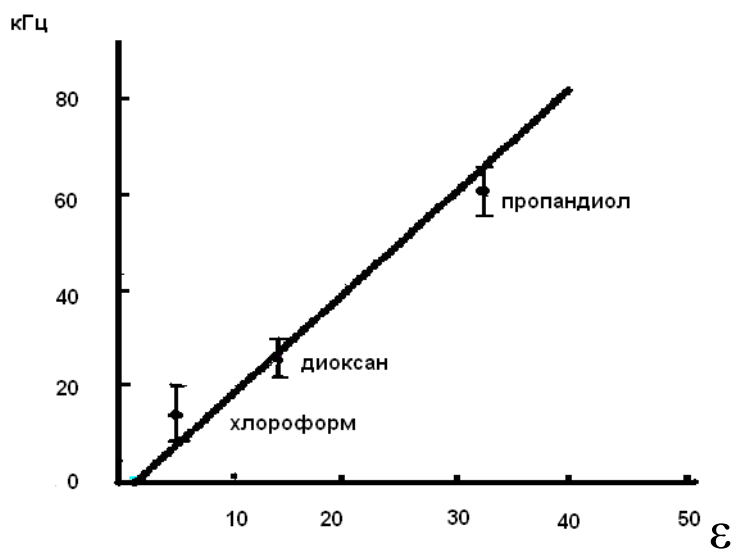


Рис. 7. График зависимости ухода базовой частоты ПКР от диэлектрической проницаемости ϵ окружающей жидкой среды.

Производились измерения диэлектрической проницаемости бинарной смеси «этиловый спирт-вода» при комнатной температуре (20°C) для следующих объемных концентраций спирта: 0, 2, 4, 6, 10, 30, 40, 50, 70, 90 и 96% (рис. 8). Компоненты смеси обладают близкими значениями вязкости ($\rho_{\text{этанол}} = 10.8$ мПз, $\rho_{\text{вода}} = 10.1$ мПз) и плотности при комнатной температуре.

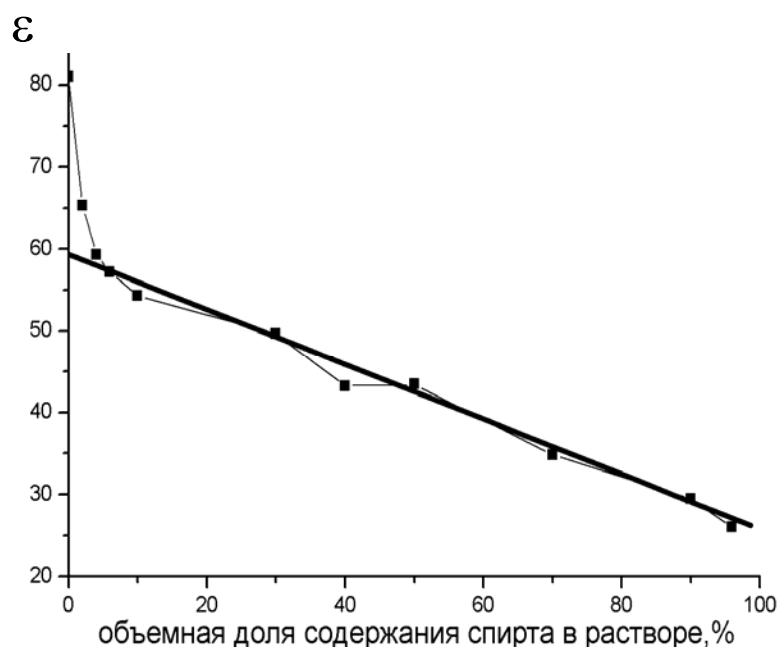


Рис. 8. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ от объемных концентраций системы «этанол-вода».

Участок графика от 4% до 96% (за исключением точки 40%) на рис. 8 хорошо аппроксимируется наклонной прямой. Таким образом, в этих диапазонах данная смесь является классической, и разбавление носит аддитивный характер, то есть, при добавлении агента с большой диэлектрической проницаемостью, величина диэлектрической проницаемости смеси увеличивается линейно. Существует методика бесконечного разбавления. По этой методике, определяемая величина для смеси при бесконечном приближении к чистому веществу должна быть равна измеряемой величине этого вещества. В нашем случае, ход аппроксимирующей прямой для смеси дает диэлектрическую проницаемость чистой воды $\epsilon_{\text{вода}} = 59$. Но в действительности мы имеем резкую нелинейную особенность, регистрируемую нашей установкой. Разница между измеренной величины и результата аппроксимации достигает 40%, что нельзя свести к недостаткам методики и ошибкам эксперимента (математической и аппаратной). Полученные результаты позволяют промоделировать взаимодействие спирта с водой. Вызывает интерес изучение характеристик жидкостей, полученных при помощи иных методов смешивания, подвергая смесь воздействию жестких и мягких методов возмущения структуры, а именно: механических, акустических, электрических, электромагнитных и т.д.

В **Заключении** обсуждаются полученные результаты и их практическое применение при решении проблем пьезокварцевого микровзвешивания и приводятся выводы.

1. Экспериментально исследованы новые способы использования ПКР в качестве магнитного, биохимического и диэлектрического сенсора. Созданы оригинальные установки для проведения калибровочных и контрольных экспериментов. С помощью разработанных сенсоров проведены измерения молекулярных слоев, индукции магнитного поля, диэлектрической проницаемости жидкостей, концентрации паров летучих веществ и вирусов в растворах.

2. Проведено изучение сорбционных свойств толстых слоев на поверхности ПКР. Получены кривые сорбции-десорбции паров сложных углеводов в замкнутом объеме с аргоновой средой, позволяющие точно определить концентрации толуола, нафталина, нитробензола, антрацена, пиридина и т.п.
3. С помощью ПКР с нанесенным поверхностным слоем из «магнитной жидкости» выполнены измерения слабых магнитных полей с индукцией порядка нескольких мТл. Сравнение с контрольными измерениями индукции с помощью миллитесламетра показало, что смещение частоты ПКР линейно зависит от индукции магнитного поля.
4. Проведена иммобилизация антител к вирусу картофеля на поверхность ПКР и показано, что применение метода пьезокварцевого микровзвешивания сокращает время определения антигена вируса в суспензиях с двадцати четырех часов при типичных биохимических измерениях до двух часов.
5. На основе эффекта зависимости частоты ПКР от диэлектрической проницаемости жидкости, в которую он помещен, экспериментально отмечены структурные изменения в бинарной смеси «вода-этанол» при разных концентрациях компонент. В области малых концентраций этанола обнаружено отклонение от прямо пропорциональной зависимости, что должно свидетельствовать о наличии структурных неоднородностей смеси.

Основные результаты диссертации представлены в следующих работах автора:

1. А.Ю. Фадеев, Ю.К. Алешин, Г.В. Лисичкин. Адсорбционные свойства химически модифицированных пьезокварцевых резонаторов с пленочными кремнеземными покрытиями. // ЖФХ. - 1994. - т. 68. - № 3. С. 139.
2. А.Ю. Фадеев, А.А. Ельцов, Ю.К. Алешин, С.И. Малышенко, Г.В. Лисичкин. Жидкостный химически модифицированный кварцевый резонатор, как иммуносенсор. // ЖФХ. - 1994. - т. 68. - № 11. С. 2071-2075.
3. Ю.К. Алешин, А.П. Сухоруков, И.А. Суханов. Диэлектрметрия жидких сред с помощью пьезокварцевого резонатора. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика и астрономия. – 2008, № 4, С. 54-56.
4. Ю.К. Алешин, А.П. Сухоруков. Экспериментальное определение чувствительности пьезокварцевого микровзвешивания с помощью

- электрохимического метода. // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика и астрономия. – 2008. № 5, С. 36-38.
5. Ю.К. Алешин, А.Ю. Фадеев, Г.В. Лисичкин. Применение пьезокварцевых резонаторов с модифицированной поверхностью электродов. // Труды IV конференции «Химики Северного Кавказа». Махачкала, 21-24 мая 1996 г. С. 34-35.
6. Ю.К. Алешин, А.Ф. Королев, В.М. Шахпаронов, А.В. Шелудченков. Методические и метрологические аспекты электромагнитной совместимости при проведении радиофизических экспериментов. // Труды VII Всероссийской школы-семинара “Физика и применение микроволн”. Московская область, 24-30 мая 1999 г. Т. 1. С. 102 - 103.
7. Ю.К. Алешин. Селективные датчики на основе пьезокварцевых резонаторов. // Труды 7-ой Всероссийской научно-технической конференции «Состояние и проблемы измерений». Москва, МВТУ им. Н.Э. Баумана, 28-30 ноября 2000 г. С. 162-163.
8. Ю.К. Алешин, А.П. Сухоруков. Применение пьезокварцевого резонатора для исследования диэлектрической проницаемости жидкостей. // Труды VII Всероссийской школы-семинара “Волновые явления в неоднородных средах”. Московская область, 22-27 мая 2000 г. С. 51 - 53.
9. Ю.К. Алешин, Н.Б. Шашкова. Измерения коэффициента диэлектрической проницаемости жидкостей. // Труды VIII Всероссийской школы-семинара “Физика и применение микроволн”. Московская область, 21-37 мая 2001 г. Т. 1. С. 11 - 12.
10. Ю.К. Алешин, А.П. Сухоруков. Исследование действия распределенной поверхностной силы на характеристики пьезокварцевого резонатора. // Труды IX Всероссийской школы-семинара “Физика и применение микроволн”. Московская область, 26-30 мая 2003 г. С. 129 - 130.
11. Ю.К. Алешин, О.С. Соколова, А.А. Кудринский. Изучение характеристик селективного массчувствительного пьезокварцевого датчика для конкретной методики измерения. // Труды X Всероссийской школы-семинара “Физика и применение микроволн”. Московская область, 23-28 мая 2005 г. С. 13 - 14.
12. Ю.К. Алешин, О.С. Соколова. Исследование характеристик пьезокварцевого массчувствительного датчика. // Труды X Всероссийской школы-семинара “Волновые явления в неоднородных средах”. Московская область, 22-27 мая 2006 г. С. 5 - 6.
13. Ю.К. Алешин, О.С. Соколова. Изучение характеристик селективного массчувствительного пьезокварцевого датчика для конкретной методики измерения. // Сборник материалов конференции «Всемирный год физики в Московском университете». Москва, 15-17 сентября 2005 г. С. 4-6.
14. Ю.К. Алешин, О.С. Соколова. Исследование характеристик пьезокварцевого массчувствительного датчика. // Сборник тезисов «Ломоносов-2006», секция «Физика», том 2, МГУ, физический факультет, 14 апреля 2006 г. С. 17-19.

15. Ю.К. Алешин. Пьезокварцевое микровзвешивание при большой нагрузке резонатора. // Труды XVIII Симпозиума "Современная химическая физика", Туапсе. 22 сент.-2 окт. 2006 г. С. 159.

16. Ю.К. Алешин, И.А. Суханов. Диэлектрометрия бинарных смесей методом пьезокварцевого микровзвешивания. // Труды XI Всероссийской школы-семинара "Волновые явления в неоднородных средах". Московская область, 21-26 мая 2007 г.. С. 43 - 45.

17. Ю.К. Алешин, А.В. Степанов. Диэлектрометрия системы «этиловый спирт-вода». // Труды XIX Симпозиума "Современная химическая физика", Туапсе. 22 сент.-3 окт. 2007 г. С. 359.

18. Ю.К. Алешин, М.А. Чоба. Диагностика характеристик пьезокварцевого сенсора в жидких средах. // Труды XX Симпозиума "Современная химическая физика", Туапсе. 15 сент.-26 сент. 2008. С. 87.