

ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОСТРИКЦИЯТА В ОБЛАСТТА НА СЕНЗОРНИТЕ ТЕХНОЛОГИИ

ВАЛЕРИ КОЧЕВ

*Катедра „Атомна Физика“, Физически факултет
Софийски университет „Св. Климент Охридски“*

Валери Кочев. ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ НА ЕЛЕКТРОСТРИКЦИЯТА
В ОБЛАСТТА НА СЕНЗОРНИТЕ ТЕХНОЛОГИИ

Настоящата работа разглежда перспективите за използване на електрострикцията при разработването на биосензори. Описана е по-специално нейната роля за получаване на тънки течни филми върху твърда подложка. С прилагане на външно електрично поле такива филми могат да достигнат до монослой с дебелина от порядъка на големината на молекулите, които го изграждат. В случая на липидни филми получените структури с успех имитират биологичните мембрани, в които главно са разположени сензорните системи. Допълнително преимущество на тези филми пред другите моделни мембранни образувания е тяхната висока стабилност.

Valery Kochev. POSSIBILITIES FOR IMPLEMENTATION OF ELECTROSTRICTION
IN THE AREA OF SENSORS TECHNOLOGIES

Prospects of employment of a well-known physical phenomenon – the electrostriction, for the purposes of sensors development are considered in this work. Solid supported thin liquid films have been recently envisaged as a promising sensitive interface. Their formation is promoted by electrostriction. In this way, monolayers of biologically relevant molecules can be achieved. The abilities of such tiny structures to play a role of receptor part for new-designed biosensors are discussed.

Key words: electrostriction, solid supported thin liquid films, biosensors

PACS numbers: 87.90.+y

За контакти: Валери Кочев, Софийски университет „Св. Климент Охридски“, Физически факултет, Катедра „Атомна Физика“, бул. „Джеймс Баучер“ 5, 1164 София, България, Тел: + 359 2 8161 317, Факс: +359 2 962 5276, e-mail:vladimirova@phys.uni-sofia.bg

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Ако се направи анкета, електрострикцията най-вероятно ще попадне в графа „отдавна познати и добре изучени явления“, за които нищо повече не може да се каже. В действителност за много от тях се случва така, че ги преоткриваме отново за целите на най-различни съвременни разработки. Точно върху едно такова използване на електрострикцията за нуждите на сензорния дизайн искаме да спрем накратко вниманието в тази работа.

Под електрострикция обикновено се разбира възникването на механично напрежение в някакъв диелектрик под действие на външно електрично поле. Ако диелектрият е флуид, какъвто е случаят, който ще разгледаме, резултатното налягане се дава с израза [1, 2]

$$P = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 U}{2h^2},$$

където ε_1 е диелектричната константа на флуида, $\varepsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ F/m е проницаемостта на вакуума, U – външното напрежение, подадено между двата електрода на разстояние h един от друг.

2. ТЪНКИ ТЕЧНИ ФИЛМИ

От друга страна, напоследък бяха предложени конструкции на сензорни елементи, които включват тънки течни филми, формирани върху твърдотелен носител [3-5]. Изграждането на такива филми се базира на явлението омокряне [6]. С използването на амфифилни молекули и неполярнен разтворител е възможно получаването на стабилни, „макроскопични“ по площ ($0,1 \text{ cm}^2$) филми, които при съответно модифициране играят ролята на детектираща част на сензора. Освен това те могат да се разглеждат като удобна моделна система, имитираща отчасти структурата и функциите на биологичните мембрани [7]. Такива филми съчетават по благоприятен начин молекулната подвижност с повишена устойчивост, постигната за сметка на адхезията към подложката. Едно друго важно тяхно предимство е, че могат да бъдат направени „несиметрични“, т.е. да граничат от двете си страни с различни фази. По-надолу става дума именно за филми от липидни молекули (лецитин), отложени върху повърхността на твърдотелен електрод, които от другата си страна контактуват с течен електролит. Както беше показано [4], такава конфигурация е много подходяща в съчетание с електрохимични методи на изследване.

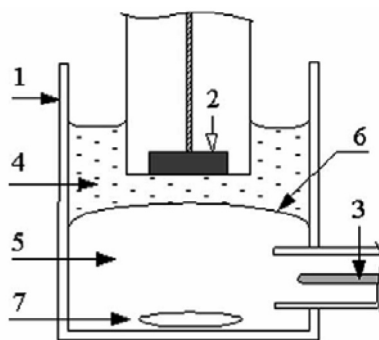
От теорията и практиката на тънките течни филми се знае, че равновесната им дебелина се определя от баланса на компонентите на т.нар. *разклинящо* налягане [8]. То се появява във филми с малка дебелина, при които се припокриват областите на действие на повърхностните сили и представлява една тяхна термодинамична характеристика, подаваща се на сравнително лесно експериментално определяне:

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial h}\right)_{T,P,\mu_k} = \Pi(h) = P_f - P_b,$$

където G е свободната енергия на Гибс, h – дебелината на филма, P_f – налягането върху повърхността му, а P_b е налягането в обемната фаза, от която е получен чрез изтъняване.

Въпреки че по принцип всички междумолекулни сили във филма са с електромагнитна природа, в теорията на дисперсните системи за удобство взаимодействията между частиците се разделят на няколко основни типа, като електростатични, ван дер Ваалсови (van der Waals), структурни и т.н. В съответствие с това делене се въвеждат и различните компоненти на разклинящото налягане $\Pi(h) = \Pi_e + \Pi_{VDW} + \Pi_s + \dots$. Те могат да бъдат положителни, т.е. стремящи се да увеличат дебелината на филма, или отрицателни, водещи до неговото изтъняване.

Тънките течни липидни филми, които ние използваме, се получават чрез изтъняване на обемна фаза от липиден разтвор, разположена между електролита и повърхността на електрода (фиг. 1) [9].

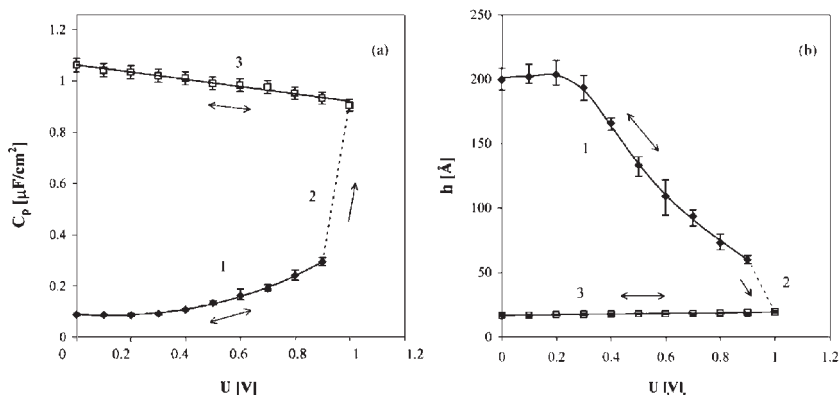


Фиг. 1. Схема на електрохимичната клетка за получаване и изследване на тънките течни филми: 1) стъклена кювета; 2) работен стъкловъглероден електрод; 3) сравнителен Ag/AgCl електрод; 4) липиден разтвор; 5) електролитна фаза, 0,1 М KCl; 6) междуфазова граница електролит/липиден разтвор; 7) магнитна бъркалка

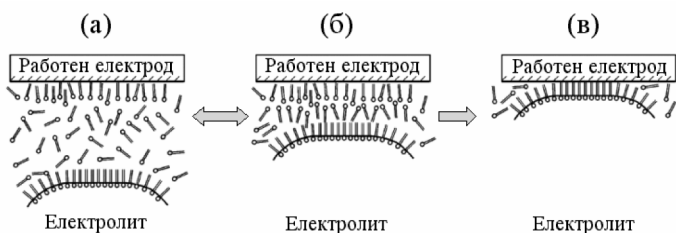
Същността на метода се състои в предварителното оформяне на две интерфейсни области на междуфазовите граници електролит/липиден разтвор и липиден разтвор/електрод. Това се постига чрез подбирането на подходяща обемна концентрация на липидния разтвор и съответен период на инкубация на течно/течната фазова граница [10]. Последният е необходим за взаимното насищане на двете несмесващи се течности и достигане на определена повърхностна концентрация на адсорбираните към електролита липидни молекули. Образуването на достатъчно плътен монослой в тази област е от съществено значение за получаването на стабилен филм. Изтъняването започва с плавното сближаване на двете фазови граници. То представлява спонтанен процес, при който в крайна сметка филмът достига до някаква равновесна дебелина, определяща се, както казахме, от баланса на положителните и отрицателните компоненти на разклинящото налягане $P(h)$. Това дава възможност да се постигне непрекъснатата течна фаза от липиден разтвор между електродната повърхност и електролита. Тази фаза, която в крайното си състояние на тънък течен филм може формално да се счита като двумерна (2D област), по периферията си остава в контакт с обемната 3D фаза, от която е получена – т.нар. резервоар на Плато (J.A.F.Plateau).

В случая на лецитин, разтворен в *n*-hexane, върху полираната повърхност на стъкловъглеродния работен електрод (glassy carbon electrode, GCE) самоизтъняването дава филми с дебелина от порядъка на 100–200 Å. Тук именно на помощ идва *електрострикцията*. При прилагане на постоянно външно напрежение, изтъняването може да продължи до получаването на монослой от липидни молекули с дебелина около 20 Å. Както беше показано [11], това се извършва на два етапа. По време на първия с повишаване на външното напрежение филмът плавно се свива до около 60 Å (фиг.2, участък 1). Поведението му в този участък е обратимо, т.е. намаляване на напрежението води до връщане на дебелината до същите стойности.

Вторият етап (фиг. 2, участък 2) представлява един необратим „скок“ в дебелината от 60 до 20 Å. Стръмността на този преход недвусмислено показва, че във филма се извършват структурни промени, при което той преминава от едно в друго термодинамично изгодно състояние. Имайки предвид ефективните размери на лецитиновите молекули (22–23 Å [12]), логично е да се предположи един преход от трислойна към монослойна подредба (фиг. 3).



Фиг. 2. Зависимост на капацитета C_p (а) и дебелината h (б) на филма от външното напрежение U (спрямо Ag/AgCl): 1 – обратимо изменение на „дебелия“ филм; 2 – необратим преход; 3 – обратимо поведение на монослойния филм



Фиг. 3. Схематично представяне на прехода на един „дебел“ филм към монослойна подредба: а) „дебел“ (прибл. 100\AA) филм, получен чрез спонтанно самоизтъняване; б) структуриран филм с дебелина около 60\AA ; в) краен мономолекулен слой с дебелина около 20\AA

След като филмът е достигнал равновесна дебелина от 20\AA , той практически не се влияе от по-нататъшната промяна във външното напрежение (фиг. 2, участък 3). Това може да бъде обяснено с нарасналите повърхностни сили при по-малки дебелини [13] и структурирането на филма под формата на сравнително плътен монослой.

С други думи, може да се каже, че в разгледания пример електрострикцията играе ролята на допълнителна отрицателна компонента на разклинящото налягане ($\Pi_E = -P$). Поради малката дебелина на филма тя може многократно да превиши вандерваалсовата компонента, което измества равновесието и предизвиква допълнително изтъняване [2].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трябва да се отбележи, че електрострикцията е била използвана и преди за изследване на тънки течни филми [14]. В нашия случай тя предоставя една възможност за бързо и лесно формиране на стабилни липидни слоеве върху проводящи повърхности. Такива филми показват добри блокиращи свойства за хетерогенния електронен пренос между електролита и електрода [15]. Освен това подобно на естествените биомембрани те се оказват солидна бариера за по-големите водоразтворими молекули, присъстващи в електролита. Същевременно обаче различни вещества с хидрофобни области или малки размери (напр. йод I или манган Mn) могат успешно да бъдат вграждани във филмите [15–17]. Тяхното лесно модифициране подпомага конструирането на чувствителни гранични повърхности. Такава ситуация е окуражаваща и ни дава мотивация да считаме тънките течни липидни филми за сериозни кандидати при разработването на сензорни елементи с електрохимично преобразуване на сигнала.

Както казахме в началото, понастоящем електрострикцията отново напомня за себе си. Заслужава да се спомене широкият обхват от фундаментални и технологични направления, в които тя е въввлечена. Като първи пример ще посочим изучаването на нелинейните ефекти в оптични влакна, възникващи от изменението на показателя на пречупване под действие на електричното поле на светлинния импулс [18]. Имайки предвид масовото използване на световодите в съвременните комуникационни системи, не е трудно да си представим колко важен е този проблем. Привличат внимание също така разработките на радиоелектронни устройства с варираща честота на основата на тънки фероелектрични филми, променящи свойствата си с прилагане на електрострикция [19]. Голям интерес представлява получаването на фини слоеве от диелектрични полимерни електродни покрития (електростриктивни полимери, EP), които позволяват производството на малогабаритни електроакустични преобразуватели и други разнообразни микроскопични механо-електрични системи [20,21].

Накрая искаме да подчертаем, че тук се спряхме по-подробно само на едно чисто практическо приложение на електрострикцията, с което далеч не се изчерпват възможностите ѝ за изследване на тънките течни филми, както и на други интерфейсни области. Опити в тази насока са правени и по-рано, ще продължат и занапред. На авторите на цитираните изследвания специално тя даде една добра перспектива за развитие на

нови концепции в разработката на сензорни елементи и надежди в по-широк план, заради което и се посвещава настоящата работа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Калашников, С. Г. Электричество. Москва, 1977.
- [2] Кругляков, П. М., Ю. Г. Ровин. Физико-химия черных углеродородных пленок. Москва, 1978.
- [3] Kochev, V. K., S. K. Ovcharov, B. B. Balinov, L. S. Dounchev, K. V. Filjov. (Institute of Microelectronics, Sofia), **Sensor element. BG Pat. Appl. BG 49696 A (Cl.H01L49/02)**, 30 Jan 1992, BG Appl.88/85965, 08 Nov 1988; 5pp.
- [4] Hianik, T. *Rev. Mol. Biotechnol.*, 2000, **74**, 189.
- [5] Karabaliev, M. Ph.D. thesis, University of Sofia, 2001.
- [6] Адамсон, А. Физическая химия поверхностей. Москва, 1979.
- [7] Kochev, V. *Ann.L'Univ.Sofia (Phys.)*, 2000, **90**, 5.
- [8] Дерягин, Б. В., Н. В. Чураев, В. М. Муллер Поверхностные силы. Москва, 1985.
- [9] Karabaliev, M., V. Kochev. *Anal. Lab*, 1993, **2**, 2, 88.
- [10] Карабалиев, М. И., В. К. Кочев. *Годишник на СУ (Физ.ф-т)*, 1995, **87**, 73.
- [11] M.Karabaliev, V.Kochev. *Colloid and Surfaces B*, 2002, **27**, 2–3, 169.
- [12] Ивков, В. Г., Г. Н. Берестовский. Липидный бислои биологических мембран. Москва, 1982.
- [13] Дерягин, Б. В., Н. В. Чураев Смачивающие пленки. Москва, 1984.
- [14] Andrews, D. M., E. D. Manev, D. A. Haydon. *Special Disc. Faraday Soc.*, 1970, **1**, 46.
- [15] Karabaliev, M., V. Kochev. *Electrochemistry Communications*, 2001, **3**, 7, 367.
- [16] Karabaliev, M., V.Kochev. *Electrochemistry Communications*, 2001, **3**, 12, 742.
- [17] Karabaliev, M., V. Kochev. *Biophys.Chem*, 2002, **103**, 2, 157.
- [18] Melloni, A., M. Frasca, A. Garavaglia, A. Tonini, M. Martinelli. *Optics Letters*, 1998, **23**, 9, 691.
- [19] Zhu, X., J. Sh. Fu, V. Lee, A. Mortazaw. www_asc2008com_manuscripts_N_NP_2.pdf
- [20] R. E. Pelrine, R. D. Kornbluh, J. P. Joseph. *Sensors and Actuators A*, 1998, **64**, 1, 77.
- [21] Heydt, R., R. D. Kornbluh, R. E. Pelrine, V. Mason. *J. Sound and Vibration*, 1998, **215**, 2, 297.