

基于能量传输模型的 QCM 负载效应研究

陈艳

(西南科技大学 信息工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要:为准确、有效地区分引起石英晶体微天平(QCM)频偏的质量效应与阻尼效应,运用能量传输模型(ETM)的基本原理,推导出液体粘度和密度的乘积与石英晶体谐振器表面最大的振动幅度之间的显性函数关系式。可通过测试 QCM 的谐振频率与幅值信息将其负载效应分开,为 QCM 免疫传感器在医学中的诊断提供了一种理论基础。

关键词:石英晶体微天平(QCM)免疫传感器;能量传输模型(ETM);质量负载;阻尼负载

中图分类号:TP212.1 **文献标识码:**A

The Research on Loading Effect of Energy Transfer Model-based QCM

CHEN Yan

(School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: In order to accurately and effectively distinguish the effects of mass loading and damping loading of a quartz resonator vibrating in damping environment, the energy transfer model(ETM) was introduced to deduce functional relationship between the product of absolute viscosity and density of the liquid deposit and the maximum amplitude of vibration at the quartz-resonator surface. Then the effect of mass loading could be rapidly distinguished from damping loading by measuring the frequency shift and the amplitude of QCM simultaneously. This method provided a new theoretical basis for the application of QCM immunosensor in medical diagnosis.

Key words: QCM immunosensor; energy transfer model; mass loading; damping loading

0 引言

近年来,由石英晶体微天平(QCM)形成的 QCM 免疫传感器,已成为一种新型的免疫检测手段,频繁地用于医学实验室检测。2011年,陈艳等^[1]运用 QCM 免疫传感器对肺癌进行早期检测,2007年,张博等^[2]将其用于肿瘤标志物的检测。但其检测误差较大,其原因是应用的前提都仅依据 Sauerbrey^[3]方程,而实际应用中,石英晶片表面的涂层无论是粘着剂还是生物活性物质,本身就是一种粘弹性膜,膜的粘弹性作用同样会引起石英谐振器的频率变化^[4-5],因此,盲目地将 QCM 免疫传感器频率的变化解读为所吸附的质量的变化会带来较大的误差^[6],严重时甚至会造成相反的实验结论。20世纪90年代, Martin 等^[7]指出石英晶体传感器工作于液相中时,质量负载效应和液体阻尼负载效应都能引起 QCM 的频率发生偏移。因此,单独测试

频率变化已无法区分两种不同的负载效应,如何将二者有效地区分开是 QCM 研究的焦点,也是研究的一大难题。目前分析负载效应最常见的方法是利用改进的巴特沃斯-范·戴克(M-BVD)模型,该模型最大的特点是将液体阻尼负载作用与动态阻抗变化量 ΔR 的比例关系联系起来,通过测试等效 ΔR 和石英晶体谐振器频率的变化量来区分质量负载效应和液体阻尼效应^[8-9]。由于很多电路中的元件部分都会有等效阻抗,且电路是一个交流电路,故等效动态阻抗需要高端仪器才能测量出来,严重阻碍了 QCM 的应用。

根据能量传输模型(ETM)的基本原理,通过对液相中工作的石英晶体谐振器负载效应的分析,建立了 QCM 负载效应的 ETM 模型,推导出石英晶体谐振器表面最大的振动幅度与液体粘度和密度的乘积之间的显性关系式。采用 QCM 幅值测量及频率测量理论,成功地解决了区分 QCM 质量负载效

收稿日期:2015-09-21

基金项目:西南科技大学博士基金资助项目(14zx7121)

作者简介:陈艳(1981-),女,四川雅安人,讲师,博士,主要从事压电免疫传感器方面的研究。E-mail: yanchencd@163.com。

应和阻尼负载效应这一关键性的问题。该理论为 QCM 免疫传感器在医学诊断特别是肿瘤诊断方面的应用开辟了新道路。

1 QCM 负载效应

1.1 气相 QCM

1959年, Sauerbey 推导出了气相 QCM 的负载响应的经验方程^[3], 该方程描述了石英晶体谐振器表面吸附微小质量的变化表现为谐振频率的改变。

$$\Delta f = \Delta f_m = -\frac{2f_q^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \frac{\Delta m}{A} \quad (1)$$

式中: Δf 为石英晶体频率变化量; Δf_m 为石英晶体附着质量前后的频率变化量; f_q 为石英晶体基频; μ_q 、 ρ_q 和 A 分别为石英晶体的压电强化剪切模量、密度和表面电极的有效面积; Δm 为附着质量变化量。由于该检测精度可达到纳克级, 所以, 目前现有的压电免疫传感器的应用都是基于 Sauerbey 方程。

1.2 液相 QCM

当 QCM 工作于牛顿流体中时, 石英晶体表面只受液体阻尼作用的影响, 石英晶体谐振器频率的改变仅与液体粘度、密度乘积成比例, 其响应方程^[10]为

$$\Delta f = \Delta f_L = -\frac{f_q^{3/2}}{\sqrt{\pi \mu_q \rho_q}} \sqrt{\rho_L \eta_L} \quad (2)$$

式中: Δf_L 为液相环境下石英晶体的频率变化量; ρ_L 和 η_L 分别为附着液体的密度和绝对粘度。

实际应用中, QCM 工作的环境多是非牛顿流体, 如在压电免疫传感器的应用中, QCM 会同时受到质量负载效应和液体阻尼负载效应的作用, 其响应方程^[7]为

$$\Delta f = \Delta f_m + \Delta f_L = -\left(\frac{2f_q^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \frac{\Delta m}{A} + \frac{f_q^{3/2}}{\sqrt{\pi \mu_q \rho_q}} \sqrt{\rho_L \eta_L}\right) \quad (3)$$

为保证 QCM 免疫传感器的准确应用, 必须能正确区分质量负载效应和液体阻尼负载效应。

2 理论推导

2.1 ETM 基本思想

石英晶体谐振器与其表面的沉积膜组成了一个复合的谐振器。当外来薄膜粘附在石英谐振器表面时, 石英谐振器振动中储存能量的一部分会转移到薄膜上, 转移的这部分能量会依照薄膜的弹性特点和滞弹性特点分别表现为薄膜能量的储存和消耗。

当石英谐振器表面的粘附膜在随石英谐振器表面同步振动时, 假设粘附膜没有自己的振动频率, 它的振动频率与石英谐振器一样, 为 f_c , 则 f_c 称为复合谐振器的谐振频率, 即负载石英晶体谐振器的振动频率^[11]。

2.2 QCM 的 ETM 模型

对于振动于基频的厚度剪切式谐振器, 空载时剪切位移的分布图如图 1 所示。

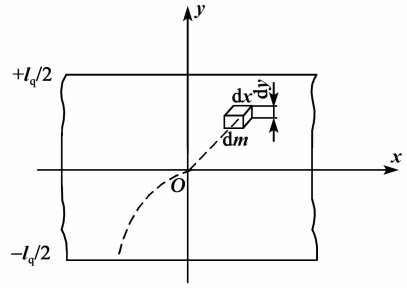


图 1 石英晶体谐振器空载时的振动位移

y 方向为谐振器的厚度方向, 晶体的厚度设为 l_q 。设石英晶体沿 y 轴的振动幅度分布^[11-12]为

$$A(y) = A_0 \sin\left(\frac{\pi y}{l_q}\right) \quad (4)$$

式中 A_0 为石英晶体表面空载时的最大振幅。设石英晶体由无穷多个质量为 dm 的单元谐振器组成, 则 $dm = \rho_q ds dy$, 则单元储存的能量可表示^[13]为

$$dE_q^s = \frac{1}{2} \omega_q^2 A^2(y) dm = \frac{1}{2} \omega_q^2 A_0^2 \sin^2\left(\frac{\pi y}{l_q}\right) \rho_q ds dy \quad (5)$$

对单元能量积分可得整个石英谐振器振动时储存的能量为

$$E_q^s = \frac{1}{4} m_q \omega_q^2 A_0^2 \quad (6)$$

式中: m_q 为石英谐振器谐振区的有效质量; ω_q 为石英晶体空载时的角频率。式(6)即是石英谐振器空载时储存的能量。

当石英谐振器表面粘附一层外来膜时, 根据 ETM 的主要思想, 石英晶体谐振器与沉积膜以新的谐振角频率 ω_c 一起振动。当此沉积膜是完全弹性膜时, 剪切波的传播不会造成谐振器振幅的衰减, 沉积膜粘附于石英谐振器表面, 二者以幅值 A_0 一起振动, 由晶体谐振器转移到薄膜的能量便存储于薄膜上, 此时无能量损耗。但当粘附膜有滞弹性特点时, 薄膜的粘滞作用使相邻单元层之间引起的摩擦

力做功,晶体谐振器传入薄膜能量的一部分会发生能量耗散,造成剪切波的振幅发生衰减,另一部分能量则存储于薄膜上,维持薄膜振动。设此时负载石英谐振器剩余的振动能量为 E_{qNew}^s ,粘附膜储存的能量为 E_f^s ,粘附膜消耗的能量为 E_f^d ,则由 ETM 思想有

$$E_q^s = E_{qNew}^s + E_f^s + E_f^d \quad (7)$$

此时,薄膜沿 y 轴的振动幅度分布可表示^[12]为

$$A_f(y) = A_{1q} \exp\left[-\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} y\right] = A_{1q} \exp\left[-\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} v_f t\right] \quad (8)$$

式中: A_{1q} 为负载石英晶体表面最大的振动幅度; $\gamma_f = \eta_f / \rho_f$ 为薄膜的运动粘度, η_f 为薄膜的绝对粘度, ρ_f 为薄膜的密度; v_f 为剪切波在薄膜中的传播速度。复合谐振器振动幅度如图2所示。

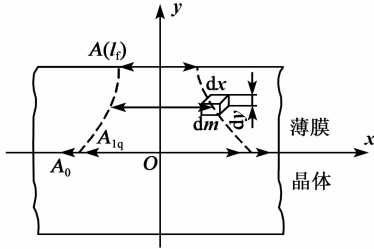


图2 复合谐振器振动幅度

石英-薄膜表面处的相对滑动可表示为

$$\delta_y = A_{1q} - A_f(y) = A_{1q} \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} y\right] \right\} \quad (9)$$

则微量滑动为

$$d\delta_y = A_{1q} \left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} \exp\left[-\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} y\right] dy \quad (10)$$

x - z 平面内薄膜的摩擦力为

$$F_{xz} = S\eta_f \frac{\partial u_f}{\partial y} \quad (11)$$

式中: S 为摩擦表面; u_f 为粘附膜粒子的滑动速率,则有

$$F_{xz} = \frac{1}{2} S\rho_f A_{1q} v_f \omega_c \exp\left[-\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} y\right] \quad (12)$$

则粘附膜单元邻近层之间消耗的单位能量为

$$dE_f^d = F_{xz} d\delta_y = \frac{1}{2} S\rho_f A_{1q}^2 v_f \omega_c \left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} \times \exp\left[-2\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} y\right] dy \quad (13)$$

对消耗的单元能量进行积分,薄膜厚度为 l_f ,则可得总的能量耗散为

$$E_f^d = \frac{1}{4} S\rho_f A_{1q}^2 v_f \omega_c \left\{ 1 - \exp\left[-2\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} l_f\right] \right\} \quad (14)$$

由于 ETM 的基本思想指出只有当石英晶体表面的粘附膜存在能量耗散时,才会对石英谐振器的振动幅度产生影响。因此可假设在一个常频率处,粘附膜振动能量的耗散将直接导致石英谐振器振动幅度的减小,故有以下关系式成立:

$$\frac{1}{4} m_q \omega_q^2 (A_0^2 - A_{1q}^2) = \frac{1}{4} S\rho_f A_{1q}^2 v_f \omega_c \times \left\{ 1 - \exp\left[-2\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} l_f\right] \right\} \quad (15)$$

式中: $\frac{1}{4} m_q \omega_q^2 (A_0^2 - A_{1q}^2)$ 是由于石英晶体表面振动幅度的变化而引起的储存能量的减少量; $\frac{1}{4} S\rho_f A_{1q}^2 \cdot$

$v_f \omega_c \left\{ 1 - \exp\left[-2\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} l_f\right] \right\}$ 表示粘附膜能量的耗散。式(15)中,关键是求得 v_f ,而 v_f 可通过声阻抗 Z 算得,即声阻抗与液体粘度、密度的关系式^[14]为

$$\tilde{Z} = \left(\frac{\omega\rho_f\eta_f}{2}\right)^{1/2} (1+j) \quad (16)$$

式中: ρ_f 为液体的密度; η_f 为液体薄膜的绝对粘度; ω 为声波在液体中的传播角频率。当 QCM 工作于液相环境时,有 $\omega = \omega_c$,因此,式(16)可表示为

$$\tilde{Z} = \left(\frac{\omega_c\rho_f\eta_f}{2}\right)^{1/2} (1+j) \quad (17)$$

Z 与 ρ_f 和 v_f 的关系为

$$Z = \rho_f v_f \quad (18)$$

Z 的实部为声阻,虚部为声抗。由式(17)、(18)可得:

$$v_f = (\pi f_c)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\eta_f}{\rho_f}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

将 $f_q = \frac{1}{2l_q} \left(\frac{\mu_q}{\rho_q}\right)^{1/2}$, $\gamma_f = \frac{\eta_f}{\rho_f}$ 及式(19)代入式(15),可得

$$\left(\rho_f \eta_f\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{(\pi\rho_q\mu_q)^{\frac{1}{2}}}{f_c^{3/2} \left\{ 1 - \exp\left[-2\left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f}\right)^{\frac{1}{2}} l_f\right] \right\}} f_q \left(\frac{A_0^2}{A_{1q}^2} - 1\right) \quad (20)$$

由于 l_f 远大于特征衰减长度 $\delta \left(\delta = \left(\frac{\eta_f}{\pi f_c \rho_f}\right)^{1/2}\right)$,

则有

$$\left\{ 1 - \exp \left[-2 \left(\frac{\omega_c}{2\gamma_f} \right)^{\frac{1}{2}} l_f \right] \right\} = 1 - \exp \left[-2 \left(\frac{l_f}{\delta} \right) \right] \approx 1 \quad (21)$$

则液体粘度与密度的乘积的最终表达式为

$$(\rho_f \eta_f)^{\frac{1}{2}} = \frac{(\pi \rho_q \mu_q)^{\frac{1}{2}}}{f_c^{3/2}} f_q \left(\frac{A_0^2}{A_{1q}^2} - 1 \right) \quad (22)$$

式中 f_c 为负载石英晶体的振荡频率。

由式(22)可知, A_{1q} 的变化与液体膜的粘度、密度有关。若能测得 A_{1q} 的变化则可算得液体粘度、密度,进而可算得由液体阻尼负载效应所引起的频率变化;再联立式(3)便可获知由质量负载效应引起的频率变化。

3 结束语

利用能量传输模型的基本原理,通过对液相工作中石英晶体谐振器负载效应的分析,建立了 QCM 负载效应的 ETM 模型,推导出石英晶体谐振器表面最大的振动幅度与液体粘度和密度的乘积之间的显性关系式。采用 QCM 幅值测量及频率测量理论,成功地解决了区分 QCM 质量负载效应和阻尼负载效应这一关键性的问题。该理论的建立为 QCM 免疫传感器在医学诊断,特别是肿瘤诊断方面的应用提供了一种新的理论基础。

参考文献:

- [1] CHEN Yan, HUANG Xianhe, SHI Huashan, et al. A novel and cost-effective method for early lung cancer detection in immunized serum[J]. *Asian Pacific Journal of Cancer Prevention*, 2011, 12(11): 3009-3012.
- [2] ZHANG Bo, ZHANG Xue, YAN Huihui, et al. A novel multi-array immunoassay device for tumor markers based on insert-plug model of piezoelectric immunosensor[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 23(1): 19-25.
- [3] SAUERBREY G. The use of quartz oscillators for weighing layers and for micro-weighing [J]. *Zeitschrift for Physik A Hadrons and Nuclei*, 1959, 155(2): 206-222.
- [4] CALVO E J, ETCHENIQUE R, BARTLETT P N. Quartz crystal impedance studies at 10 MHz of viscoelastic liquids and films[J]. *Faraday Discuss*, 1997, 107: 141-157.
- [5] WOLFF O, SEYDEL E, JOHANNSMANA D. Viscoelastic properties of thin films studies with quartz crystal resonators [J]. *Faraday Discuss*, 1997, 107: 91-104.
- [6] 黄以华,符健,邱志明,等.基于 TSM 的压电免疫传感器等效电路模型的研究进展[J]. *电子学报*, 2008, 36(4): 744-749.
- [7] HUANG Yihua, FU Jian, QIU Zhiming, et al. The research on the equivalent circuit of TSM-based piezoelectric immunosensors: recent advances [J]. *Chinese Journal of Electronics*, 2008, 36(4): 744-749.
- [8] MARTIN S J, GRANSTAFF V, FRYE G C. Characterization of a quartz crystal microbalance with simultaneous mass and liquid loading[J]. *Anal Chem*, 1991, 63(20): 2272-2281.
- [9] DONG Y G, FENG G P. Effects of surface physical sorption on characteristic of coated quartz crystal humidity sensors[J]. *Sensors and Actuators B*, 1995, 24(1): 62-64.
- [10] MARTIN S J, WESSENDORF K O, GEBER C T, et al. Measuring liquid properties with smooth and textured surface resonators[C]//USA: UFFC, Salt Lake City, 1993: 603-608.
- [11] KANAZAWA K K, GORDON J G. Frequency of a quartz resonator in contact with a liquid[J]. *Anal Chim Acta*, 1985, 57(8): 1770-1771.
- [12] MECEA V, BUCUR R V. The mechanism of the interaction of thin films with resonating quartz crystal substrates: the energy transfer model[J]. *Thin Solid Films*, 1979, 60(1): 73-84.
- [13] MECEA V M. Loaded vibrating quartz sensors [J]. *Sensors and Actuators A*, 1994: 40(1): 1-27.
- [14] FEYNMAN E P, LEIGHTON R B, SANDS M. The Feynman lectures on physics[M]. New Jersey: Addison-Wesley, 1966: 24-1.
- [15] GREENWOOD M S, BAMBERGER J A. Measurement of viscosity and shear wave velocity of a liquid [J]. *Ultrasonics*, 2002, 39(9): 623-630.