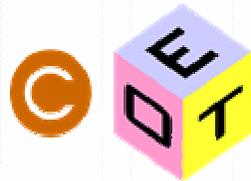


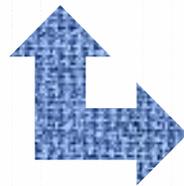
Detecção de reacções químicas baseada num QCM (*quartz crystal microbalance*).

João Encarnação, doutoramento 2004-

O simbiose dos centros de investigação CEOT e CBME.



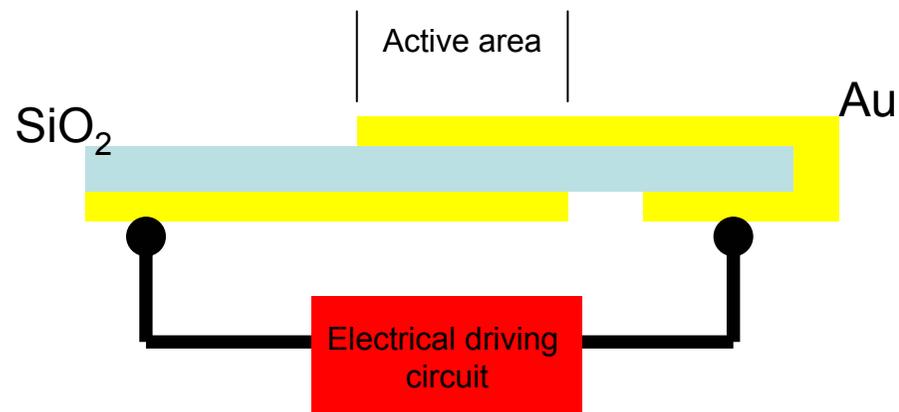
J. Encarnação
G. Ferreira



P. Stallinga
H.L. Gomes



O Quartz Crystal Microbalance



O QCM é um detector de massa. A frequência de ressonância de oscilação é uma função da massa depositada em cima do cristal. Sauerbrey:

$$\Delta f = -K \Delta m$$

$$K = 2f_0^2 / A(\rho\mu)^{1/2}$$

Por isso, é muito usado em medições de espessura de films, etc.

Muito sensível (exemplo standard 5 MHz cristal, 1 Hz ruído):

$$17.6 \text{ ng} \quad \text{ou} \quad 1.77 \cdot 10^{-7} \text{ kg/m}^2 \quad \text{ou} \quad 0.35 \text{ \AA} \quad \text{ou} \quad 0.1 \text{ ML}$$

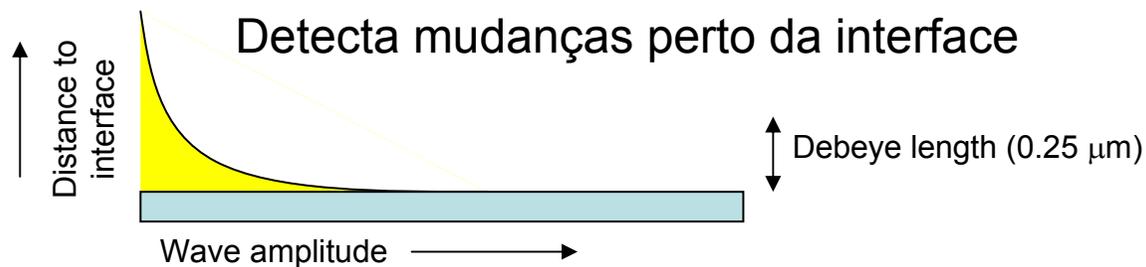
A limitação da equação de Sauerbrey é que é apenas válida para **massa rígida**. Além disso, as medições tornam-se difícil em **meios líquidos**.

Kanazawa (1980s) *Liquid immersion QCM*:

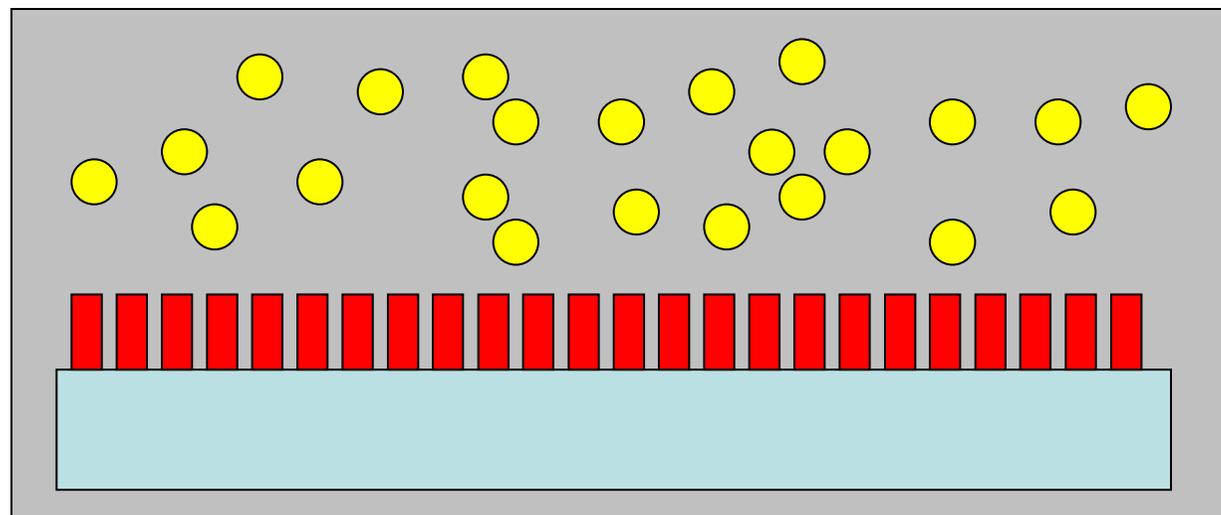
$$\Delta f = -K (\rho\mu)^{1/2}$$

$$K = f_0^{2/3} / (\pi\rho\mu)^{1/2}$$

viscosity of liquid
density of liquid

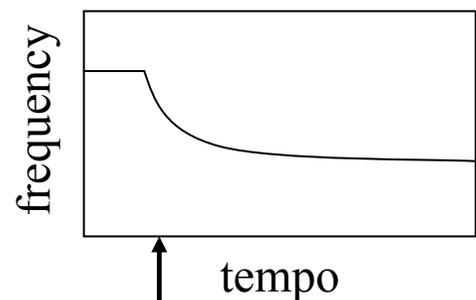
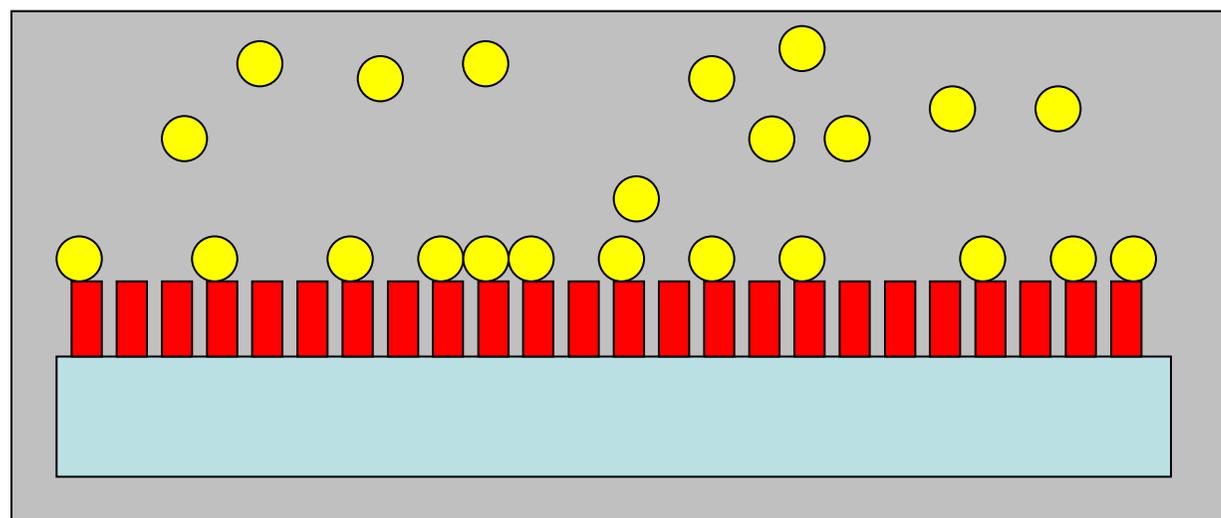


O princípio de detecção



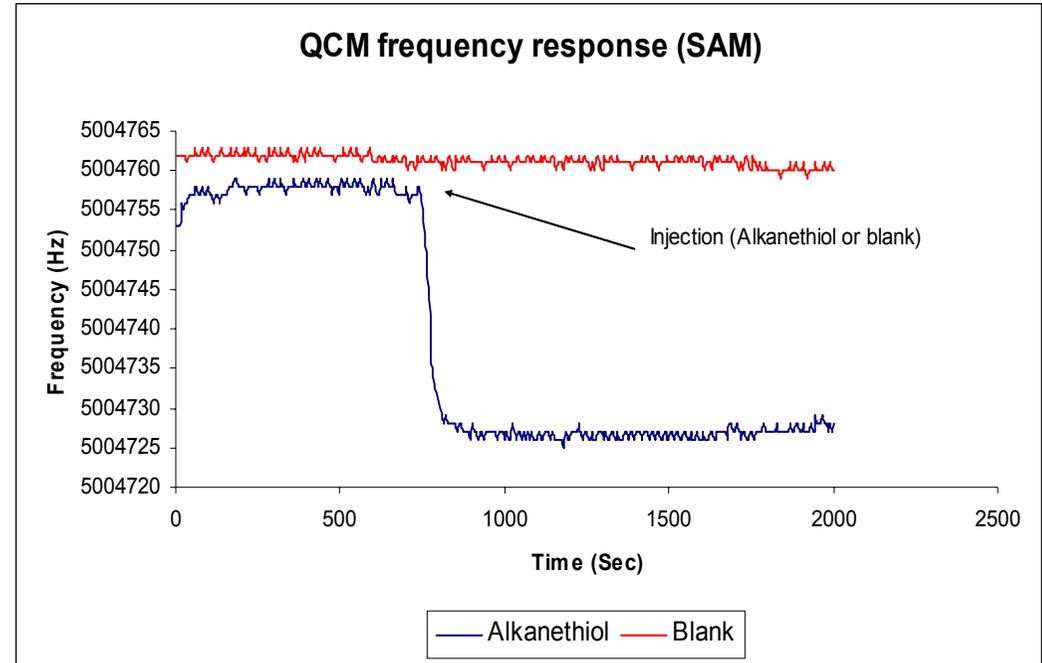
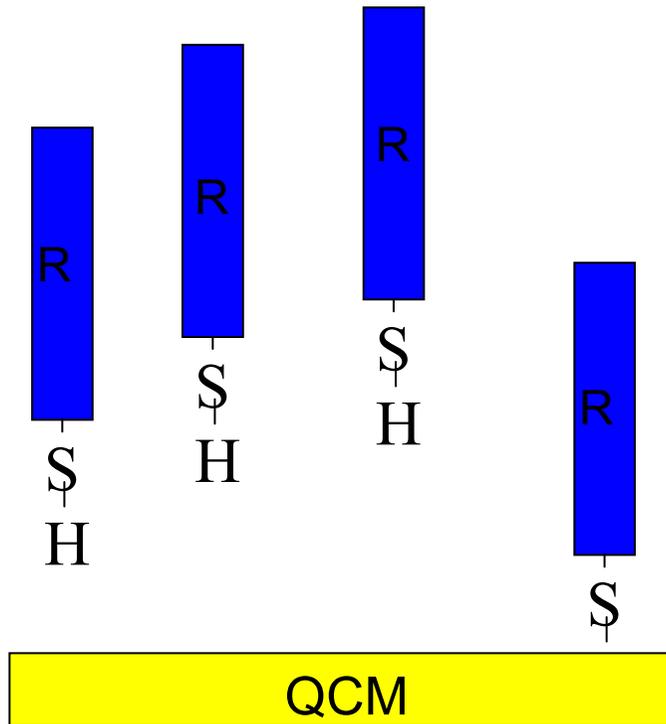
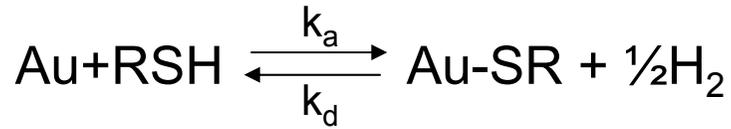
- Meio líquido
- X-tal
- Reagente I
- Reagente II

tempo



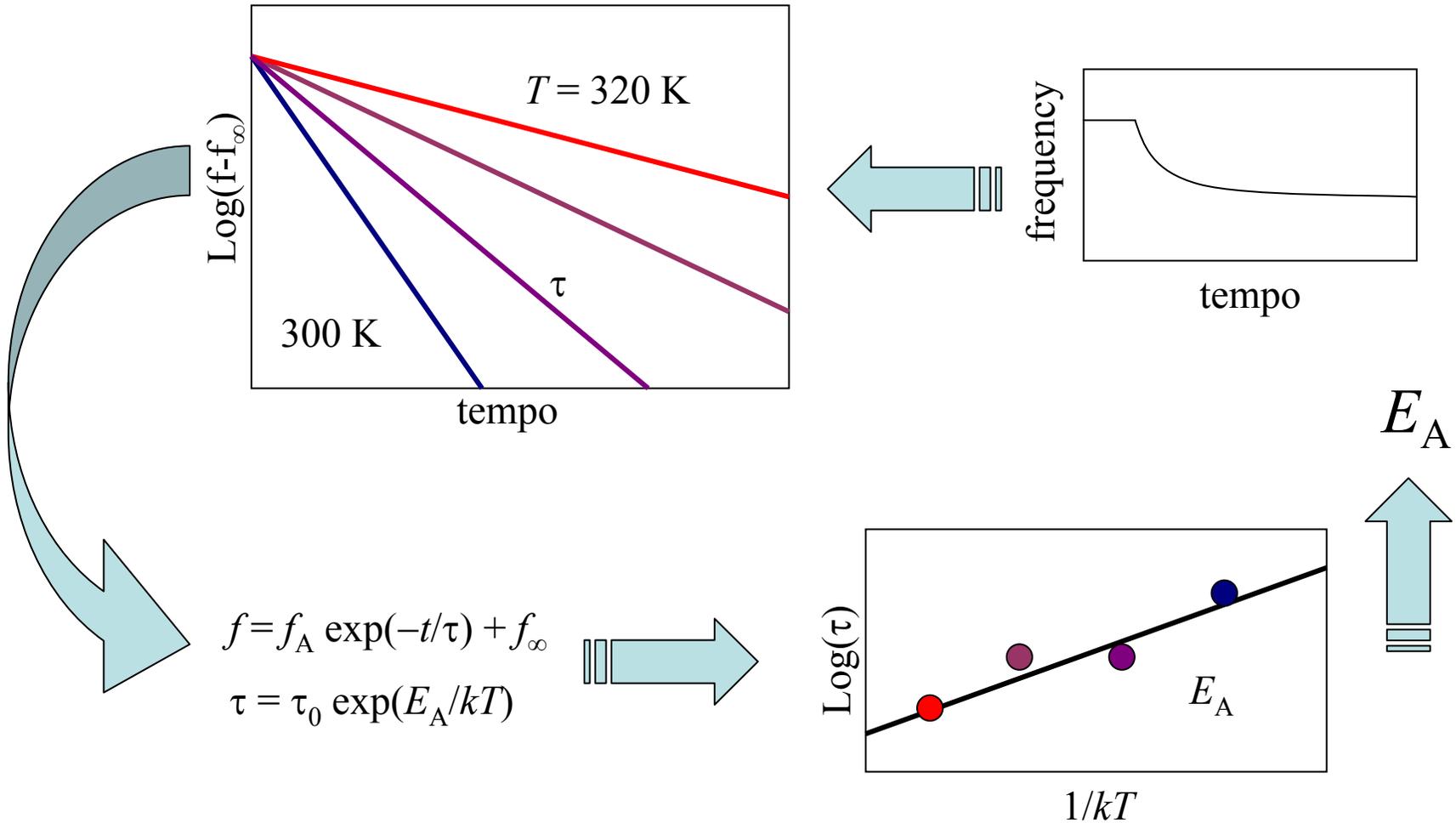
Injecção do reagente II

Exemplo: formação de uma camada SAM

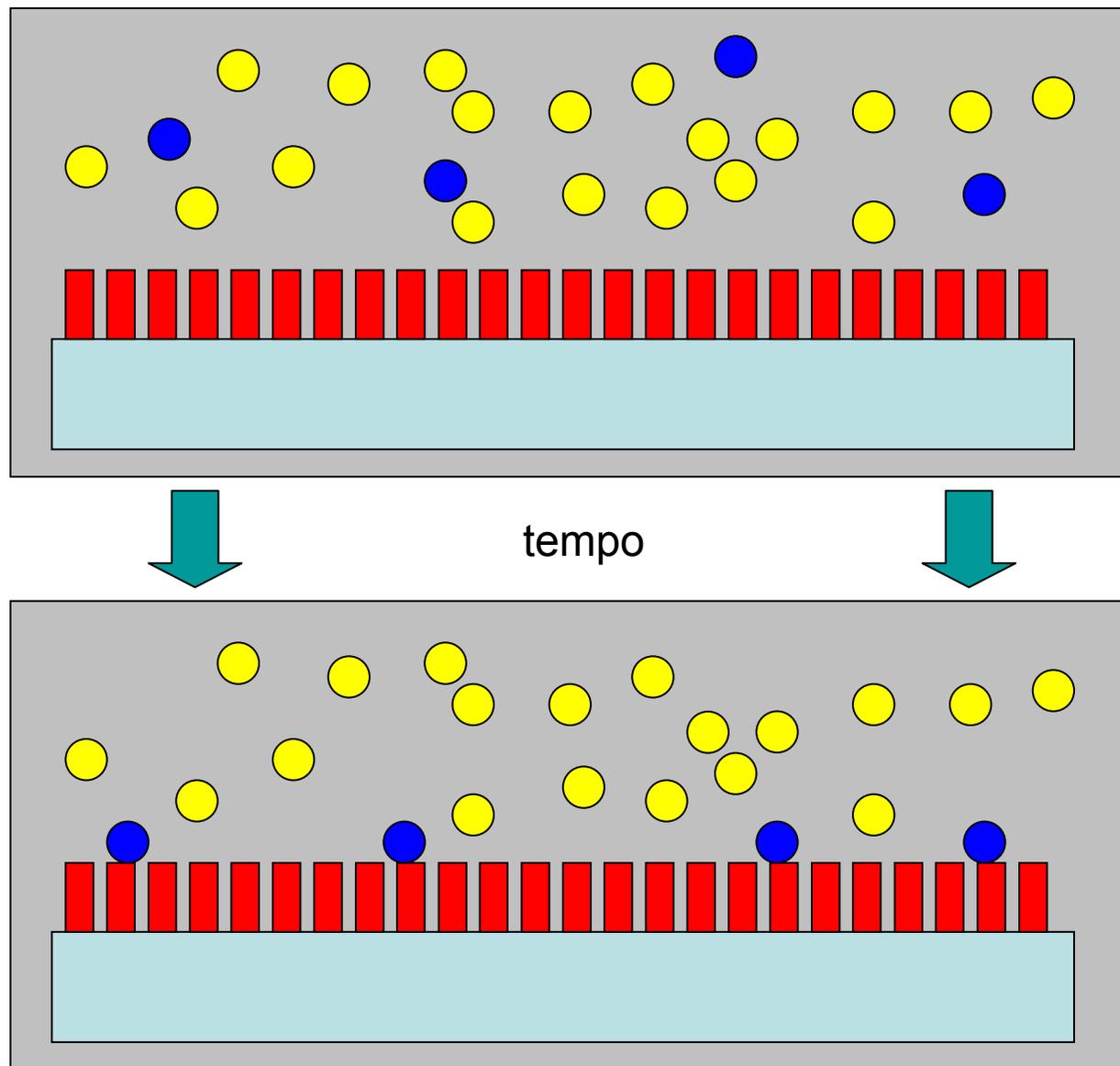


11-Hidroxy-1-undecanotiol SAM

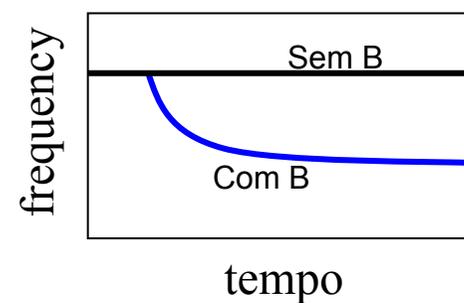
I: Determinação das constantes da reacção (k)



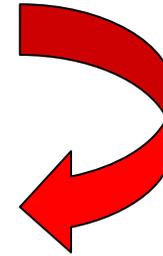
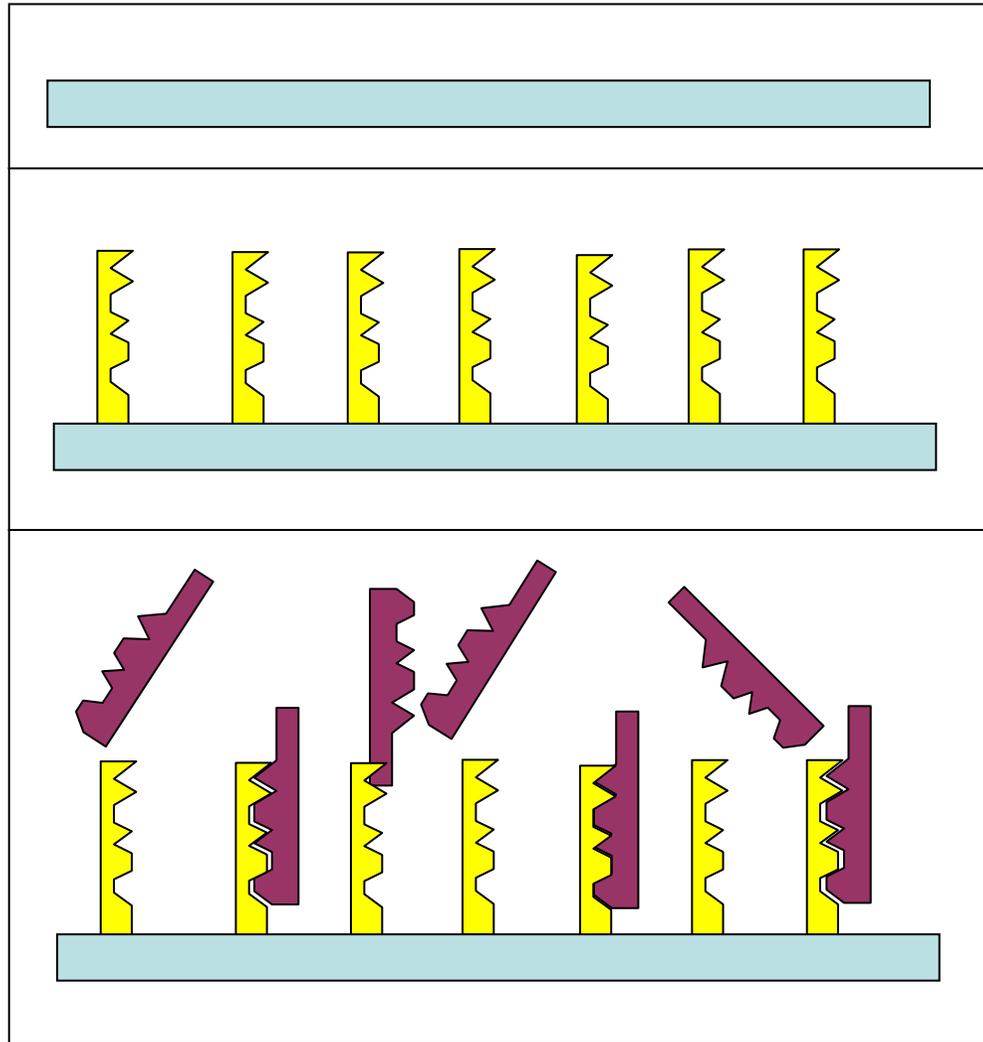
O princípio de detecção



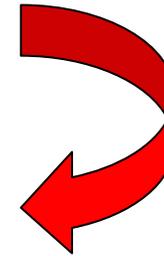
- Meio líquido
- X-tal
- Reagente I
- Reagente A
- Reagente B



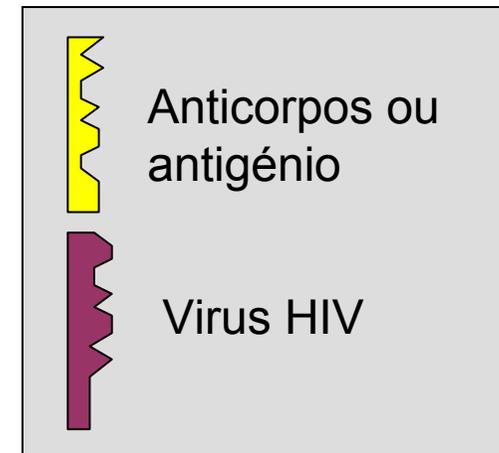
II: Detector HIV

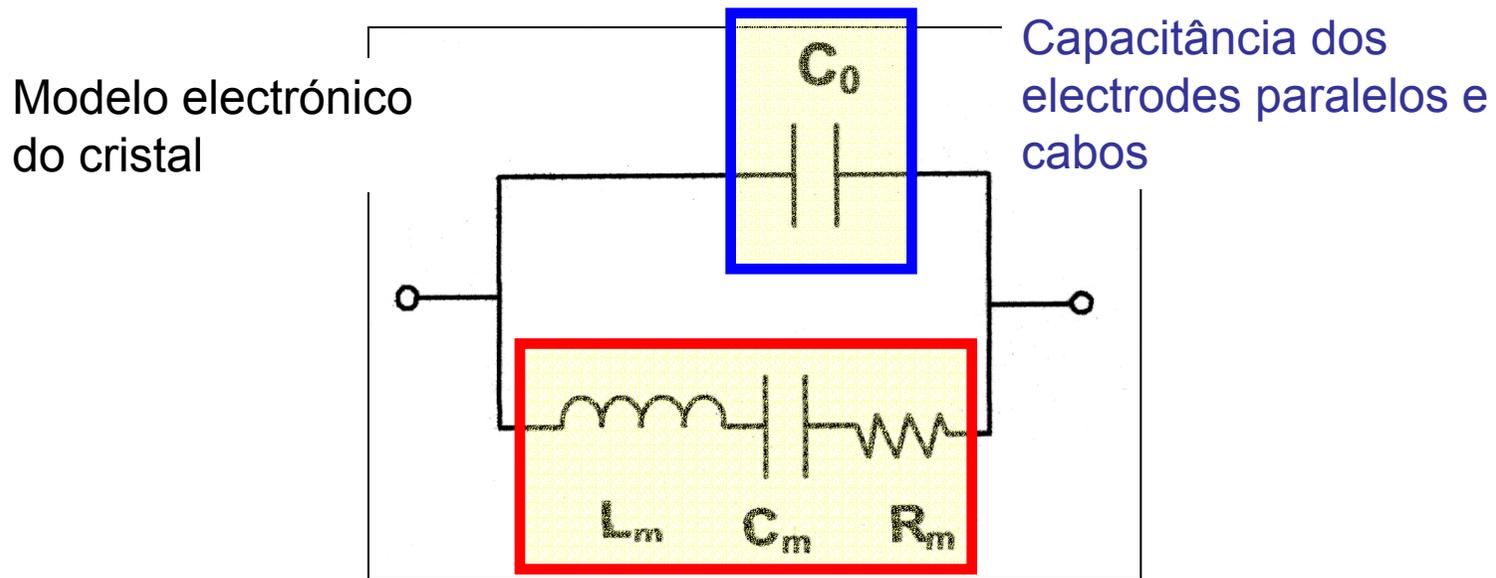


Funcionalização



Detecção

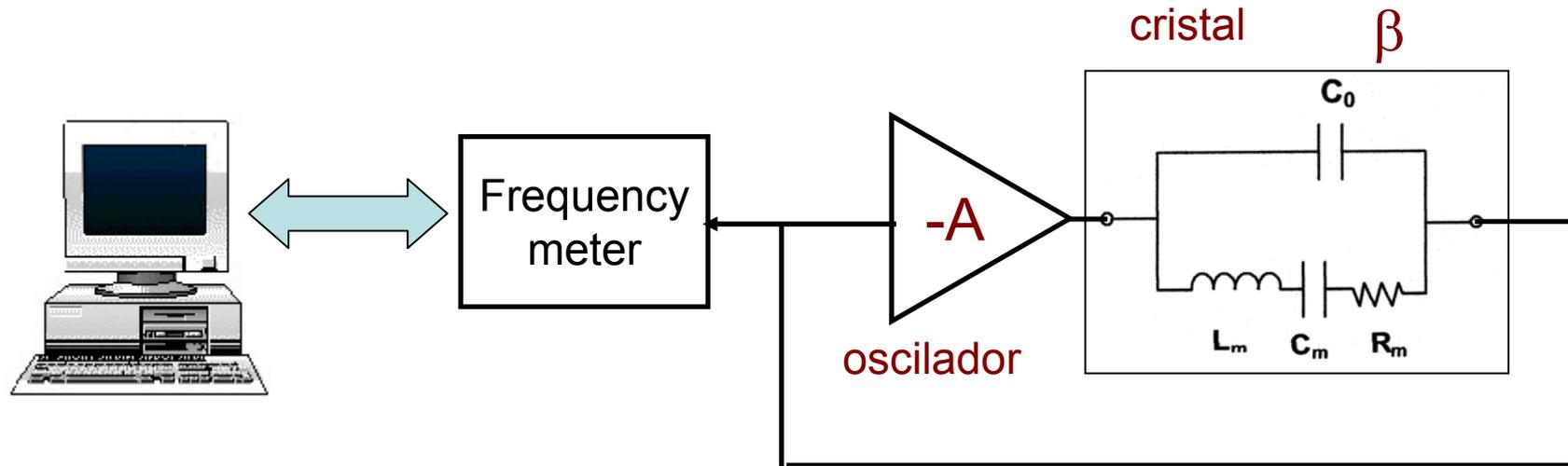




Modelo das oscilações mecánicas

Acoplamento: Piëzo-eléctrico

C_0 tem nada a ver com os processos de interesse (oscilações mecánicas) e tem de ser compensado.



Barkhausen critério: ressonância quando a fase $A\beta = 180^\circ$ (parte imaginária 0)

$$Z(\omega) = \left(i\omega C_0 + \frac{1}{R_m + i\left(\omega L_m - \frac{1}{\omega C_m}\right)} \right)^{-1}$$

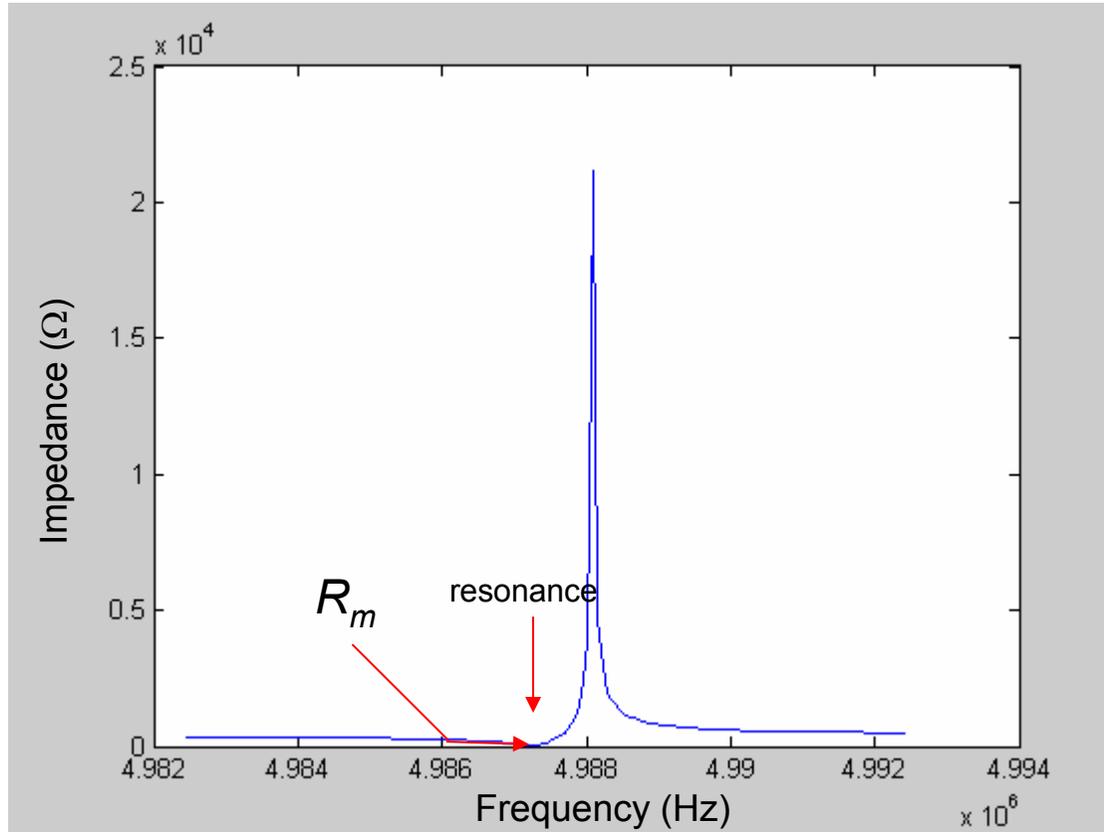
C_0 tem de ser compensado!
Neste caso:

$$\omega_r = 1 / (L_m C_m)^{1/2}$$

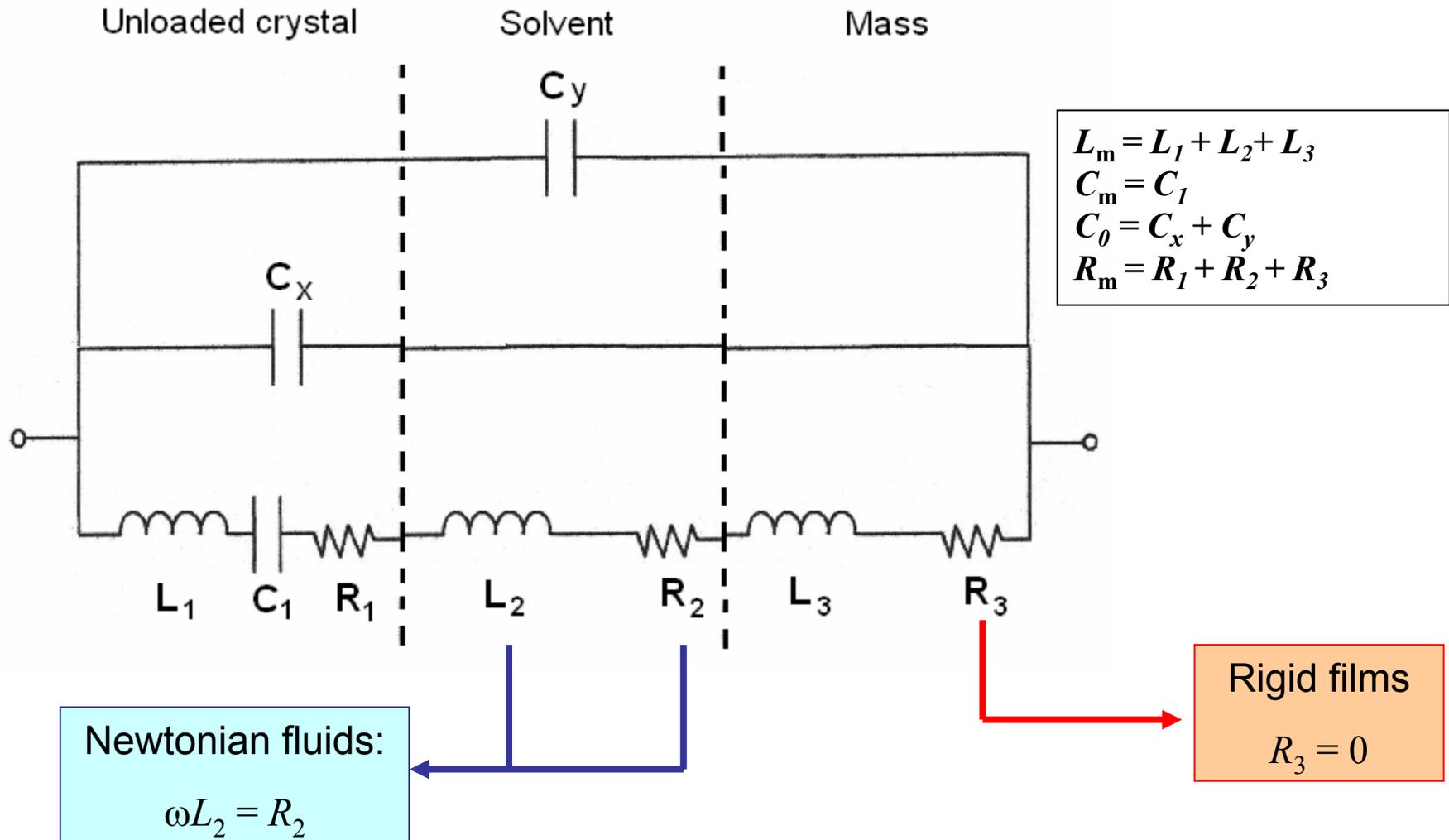
$$Z_r = R_m$$

Usar apenas um oscilador e um frequencímetro perda informação

Spectro do cristal obtido pelo *network analyzer*:



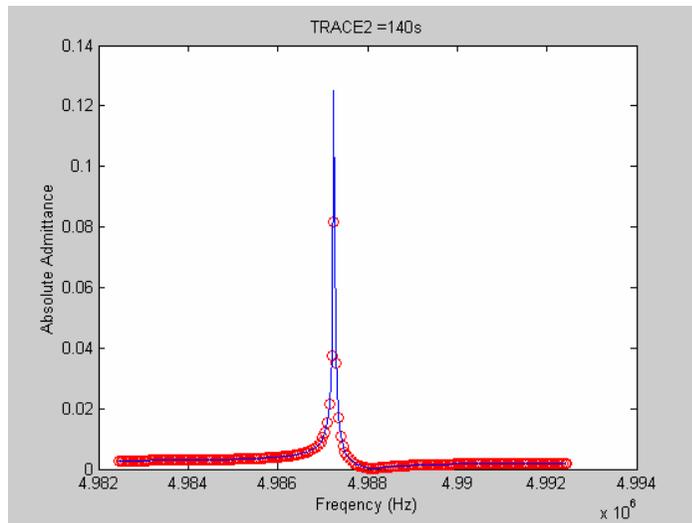
O uso do *network analyzer* pode dar informação suplementar



- 0: Desenho de um oscilador
- 1: Obtenção de transients $f(t)$ (PASCAL)
- 2: Obtenção de spectras com *network analyzer* (automatizada, PASCAL)
- 3: Extracção dos parâmetros das spectras (automatizada, MatLab)
- 4: Determinação dos erros dos parâmetros (MatLab, Origin)



- 0: Desenho de um oscilador
- 1: Obtenção de transients $f(t)$ (PASCAL)
- 2: Obtenção de espectras com *network analyzer* (automatizada, PASCAL)
- 3: Extracção dos parâmetros das espectras (automatizada, MatLab)
 - Fitting 3 parâmetros R_m , C_0 e L_m (manter C_m constante)



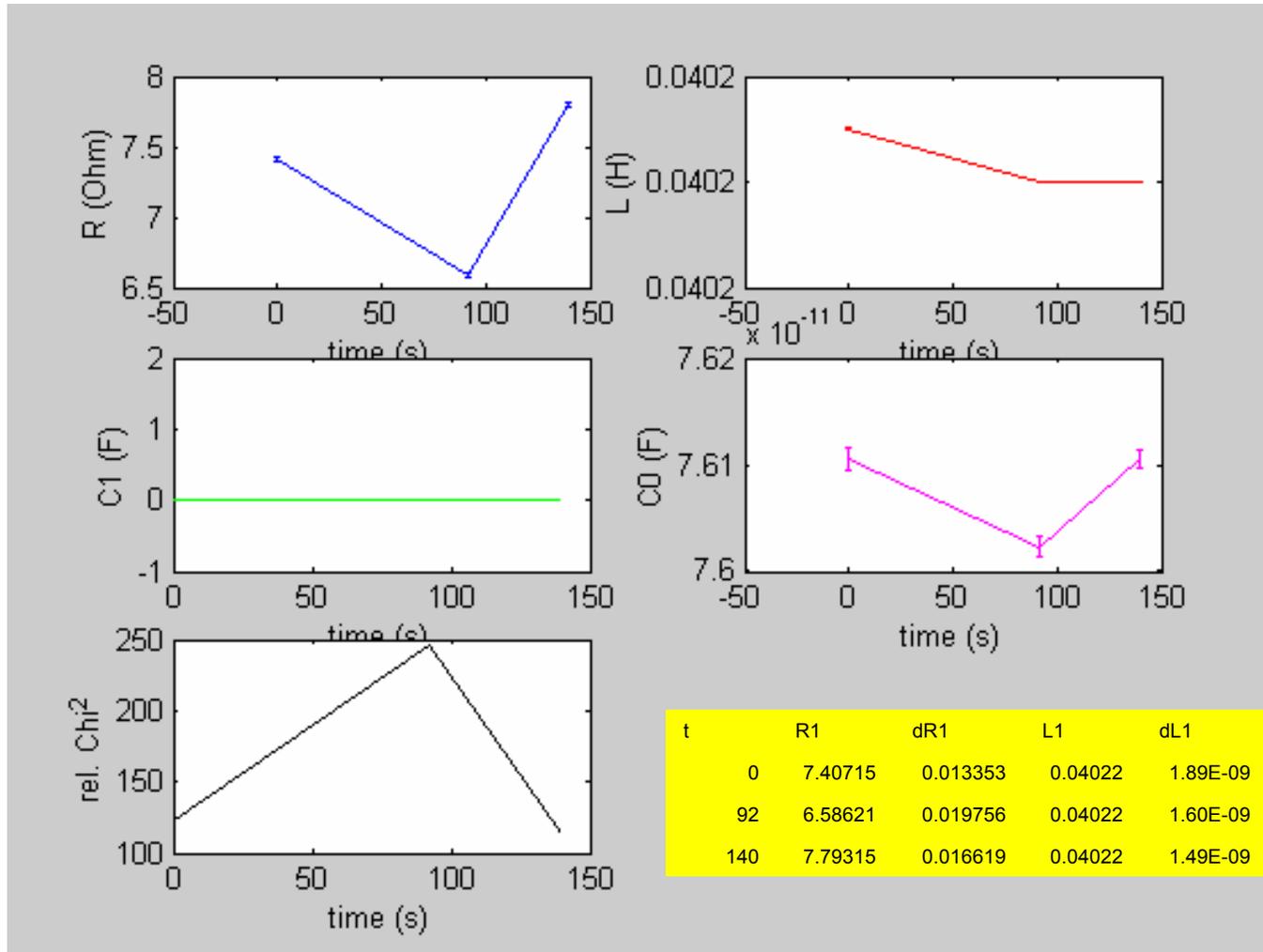
$$Y(\omega) = \left(i\omega C_0 + \frac{1}{R_m + i(\omega L_m - \frac{1}{\omega C_m})} \right)$$

Exp. results ○

- 4: Determinação dos erros dos parâmetros (MatLab, Origin) usando a teoria de percolação dos erros

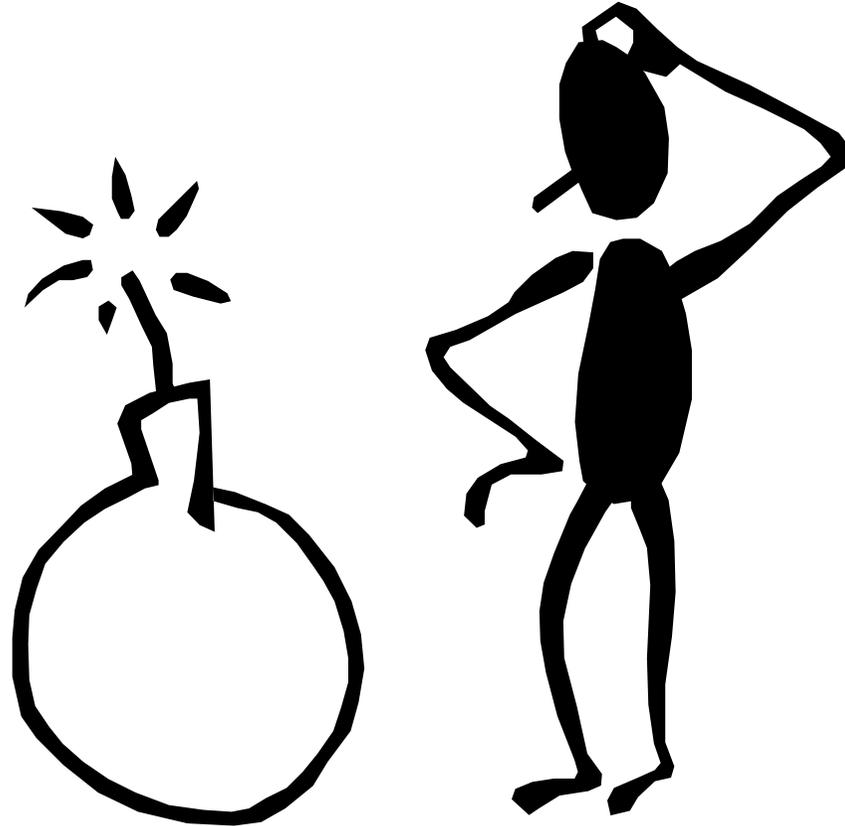
Erro do parâmetro p \longrightarrow $\sigma_p^2 = \sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left(\frac{\partial p}{\partial y_i} \right)^2$ \longleftarrow Pequena variação de um ponto de mediação

Test run. Fitting e erros



Test run of automated spectra processing.







O amplitude dos transientes é muito pequeno (daHz)



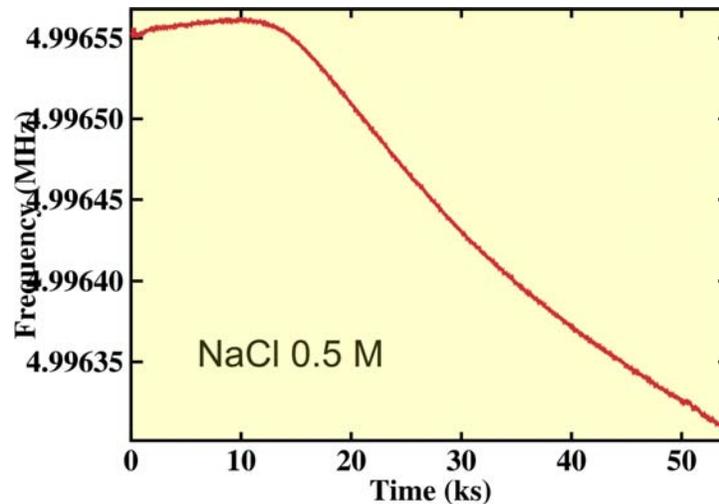
Torna-se pior quando a massa não é rígida e a distância da superfície é maior.

No pior caso é apenas alguns Hz (detecção DNA).

A resolução (intervalo de medição 1 s) é 1 Hz



Outros químicos também reagem com a superfície



-  A temperatura tem de ser estabilizada $df/dT = 8 \text{ Hz}/^\circ\text{C}$.
-  A quantidade dos reagentes é mínima. \longrightarrow Ciclo fechado.
-  A bomba de circulação e qualquer injeção introduzem transientes e ruído.

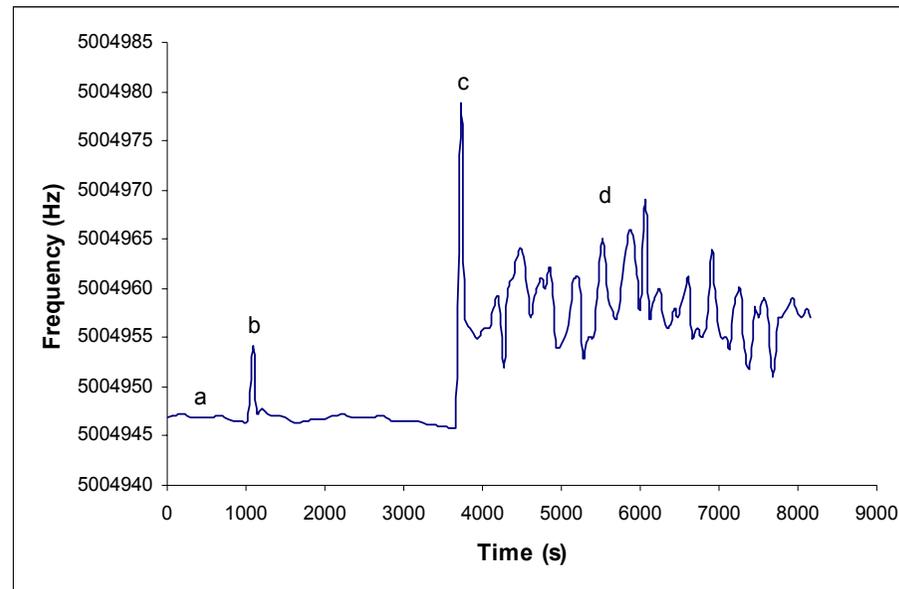
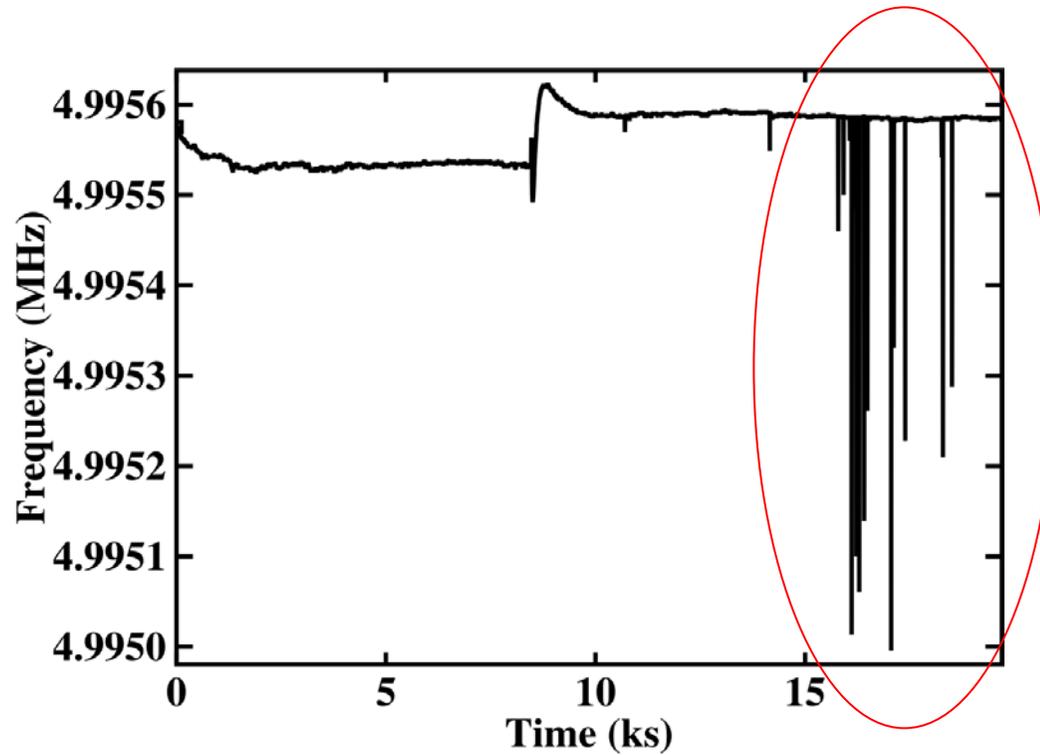


Fig. t- QCM in contact with water at 25°C in batch (a), afterwards 50uL of water were injected on top of the crystal (b), a peristaltic pump was turned on (c), and the water started flowing at 0.5mL/min (d).



As lâmpadas fundidas no laboratório introduzem muito ruído.





Os líquidos têm de ser desgaseificados.

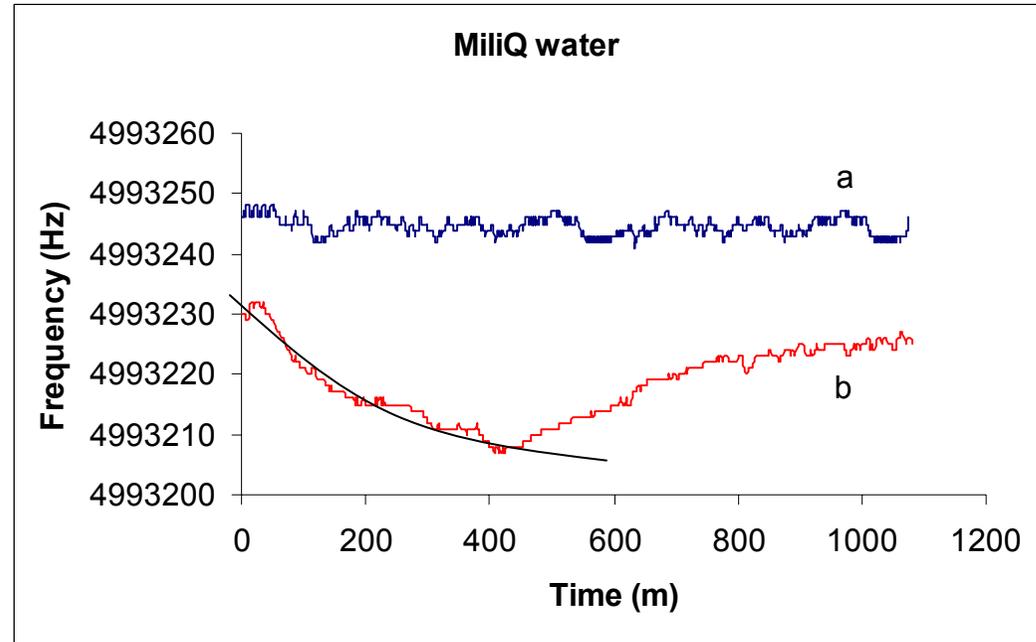


Fig. s- The quartz crystal frequency response to contact with (a) degassed and (b) non degassed water.



As bolinhas de ar em cima do superfície produzem transientes semelhantes ao sinal.

Cristais podem ser limpos com uma aplicação de tensão 1.4 V durante 120 s.

A alternativa convencional (solução Piranha) estraga a camada de ouro depois de alguns ciclos.

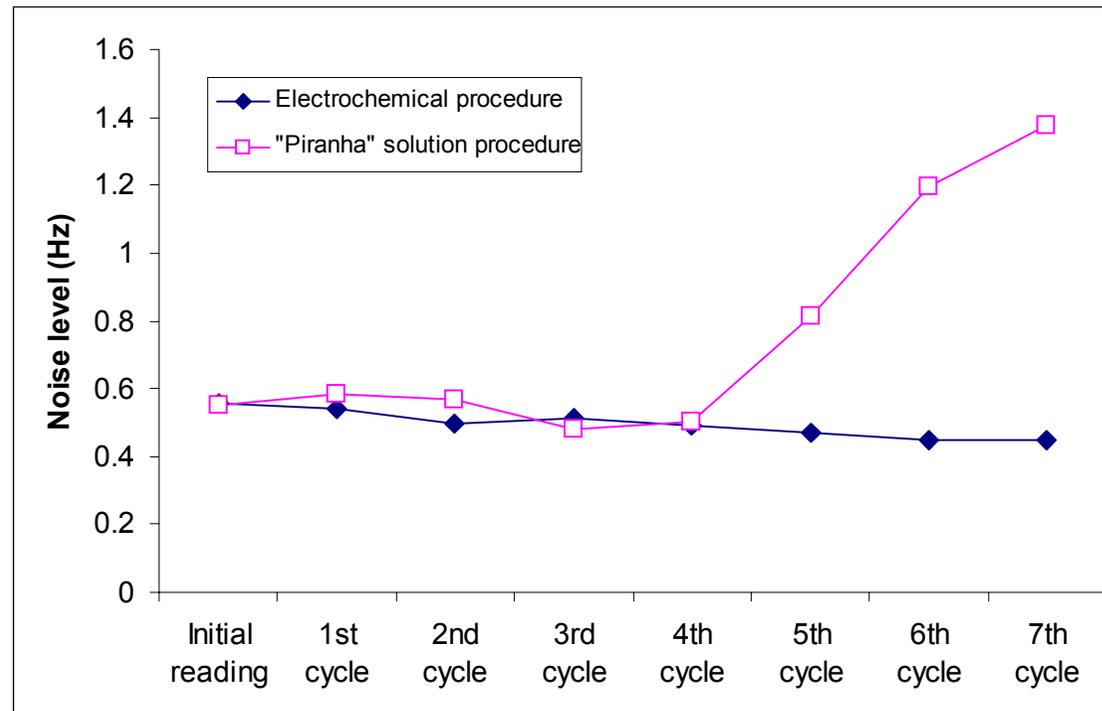
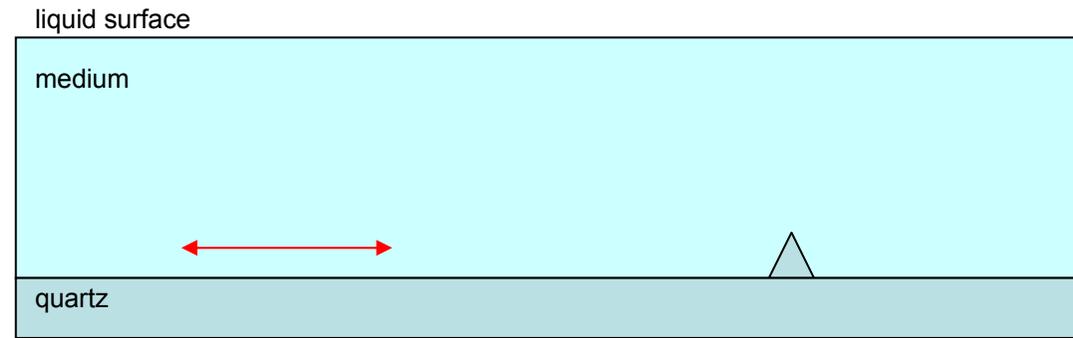


Fig. 1- QCM's resonant frequency readings noise level obtained after each regeneration cycle procedure.

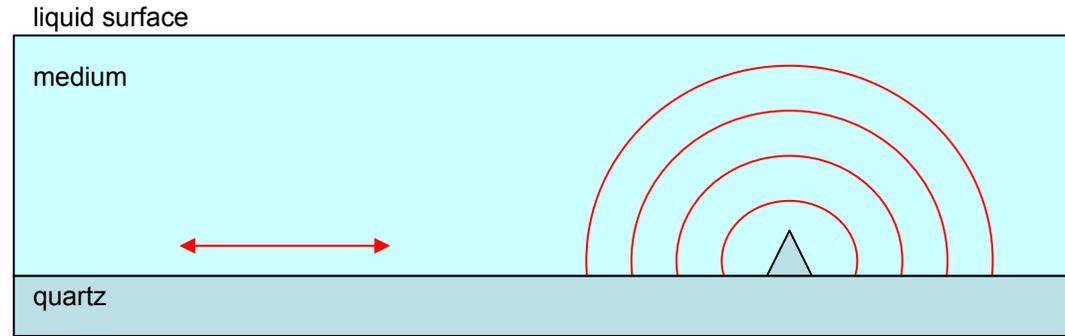
Shockwave / interference



Shear wave

Impuriy

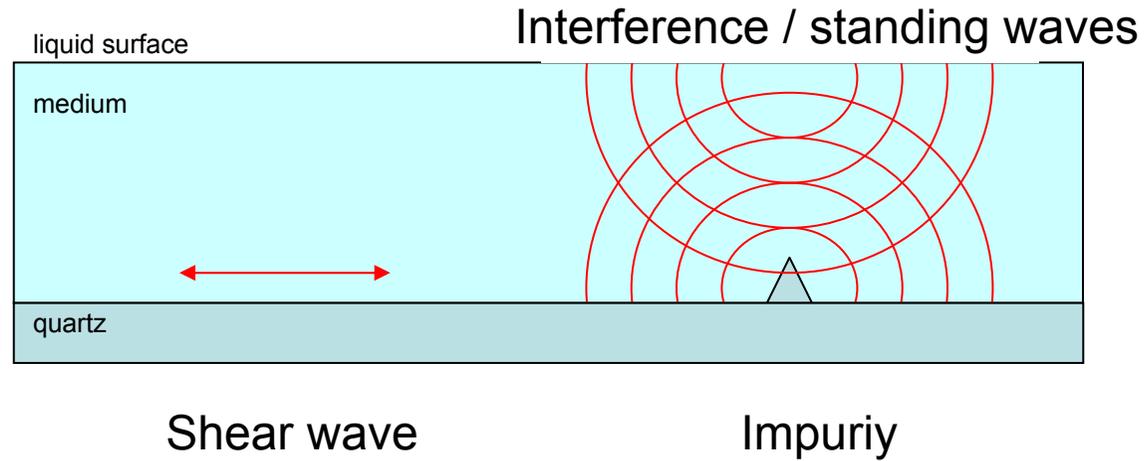
Shockwave / interference



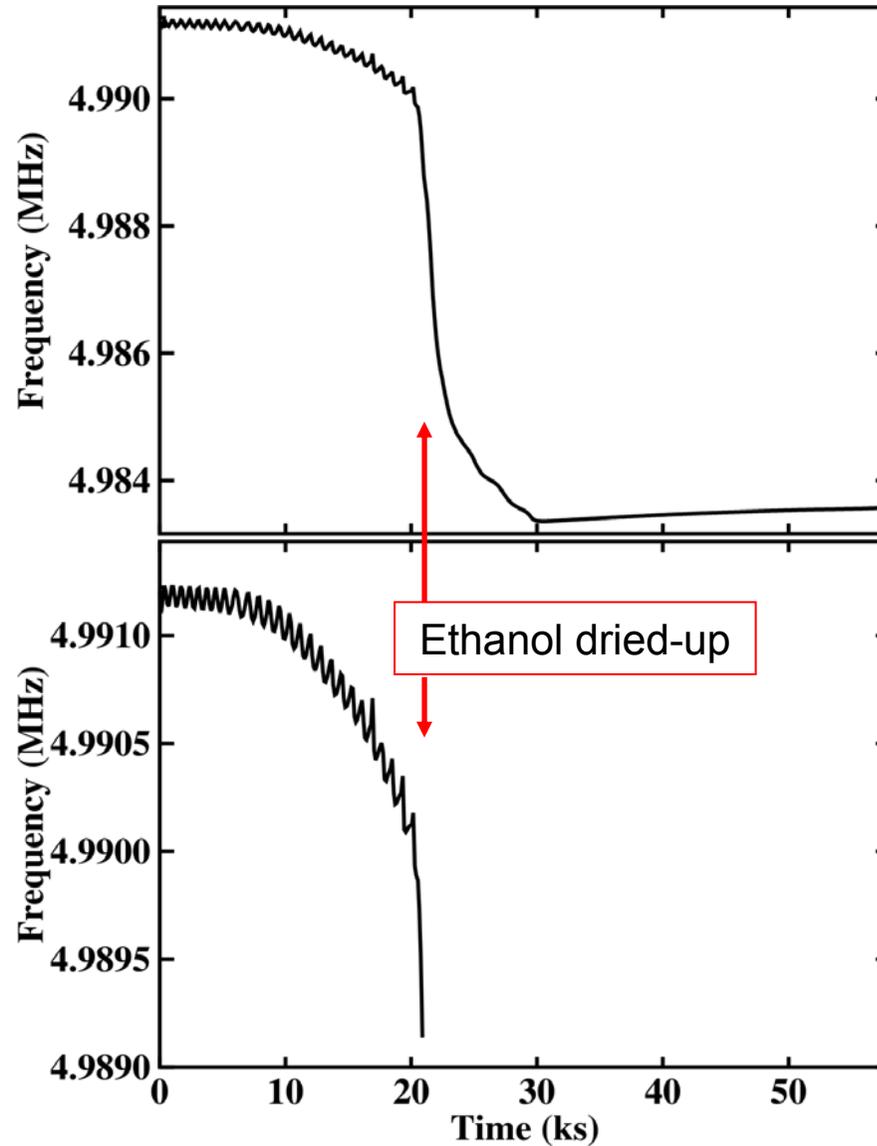
Shear wave

Impuriy

Shockwave / interference



Shockwaves



Velocity of sound in ethanol:
1207 m/s

Frequency: 5 MHz

$\lambda = 0.24$ mm

#ocillations: 26

Liquid height: 6.2 mm
 $= 26 * 0.24$