

1) Прямой пьезоэлектрический эффект заключается в возникновении поляризации диэлектрика (или электрического напряжения, если цепь незамкнута, на противоположных гранях кристалла) под действием механических напряжений.

Обратный пьезоэлектрический эффект – возникновение механических деформаций под действием электрического поля (электрического напряжения, приложенного к противоположным граням кристалла). **(1 балл)**

Наличие пьезоэлектрического эффекта объясняется особенностями кристаллической структуры вещества. Необходимым условием возникновения пьезоэффекта является наличие пространственного разделения зарядов (как правило, в ионных кристаллах). Это позволяет мысленно разделить кристаллическую структуру на положительную и отрицательную подрешетки. Возникновение пьезоэффекта связано с различиями в деформациях этих подрешеток (реализуется при отсутствии центра симметрии в решетке) при приложении механического напряжения.

Приложение постоянного напряжения вызывает сдвиговую деформацию вследствие обратного пьезоэффекта, как показано на рисунке 1. Переменное напряжение представляет собой периодическое изменение разности потенциалов. Через половину периода произойдет изменение полярностей, что вызовет противоположную деформацию. Периодическое чередование таких деформаций представляет собой механические колебания. Эти колебания совершаются на частоте переменного напряжения, как и в любой системе с вынужденными устоявшимися колебаниями. **(2 балла)**

Стеклообразный кварц, в отличие от кристаллического, не обладает пьезоэлектрическими свойствами вследствие изотропности свойств. **(1 балл)**

2) Подставляя все величины в формулу коэффициента чувствительности, получаем:

$$C = \frac{A \sqrt{\rho_{кв} \mu_{кв}}}{2 f_0^2} = \frac{0.22 \text{ см}^2 \sqrt{2.648 \text{ з/см}^3 \times 2.947 \cdot 10^{11} \text{ з/см} \cdot \text{с}^2}}{2 \times (1.2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1})^2} = 6.75 \cdot 10^{-10} \text{ з/Гц} \quad (0.675 \text{ нз/Гц})$$

(1 балл)

3) Если $\Delta f = -0.03 \text{ Гц}$ (частота резонанса снижается), то $\Delta m = -6.75 \cdot 10^{-10} \text{ з/Гц} \times (-0.03 \text{ Гц}) = 2.02 \cdot 10^{-11} \text{ з}$ **(1 балл)**

а) Первый путь решения:

В этой массе золота содержится:

$$N = \frac{\Delta m}{M} \times N_a = \frac{2.02 \cdot 10^{-11} \text{ з}}{197 \text{ з/моль}} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ атомов/моль} = 6.19 \cdot 10^{10} \text{ атомов} \quad \textbf{(0.5 балла)}$$

Атомарные слои золота представляют собой гексагональную упаковку атомов золота (рисунок 2а). Рассмотрим элементарную ячейку такого слоя. Она представляет собой параллелограмм со стороной, равной двум атомарным радиусам золота ($2 \times 0.144 \text{ нм}$) и углом при вершине 60° . Ячейка содержит 1 атом золота и имеет площадь $S_0 = \frac{\sqrt{3}}{2} d_{Au}^2 = 0.0718 \text{ нм}^2 (7.18 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2)$. Монослой золота, покрывающий всю площадь кристалла, будет содержать

$$N_{monolayer} = \frac{S}{S_0} = \frac{0.22 \text{ см}^2}{7.18 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{атом}} = 3.06 \cdot 10^{14} \text{ атомов}. \text{ Следовательно, кварцевые}$$

микровесы способны «почувствовать» осаждение атомов золота задолго до того, как будет напылен хотя бы один монослой. Не забывая о том, что монослой – структура дискретная, вычислим эффективную чувствительность весов:

$$\frac{N}{N_{monolayer}} = \frac{6.19 \cdot 10^{10}}{3.06 \cdot 10^{14}} = 0.0002 \text{ (0.02\% монослоя)} \quad \textbf{(0.5 балла)}.$$

Так как кристаллографическое направление роста слоев золота в случае эпитаксиального роста задается типом кристаллической грани подложки, то вместо грани $\langle 111 \rangle$ можно рассмотреть грань $\langle 100 \rangle$ (рисунок 2б). Площадь, занимаемая одним атомом золота в таком монослое, равна

$$S_0 = \frac{a^2}{2} = \frac{(0.408 \text{ нм})^2}{2} = 0.0832 \text{ нм}^2 (8.32 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2). \quad \text{Рассуждения, аналогичные}$$

$$\text{вышеприведенным, дают } N_{\text{monolayer}} = \frac{S}{S_0} = \frac{0.22 \text{ см}^2}{8.32 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2 / \text{атом}} = 2.64 \cdot 10^{14} \text{ атомов и}$$

эффективная чувствительность весов

$$\frac{N}{N_{\text{monolayer}}} = \frac{6.19 \cdot 10^{10}}{2.64 \cdot 10^{14}} = 0.00023 (0.023\% \text{ монослоя}).$$

б) Второй путь решения:

Исходя из плотности золота, рассчитаем его объем:

$$V = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{Au}}} = \frac{2.02 \cdot 10^{-11} \text{ г}}{19.32 \text{ г/см}^3} = 1.05 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3.$$

Разделив объем на площадь, получим эффективную толщину слоя золота:

$$d = \frac{V}{S_{\text{пластины}}} = \frac{1.05 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3}{0.22 \text{ см}^2} = 4.75 \cdot 10^{-12} \text{ см} (4.75 \cdot 10^{-5} \text{ нм}).$$

Принимая, что толщина монослоя золота имеет величину порядка двух атомных радиусов золота ($2 \times 0.144 \text{ нм}$), приходим к выводу, что чувствительность кварцевых весов много меньше монослоя,

$$\frac{d}{d_0} = \frac{4.75 \cdot 10^{-5} \text{ нм}}{0.288 \text{ нм}} = 0.00017 (0.017\% \text{ монослоя}).$$

4) Для начала, стоит перечислить вообще, какие бывают классы биомолекул. Это биополимеры: белки, нуклеиновые кислоты и полисахариды, и несчетное множество низкомолекулярных веществ, из которых, прежде всего, надо отметить липиды, моно- и олигосахариды, аминокислоты и пептиды, моно- и олигонуклеотиды.

а) Общее название для молекул, связывающихся с антителами, антигены. Но «антиген» является лишь исторически сложившимся названием для широкого спектра молекул, способных вызывать иммунный ответ организма, в том числе выработку («genes», греч. – рождающий) антител. Так как взаимодействие антитела с антигеном реализуется по принципу геометрического соответствия участков поверхности антитела и антигена, то антигенами могут быть любые достаточно большие биомолекулы, т.е. все классы биополимеров: белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты. Также в отдельных случаях антиген может представлять собой большую мономерную органическую молекулу, например стероидные гормоны или олигосахариды. Такие органические молекулы называются гаптенами. **(1 балл)**

Стоит отметить, что вирусы, упоминавшиеся многими участниками, не представляют собой какого-то класса биомолекул, а являются сложными комплексами, состоящими из белковой оболочки и упакованной в нее нуклеиновой кислоты.

б) Короткие одноцепочечные фрагменты ДНК используются для специфического распознавания комплементарных последовательностей в молекулах нуклеиновых кислот – ДНК и РНК. **(1 балл)**

В последнее время большое внимание уделяется изучению т.н. аптамеров – относительно коротких одноцепочечных фрагментов ДНК (или РНК), нуклеотидная последовательность которых подобрана так, чтобы за счет комплементарности отдаленных участков цепи образовывалась сложная трехмерная структура (рисунок 3). Аптамеры, как и антитела, способны специфически связывать биомолекулы по принципу геометрического соответствия участков поверхности. (+0.2 экстра-балла).

Используя рассчитанный в п.2 коэффициент чувствительности, получаем:

$$\Delta m = 6.75 \cdot 10^{-10} \text{ г/Гц} \times 0.1 \text{ Гц} = 6.75 \cdot 10^{-11} \text{ г}$$

$$N = \frac{\Delta m}{M} \times N_a = \frac{6.75 \cdot 10^{-11} \text{ г}}{150\,000 \text{ г/моль}} \times 6.02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} = 2.7 \cdot 10^8 \text{ молекул} \quad (1 \text{ балл})$$

Стоит отметить, что при «взвешивании» биомолекул в жидкости при помощи кварцевых микровесов, молекулы воды, как структурно связанные с белковой глобулой, так и просто захваченные в полости белковой пленки, движутся с ней совместно. Это приводит к увеличению эффективной молекулярной массы биомолекулы, и, как следствие, к более высокой чувствительности.

Помимо уже упомянутых применений в качестве устройства для контроля осаждения тонких пленок в микроэлектронике и сенсорных приложений (для определения концентраций веществ в газовой и жидкой фазе), кварцевые весы используются:

а) в науке: для получения кинетических характеристик (исследование, насколько быстро идет реакция) реакций между молекулами, для исследования процессов коррозии поверхностей, для изучения действия моющих средств на загрязняющие пленки, для изучения процессов трения в т.н. точечных контактах (соприкосновении частиц, площадь контакта между которыми много меньше площади частиц).

б) в технике: датчик загрязненности в чистых помещениях, датчик влажности.

в) в медицине: контроль процессов коагуляции крови, роста и разрушения т.н. биопленок (колоний бактерий, водорослей и грибов) на различных поверхностях.

Поскольку кварцевые микровесы не являются весами в привычном нам понимании этого слова (вместо этого они, фактически, «взвешивают» самих себя вместе с веществом, прочно прикрепленным к их поверхности), то взвешивать на кварцевых микровесах лекарственные препараты для точной дозировки, наночастицы для раковой терапии и т.п. не получится.

Другие конструкции нановесов подразумевают использование кантилеверов – тонких гибких балок, способных изгибаться под действием сил порядка десятков пиконьютонов (как в кантилевере атомно-силовой микроскопии, только без иглы зонда). Для более точных и стабильных измерений их проводят в колебательном режиме, фиксируя смещение частоты резонанса, как и в случае с QCM. Наиболее чувствительные на настоящий момент лабораторные прототипы нановесов получены на основе углеродных нанотрубок в качестве гибких балок.

Иллюстрации

Рисунок 1 (Sol1 - vibration.gif)

Сдвиговая деформация, возникающая под действием постоянного напряжения.

Рисунок 2 (Sol2 - lattices.jpg)

Упаковка атомов в монослое золота. а) гексагональная упаковка, соответствующая грани $\langle 111 \rangle$; б) упаковка, соответствующая грани $\langle 100 \rangle$.

Рисунок 3 (Sol3 - aptamer.png)

РНК-аптамер, специфически связывающий олигосахарид. а) первичная последовательность нуклеотидов; б) трехмерная структура аптамера; в) комплекс аптамера с трисахаридом.