

Литература

1. Gin D.L., Gu W., Pindzola B.A. and Zhou W.-J. // *Acc. Chem. Res.* – 2001. – V. 34. – P. 973.
2. Селиванова Н.М., Лобков В.С., Барабанов В.П., Салихов К.М., Хаазе В., Галяметдинов Ю.Г. // *ДАН.* – 2005. – Т. 401. – № 3. – С. 353–356.
3. Усольцева Н.В. // *Лиотропные жидкие кристаллы: химическая и надмолекулярная структура.* Иваново, 1994. – 220 с.
4. Самигуллин Ф.М., Нефедьев Е.С., Идиятуллин З.Ш., Малацон С.Ф., Чиркасс М.А. // *Материалы докладов 7 учебно-методической конференции стран Содружества «Современный физический практикум».* С.Пб., 2002. – С. 252–253.
5. Селиванова Н.М., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г. // *Журнал Физической химии.* – 2006. – Т. 80. – № 4. – С. 753–757.

УДК 678.6

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОЧАСТИЦ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ И ВОССТАНОВЛЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ

Осколок К.В., Чалых А.Е.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

В последнее десятилетие в различных областях науки и техники пристальное внимание уделяют вопросам изучения и контроля физико-химических свойств наноматериалов. Значительная доля вещества высокодисперсной наносистемы (от единиц до десятков процентов) находится на границе раздела фаз. Линейный размер (десятки нм) наноструктурных элементов (НСЭ) соизмерим с толщиной поверхностного слоя. Поэтому для диагностики состояния наноматериалов используют методы анализа поверхности и тонких пленок.

В ряду этих методов особое место занимает просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Метод ПЭМ характеризуется предельно высоким пространственным разрешением и позволяет получать прямую информацию о форме и размере НСЭ по его изображению в быстрых электронах с энергией 10–400 кэВ (рис. 1). Распределение числа электронов, прошедших сквозь НСЭ, зависит от функции распределения его плотности. Восстановление этой функции по микроскопическому изображению НСЭ (*обратная задача*) имеет большое практическое значе-

ние. Моделирование распределения числа первичных электронов, прошедших сквозь НСЭ с заданными свойствами (*прямая задача*), – первый шаг на пути преодоления этой проблемы.

В работе предложены алгоритмы решения перечисленных задач для сферических аморфных наночастиц произвольного состава и размера с центрально-симметричной функцией распределения плотности.

Взаимодействие электронов с наночастицей. Информативность ПЭМ-изображения зависит от его контрастности и динамического диапазона яркости. Контрастность изображения аморфной наночастицы определяется ее формой, размером, плотностью и вероятностью взаимодействия первичных электронов с составляющими ее атомами (*массовый контраст*). Вследствие крайне низкой эффективности вторично-эмиссионных процессов, протекающих в твердом теле под воздействием пучка быстрых первичных электронов, при моделировании изображения в светлом поле достаточно учесть лишь распределение электронов, рассеянных и прошедших сквозь наночастицу без взаимодействия.

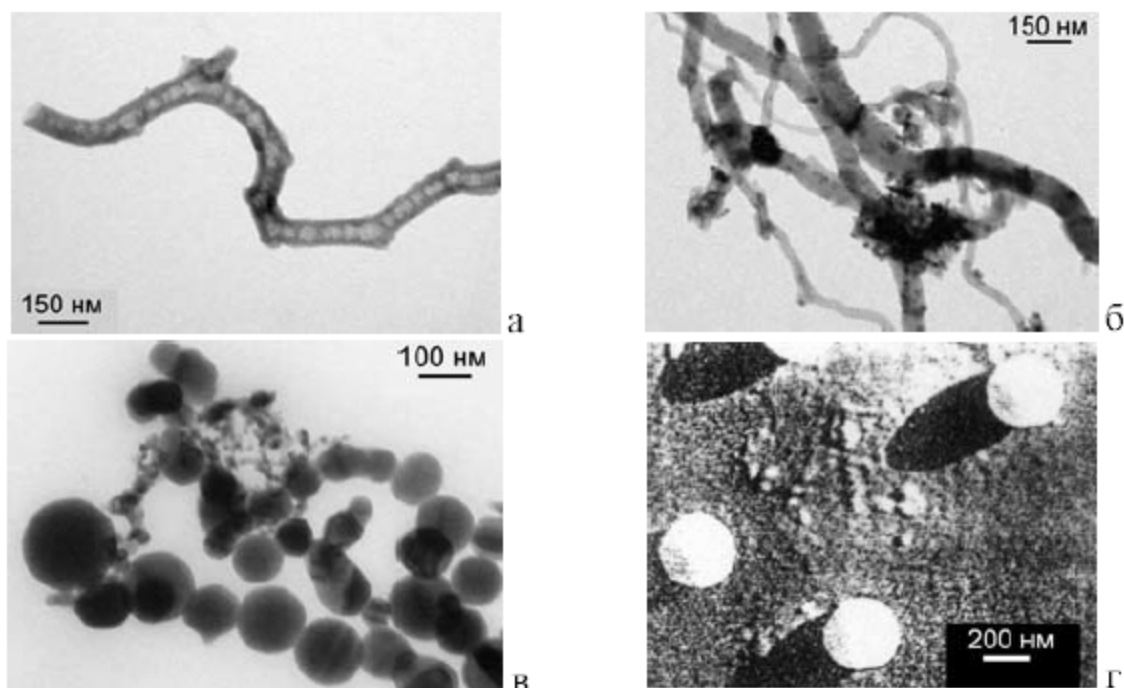


Рис. 1. ПЭМ-изображения различных НСЭ: углеродные нанотрубки (**а** – исходная, **б** – с нанесенным **Ni**-катализатором), **в** – наночастицы **Pt**-катализатора, **г** – макромолекулярные клубки (полистирол).

Для сечения упругого рассеяния быстрого электрона на экранированном кулоновском потенциале атома, рассмотренного в рамках статистической модели Томаса-Ферми, справедливо выражение:

$$\sigma = k_{\text{Т-Ф}} \cdot Z^{4/3} / E_p, \quad k_{\text{Т-Ф}} = (1/8)(3/4)^{4/3} \pi^{1/3} h^2 / m_e \quad (1)$$

где h – постоянная Планка, Z – заряд ядра атома, m_e и E_p – масса покоя и энергия электрона [1]. Средняя длина свободного пробега электрона между последовательными актами рассеяния равна

$$\Lambda = A_r / \rho N_A \sigma \quad (2)$$

где A_r – молярная масса элемента, N_A – число Авогадро, ρ – плотность.

Прямая задача (аналитический метод). Допустим, что ПЭМ-изображение наночастицы формируют быстрые электроны, прошедшие сквозь нее без взаимодействия. Рассматривая в рамках «газовой модели» эффективность ослабления пучка электронов, проходящих через однородную неупорядоченную рассеивающую среду, и учитывая геометрический фактор, распределение доли прошедших электронов равно

$$\Delta(r/R, E_p, Z) = \exp\left(-2\sqrt{R^2 - r^2} N_A \bar{\rho}_{r/R} \sigma / A_r\right) \quad (3)$$

где r и R – расстояние до центра наночастицы и ее радиус.

Прямая задача (метод Монте-Карло). Оценим характер приведенного выше распределения с учетом вклада рассеянных первичных электронов. Для аморфной матрицы значения параметров рассеяния могут быть рассчитаны с использованием генератора случайных чисел Rnd, равномерно распределенных на интервале $[0, 1]$. В рамках «газовой модели» расстояние между последовательными актами рассеяния равно

$$\lambda = -\Lambda \cdot \ln(1 - \text{Rnd}_1) \quad (4)$$

Для расчета угла рассеяния быстрого электрона на атоме использована модель рассеяния материальной точки на потенциале «жесткой сферы»:

$$\theta = \pi - 2 \arcsin \sqrt{\text{Rnd}_2}, \quad \theta \in [0, \pi] \quad (5)$$

Вследствие плоской геометрии рассеяния азимутальный угол равен

$$\varphi = 2\pi \cdot \text{Rnd}_3, \quad \varphi \in [0, 2\pi] \quad (6)$$

Если начало координат расположено в центре наночастицы, ось Z противоположна вектору скорости первичных электронов, а радиусы зонда и наночастицы эквивалентны, исходные координаты электрона равны:

$$x_0 = R \sqrt{\text{Rnd}_i} \cos(2\pi \cdot \text{Rnd}_{i+1}) \quad (7)$$

$$y_0 = R \sqrt{\text{Rnd}_i} \sin(2\pi \cdot \text{Rnd}_{i+1}) \quad (8)$$

$$z_0 = R\sqrt{1 - \text{Rnd}_i} \quad (9)$$

Если $\Lambda \approx 2R$, то координаты после единственного акта рассеяния равны

$$x_1 = x_0 + \lambda_1 \sin \theta \cos \varphi \quad (10)$$

$$y_1 = y_0 + \lambda_1 \sin \theta \sin \varphi \quad (11)$$

$$z_1 = z_0 - \lambda_1 \cos \theta \quad (12)$$

Обратная задача. Для нахождения функции распределения плотности наночастицы по измеренному радиальному распределению доли прошедших сквозь нее первичных электронов можно воспользоваться методом безусловной оптимизации, основанном на численном алгоритме поиска минимума вспомогательной квадратичной функции:

$$\Phi(p_1, \dots, p_j, \dots) = \sum_{i=1}^m (\Delta_{\text{эксп}}(r_i/R) - \Delta_{\text{расч}}(r_i/R))^2 \quad (13)$$

где $\Delta_{\text{эксп}}$ и $\Delta_{\text{расч}}$ – соответственно измеренное и рассчитанное значение доли прошедших электронов, m – общее число точек промера вдоль радиуса наночастицы. Искомые значения параметров p_j функции распределения плотности наночастицы можно найти, используя критерий:

$$p_j = p_{j,\text{ист}}, \text{ если } \forall p_j \quad \partial \Phi(p_1, \dots, p_j, \dots) / \partial p_j = 0 \quad (14)$$

Апробация алгоритмов. Одной из перспективных областей применения метода ПЭМ является изучение диффузионного движения статистического клубка (СК) макромолекулы (ММ) в полимерной среде. Получение изображений СК в процессе движения позволяет судить об изменении его конфигурации и, соответственно, о динамике ММ. Предложенные в работе алгоритмы были апробированы при моделировании изображений индивидуальных ММ, растворенных в полимерной матрице, – наночастиц с гауссовым распределением сегментальной плотности (рис. 1, г). Для классического гауссова клубка относительное превышение плотности в центральной части по сравнению с периферийными зонами составляет всего 6%. Возможность экспериментального обнаружения зон столь малого отклонения плотности зависит от решения общей проблемы характеристичности ПЭМ-изображений наночастиц.

Ранее было показано, что динамический диапазон яркости изображения определяется атомным номером контрастирующего элемента (КЭ), средневзвешенной плотностью наночастицы и энергией первичных электронов. Характеристичность изображения зависит от его динамического диапазона яркости и градиента объемной плотности наночастицы. Для увеличения градиента предложено создавать неравномерное распределение числа привитых атомов КЭ вдоль цепи ММ (рис. 2) [2]. Рассмотрим эффективность влияния разных факторов на перечисленные

параметры изображения и оценим оптимальные условия измерения распределения доли электронов, прошедших сквозь наночастицу.

В качестве меры динамического диапазона яркости можно использовать разность значений доли электронов, прошедших сквозь центральную и периферийную зоны наночастицы. Согласно (1) и (3)

$$\Delta_{\text{центр}} - \Delta_{\text{край}} = \exp(P_{\text{центр}}) - \exp(P_{\text{край}}), \text{ где } P \sim \bar{\rho} \cdot E_p^{-1} \cdot Z^{4/3} \quad (15)$$

Итак, наиболее сильная зависимость наблюдается от атомного номера КЭ. Увеличению динамического диапазона в равной степени способствует снижение энергии электронов и рост средней плотности наночастицы. Однако введение тяжелых атомов КЭ в цепь ММ дает максимум трехкратный прирост плотности наночастицы, тогда как варьирование энергии электронов можно осуществлять в диапазоне 1-2 порядков. Поэтому влияние последнего фактора является доминирующим.

В качестве меры характеристичности можно использовать разность значений доли прошедших электронов для наночастиц с близкой величиной средней плотности. Дифференцируя эту функцию по энергии первичных электронов и приравнявая производную к нулю, получаем:

$$E_{p,\text{max}} = 2k_{T-\Phi} N_A \sqrt{R^2 - r^2} G_{r/R} Z^{4/3} A_r^{-1}, \quad G_{r/R} = (\bar{\rho}_1 - \bar{\rho}_2) / \ln(\bar{\rho}_1 / \bar{\rho}_2) \quad (16)$$

Оптимальное значение энергии электронов зависит от координаты просвечиваемого участка и увеличивается с ростом плотности наночастицы. Максимальное значение характеристичности изображения определяется балансом средних плотностей просвечиваемых участков:

$$(\Delta_1 - \Delta_2)_{r/R,\text{max}} = \exp(-\bar{\rho}_1 / G_{r/R}) - \exp(-\bar{\rho}_2 / G_{r/R}) \quad (17)$$

Таким образом, для повышения характеристичности распределения доли первичных электронов, прошедших сквозь гауссов клубок ММ, целесообразно проводить радиальное сканирование хорошо сфокусированным пучком электронов с энергетической разверткой по закону (16).

В связи со сложностью экспериментальной проверки адекватности предложенных алгоритмов представляется весьма разумным одновременное использование сразу двух моделей, каждая из которых компенсирует недостатки другой. Отсутствие проблемы воспроизводимости результатов расчета аналитическим методом позволяет выявить основные закономерности формирования ПЭМ-изображения наночастицы при варьировании экспериментальных условий. Более высокая правильность результатов моделирования методом Монте-Карло является основанием надежной проверки выявленных тенденций. На рис. 2 приведены радиальные распределения доли первичных электронов, прошедших сквозь наночастицу радиусом 60 нм с гауссовым распределением плот-

ности и смещением центра масс наночастицы относительно ее центра симметрии. Данная система эмулирует микроскопическое исследование диффузионного движения СК ММ в полимерной среде при оптимальном значении градиента сегментальной плотности [2].

На основании полученных результатов можно заключить следующее. Радиальные распределения, полученные аналитическим методом и методом Монте-Карло, эквивалентны с точностью до множителя, учитывающего вклад рассеянных первичных электронов. Принимая во внимание величину систематического сдвига радиального распределения при использовании аналитического метода, оптимальные значения энергии первичных электронов следует уменьшать в 3–3,5 раза. При этом максимальное значение энергии не превышает 100 кэВ. Оптимизация условий измерений теоретически позволяет получать достаточный уровень характеристичности ПЭМ-изображений наночастиц.

Результаты моделирования свидетельствуют о принципиальной возможности восстановления функции распределения сегментальной плотности СК ММ по микроскопическому изображению наночастицы в светлом поле (рис. 2). Алгоритм решения обратной задачи может быть успешно применен на практике при выполнении следующих условий.

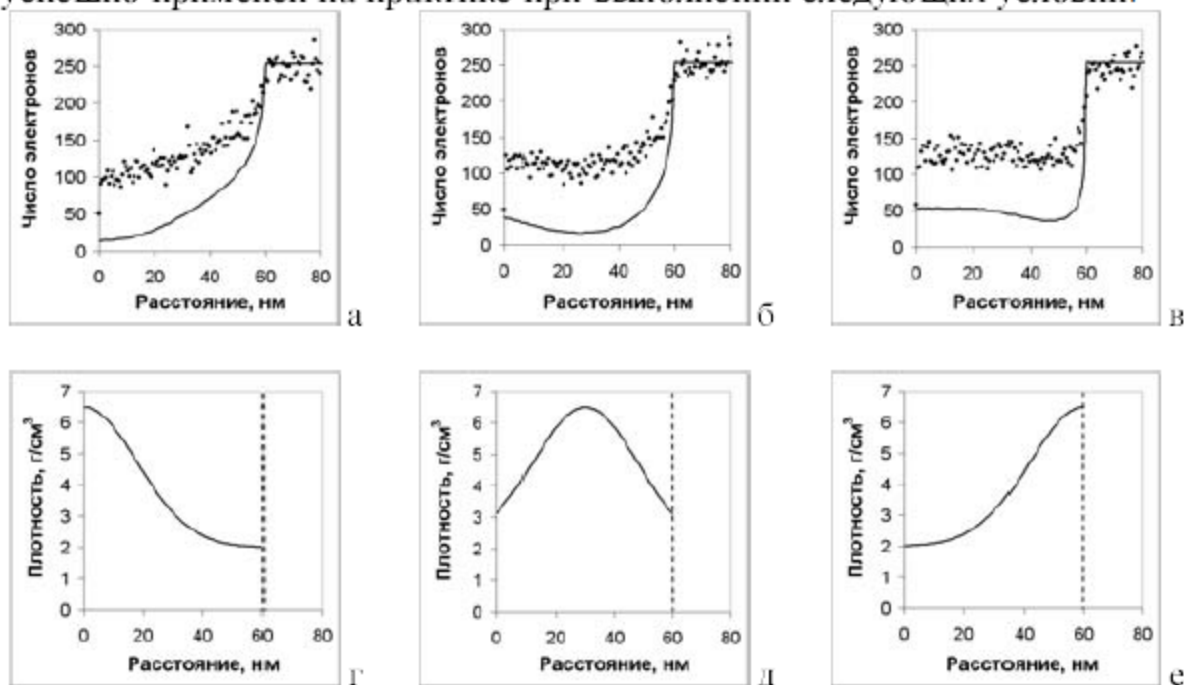


Рис. 2. Изменение радиального распределения числа прошедших электронов с энергией 60 кэВ (а, б, в) и восстановленного распределения плотности наночастицы с радиусом 60 нм (г, д, е) при смещении ее центра масс относительно центра симметрии. Расчет распределений (а–в) выполнен методом Монте-Карло и аналитическим методом (сплошная линия).

Во-первых, прямая задача должна быть решена аналитически. Во-вторых, для реализации алгоритма необходимо явным образом задавать вид функции радиального распределения плотности наночастицы. Данное обстоятельство не является серьезным ограничением используемого подхода, поскольку число возможных вариантов невелико, а адекватность априорного выбора легко оценить по значению коэффициента корреляции. В-третьих, при изучении «асимметричных» наночастиц распределение электронов следует измерять вдоль радиуса, проходящего через центр масс наночастицы. Повышению правильности способствует измерение распределения электронов вдоль нескольких ($k \geq 2$) диаметров изображения, направленных под углом π/k друг к другу.

Литература

1. Шульман А.Р., Фридрихов С.А. Вторично-эмиссионные методы исследования твердого тела. – М.: Наука, 1977. – 552 с.
2. Осколок К.В., Чалых А.Е. // XII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Йошкар-Ола–Уфа–Казань –Москва, 27 июня–2 июля 2005 г. Сборник статей, Ч. II. – С. 78–83.

УДК 543.42

ВОЗБУЖДЕНИЕ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ТОРМОЗНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ ПРИ АНАЛИЗЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ: НОВЫЕ АЛГОРИТМЫ МОНОХРОМАТИЧЕСКОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Осколок К.В., Моногарова О.В.

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

При комплексной диагностике состояния сложных молекулярных систем наряду с дифракционными методами структурного анализа широко используют различные варианты рентгенофлуоресцентной (РФ) спектроскопии. Такое сочетание методов позволяет проводить неразрушающий одновременный элементный и фазовый анализ, что весьма полезно при решении ряда важных практических задач (изучение фазовых переходов, определение коэффициентов диффузии и т.д.).

При проведении количественного РФ-анализа с учетом матричных эффектов для описания возбуждения рентгеновской флуоресценции тормозным излучением традиционно используют «монохроматическое