

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МАРИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ МОЛЕКУЛ И КРИСТАЛЛОВ УНЦ РАН
КАЗАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ РАН
АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН
НАУЧНЫЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ЦЕНТР "РЕС-007"
МП "МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС"

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

СБОРНИК СТАТЕЙ

Выпуск XII

Часть 2

ЙОШКАР-ОЛА – УФА – КАЗАНЬ – МОСКВА
2005

УДК 539.19
ББК 22.36
С87

Материалы сборника печатаются с оригиналов, подготовленных авторами. Редакционная коллегия не несет ответственности за любое использование информации, содержащейся в статьях.

Рецензионная комиссия: Грунин Ю.Б., Чалых А.Е., Вартапетян Р.Ш., Волков В.И., Волощук А.М., Герасимов В.К., Овчинников И.В., Пестряев Е.М., Ролдугин В.И., Севрюгин В.А., Шиховцева Е.С..

Редакционная коллегия: Грунин Ю.Б., Смотрина Т.В., Панюшкина Н.В., Пасынкова О.И.

С 87 Структура и динамика молекулярных систем: Сб. статей
Вып. XII. Ч.2. – Йошкар-Ола: МарГТУ, 2005.- 398 с.
ISBN 5-8158-0516-5

Сборник статей подготовлен по материалам, представленным участниками XII Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем". Содержание сборника отражает основные направления в физико-химии молекулярных систем на современном уровне развития науки.

Издание адресовано специалистам, работающим в области физики, химии молекул и молекулярных систем, а также молекулярной биологии.

УДК 539.19
ББК 22.36

Сборник издан при финансовой поддержке Марийского государственного технического университета, Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-42023).

ISBN5-8158-0516-5

© Марийский государственный
технический университет, 2005

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ СТАТИСТИЧЕСКОГО КЛУБКА МАКРОМОЛЕКУЛЫ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Осколок К.В.^{*}, Чалых А.Е.

Институт физической химии РАН

^{} МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет*

Для изучения конформационного состояния статистического клубка (СК) макромолекулы (ММ) в полимерной среде широко используют метод просвечивающей электронной микроскопии. Цель настоящей работы — развитие теоретических подходов к адекватной интерпретации получаемых изображений. Для ее достижения проведено моделирование изображений СК в быстрых электронах (10-100 кэВ) «на просвет» методом Монте-Карло и аналитическим методом, установлена взаимосвязь между распределением числа прошедших электронов и радиальным распределением сегментальной плотности.

При моделировании мы исходили из следующих приближений:

1. СК ММ представляет собой сферическую аморфную наночастицу с центрально-симметричной функцией радиального распределения плотности. Эта наночастица находится в полимерной матрице (ПМ), прозрачной для первичных электронов.
2. Для повышения контрастности изображения мономерные звенья ММ модифицированы атомами контрастирующего элемента (КЭ) с большим атомным номером. Характер получаемых изображений не зависит от природы КЭ: виртуальная ММ модифицирована атомами золота.
3. Изображение СК формируют первичные электроны, прошедшие сквозь наночастицу без взаимодействия с ММ, а также рассеянные электроны.
4. При расчетах мы принимали во внимание только упругое рассеяние первичных электронов на атомах КЭ, так как сечение этого процесса, по крайней мере, на 2 порядка превышает сечения рассеяния на остальных атомах ММ [1]. Поскольку положение атомов КЭ в аморфной наночастице не является строго детерминированным, движение быстрого электрона в рассеивающей среде рассмотрено в рамках «газовой» модели:

$$f(\lambda)d\lambda = N\sigma \exp(-N\sigma\lambda)d\lambda, \quad (1)$$

где f — плотность вероятности, λ — длина пробега электрона до очередного акта рассеяния на атоме КЭ, N — атомная плотность КЭ в

наночастице, σ – сечение рассеяния. При моделировании методом Монте-Карло параметры рассеяния рассчитаны с использованием генератора случайных чисел (Rnd), равномерно распределенных на интервале $[0, 1]$. Длина пробега электрона в СК между точками r_0 и r_1 равна

$$\lambda(E_P, r_0, r_1) = -\frac{\rho_{Au}}{\rho_{СК}(r_0, r_1)} \Lambda_{Au}(E_P) \ln(1 - \text{Rnd}_1), \quad (2)$$

где ρ_{Au} – плотность золота, $\overline{\rho_{СК}(r_0, r_1)}$ – среднее значение плотности наночастицы на интервале $[r_0, r_1]$, E_P – энергия электрона, Λ_{Au} – средняя длина свободного пробега электрона в металлическом золоте [2]:

$$\Lambda_{Au}(\text{нм}) = \frac{E_P(\text{эВ})}{a \ln E_P + b}, \quad (3)$$

где a и b – постоянные, равные соответственно 222,91679 и 34,305874.

Рассеяние электрона на атоме КЭ рассмотрено, как отражение материальной точки от абсолютно упругой сферы (угол падения, измеренный относительно радиуса, проведенного в точку касания, равен углу отражения). Поэтому для угла рассеяния электрона справедливо выражение:

$$\theta = \pi - 2 \arcsin \sqrt{\text{Rnd}_2}. \quad (4)$$

Вследствие плоской геометрии рассеяния, азимутальный угол равен:

$$\phi = 2\pi \cdot \text{Rnd}_3. \quad (5)$$

Траектория движения электрона в наночастице описана в режиме как однократного, так и диффузного рассеяния. Примеры изображений и распределения доли прошедших электронов приведены на рис. 1 и 2.

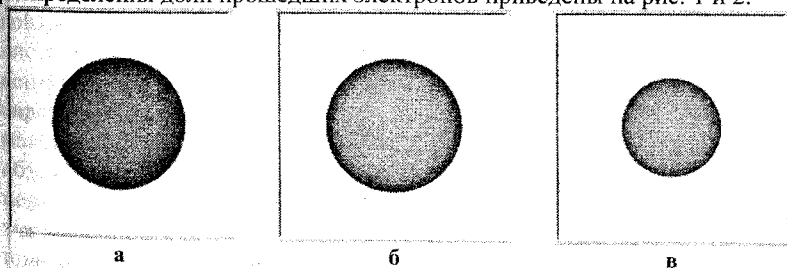


Рис. 1. Виртуальные изображения наночастицы радиусом 60 (а, б) и 44 (в) нм со средним значением плотности 4 и 10 г/см³ соответственно. Энергия электронов – 60 (а, в) и 30 (б) кэВ

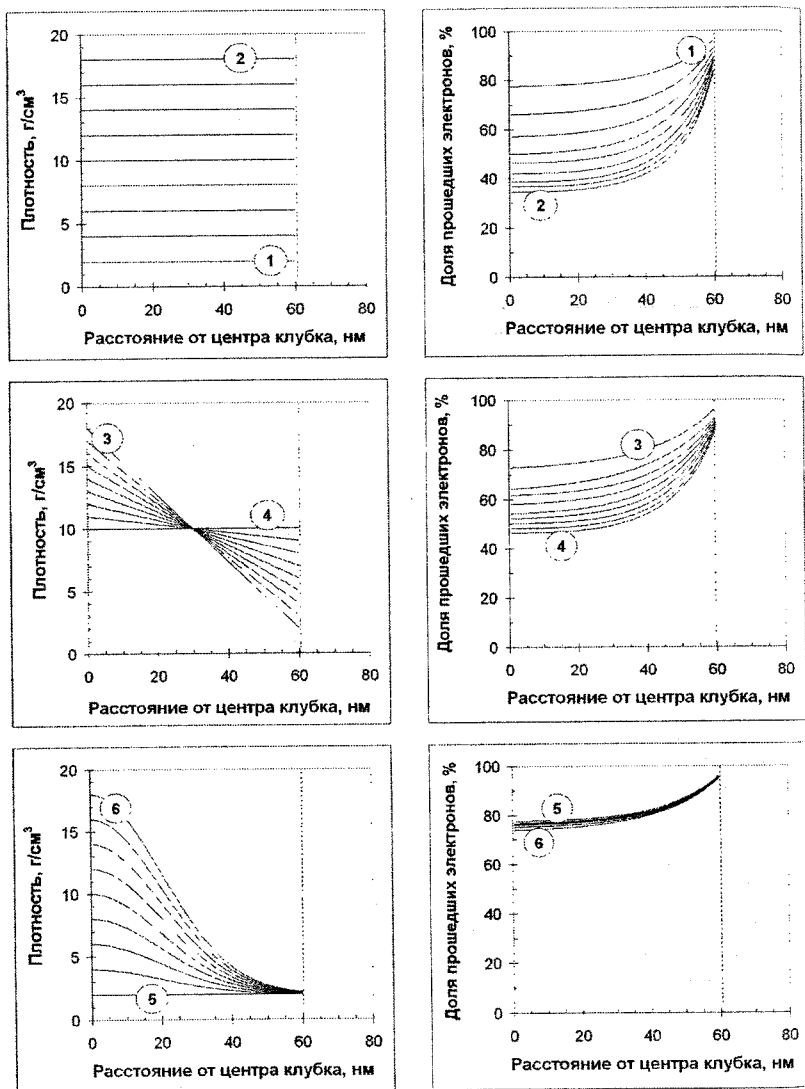


Рис. 2. Зависимость радиального распределения доли первичных электронов с энергией 60 кэВ, прошедших сквозь сферическую наночастицу, от функции распределения ее плотности (расчет методом Монте-Карло)

Контрастность изображений растет с увеличением плотности наночастицы и уменьшением энергии электронов (рис. 1). Характер радиального распределения доли электронов, прошедших сквозь СК ММ, зависит не столько от функции распределения плотности, сколько от ее средневзвешенного значения (рис. 2). Говорить о характеристичности изображения СК с неравномерным распределением сегментальной плотности можно лишь в случае ее большого объемного градиента.

Для проверки результатов расчета был использован аналитический метод:

$$\Delta(E_p, r, R) = \frac{n}{n_0} = \exp \left(- \frac{2}{\rho_{КЭ}} \cdot \frac{a \ln E_p + b}{E_p} \cdot \sqrt{\frac{R+r}{R-r}} \cdot \int_r^R \rho_{СК}(r) dr \right), \quad (6)$$

где n и n_0 — число первичных электронов, падающих на образец и прошедших сквозь него, R — радиус СК, r — расстояние от центра СК, $\rho_{КЭ}$ — плотность КЭ. Формула учитывает характер радиального распределения плотности наночастицы ($\rho_{СК}$) и геометрический фактор. Вкладом рассеянных электронов в формировании изображения пришлось пренебречь.

Полученную функцию удобно использовать для оценки ряда важных экспериментальных параметров. Так мерой динамического диапазона изображения может служить область ее значений, мерой контраста — первая производная и, наконец, мерой характеристичности изображения — отклонение значений данной функции для клубков с различным радиальным распределением плотности (рис. 3). Динамический диапазон сильно зависит от энергии электронов, существенно слабее от плотности клубка и практически не зависит от ее распределения. Снижение энергии электронов способствует повышению изменения контраста в центральной и периферийной областях изображения. Рост плотности наночастицы сопровождается равномерным увеличением контраста. Характеристичность функции Δ определяется сбалансированностью энергии электронов и средней плотности СК. Но максимальное значение характеристичности зависит исключительно от объемного градиента плотности наночастицы. Так с ростом плотности центральной части клубка на 5% относительно соответствующего значения при ее равномерном распределении, уменьшение доли прошедших электронов составляет менее 1%. Учитывая, что флуктуации почернения фотопластинки достигают нескольких процентов, характеристичность функции для практического применения необходимо кардинально увеличивать.

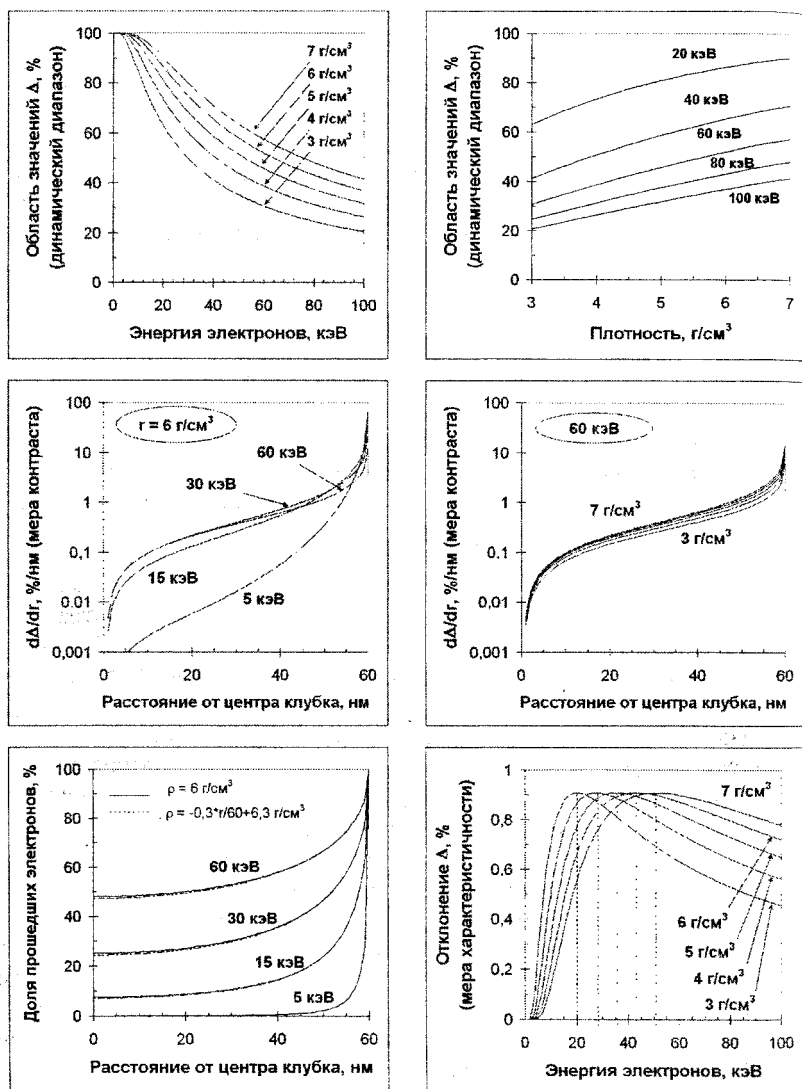


Рис. 3. Зависимость динамического диапазона, контраста и характеристичности изображения сферической наночастицы от ее средней плотности и энергии первичных электронов (расчет аналитическим методом)

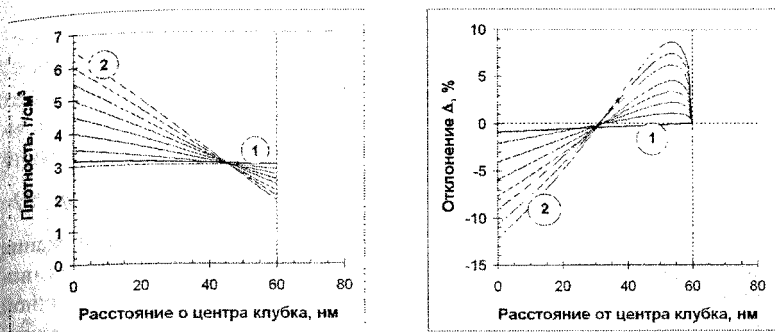


Рис. 4. Максимально возможная характеристичность распределения доли первичных электронов, прошедших сквозь СК ММ (средняя плотность - 3 г/см^3) с неравномерным распределением плотности (энергия электронов - 20 кэВ)

Таким образом, для решения поставленной задачи можно пойти двумя путями. Во-первых, увеличивать чувствительность метода регистрации изображения, например, использовать вместо фотопластинки малощумящую фотодиодную матрицу. Во-вторых, изменить режим модифицирования ММ, т.е. отказаться от «валового» модифицирования, которое увеличивает общий контраст, но не создает необходимого градиента. Нам же нужно создать методику, которая обеспечит неравномерное распределение числа привитых атомов КЭ вдоль цепи ММ.

Оценки показывают, что если плотность исходного полимерного материала составляет 2 г/см^3 , после «валового» модифицирования КЭ – $6-6,5 \text{ г/см}^3$, то максимальное значение градиента плотности вдоль радиуса наночастицы не может превышать $4-4,5 \text{ г/см}^3$. Отсюда средневзвешенное значение плотности равно 3 г/см^3 . Т.е. модифицировать нужно не более 25-30% длины ММ. При использовании первичных электронов с оптимальным значением кинетической энергии 20 кэВ для СК с равномерным и существенно неравномерным радиальным распределением плотности различие значений доли прошедших электронов не может превысить 8-12% (рис. 4). В-третьих, целесообразно провести детальный анализ экспериментальных изображений ММ для доказательства адекватности предложенной модели.

Библиографический список

1. Гусева М.Б., Дубинин Е.М. Физические основы твердотельной электроники. – М.: Изд-во МГУ, 1986. С. 234-242.
2. Ebel H., Ebel M.F., Baldauf P., Jablonski A. // Surf. Interface Anal. 1988. N 1-12. V. 12. P. 172-173.