

УДК 678.6

ПРОСВЕЧИВАЮЩАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОЧАСТИЦ: ФОРМИРОВАНИЕ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ В СВЕТЛОМ ПОЛЕ

Осколок К.В., Чалых А.Е.

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

Одним из наиболее эффективных методов визуальной диагностики состояния наноматериалов является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Метод характеризуется предельно высоким пространственным разрешением и позволяет получать прямую информацию о форме и размере наночастиц по их изображению в быстрых электронах с энергией 10-400 кэВ. Пространственное распределение числа первичных электронов, прошедших сквозь аморфную наночастицу, зависит, прежде всего, от функции распределения её плотности. Определение этой зависимости имеет принципиальное значение.

Ранее для решения *прямой задачи* были предложены алгоритмы расчёта ПЭМ-изображений сферических аморфных наночастиц произвольного размера и состава в светлом поле с учётом (*метод Монте-Карло*) и без учёта (*аналитический метод*) вклада первичных электронов, рассеянных на атомах наночастицы [1, 2]. *Обратная задача* – восстановление функции пространственного распределения плотности наночастицы по её микроскопическому изображению – была решена *методом покоординатного спуска* (численный алгоритм безусловной оптимизации) для наночастиц с унимодальным распределением плотности [2]. Однако для практического использования предложенных алгоритмов необходимо обеспечить условия получения представительных экспериментальных данных при проведении измерений методом ПЭМ.

Действительно, при диагностике состояния объектов часто требуется идентифицировать наночастицы с близким распределением плотности. Такая задача возникает, например, при изучении диффузионного движения в полимерной матрице статистического клубка макромолекулы – сферической аморфной наночастицы с нормальным распределением сегментальной плотности. Для классического гауссова клубка относительное превышение сегментальной плотности в центральной части по сравнению с периферийной областью составляет 6%. Возможность обнаружения зон столь малого отклонения плотности зависит от решения общей проблемы информативности ПЭМ-изображений наночастиц. Цель настоящего исследования – разработка *критериев*

оптимизации экспериментальных условий для достижения максимальной информативности изображений наночастиц в светлом поле.

Оценим влияние экспериментальных факторов на параметры ПЭМ-изображения наночастицы, полученного на фотопластинке – наиболее распространенном детекторе с линейной функцией отклика от логарифма экспозиции:

$$S = \gamma(\lg n - i), \quad (1)$$

где S , γ и i – почернение, коэффициент контрастности и инерционность фотопластинки. В рамках *аналитического метода* число электронов n , прошедших сквозь заданный участок наночастицы за время экспозиции, связано с числом исходных первичных электронов n_0 соотношением [1]:

$$n_{\Gamma/R} = n_0 \exp(-2(R^2 - r^2)^{0,5} N_A \bar{\rho}_{\Gamma/R} \sigma / A_{\Gamma}), \quad (2)$$

где r и R – расстояние до центра наночастицы и ее радиус, $\bar{\rho}$ – среднее значение плотности просвечиваемого участка, N_A – число Авогадро, σ – сечение упругого рассеяния электрона на экранированном кулоновском потенциале атома с зарядом ядра Z и молярной массой A_{Γ} :

$$\sigma = k Z^{4/3} / E_p, \quad k = (1/8)(3/4)^{4/3} \pi^{1/3} h^2 / m_e, \quad (3)$$

где h – постоянная Планка, m_e и E_p – масса и энергия электрона. Используя формулы (1-3), получим выражение для оценки **динамического диапазона яркости** ПЭМ-изображения наночастицы в светлом поле:

$$\Delta S_{\text{дд}} = S_{\Gamma=R} - S_{\Gamma=0} \approx 0,8686 k N_A \gamma R \frac{Z^{4/3}}{A_{\Gamma}} \frac{\bar{\rho}_{\Gamma=0}}{E_p}. \quad (4)$$

Для наблюдения статистического клубка на фоне легкой полимерной матрицы отдельные мономерные звенья макромолекулы модифицируют атомами тяжелого контрастирующего элемента (КЭ). Наиболее сильная зависимость динамического диапазона яркости изображения от атомного номера КЭ практически полностью нивелируется одновременным и более быстрым ростом его атомной массы. Однако введение атомов КЭ в звенья макромолекулы сопровождается также увеличением плотности наночастицы, что способствует расширению динамического диапазона. При этом ещё больший эффект даёт возможность варьирования энергии электронов в диапазоне 1-2 порядков.

Контрастность – мера значимости различия сигналов двух ближайших точек изображения (индексы i и $i+1$) – как функцию координаты просвечиваемого участка наночастицы можно оценить по величине отношения сигнал/шум (S/N) в соответствующей точке. Допустим, что разрешение микроскопа настроено таким образом, что минимальный различимый участок изображения соответствует среднему размеру зер-

на эмульсии используемой фотопластинки (d_{ph}). Тогда, принимая во внимание, что измеряемый сигнал подчиняется статистике Пуассона, можно записать

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{r/R} = \left(\frac{n_{i+1} - n_i}{(s_{i+1}^2 + s_i^2)^{0,5}}\right)_{r/R} \approx \left(\frac{\partial n / \partial r}{(2n_i)^{0,5}}\right)_{r/R} d_{ph}, \quad (5)$$

где s – стандартное отклонение величины сигнала. В итоге получаем:

$$\left(\frac{S}{N}\right)_{r/R} = d_{ph} A \frac{\bar{\rho}_{r/R}}{E_P} \left[r^2 \frac{\exp(-A(R^2 - r^2)^{0,5} \bar{\rho}_{r/R} / E_P)}{2(R^2 - r^2)} \right]^{0,5}, \quad (6)$$

где $A = 2kN_A Z^{4/3} / A_r$. Принятый минимальный уровень $S/N = 5$ достигается для периферийных участков изображения. Эта область является самой информативной при решении *обратной задачи* – восстановлении пространственного распределения плотности наночастицы. Дифференцируя выражение (6) и приравнявая производную к нулю, получаем:

$$\exp(-A(R^2 - r^2)^{0,5} (\bar{\rho}_{r/R} / E_P)_{opt}) = A((R^2 - r^2)/2)^{0,5} (\bar{\rho}_{r/R} / E_P)_{opt}. \quad (7)$$

Численное решение уравнения (7) дает оптимальное соотношение плотности наночастицы и энергии электронов для достижения максимальной контрастности ПЭМ-изображения в светлом поле.

В качестве меры **характеристичности** изображения можно использовать координатную зависимость разности значений доли прошедших электронов для наночастиц одинакового размера с близким распределением плотности. Дифференцируя эту функцию по энергии первичных электронов и приравнявая производную к нулю, получаем:

$$(E_{P,opt})_{r/R} = -A(R^2 - r^2)^{0,5} \left(\frac{\bar{\rho}_2 - \bar{\rho}_1}{\ln(\bar{\rho}_1 / \bar{\rho}_2)} \right)_{r/R}. \quad (8)$$

Оптимальное значение энергии электронов зависит от координаты просвечиваемого участка и увеличивается с ростом плотности наночастицы. Поэтому для повышения характеристичности распределения прошедших электронов целесообразно проводить радиальное сканирование наночастицы пучком электронов с энергетической разверткой по закону (8). Используя формулы (1-3), можно показать, что при оптимальном значении энергии электронов характеристичность изображения, выраженная в единицах почернения фотопластинки, равна

$$(S_1 - S_2)_{r/R} \approx -\frac{\gamma}{2,303} \ln \left(\frac{\bar{\rho}_1}{\bar{\rho}_2} \right)_{r/R} \quad (9)$$

и составляет несколько сотых долей при отличии средней плотности двух наночастиц на 5%. Разность измерима при выполнении условия:

$$|n_1 - n_2|_{r/R} \geq K s_{r/R}. \quad (10)$$

Для надежного обнаружения отличия распределений плотности двух наночастиц коэффициент K должен быть равен 3, а для решения обратной задачи – 10. При этом значение минимальной экспозиции равно:

$$n_{r/R} \geq (K/(1 - \bar{\rho}_1/\bar{\rho}_2))_{r/R}^2. \quad (11)$$

При 5% разности плотностей двух наночастиц экспозиция денситометрируемого участка изображения должна составлять $4 \cdot 10^4$ электронов.

Представленные выше соотношения получены с использованием аналитического метода [1]. Как было показано ранее [2], распределения доли прошедших первичных электронов, полученные *аналитическим методом* (отсутствие проблемы воспроизводимости результатов) и *методом Монте-Карло* (более высокая правильность), эквивалентны с точностью до множителя, учитывающего вклад рассеянных электронов. Величина этого множителя зависит от соотношения средней длины свободного пробега электрона и среднего линейного размера наночастицы и увеличивается с ростом её плотности и уменьшением кинетической энергии быстрых электронов. Принимая во внимание наличие этого систематического сдвига, оптимальные значения экспериментальных параметров следует пропорционально изменять. В частности, для достижения максимальной информативности светлопольного изображения статистического клубка ($R = 60$ нм, $\bar{\rho} = 6$ г/см³) карбоцепного полимера, мономерные звенья которого модифицированы молекулами OsO₄, исправленное значение оптимальной энергии первичных электронов составляет около 20 кэВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [1].

Таким образом, предложенные аналитические выражения для оценки динамического диапазона яркости, контрастности и характеристичности изображения в светлом поле можно эффективно использовать при диагностике состояния аморфных наночастиц методом ПЭМ.

Литература

1. Осолок 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.
2. Осолок К.В., Чалых А.Е. / XIII Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Уфа – Казань – Москва – Йошкар-Ола, 25 июня – 1 июля 2006 г. Сборник статей, ч. II. С. 93-99.