

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА**

**ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ МГУ
Кафедра общей физики**

**Оптические свойства суспензий наноалмазов
детонационного синтеза**

**Дипломная работа студента 605 группы
Бородина Петра Алексеевича**

**Научный руководитель:
к. ф.-м.н., ст. преподаватель
Пацаева Светлана Викторовна**

Работа допущена к защите

«25» декабря 2012 г.

Заведующий кафедрой общей физики

д.ф-м.н., профессор А.М. Салецкий

**Москва
2012 г.**

Оглавление

Введение	4
1. Общие сведения о наноалмазах	5
1.1. Химический состав и структура НА	6
1.2. Агрегация частиц НА.....	7
1.3. Производство НА методом детонационного синтеза	8
2. Методы исследования НА	9
2.1. Динамическое светорассеяние (ДСР).....	9
2.1.1. История открытия динамического светорассеяния	9
2.1.2. Теория динамического рассеяния света.....	9
2.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ).....	12
2.2.1. История открытия РЭМ	12
2.2.2. Основы РЭМ	14
2.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)	17
2.3.1. История открытия АСМ	17
2.3.2. Основы АСМ.....	18
2.4. Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия.....	20
2.4.1. Спектры оптической плотности	20
2.4.2. Спектры люминесценции.....	20
2.5. Когерентная фазовая микроскопия	21
2.5.1. Физические основы когерентной фазовой микроскопии.....	21
2.5.2. Метод измерения абсолютного показателя преломления жидкостей методом КФМ.....	24
3. Исследование размеров частиц и агрегатов НА методами ДСР, РЭМ и АСМ	25
3.1. Приготовление образцов	25
3.2. Измерение размеров частиц НА методом ДСР	25
3.3. Измерение размеров частиц НА методом РЭМ	31
3.4. Измерение размеров частиц НА методом АСМ.....	32
3.5. Итоги исследования НА методами ДСР, РЭМ и АСМ.....	38
4. Спектрально-люминесцентные исследования суспензий НА.....	39
4.1. Спектры оптической плотности НА	39

4.2. Спектры флуоресценции НА.....	41
5. Исследование фазовых изображений и показателя преломления частиц НА методом КФМ.....	44
5.1. Получение и исследование фазовых изображений частиц НА.....	46
5.2. Измерение показателя преломления частиц НА методом КФМ .	47
5.3. Фазовое изображение клеток мицелия культуры микромицета .	59
6. Основные результаты и выводы.....	61
Список литературы	63

Введение

В современном мире всё больший интерес вызывают новые способы получения и методы исследования наномасштабных структур. Применение углеродных наноматериалов, в том числе наноалмазов детонационного синтеза, имеет огромную перспективу для науки, производства и новых технологий. Наноалмазы (НА), или ультрадисперсные алмазы (УДА), уже сейчас находят практическое применение в качестве сорбентов и носителей катализаторов, антифрикционных смазок и покрытий, в составе композиционных материалов, наноструктурированных поликристаллов. А в будущем наноалмазы планируется использовать в медицинских целях, например, для направленной доставки лекарства в организме и регенерации тканей. Появление новых образцов, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, а также перспективы применения НА в медицине обуславливают актуальность изучения свойств НА известными методами для целей стандартизации наноматериалов и поиска новых методов наблюдения взаимодействия наночастиц с различными структурами, в том числе биологическими.

Для исследования наноразмерных структур активно используются методы электронной и атомно-силовой микроскопии, обладающие более высоким пространственным разрешением по сравнению с оптическими методами. В связи с этим в данной работе были применены методы РЭМ и АСМ для изучения образцов НА. Однако данные методы не могут в полной мере охарактеризовать изучаемые уникальные объекты, поэтому возникла необходимость дополнить их оптическими методами, такими как динамическое светорассеяние (ДСР), абсорбционная и люминесцентная спектроскопия, когерентная фазовая микроскопия (КФМ). Оптические методы исследования обладают такими бесспорными преимуществами как быстрдействие, высокая чувствительность и возможность реализации в режиме бесконтактного, неразрушающего контроля, что особенно важно в биомедицинских исследованиях.

Целью данной работы было изучение оптическими методами образцов НА, отличающихся производителем, поверхностными функциональными группами, степенью и способом очистки и дисперсностью. Были поставлены следующие задачи: применение ДСР, РЭМ и АСМ для определения размера наночастиц и их агрегатов, измерение спектров оптической плотности и спектров люминесценции суспензий НА, применение метода КМФ для оценки показателя преломления суспензии НА и получения фазового портрета клеток микроскопического гриба, выращенного на среде с наноуглеродными частицами. Полученные в работе результаты позволят в дальнейшем исследовать процессы агрегатообразования НА в водных системах и создадут предпосылки для

разработки нового метода визуализации взаимодействия наночастиц с клетками микроорганизмов.

1. Общие сведения о наноалмазах

Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью модификации и принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние. Нанотехнологии активно применяются в биомедицине и электронике, производство нанопроductии для нужд промышленности неуклонно растёт. Известные свойства ультрадисперсных алмазов, а именно – большая доля поверхностных атомов углерода и функциональных групп уже сейчас позволяют использовать НА на практике. Продукты детонационного синтеза, представляющие смесь наночастиц различных фаз углерода, применяются для создания принципиально новых антикоррозийных материалов.

Алмазный нанопорошок также может быть использован в качестве:

– добавок к маслам для обкатки и приработки высоконагруженных деталей машин и двигателей, снижающих время обкатки, улучшающих качество приработки и увеличивающих срок службы. Такие масла снижают коэффициент трения на 20–30 %, износ поверхностей в 1,5–2,5 раза. В пластичных смазках наноалмазы снижают коэффициент трения на 20–30 %, износ в 1.3–3 раза, увеличивают несущую способность стыков вдвое;

– антифрикционных добавок в различных технологических жидкостях и маслах, уменьшающих коэффициент трения и темп износа трущихся пар.

Добавление НА в электролит приводит к повышению износостойкости деталей. Покрyтия, содержащие наноалмазы более износостойки, чем без них. Износостойкость увеличивается от двух до шести раз, в зависимости от количества НА, содержащегося в электролите, причем её рост имеет нелинейный характер. При высоких содержаниях НА износостойкость не растёт, происходит “насыщение”.

Практическое применение НА находят и в других областях. Однако они представляют большой интерес для исследователей не только из-за прикладного значения. Научный интерес к наночастицам обусловлен тем, что по своему строению они относятся к промежуточному этапу между отдельными атомами и массивным (объемным) твёрдым телом. Вопрос о том, на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор не решён.

1.1. Химический состав и структура НА

Наноалмаз представляет собой совокупность углеродных частиц с кристаллической структурой алмаза диаметром от 2 до 10 нм и удельной поверхностью более 250 м²/г. Детонационные НА в основном состоят из углерода в алмазной фазе (80-88%). В них также присутствует кислород (более 10%), азот (2-3%), водород (0.5-1.5%) и несгораемый остаток (0.5-8.0%), состоящий из оксидов, карбидов и солей различных химических элементов (Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т.д.). Важно отметить, что содержание подобных примесей зависит от условий синтеза НА, методов их очистки и последующей обработки. Эти соединения наряду с неалмазным углеродом обычно относят к группе трудноудаляемых твёрдофазных примесей, а кислород, азот и водород обычно входят в состав трудноудаляемых летучих примесей. Связано это с тем, что часть этих соединений входит в молекулы соединений, сорбированных на наноалмазах (CO, CO₂, N₂, H₂O и т.д.), а они могут находиться на поверхности или же располагаться глубоко в порах. Однако остальная часть этих атомов или химических групп входит в состав функциональных поверхностных групп, и они являются не примесями, а частью структуры частицы НА. Частично функциональные группы можно разрушить и обменять, но они всегда будут присутствовать на поверхности НА.

От природных или синтетических алмазов наноалмазы отличаются тем, что значительная часть атомов углерода в них находится вблизи поверхности частицы и под её существенным влиянием, то есть у НА велика доля поверхностных атомов углерода. При диаметре частиц 10 нм доля поверхностных атомов $C_{\text{пов}}$ от их общего числа $C_{\text{общ}}$ в ядре составляет 15%, а при уменьшении диаметра частиц до 2 нм отношение $C_{\text{пов}} / C_{\text{общ}}$ возрастает до 63% [4,5]. Поэтому свойства НА в значительной степени определяются состоянием их поверхности, в отличие от крупных кристаллов алмаза, для которых доля поверхностных атомов чрезвычайно мала ($C_{\text{пов}} / C_{\text{общ}} \rightarrow 0$). Это приводит к тому, что зонная и кристаллическая структура таких частиц искажены в большей части их объёма и сильно отличаются от характерных для массивного кристалла.

Известно, что НА обладают высокой концентрацией дефектов кристаллической структуры, однако это относится только к приповерхностным слоям наночастицы, так как согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), в ядре частицы атомы углерода имеют правильное расположение (рис. 1, а), а на периферии наночастиц наблюдается разупорядочение алмазной структуры [2]. Монокристаллическое ядро НА бездефектно, а деформирована лишь оболочка алмазной частицы [6-10]. Известно, что эти

факторы влияют на соотношение атомов углерода в состояниях sp^3 - и sp^2 -гибридизации в оболочке, а, следовательно, на её структуру и химический состав.

Каждая частица НА представляет собой надмолекулярную структуру, имеющую монокристаллическое алмазное ядро (или так называемый «остов»), окруженное химически связанным с ядром покровом (или «шубой») из поверхностных функциональных групп, которые и определяют химические свойства частиц НА. В зависимости от природы этих групп разделяют НА, принадлежащие к разным классам.

Из вышеизложенного следует, что на поверхности НА всегда есть оболочка из функциональных групп, природа которых и количество зависят от условий и способа синтеза НА, способов его выделения и очистки. С целью придания определенных свойств алмазным частицам этот покров может быть изменен (модифицирован) с помощью различных химических реакций.

Из-за высокоразвитой поверхности у НА обнаруживается большая сорбционная ёмкость. Так, например, сухой порошок адсорбирует большое количество газа [1, 2]. Очевидно, она определяется всеми указанными выше параметрами, в том числе и химической структурой поверхности.

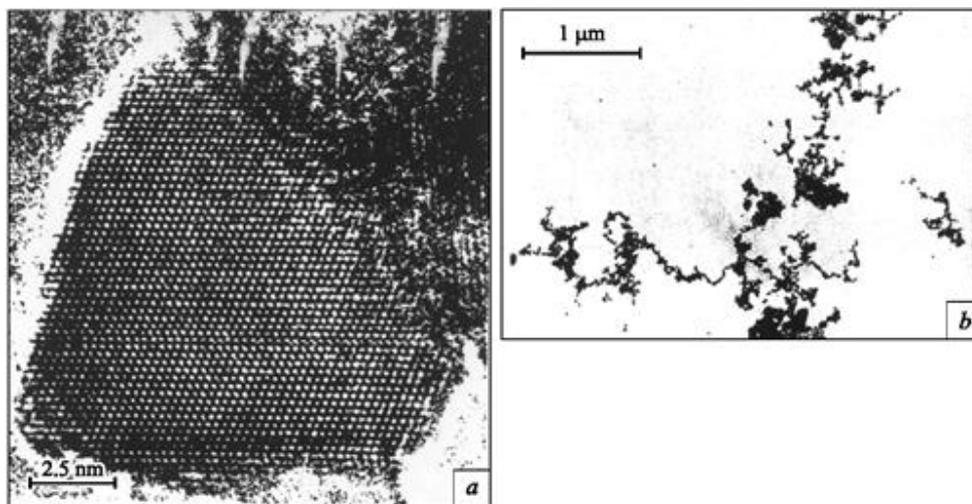


Рис.1. Электронные микрофотографии НА: а – распределение атомов углерода в частице, б – образование агрегатов НА.

1.2. Агрегация частиц НА

В связи с наличием большого количества функциональных поверхностных групп, нанодиазы склонны к агрегации, особенно в водных растворах, с образованием первичных и вторичных структур. Образование агрегатов НА определяется условиями их приготовления (температура, концентрация) и физико-химическими свойствами

поверхности наночастиц. При этом коллоидные свойства НА сильно зависят от природы функционального покрова.

Объединения частиц НА разделяют на агрегаты, соединенные более сильными связями, и агломераты или конгломераты, соединенные менее прочными связями, которые легко разрушаются при внешних воздействиях. Но такое разделение условно, так как часто трудно определить силу взаимодействия между частицами.

Частицы агрегируют как в сухих порошках, так и в суспензиях, образуя более прочные первичные (размером 1-5 мкм) и менее прочные вторичные (около 200 мкм) агрегаты. После химической очистки НА с помощью различных методов, описанных, например, в работе [1], из-за агломерации образуются частицы размером до нескольких микрометров.

Агрегаты НА имеют фрактальную структуру. Они могут быть разрушены ультразвуком (например, в ультразвуковой ванне). В суспензиях могут образовываться различные структуры - сети, волокна, нити и цепи (рис. 1, б) [11].

1.3. Производство НА методом детонационного синтеза

НА, получаемые при детонации мощных взрывчатых веществ в замкнутом объеме с отрицательным кислородным балансом, когда содержание кислорода меньше, чем стехиометрическое [1, 2], являются особым типом алмазных материалов. Это типичный наноматериал со средним размером зерен от 3 до 5 нм, обладающих преимущественно сферической формой.

Во время взрыва тринитротолуола и гексогена на короткое и строго определенное время достигаются температура и давление, при которых возникают термодинамические условия, допускающие образование алмаза. Рост кристалла алмаза происходит с определенной скоростью. В результате размер кристалла определяется произведением скорости роста (т.е. кинетическим фактором) на время, в течение которого рост возможен. Возможное время роста определяется термодинамическими причинами. Считается, что синтез происходит в области, где равновесной фазой является алмаз. Если бы температура и давление, возникающие в момент взрыва, держались дольше, то размер алмазного кристалла продолжал бы увеличиваться. На внешней поверхности алмазной наночастицы могут находиться адсорбированные молекулы и ионы, аморфный углерод и различные поверхностные функциональные группы, которые могут повлиять на физико-химические свойства полученного наноалмазного образца.

2. Методы исследования НА

2.1. Динамическое светорассеяние (ДСР)

2.1.1. История открытия динамического светорассеяния

В начале XX века трудами Леона Бриллюэна и Леонида Исааковича Мандельштама было найдено, что интенсивность света, рассеянного ансамблем макромолекул, должна быть промодулирована спонтанными флуктуациями плотности. В 1964 году Р. Пекора теоретически показал, что в оптическом спектре излучения света, рассеянного диффундирующими частицами, содержится информация как о трансляционной, так и о вращательной диффузии. С использованием лазеров и быстродействующих временных анализаторов интенсивности света (корреляторов) в практике молекулярной биологии появилась возможность методом динамического рассеяния света (ДСР) в считанные минуты определять коэффициенты поступательного трения. Было показано, что коэффициенты вращательного трения очень асимметричных молекул и спектр мод внутренних движений гибких молекул могут быть определены методом ДСР в том случае, если их размеры сравнимы с длиной волны света. Кроме того, эффективность применения этого метода сильно возрастает по мере увеличения молекулярной массы изучаемой молекулы. В методе локализованного ДСР лазерный пучок фокусируется на одиночной частице микронных размеров. Спектр колебаний такой одиночной частицы во времени и его изменение под действием сил различной природы может быть изучен методом временных корреляционных функций.

2.1.2. Теория динамического светорассеяния

Одним из методов измерения размеров наночастиц является метод динамического светорассеяния (ДСР) [13]. Данный метод позволяет определить коэффициент диффузии дисперсных частиц в жидкости путем анализа характерного времени флуктуаций интенсивности рассеянного света. Далее, из коэффициента диффузии рассчитывается так называемый гидродинамический радиус наночастицы.

Метод динамического рассеяния света используется также для измерения скоростей потоков жидкости и газа. Традиционно, этот вариант метода носит название лазерной доплеровской анемометрии (ЛДА).

Динамическое светорассеяние называют также фотонной корреляционной спектроскопией, так как он основан на исследовании корреляции фотонов. В типичном эксперименте по светорассеянию одиночный фотон регистрируется счетчиком фотонов. Этот детектор трансформирует сигнал от одного фотона в электрический сигнал, присваивая «1», если фотон зарегистрирован в данном временном интервале, и «0», если не зарегистрирован. Временной интервал Δt для отдельного отсчета интенсивности

выбирается настолько малым, чтобы в среднем на детектор попадало меньше одного фотона. Этот сигнал в виде импульса лавинного фототока преобразуется к стандартному виду (прямоугольный импульс) и поступает в коррелятор.

Для описания сигнала используется автокорреляционная функция рассеянной интенсивности $G_2(t)$, которая определяется следующей формулой и имеет вид Рис.4:

$$G_2(t = \tau) = \langle I_0(t_0) I_0(t_0 + n\Delta\tau) \rangle = \int_0^\infty I(t) I(t + \tau) dt \quad (1)$$

где $I(t)$ – интенсивность рассеянного света, τ – промежуток времени между различными фотоотсчетами (время задержки).

В корреляторе выполняется суммирование:

1-ый канал памяти содержит:

$$G_2(t = \Delta\tau) = \langle I(t_0) I(t_0 + \Delta\tau) \rangle = \langle I_0 I_1 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N (I_{0,i} I_{1,i}) ,$$

2-ой канал памяти содержит:

$$G_2(t = 2\Delta\tau) = \langle I(t_0) I(t_0 + 2\Delta\tau) \rangle = \langle I_0 I_2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N (I_{0,i} I_{2,i}) , \quad (2)$$

.....

n-ый канал памяти содержит:

$$G_2(t = n\Delta\tau) = \langle I(t_0) I(t_0 + n\Delta\tau) \rangle = \langle I_0 I_n \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N (I_{0,i} I_{n,i}) ,$$

где n – число временных (задерживающих) каналов корреляционной функции, I_0, I_1, \dots, I_n означают число фотонов в коротком временном промежутке $\Delta\tau$, N – корень из среднего числа фотоотсчетов в n -ом канале сумматора.

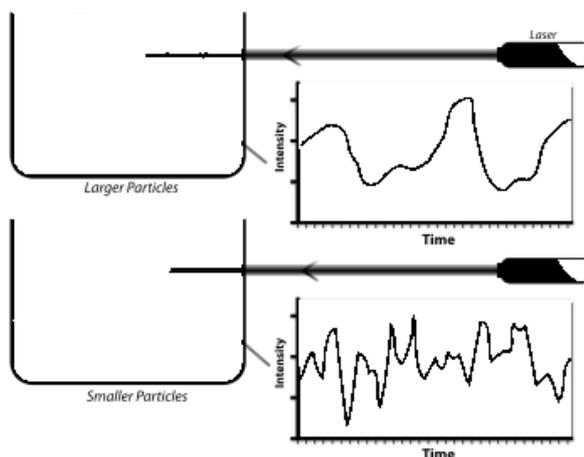


Рис.2 Динамическое рассеяние света.

Для наглядности рассмотрим диффузию монодисперсных наночастиц. Хаотическое броуновское движение дисперсных частиц вызывает микроскопические флуктуации их локальной концентрации. В свою очередь, эти флуктуации приводят к локальным неоднородностям показателя преломления среды. При прохождении лазерного луча через такую среду часть света будет рассеяна на этих неоднородностях. Флуктуации интенсивности рассеянного света будут соответствовать флуктуациям локальной концентрации дисперсных частиц. Информация о коэффициенте диффузии частиц содержится в зависящей от времени корреляционной функции флуктуаций интенсивности.

В соответствии с гипотезой Онзагера, релаксация микроскопических флуктуаций концентрации к равновесному состоянию может быть описана законом Фика (уравнением диффузии):

$$\frac{\partial c(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(r,t)}{\partial r^2}, \quad (3)$$

где $c(r, t)$ - концентрация и D - коэффициент диффузии частиц. Можно показать, что автокорреляционная функция интенсивности экспоненциально затухает во времени и характерное время релаксации однозначно связано с D . Корреляционная функция интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$G(\tau) = a \exp\left(-\frac{2\tau}{t_c}\right) + b, \quad (4)$$

где в соответствии с решением уравнения диффузии обратное время корреляции равно:

$$\frac{1}{t_c} = Dq^2, \quad (5)$$

Волновой вектор флуктуаций концентрации описывается выражением:

$$q = \left(\frac{4\pi n}{\lambda}\right) \sin \frac{\theta}{2}, \quad (6)$$

В выражениях 4-6: a и b - экспериментальные константы, n - показатель преломления жидкости, в которой взвешены дисперсные частицы, λ - длина волны лазерного света и θ - угол рассеяния.



Рис. 3. Схема процесса рассеяния света

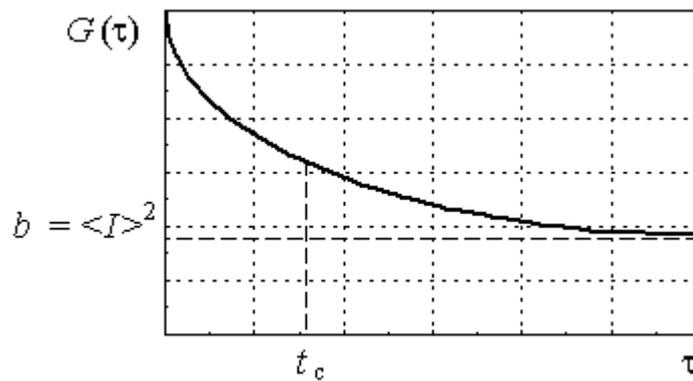


Рис. 4. Автокорреляционная функция рассеянного света

Константы t_c , a и b могут быть найдены путем аппроксимации измеренной корреляционной функции теоретической экспоненциальной функцией. Если форма частиц известна или задана, их размер может быть рассчитан с использованием соответствующей формулы. Например, для сферических частиц можно использовать формулу Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}, \quad (7)$$

где k_B - константа Больцмана, T - абсолютная температура и η - сдвиговая вязкость среды, R – гидродинамический радиус частиц. Гидродинамический радиус частицы R – это радиус непроницаемой сферы, невзаимодействующей с другими сферами и движущийся с тем же коэффициентом диффузии, что и исследуемая частица.

С помощью динамического рассеяния света может быть решена также задача измерения вязкости жидкости. Для случая рассеяния света на дисперсных частицах известного размера, измеренное характерное время флуктуаций позволяет рассчитать вязкость жидкости.

Проблема аппроксимации экспериментальных данных проста для рассмотренного случая рассеяния света монодисперсными сферическими частицами. Для полидисперсных образцов интерпретация экспериментальных данных усложняется. Для реально достижимой точности измерений могут быть получены только два-три параметра полидисперсного распределения: средний размер частиц, ширина распределения и асимметрия распределения.

2.2. Растровая электронная микроскопия (РЭМ)

2.2.1. История открытия РЭМ

Развитие электронной микроскопии, как следствие и растровой электронной микроскопии РЭМ, берёт своё начало с теоретических работ немецкого физика Ганса Буша, который исследовал влияние электромагнитного поля на траекторию движения заряженных частиц. В 1926 году он доказал, что такие поля могут быть использованы в качестве электромагнитных линз [14], установив таким образом

основополагающие принципы геометрической электронной оптики. Как следствие этого открытия, возникла идея электронного микроскопа. Разработкой данного прибора занимались две команды учёных — Макс Кнолл и Эрнст Руска из Берлинского технического университета и Эрнст Бруш из лаборатории EAG. В результате этого в 1931 году Кнолл и Руска создали первый просвечивающий электронный микроскоп [14].

В 1938 году немецкий специалист Манфред фон Арденне добавил сканирующую систему к просвечивающему электронному микроскопу и создал первый сканирующий электронный микроскоп^[4]. Однако, этот аппарат еще не был похож на современный РЭМ, так как на нем можно было изучать только очень тонкие образцы на просвет. Кроме регистрации изображения на кинескопе, в приборе была реализована система фоторегистрации на пленку. Электронный пучок диаметром 0,01 мкм сканировал поверхность образца, а прошедшие электроны засвечивали фотопленку, которая перемещалась синхронно с электронным пучком. Первая микрофотография, полученная на данном приборе, зафиксировала увеличенный в 8000 раз кристалл ZnO с разрешением от 50 до 100 нанометров. Изображение составлялось из раstra 400x400 точек и для его накопления было необходимо 20 минут. Микроскоп имел две электростатические линзы, окруженные отклоняющими катушками.

В 1942 году, Владимир Зворыкин вместе с Джеймсом Хиллиером разработали первый сканирующий электронный микроскоп, позволявший проанализировать не только тонкий образец на просвет, но и поверхность массивного образца. Электронная пушка с вольфрамовым катодом эмитировала электроны, которые затем ускорялись напряжением 10 киловольт. Электронная оптика аппарата была составлена из трех электростатических катушек, а отклоняющие катушки размещались между первой и второй линзой. Чтобы обеспечить удобство размещения образца и манипулирования им в конструкции РЭМ, электронная пушка располагалась внизу микроскопа. Этот первый РЭМ достигал разрешения порядка 50 нанометров [14].

В конце 1940 годов Чарльз Отли из Кембриджского университета в Великобритании занялся разработкой растрового электронного микроскопа. Результатом этой работы стало создание в 1948 году Чарльзом Отли и Дэннисом МакМилланом их первого РЭМ (SEM1 или Scanning Electron Microscope 1). В 1952 году этот инструмент достиг разрешения 50 нанометров и, что наиболее важно, обеспечил трехмерный эффект воспроизведения рельефа образца — характерную особенность всех современных РЭМ [15].

В 1960 году Томас Эверхарт и Ричард Торнли разработали новый детектор («детектор Эверхарта-Торнли») и тем самым ускорили развитие растровой электронной микроскопии. Данный детектор оказался крайне эффективным для сбора как вторичных, так и отражённых электронов и встречается сейчас на многих РЭМ.

Работы, которые велись в Кембриджском университете группой Чарльза Отли в 60-е годы, весьма способствовали развитию РЭМ, и в 1965 году фирмой «Cambridge Instrument Co.» был выпущен первый коммерческий сканирующий электронный микроскоп — Stereoscan [16].

2.2.2. Основы РЭМ

Для исследования наноструктур в последнее время наиболее часто используют электронный микроскоп, нежели оптический. Это связано с рядом ограничений, которыми обладает оптический микроскоп. Главным его недостатком является разрешающая способность, не достаточная для наблюдения наноразмерных объектов, так как ограничена длиной волны фотонов видимого света. Наиболее мощные оптические микроскопы могут обеспечить наблюдение микрообъектов с размером 0.1-0.2 мкм [14]. Если мы захотим увидеть наноразмерные объекты, то необходимо сократить длину волны, которая освещает объект исследования.

Как известно электронные пучки имеют свойства, аналогичные свойствам световых пучков. В частности, каждый электрон характеризуется определенной длиной волны, которая согласно корпускулярно-волновой гипотезе Луи де Бройля имеет следующий вид:

$$\lambda_D = \frac{2\pi\hbar}{\sqrt{2eVm_e}},$$

где e – заряд электрона, V – ускоряющее напряжение, m_e – масса электрона, а \hbar – постоянная Планка. Для электрона данное выражение выглядит следующим образом:

$$\lambda_{D,e} = \frac{1,2}{\sqrt{V}}, \quad (8)$$

Как видно из формулы (8) длина волны электрона зависит от его скорости, а, следовательно, от ускоряющего напряжения V , таким образом, чем больше ускоряющее напряжение, тем больше скорость электронов и тем меньше их длина волны, а значит, выше разрешающая способность. Но поскольку электронные линзы, используемые в ЭМ, фокусируют хуже, чем оптические, разрешение ЭМ равно 50 - 100 длинам волн электронов, но за счёт малой длины волны электронов, даже со столь слабыми электронными линзами в ЭМ можно получить предел разрешения порядка 0,17 нм и увеличения до 10^6 раз, что позволяет различать отдельные наночастицы. Для достижения разрешения и увеличения такого порядка необходима очень тщательная настройка

прибора, в частности, требуются высокостабильные источники питания, а сам прибор (который может быть высотой около 2,5 м и иметь массу в несколько тонн) и его дополнительное оборудование требуют монтажа, исключающего вибрацию.

Основными элементами любого растрового электронного микроскопа являются электронная пушка и электронная колонна, состоящая из электронных (конденсорных) линз (обычно электромагнитных, иногда электростатических) и отклоняющих катушек. Также в каждом РЭМ есть система детекторов улавливающих несколько видов сигналов, возникающих при взаимодействии электронного пучка с объектом исследования и предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях. Все выше перечисленные элементы РЭМ представлены на рис. 5.

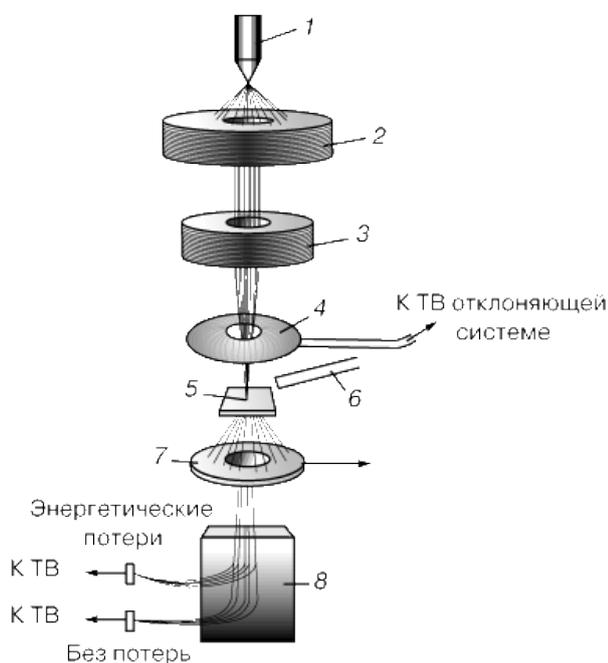


Рис. 5. 1 - источник электронов; 2 - ускоряющая система; 3 - магнитная линза; 4 - отклоняющие катушки; 5 - образец; 6 - детектор вторичных электронов; 7 - кольцевой детектор отраженных электронов; 8 - анализатор.

В любом современном РЭМ источником электронов обычно служит электронная пушка, состоящая из нагреваемого катода из вольфрама или гексаборида лантана, который электрически изолирован от остальной части прибора. Электроны, испускаемые нагретым катодом, ускоряются сильным электрическим полем. Для создания такого поля катод поддерживают под потенциалом порядка - 100 кВ относительно магнитных линз.

Узкий электронный пучок (зонд), со средней энергией (200 эВ — 50 кэВ) и средним размером менее 10 нм, формируется магнитной линзой (идея которой принадлежит Г.

Бушу) примерно так же, как световой – оптической линзой. Принцип действия магнитной линзы представлен на рис. 6. Магнитное поле, создаваемое витками катушки, по которой проходит электрический ток, действует на электронный пучок как собирающая линза, фокусное расстояние которой можно менять, изменяя ток. Поскольку оптическая сила такой линзы, то есть способность фокусировать электронный пучок, зависит от напряженности магнитного поля вблизи оси, то для ее увеличения необходимо, чтобы магнитное поле было сконцентрировано в малом объеме. На практике катушку почти полностью закрывают магнитной «броней» из специального никель-кобальтового сплава, оставляя лишь узкий зазор в ее внутренней части.

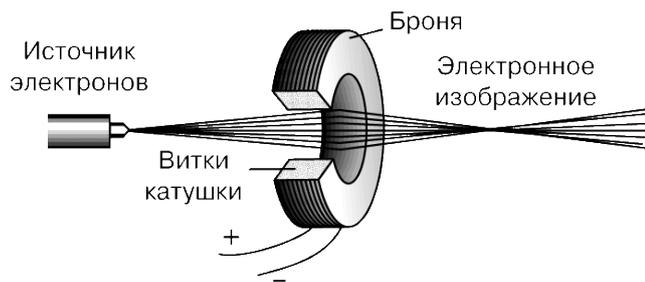


Рис. 6.

Перемещение сфокусированного электронного пучка (зонда) по поверхности образца в РЭМ осуществляется с помощью катушек, расположенных в двух взаимно перпендикулярных направлениях X и Y, поперечных направлению электронного пучка Z и контролируемых синхронизированными токами.

Принцип действия РЭМ достаточно прост. Электронный пучок, генерируемый электронной пушкой, ускоряется специальной катушкой (ускоряющая система), затем фокусируются в узкий электронный зонд (электронный пучок) с помощью магнитной линзы и, проходя через управляющую катушку, направляется на анализируемый образец. В результате взаимодействия между электронным пучком (зондом) и образцом возможно возникновение различных типов сигналов вторичные электроны, отражённые электроны, характеристическое рентгеновское излучение и др. Каждый акт столкновения сопровождается появлением электрического сигнала на выходе детектора. Интенсивность электрического сигнала зависит как от природы образца (в меньшей степени), так и от формы поверхности (в большей степени) образца в области взаимодействия. Таким образом, сканируя электронным пучком поверхность объекта, возможно, получить информацию о топографии и материале исследуемого образца[14].

Для регистрации тех или иных типов сигналов современные РЭМ оснащаются соответствующими детекторами, позволяющими зафиксировать и проанализировать все типы излучения.

Детекторы вторичных электронов (ВЭ) — наиболее распространенный тип детекторов, устанавливаемый на все РЭМ. В данном режиме разрешающая способность РЭМ максимальна. Разрешение детекторов вторичных электронов в современных приборах уже достаточно для наблюдения субнанометровых объектов[14]. Из-за очень узкого электронного луча РЭМ позволяет получать четкие микрофотографии с характерным трехмерным эффектом для объектов со сложным рельефом. Это свойство РЭМ крайне полезно для исследования поверхностной структуры образца.

Отражённые электроны — это электроны пучка, отражённые от образца упругим рассеянием. Отражённые электроны часто используются в аналитическом РЭМ совместно с анализом характеристических спектров рентгеновского излучения. Поскольку интенсивность сигнала отражённых электронов напрямую связана со средним атомным номером (Z) облучаемой в данный момент электронным пучком области образца. Изображения, полученные с помощью этих электронов, несут в себе информацию о распределении различных элементов в образце. Например, данный режим позволяет обнаружить коллоидные золотые иммунные метки диаметра 5-10 нм, которые очень тяжело или даже невозможно обнаружить в биологических объектах в режиме ВЭ.

Характеристическое рентгеновское излучение возникает, когда электрон пучка выбивает электрон с внутренней оболочки одного из атомов образца, тем самым заставляя его перейти с более высокого энергетического уровня на нижний уровень энергии с одновременным испусканием кванта рентгеновского излучения. Детектирование спектра характеристического рентгеновского излучения позволяет идентифицировать состав и измерить количество элементов в образце.

2.3. Атомно-силовая микроскопия (АСМ)

2.3.1. История открытия АСМ

Растровый электронный микроскоп, изобретённый Чарльзом Отли в 1952 году, обладал высокой разрешающей способностью и хорошим увеличением, однако у такого прибора были и недостатки. Основными из них были следующие: РЭМ давал псевдо трёхмерное изображение поверхности образца, кроме того, для изучения непроводящих объектов с помощью РЭМ необходимо было металлизировать поверхность и конечно же для работы с РЭМ был необходим вакуум. Попытки решить все эти проблемы привели к созданию в 1981 году Герхардом Биннигом и Хайнрихом Рёерером (из лаборатории ИВМ в Цюрихе) растрового туннельного микроскопа (РТМ). С его помощью были получены поразительные изображения поверхности кремния в реальном масштабе[17–19].

Продолжая свою работу в области РТМ, в 1986 году Герхард Бинниг совместно с Калвином Куэйтом и Кристофером Гербером создал атомно-силовой микроскоп (АСМ). В

свою очередь АСМ в ближайшем будущем станет основой для создания принципиально новых приборов, сочетающих в себе достоинства сканирующих зондовых устройств и современных методов исследования. За это изобретение Герхард Бинниг и Хайнрих Рёерер были удостоены Нобелевской премии в области физики в том же 1986 году (за открытие принципа туннельной, атомно-силовой и световой сканирующей микроскопии), которая была разделена между ними и изобретателем просвечивающего электронного микроскопа Эрнстом Руска[19].

В настоящее время, в большинстве исследовательских лабораторий АФМ и РЭМ используются как дополняющие друг друга методы исследования в силу ряда физических и технических особенностей.

2.3.2. Основы АСМ

Работа АСМ основана на взаимодействии между острием сканирующей иглы (зондом) и поверхностью исследуемого образца, для регистрации которого используется специальный датчик - кантилевер, представляющий собой упругую консоль с острой иглой (зондом) на конце, изображенные на рис.7.

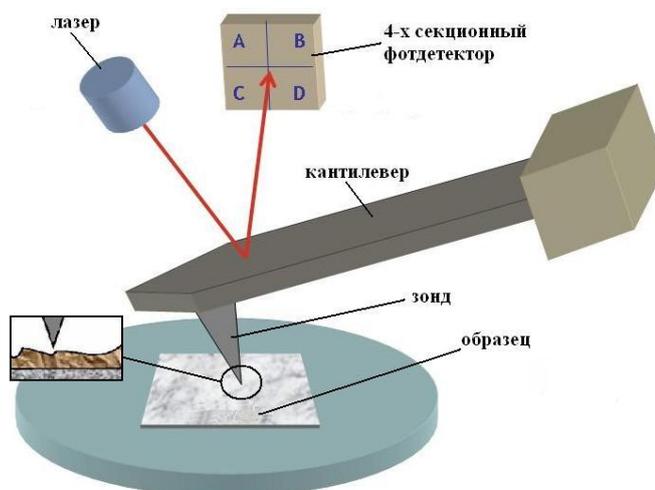


Рис.7.

В качестве зонда в АСМ используется очень тонкая игла, радиус конца которой не превышает нескольких десятков нанометров. В связи с тем, что размеры зонда столь малы, то под взаимодействием между зондом и поверхностью образца необходимо понимать взаимодействие между атомами поверхности образца и атомами иглы (зонда) кантилевера. Как известно из курса общей физики, подобное взаимодействие описывается силами Ван-дер-Ваальса, а энергия - потенциалом Леннарда-Джонса, выражение для которого даётся формулой (9). Зависимость силы межатомного взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса) от расстояния между зондом и поверхностью образца представлена на

рис.8. Сила Ван-дер-Ваальса, действующая на атомы зонда со стороны атомов поверхности образца, приводит к изгибу консоли. Регистрируя величину изгиба, можно измерить силу взаимодействия зонда с поверхностью.

$$U_{L-D}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\} \quad (9)$$



Рис.8.

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнедействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь - дипольным взаимодействием между атомами. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_0 – равновесное расстояние между атомами, U_0 - значение энергии в минимуме. Потенциал Леннарда-Джонса позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом, а также общую энергию системы и на их основе можно получить выражение для силы, действующей на зонд со стороны поверхности [20].

Для регистрации малых изгибов упругой консоли датчика в атомно-силовой микроскопии используются в основном оптические методы (рис. 7). Оптическая система АСМ состоит из полупроводникового лазера и фотодетектора. АСМ настраивают таким образом, чтобы излучение лазера фокусировалось на консоли кантилевера, а отраженный луч попадал в центр фотодетектора. В качестве позиционно - чувствительных фотодетекторов обычно используются четырехсекционные полупроводниковые фотодиоды. Основные регистрируемые оптической системой параметры - это деформации изгиба и кручения консоли под действием различных компонент силы притяжения или отталкивания [20]. Таким образом, регистрируя величину изгиба, можно получить изображение поверхности исследуемого образца.

2.4. Абсорбционная и люминесцентная спектроскопия

2.4.1. Спектры оптической плотности

Спектры оптической плотности (спектры поглощения) [21] - это спектры, получающиеся при прохождении излучения с непрерывным спектром в веществе и его ослаблении за счет поглощения или рассеяния.

Поглощение возникает при квантовых переходах с нижних (невозбуждённых) электронных уровней энергии на верхние (возбуждённые). Спектр поглощения – это зависимость величины, характеризующей поглощательную способность вещества, от длины волны λ или волнового числа ν падающего света. Основным законом, описывающим поглощение света, является закон Бугера—Ламберта—Бера. Данный закон описывает ослабление монохроматического света при поглощении его слоем нерассеивающего вещества.

В «белых» золях, т.е. коллоидных системах не поглощающих, а только рассеивающих свет, светорассеяние подчиняется уравнению Рэлея. Если радиус частиц $r > \lambda/20$, то светорассеяние в такой золе не подчиняется уравнению Рэлея. Это выражается в том, что в выражении для интенсивности рассеянного света показатель степени при длине волны падающего света будет отличаться от 4.

Тогда используют эмпирическое уравнение Геллера для описания зависимости оптической плотности от длины волны [22]

$$D \sim \lambda^{-w}$$

В этом выражении величина w обычно изменяется от 4 (рэлеевское рассеяние света) до 2 при $r \gg \lambda$.

2.4.2. Спектры люминесценции

Люминесценция — это явление излучения света, широко распространённое наряду с тепловым излучением и различными видами рассеяния света. Для возбуждения люминесценции необходимо передать частицам вещества энергию тем или иным способом, чтобы перевести их из основного электронного состояния в возбуждённое. При обратном переходе частиц вещества (атомов, молекул, ионов) из возбуждённого электронного состояния в основное наблюдается свечение, которое и называется люминесценцией [21].

В результате поглощения веществом энергии возбуждения, составляющие его частицы (атомы, молекулы, ионы) переходят из основного электронного в возбуждённое состояние. Обычно возбуждённые частицы очень быстро, за время порядка 10^{-8} — 10^{-9} с,

теряют свою избыточную энергию и возвращаются в основное невозбужденное состояние. Такой переход может осуществляться либо с испусканием свечения, которое называется люминесценцией, либо без испускания квантов света (фотонов) - путем передачи энергии возбуждения окружающей среде в виде тепла. Излучательный переход из возбужденного состояния в основное может происходить самопроизвольно (спонтанная люминесценция) или под действием внешнего электромагнитного излучения (вынужденная люминесценция).

2.5. Когерентная фазовая микроскопия

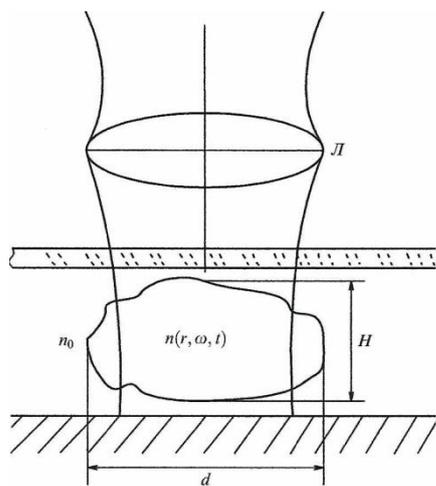
2.5.1. Физические основы когерентной фазовой микроскопии

Одним из современных методов получения фазовых изображений является метод когерентной фазовой микроскопии (КФМ) [23].

При практической реализации методов фазовой микроскопии неизбежно возникает ряд принципиальных препятствий. Объект в тонком слое представляет собой оптически неоднородную анизотропную среду, которую нельзя описать одной функцией координат в плоскости изображения. Например, распределение оптической разности хода (далее ОРХ), в фазовых изображениях связано с проекцией тензора показателя преломления $n(r,t)$, в результате чего сопоставление различных фрагментов микрообъекта можно производить на основании априорной информации (размеры микрообъекта, его форма). Объекты исследования обычно представляют собой помещенный в кювету или нанесенный на стеклянную пластину (кремниевая подложка) слой раствора с суспензией микрочастиц. Поэтому в качестве физической модели микрообъекта (рис. 9), в ограниченном поле зрения объектива L , может служить слой иммерсионной жидкости с показателем преломления n_0 под покровным стеклом C , в котором находится оптическая неоднородность (микрообъект) с поперечным размером d , толщиной H . В каждой точке

плоскости изображения (X, Y) с помощью фотоприемного устройства измеряется интенсивность поля и фаза $\varphi(X, Y)$ рассеянной волны.

Рис. 9.



Модель объекта. Под покровным стеклом C в поле зрения объектива L в иммерсионной жидкости с показателем преломления n_0 на полированной подложке Π находится оптически неоднородный элемент $n(r, \omega, t)$ с поперечным размером d и толщиной H . Фаза в каждой точке изображения пропорциональна проекции показателя преломления.

В приближении эйконала поле рассеянной волны $E(r,t)$, где $r(x,y,z)$ - координаты вблизи плоскости объекта, можно представить в виде локальных плоских волн вида

$$E(r,t) = E_0(r) \cdot \exp(-ik_0 S(r) + i\omega t),$$

где $E_0(r)$ - медленно меняющаяся функция координат, $k_0 = \omega/c$, $S(r)$ - эйконал, удовлетворяющий условию $(\nabla S)^2 = n(r)$. В приближении геометрической оптики $k_0(\nabla S) = k(r)$ и при $\frac{dS}{dx}, \frac{dS}{dy} \ll \frac{dS}{dz}$ фаза рассеянной волны будет пропорциональна проекции показателя преломления в плоскости объекта

$$\varphi(x,y) = k_0 S(x,y) = k_0 \int n(x,y,z) dz = k_0 h(x,y).$$

Оптическая система микроскопа отсекает в поле $E(r,t)$ высокие пространственные частоты и переносит модулированную объектом i -ю волну в плоскость X, Y изображения.

Модулированный волнового фронт $\varphi(x,y)$ в плоскости объекта переносится в плоскость изображения

$$\varphi(x,y) \cong \varphi(X, Y),$$

где $X/x = Y/y = R$ - линейное оптическое увеличение.

Интерферометры позволяют измерить разность фаз

$$\Delta\varphi(X, Y, t) = \arg(E_\Sigma(X, Y, t)),$$

рассеянной объектом волны

$$\Delta\varphi(X, Y) = \frac{2\pi h(X, Y)}{\lambda},$$

или ОРХ $h(X, Y)$ в различных точках волнового фронта. Функции $\varphi(X, Y)$ и $h(X, Y)$ мы будем дальше рассматривать как фазовые изображения объекта $n(x,y,z)$. Следует напомнить, что функции $\varphi(X, Y)$ определены с точностью до аддитивной константы и далеко не всегда являются однозначной характеристикой объекта. Например, $\varphi(X, Y)$ может зависеть от числовой апертуры объектива, точности фокусировки, поляризации проходящей волны.

В приближении геометрической оптики локальная неоднородность $n(x,y,z)$ с большим поперечным размером ($d \gg \lambda$) и высотой $H(x,y)$ будет иметь фазовый "портрет"

$$\Delta\varphi(X, Y) = \frac{2\pi h(X, Y)}{\lambda},$$

где ОРХ

$$h(X, Y) \approx h(x, y) = \int_0^{H(x, y)} n(x, y, z) dz, \quad (10)$$

есть "проекция" функции $n(x, y, z)$ в пределах интегрирования соответственно 0 и $H(x, y)$. Для оптически однородного объекта (n, H) в иммерсионной среде n_0 .

$$h(X, Y) \approx h(x, y) = H(n - n_0).$$

Напомним, что X, Y и x, y - координаты сопряженных точек в плоскостях изображения и объекта. Естественно, что в таком "портрете" невозможно разделить вклады высоты $H(x, y)$ и показателя преломления $n(x, y, z)$.

Такая же неопределенность возникает в слоистой среде, когда измеряется суммарный вклад отдельных слоев

$$h(r) = \sum_k n_k H_k, \quad k = 1, 2, 3 \dots$$

Из (10) следует, что в фазовых изображениях должны быть систематические отличия в геометрической $H(X, Y)$ и "фазовой" $h(X, Y)$ высотах. "Фазовая" высота $h(X, Y)$ зависит от локальной разности проекций показателей преломления, например, в неоднородности $n(r, \omega, t)$ и иммерсионной среды n_0 на рис. 9. Обычно

$$(n(r, \omega, t) - n_0) \ll 1,$$

и поэтому фазовая высота (ОРХ) меньше реальной (геометрической) толщины:

$$h(X, Y) \ll H(x, y)$$

Интерпретация фазовых "портретов"

$$\Delta\varphi(X, Y) = \frac{2\pi h(X, Y)}{\lambda},$$

значительно усложняется при $d \ll \lambda$, когда приближение геометрической оптики некорректно. В фазовом "портрете" происходит дифракционное искажение размеров и формы субволновых структур оптической неоднородности $n(x, y, z)$. Кроме того, при $H(x, y) \ll \lambda$ снижается общий фазовый контраст. Из сказанного следует, что для корректной интерпретации фазовых изображений с субволновыми структурами всегда желательна априорная информация об оптической модели объекта.

2.5.2. Метод измерения абсолютного показателя преломления жидкостей методом КФМ

В основе данного метода лежит зависимость ОРХ (или фазовой толщины слоя) h_{Σ} от его геометрической толщины H_{Σ} и показателя преломления n . Для слоистой, оптически неоднородной в аксиальном направлении жидкости, фазу $\varphi(x)$ в некоторой фиксированной плоскости H_0 можно представить формулой

$$\varphi(x) = \frac{2\pi}{\lambda} [H_0 + h_{\Sigma}(x)] + \varphi_{\approx}(x), \quad (11)$$

где $h_{\Sigma}(x) = \sum_i H_i(n_i - 1)$ ($i = 1, 2, \dots$), H_i - геометрическая толщина i -го слоя, $\varphi_{\approx}(x)$ - осциллирующая компонента фазы отраженной волны на границе $h_{\Sigma}(x)$ жидкости и воздуха, показатель преломления которого принят равным единице. Отличительной чертой этого метода является суперпозиция монотонного изменения фазовой толщины профиля капли жидкости $h_{\Sigma}(x)$ и периодической в пространстве фазы $\varphi_{\approx}(x)$.

Периодичность $\varphi_{\approx}(x)$ связана с интерференцией лучей, отраженных от обеих границ слоя жидкости, суммарная толщина которого $h_{\Sigma}(x) = \sum_i H_i(n_i - 1)$ изменяется вдоль профиля капли. При значениях суммарной толщины $\sum_i H_i(n_i - 1) = \frac{q\lambda}{2}$ ($q = 1, 2, 3, \dots$) в слое возникает стоячая волна. Каждый раз, когда $h_{\Sigma}(x)$ уменьшается на $\Delta h = \frac{\lambda}{2}$ ($\Delta q = 1$), фаза компоненты $\varphi_{\approx}(x)$ изменяется на 2π . Периоду $\Delta h = \frac{\lambda}{2}$ соответствует изменение реальной (геометрической) толщины на $\Delta H = \frac{\lambda}{2n}$.

При уменьшении геометрической толщины слоя на ΔH на отрезке пути в воздухе ОРХ возрастает на ту же величину, а ОРХ в слое жидкости уменьшается на n раз большую величину $n\Delta H$. Если ΔH удовлетворяет условию периодичности $\Delta H = \frac{\lambda}{2n}$, то ОРХ в плоскости H_0 при монотонном изменении $h_{\Sigma}(t)$ будет изменяться с периодом $\Delta h = (n - 1) \times \Delta H = \frac{\lambda}{2} (1 - \frac{1}{n})$. Измерения периода (рис. 10) позволяют определить показатель преломления жидкости:

$$n = \frac{\lambda}{(\lambda - 2\Delta h)}, \quad (12)$$

где $\lambda = 632,8$ нм длина волны гелий-неонового лазера.

В общем случае оптически неоднородной жидкости период Δh не будет постоянным, и его значения будут отражать изменения показателя преломления $n_i(x)$.

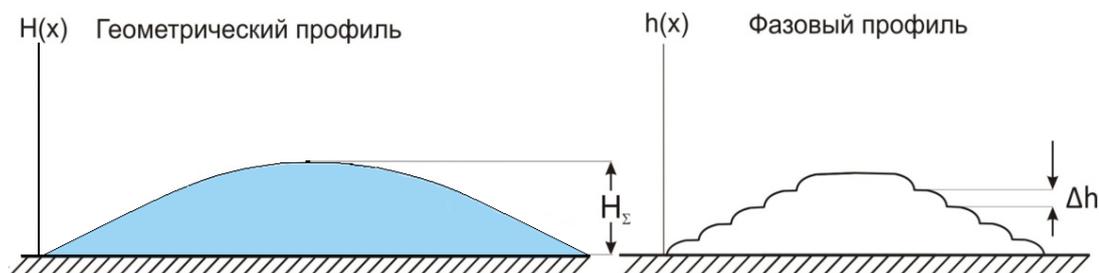


Рис. 10

3. Исследование размеров частиц и агрегатов НА методами ДСР, РЭМ и АСМ

3.1. Подготовка образцов

В качестве объекта исследования использованы образцы:

- наноалмазы марки PL-D-G01, в виде суспензии серого цвета, с концентрацией $0,69\text{г/см}^3$. Это чистые наноалмазы, размер частиц 4 нм;
- наноалмазы марки PL-SDND (Single-Digit NanoDiamonds), размер частиц 3,5 - 5,2 нм, в агрегатах до 5 - 15 нм;
- наноалмазы марки PL- WND (White NanoDiamonds), размер частиц 4 нм;
- наноалмазы марки НА-5, США, с концентрацией НА 0,2 мг/мл. Размер частиц 5 нм, в агрегатах до 30 нм;
- наноалмазы марки RUDDM2, г. Снежинск, Россия, с концентрацией НА 0,2 мг/мл. Размер частиц 15 нм, в агрегатах до 77 нм;
- наноалмазы марки Ruslan 3, Россия. Наноалмазы модифицированные диамином;
- наноалмазы марки НА-5, США, с концентрацией НА 0,2 мг/мл. Наноалмазы модифицированные карбоксильной группой (-COOH).

Образцы после хорошей лабораторной очистки.

3.2. Измерение размеров частиц НА методом ДСР

Измерение размеров частиц НА было осуществлено экспериментальным путем в лабораторных условиях на фотон-корреляционном спектрометре ALV-CGS-6010 (ALV, Германия).

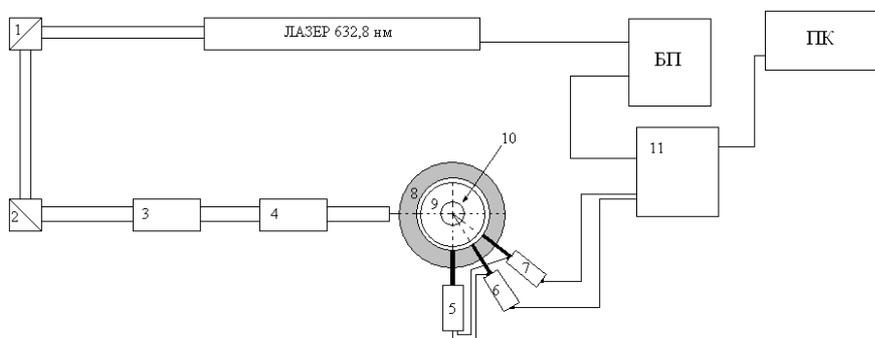


Рис. 11

1, 2 – поворотные зеркала; 3 – ступенчатый ослабитель интенсивности лазерного луча; 4 – линза 30 см (мягкая фокусировка); 5 – световод с делителем; 6, 7 – счетчики фотонов (фотодетекторы); 8 – гониометр 5, 6, 7 установлены на нём, можно вращать 12 – 150 град.; 9 – емкость с толуолом; 10 – место для кюветы с образцом; 11 – коррелятор.

В связи с тем, что образцы PL-D-G01, PL-SDND и PL- WND были очень густыми, то они были предварительно разбавлены (~41 мкл. суспензии был разбавлен водой до 2 мл.). Два дня спустя было обнаружено, что разбавленные образцы PL-D-G01 и PL-SDND по-прежнему слишком густые для проведения измерений, поэтому было принято решение разделить образцы на два слоя (были взяты пробы из верхней и нижней части пробирки и разбавлены до 2 мл.).

Результаты измерений приведены на рисунках 12, 13, 14, 15 и 16.

Спустя два месяца были произведены повторные измерения на тех же образцах.

Результаты повторных измерений приведены на рисунках 17, 18, 19.

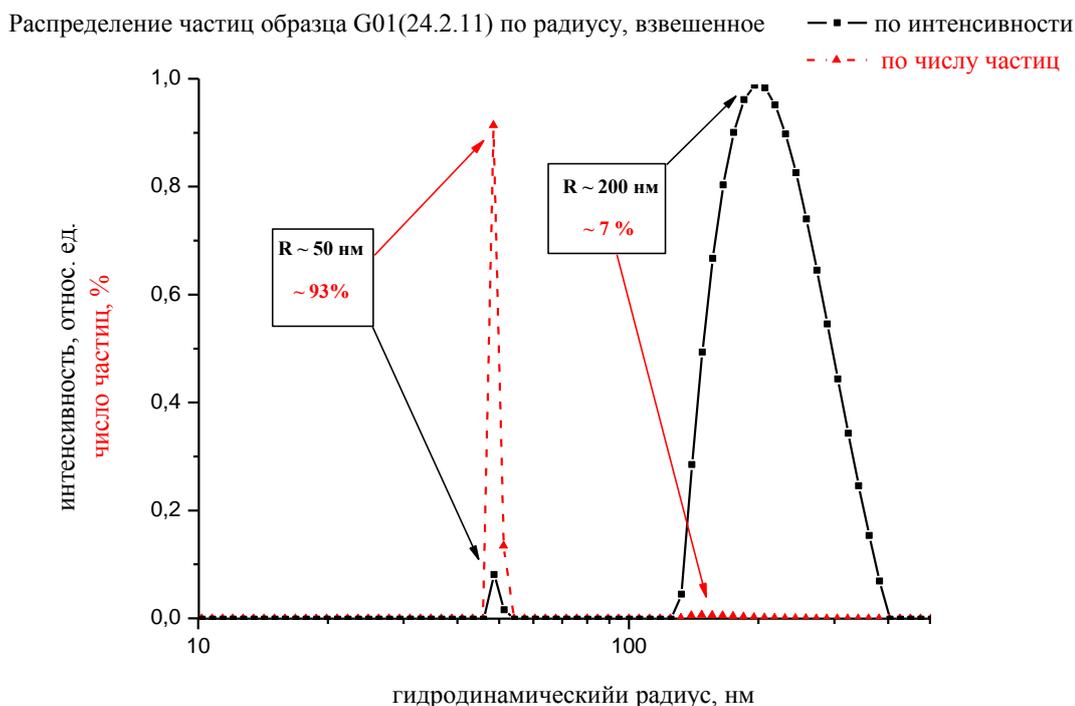


Рис. 12

Распределение частиц образца G01(24.2.11) по радиусу, взвешенное

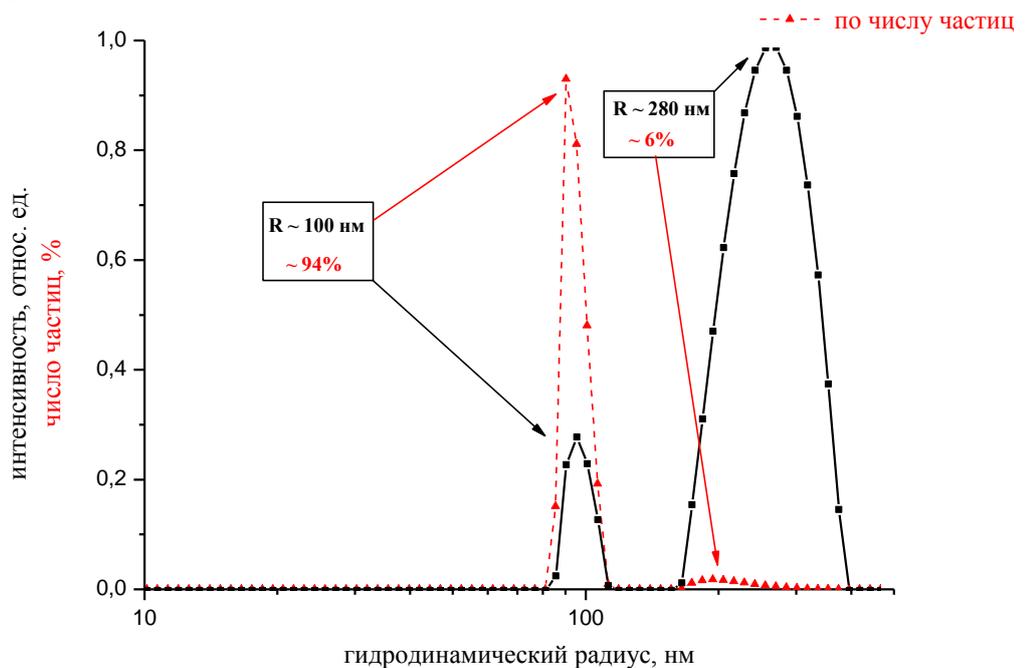


Рис. 13

Распределение частиц образца SDND (24.2.11) по радиусу, взвешенное

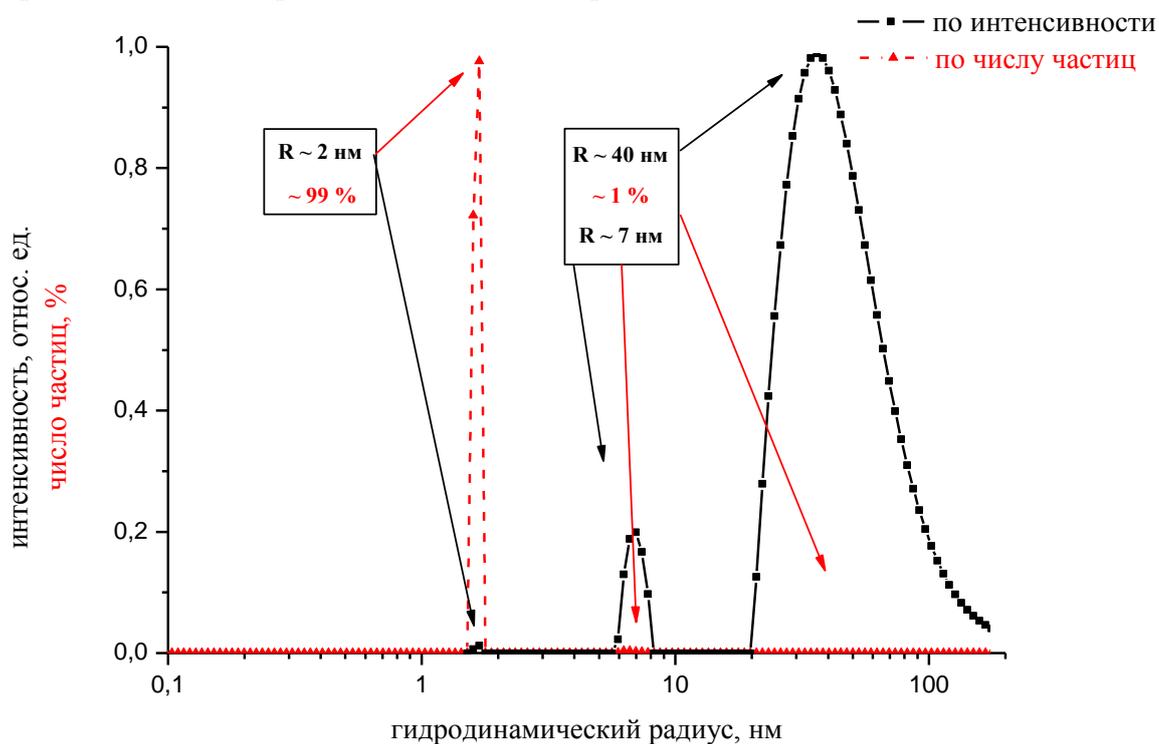


Рис. 14

Распределение частиц образца SDND (24.2.11) по радиусу, взвешенное

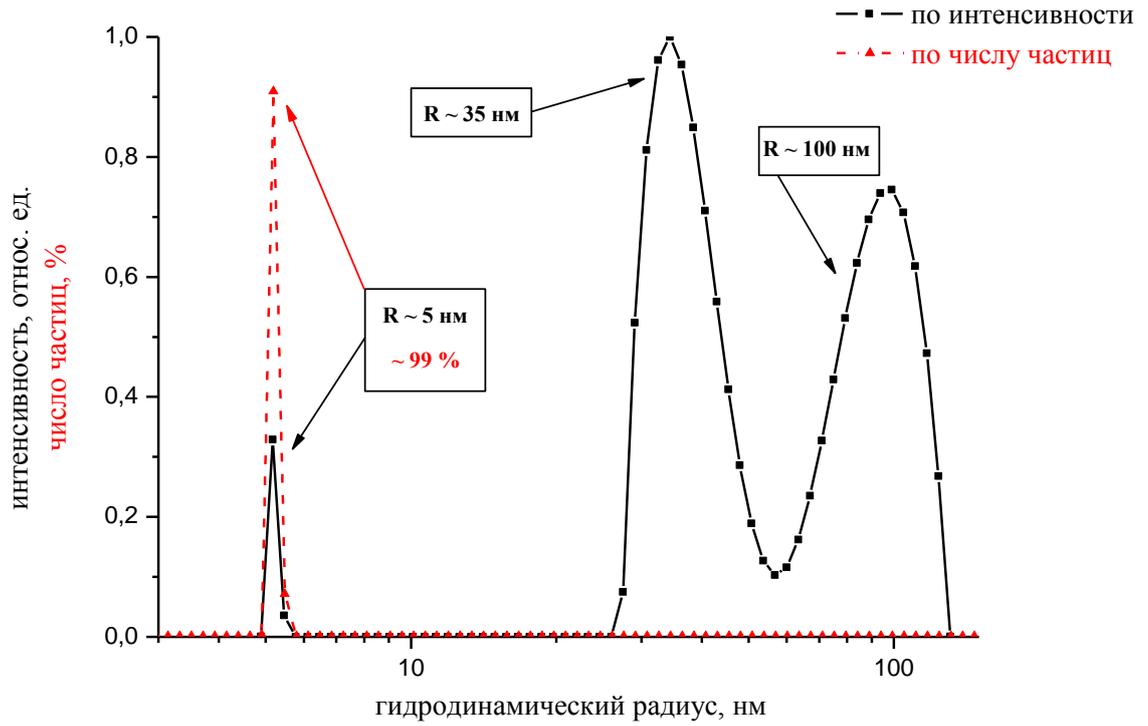


Рис. 15

Распределение частиц образца WND (24.2.11) по радиусу, взвешенное

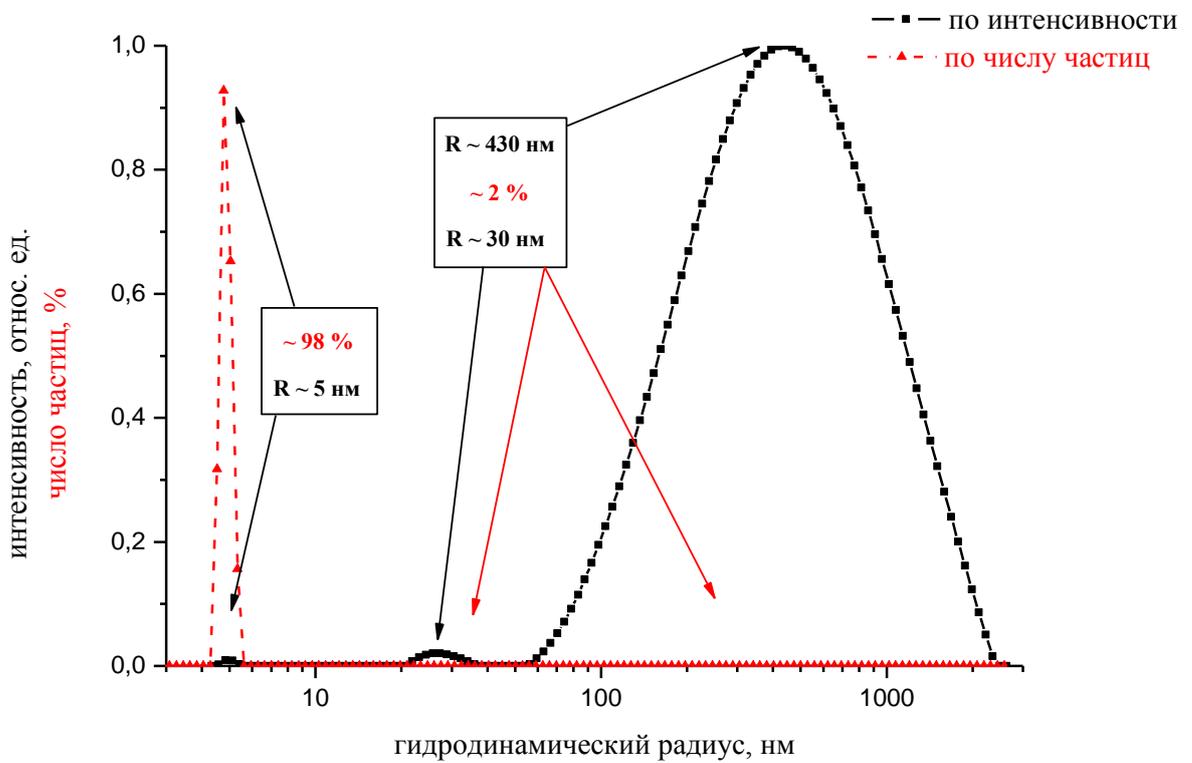


Рис. 16

Распределение частиц образца G01 (21.4.11) по радиусу, взвешенное

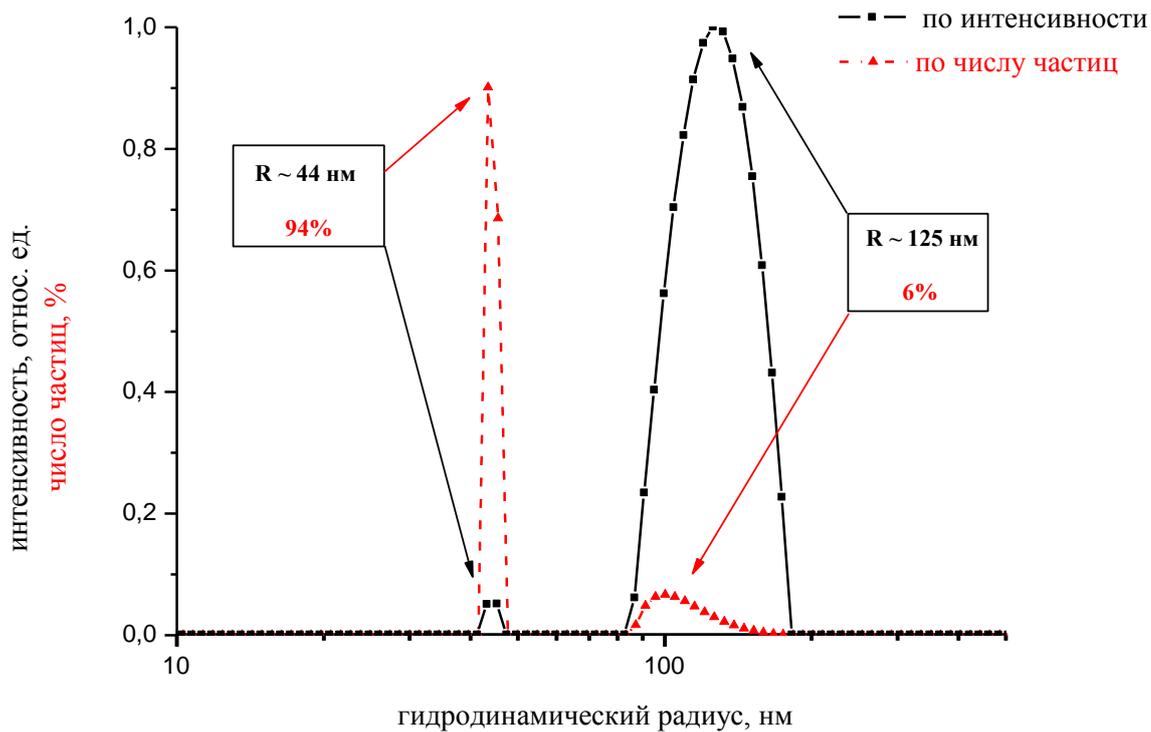


Рис. 17

Распределение частиц образца SDND (21.4.11) по радиусу, взвешенное

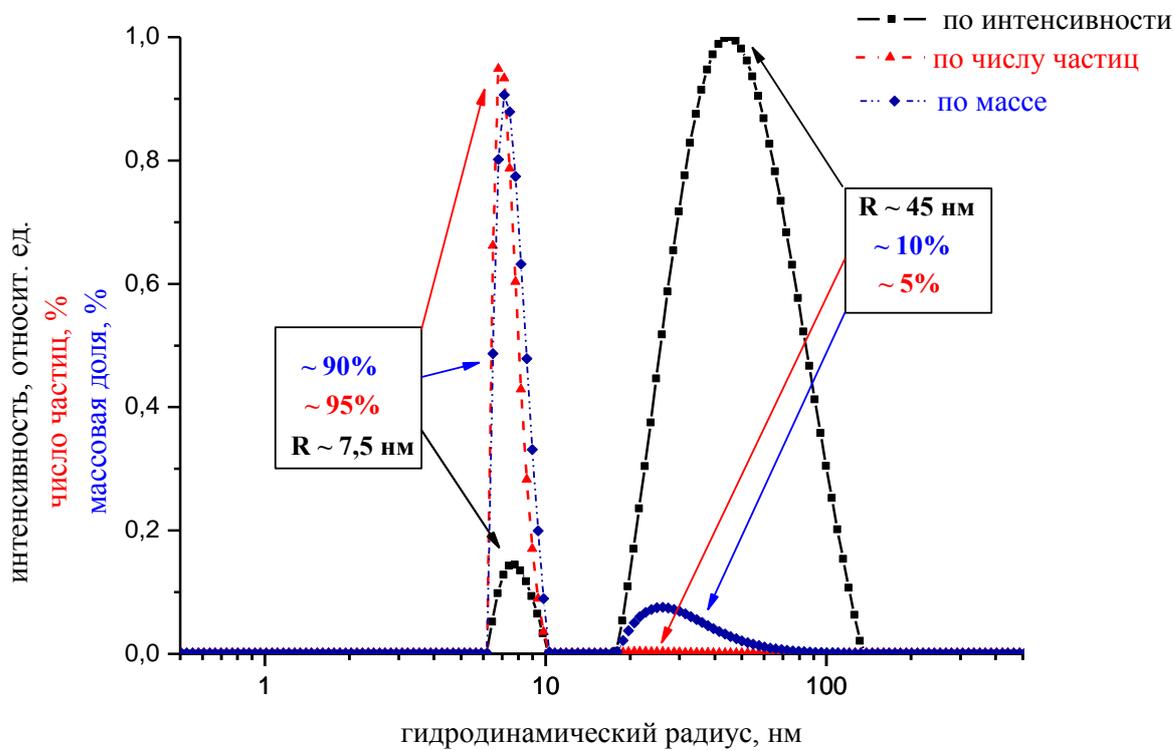


Рис. 18

Распределение частиц образца WND (21.4.11) по радиусу, взвешенное

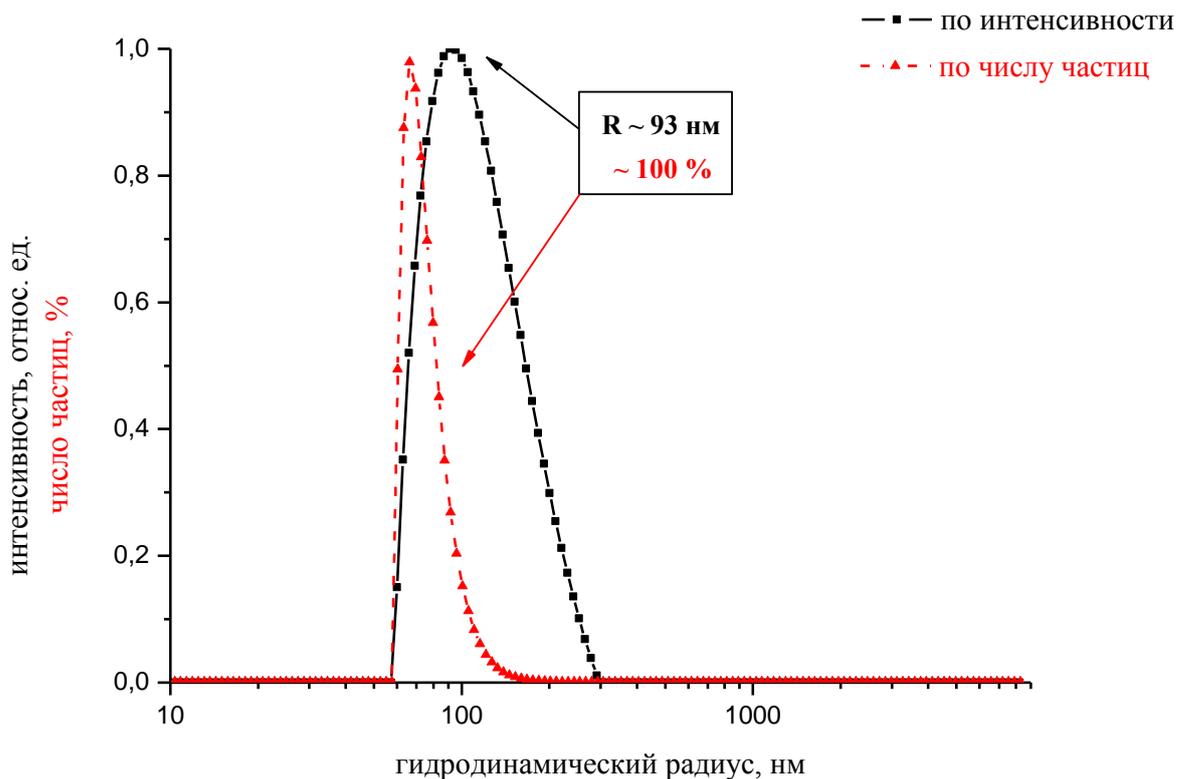


Рис. 19

В результате измерений размеров частиц и агрегатов НА методом динамического рассеяния света (ДРС) были получены следующие результаты:

- $d = 200 \pm 16 \text{ нм}$ (агрегаты) для образца PL-D-G01;
- $d = 3,8 \pm 0,4 \text{ нм}$ (первичные частицы), $d = 14 \pm 2 \text{ нм}$, $d = 80 \pm 6 \text{ нм}$ (агрегаты) для образца PL-SDND;
- $d = 9,8 \pm 0,9 \text{ нм}$, $d = 60 \pm 4 \text{ нм}$ и $d = 860 \pm 70 \text{ нм}$ (агрегаты) для образца PL-WND.

Результаты исследований размеров частиц НА, представленные выше, позволяют сделать следующие основные выводы:

- частицы НА обладают склонностью к агрегации (присутствуют достаточно крупные агрегаты), они дают больший вклад в интенсивность рассеянного света, чем мелкие. Однако, исходя из того, что интенсивность рассеянного на частице света пропорциональна ее площади, умноженной на отношение радиуса к длине волны падающего света, взятое в четвертой степени ($I_{\text{расс}} \sim R^6$), то оказывается, что мелких частиц в суспензии больше чем крупных, что и наблюдается на зависимостях, представленных выше;

- крупные агрегаты оседают на дно пробирки, таким образом, через некоторое время основной вклад в интенсивность рассеянного света будут давать более мелкие агрегаты.

3.3. Измерение размеров частиц НА методом РЭМ

Измерение размеров частиц НА было осуществлено экспериментальным путем в лабораторных условиях на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss Supra-40 (Германия).

Для проведения измерений был приготовлен образец с концентрацией НА 0,0025% (4 мл воды и 2 мкл 5% суспензии НА). В связи с особенностями РЭМ, описанными выше, данный образец прошёл дополнительную подготовку. Образец в специальной кювете предварительно помещался в ультразвуковую ванну (обусловлено седиментационной устойчивостью агрегатов НА [1]), затем капля суспензии (5 мкл) помещалась на заранее подготовленную кремниевую подложку, после чего высушивалась на центрифуге с подогревом (для равномерного распределения капли по подложке и ее быстрого высыхания). Подложка с каплей помещалась на предметный столик внутри РЭМ.

Результаты измерений приведены на рисунках 20, 21 и 22.

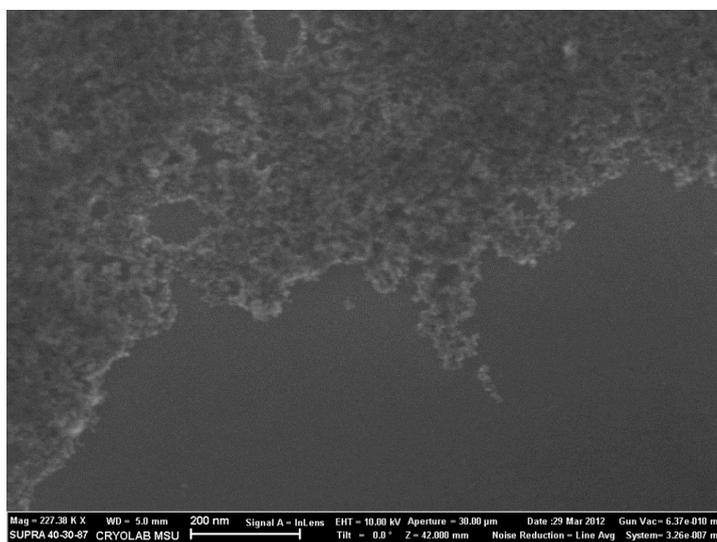


Рис.20.

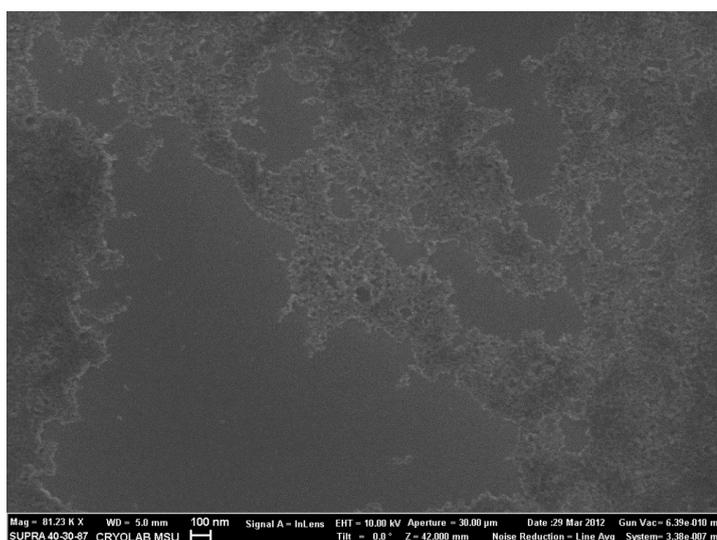


Рис.21.

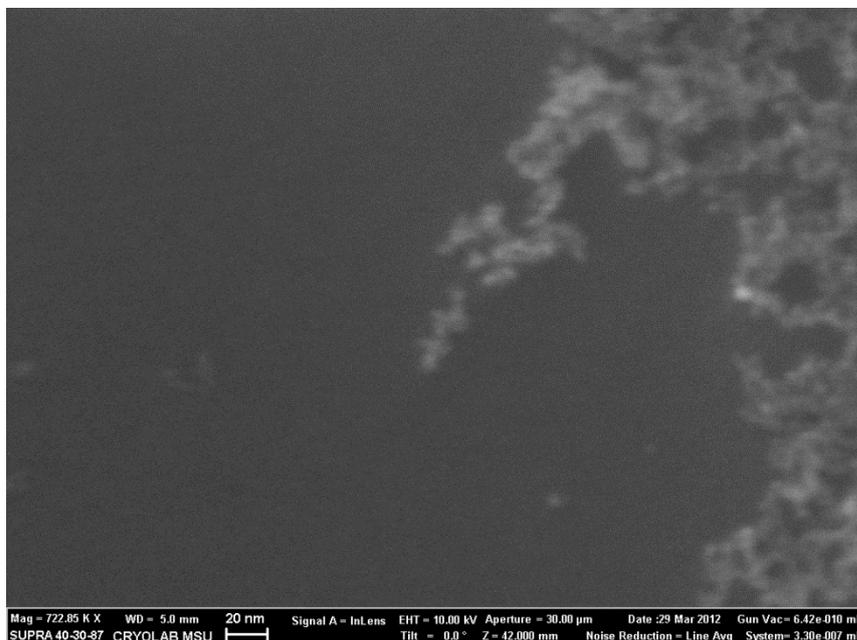


Рис.22.

На рисунках 6 и 7 представлены электронные микрофотографии с общим видом агрегатов НА, на рисунке 8 рядом с крупным агрегатом видна отдельная частица НА размером 5 - 6 нм.

3.4. Измерение размеров частиц НА методом АСМ

АСМ является высокочувствительным методом и требует специальной подготовки исследуемых образцов. В связи с этим были приготовлены водные растворы с различной концентрацией НА.

Приготовление образцов проводилось в лабораторных условиях путём смешивания в кювете (объём 5 мл) 4 мл дистиллированной воды и соответствующего количества суспензии НА, в результате были приготовлены следующие растворы:

На основе образцов PL-D-G01, PL-SDND и PL-WND (изначально очень густые) были приготовлены:

- 1) 0,05% раствор НА (4 мл воды и 40 мкл суспензии НА);
- 2) 0,01% раствор НА (4 мл воды и 8 мкл суспензии НА);
- 3) 0,005% раствор НА (4 мл воды и 4 мкл суспензии НА);
- 4) 0,0025% раствор НА (4 мл воды и 2 мкл суспензии НА);

Образцы НА-5, RUDDM2, Ruslan3 и НА-5 модифицированные карбоксильной группой были исследованы в начальной концентрации.

Измерение размеров частиц НА было осуществлено экспериментальным путем в лабораторных условиях на атомно-силовом микроскопе НТ-МДТ (Россия).

Для проведения измерений на стеклянную подложку помещалась капля (объём 5 мкл) заранее подготовленного образца 1) – 4). Подложка с высохшей каплей помещалась

под микроскоп, с помощью ПЗС камеры выбирался участок исследования, и проводилось сканирование выбранного участка зондом.

Результаты измерений приведены на рисунках 23 - 35.

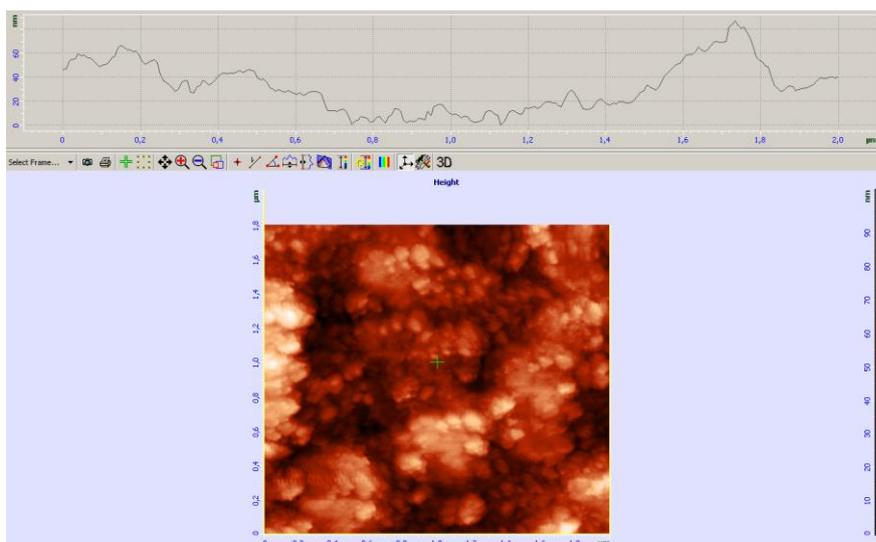


Рис.23.

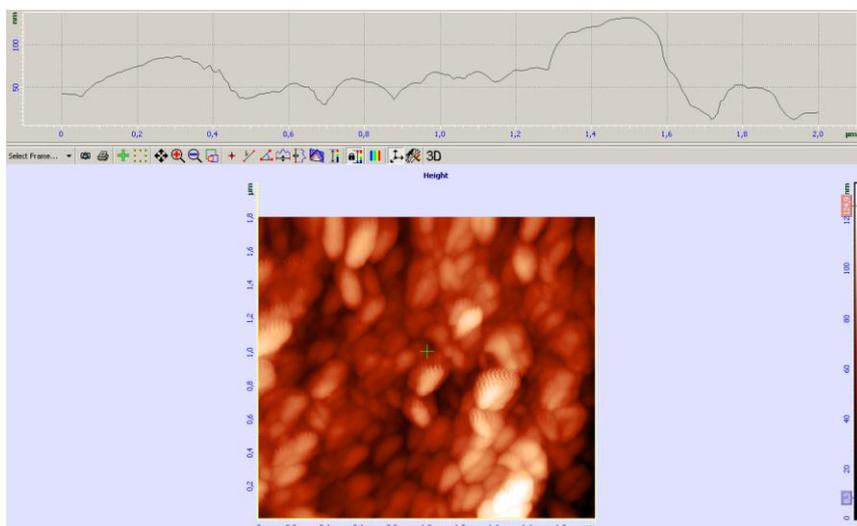


Рис.24.

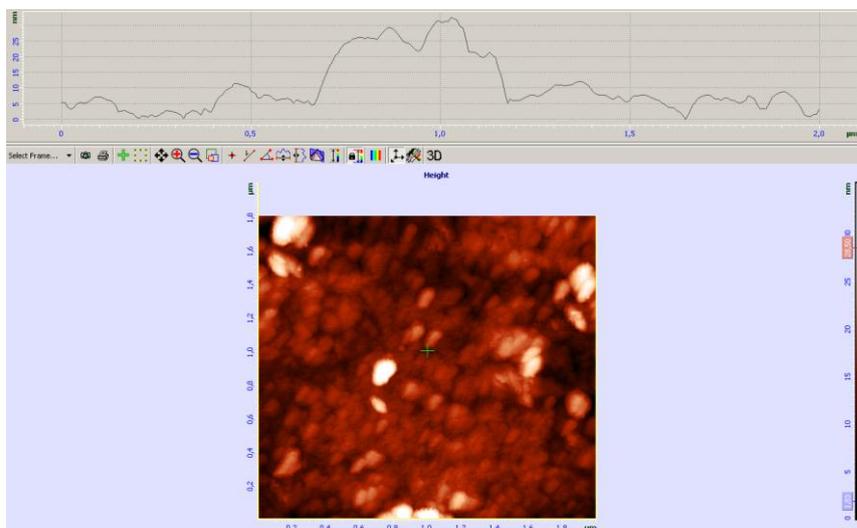


Рис.25.

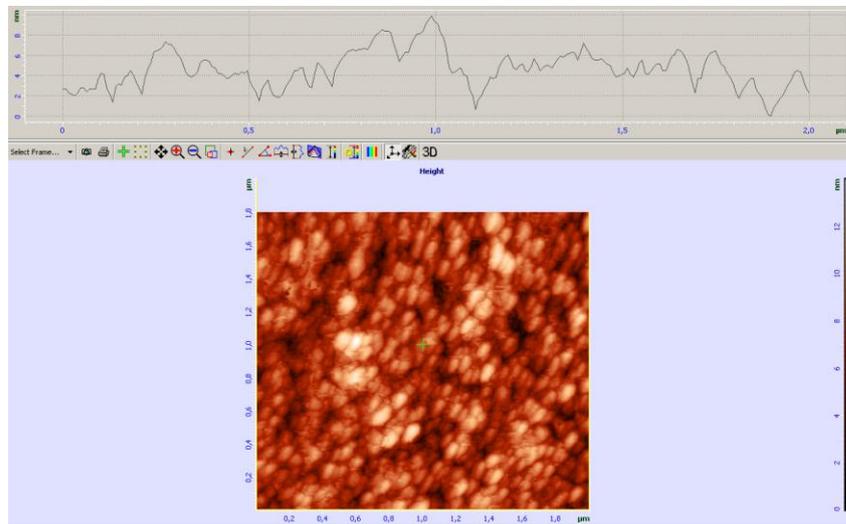


Рис.26.

На рисунках 23 – 26 приведены изображения поверхностей для исследуемых образцов с концентрациями от 0,05% до 0,0025% соответственно. В верхней части рисунков представлены профили поверхностей при последнем проходе кантилевера с иглой (сканирование производится сверху вниз). С помощью данных профилей можно оценить размеры частиц и агрегатов НА. Для представленных на рисунках 23 – 26 образцов были получены следующие оценки:

- 1) Для концентрации 0,05% первичные частицы не наблюдаются, присутствуют только агрегаты с размерами 20 – 60 нм.
- 2) Для концентрации 0,01% первичные частицы не наблюдаются, присутствуют только агрегаты с размерами 15 – 50 нм.
- 3) Для концентрации 0,005% первичные частицы практически не наблюдаются, присутствуют только небольшие агрегаты с размерами 10 – 30 нм.
- 4) Для концентрации 0,0025% крупные агрегаты практически отсутствуют, наблюдаются первичные частицы с размерами 3 – 8 нм.

С помощью пакета программ, прилагающегося к прибору можно проводить обработку полученных изображений, так, например, можно построить 3-D изображение поверхности исследуемого образца, которое представлено на рис. 27.

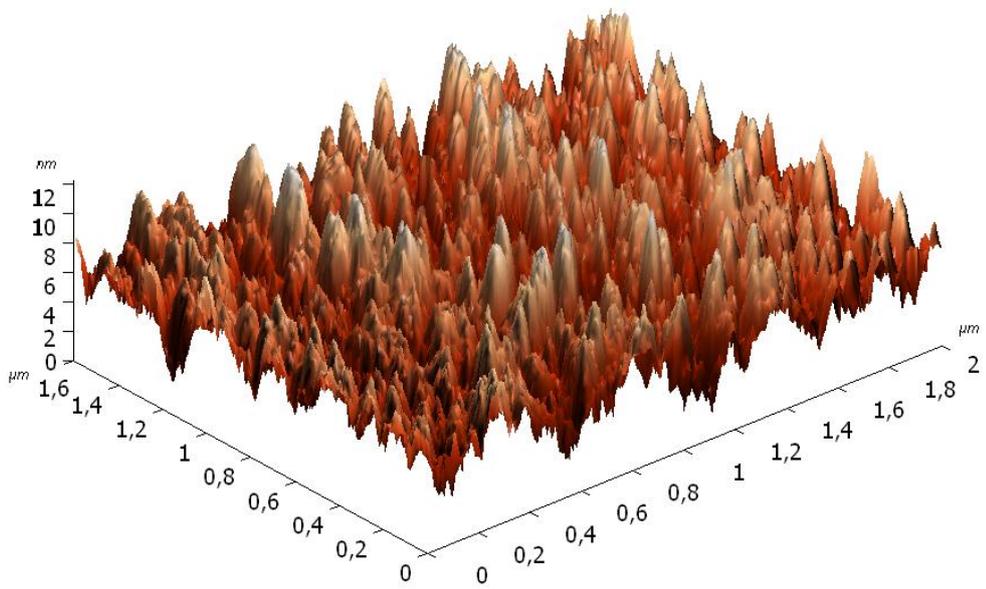


Рис.27.

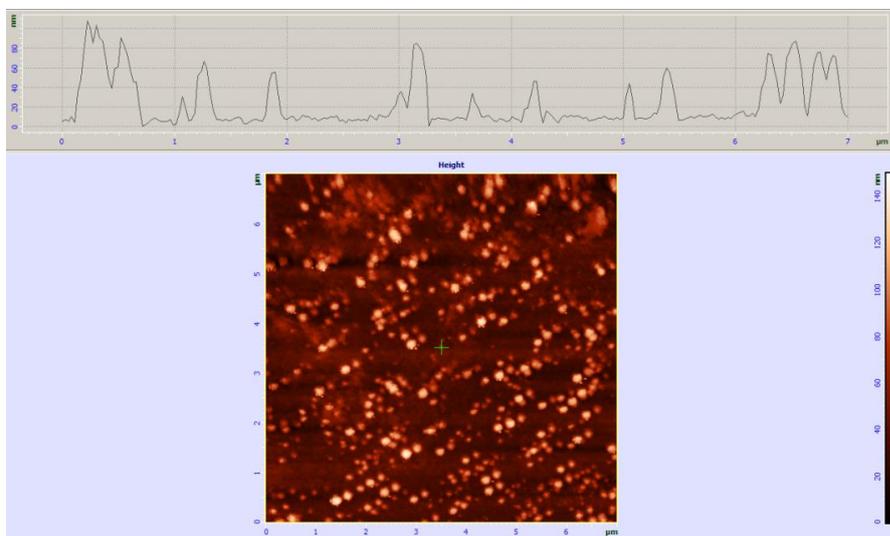


Рис.28. Изображение поверхности образца НА-5.

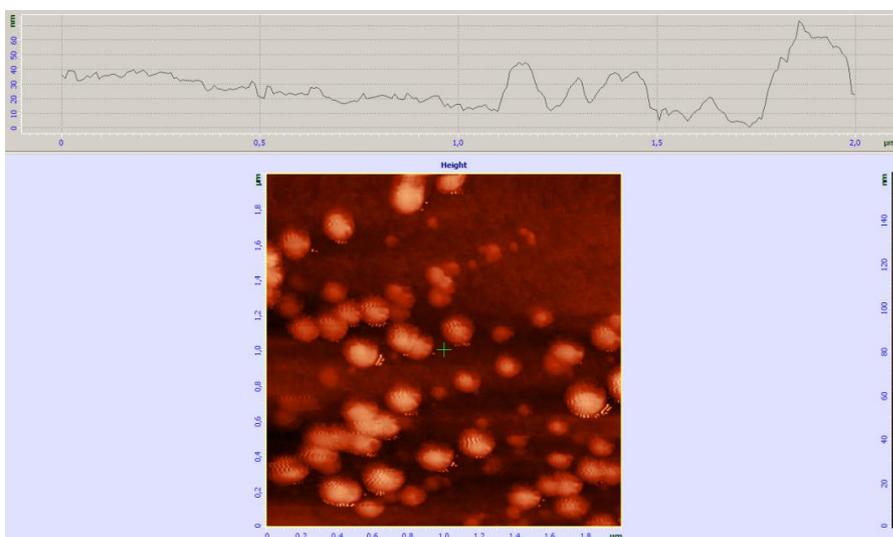


Рис.29. Изображение поверхности образца НА-5

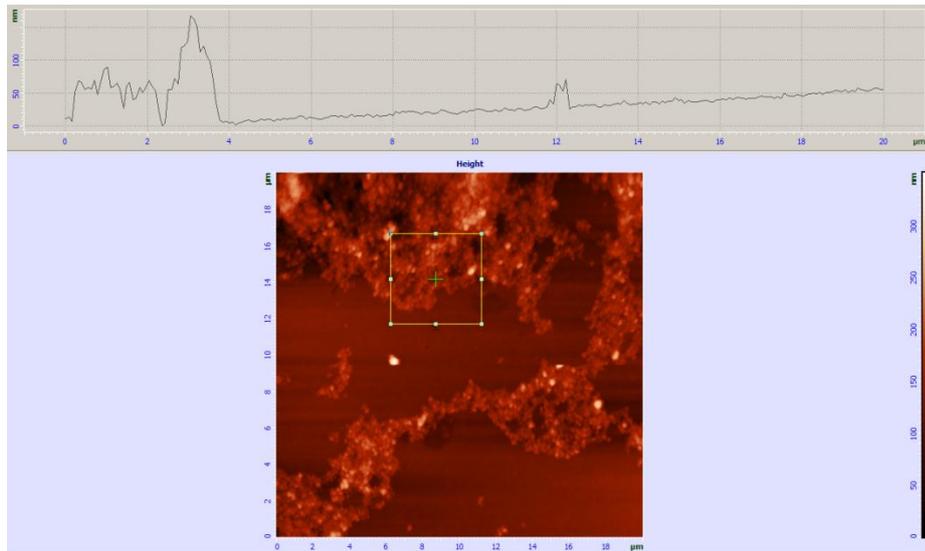


Рис.30. Изображение поверхности образца RUDDM2.

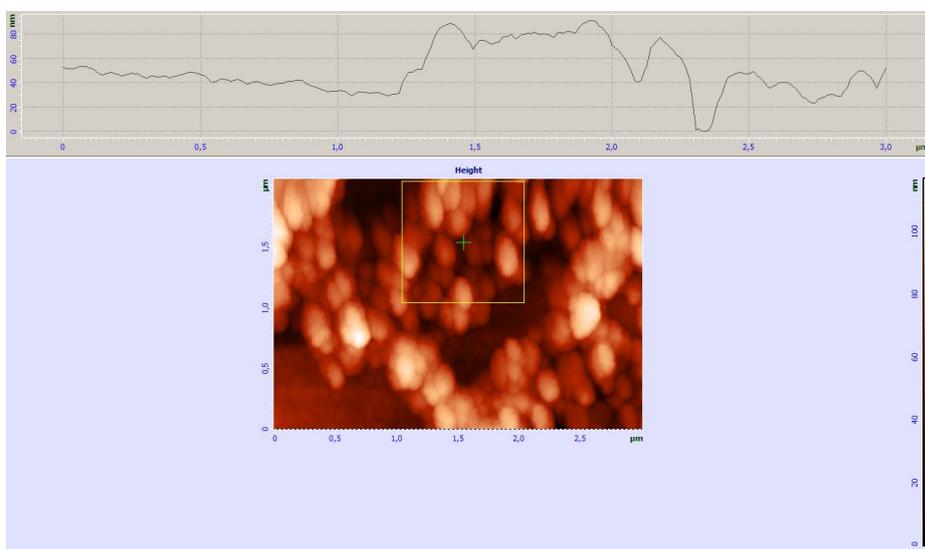


Рис.31. Изображение поверхности образца RUDDM2.

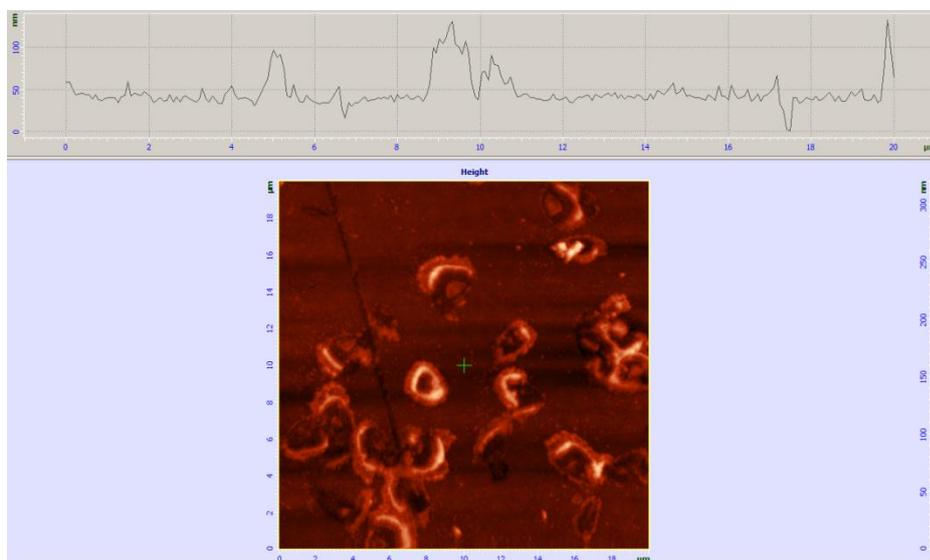


Рис.32. Изображение поверхности образца Ruslan3.

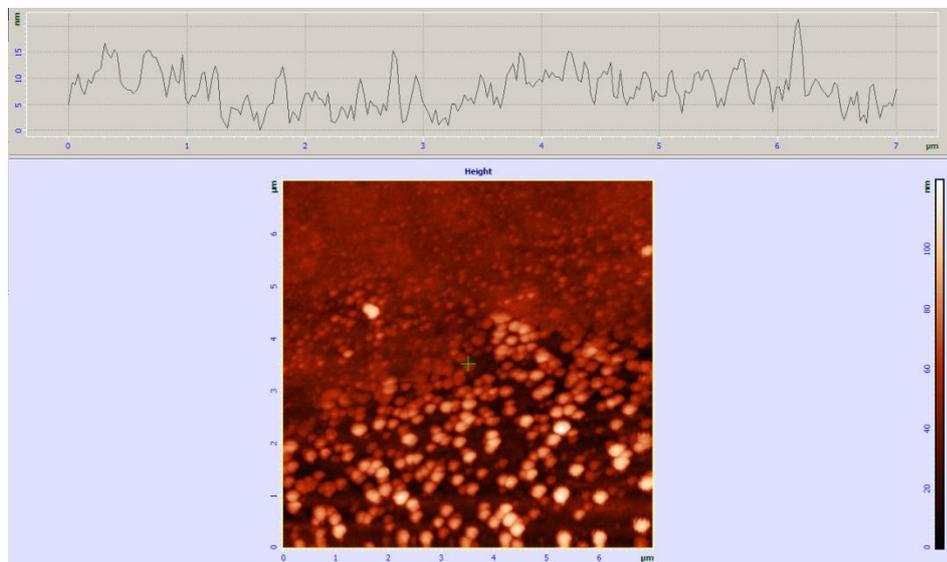


Рис.33. Изображение поверхности образца Ruslan3.

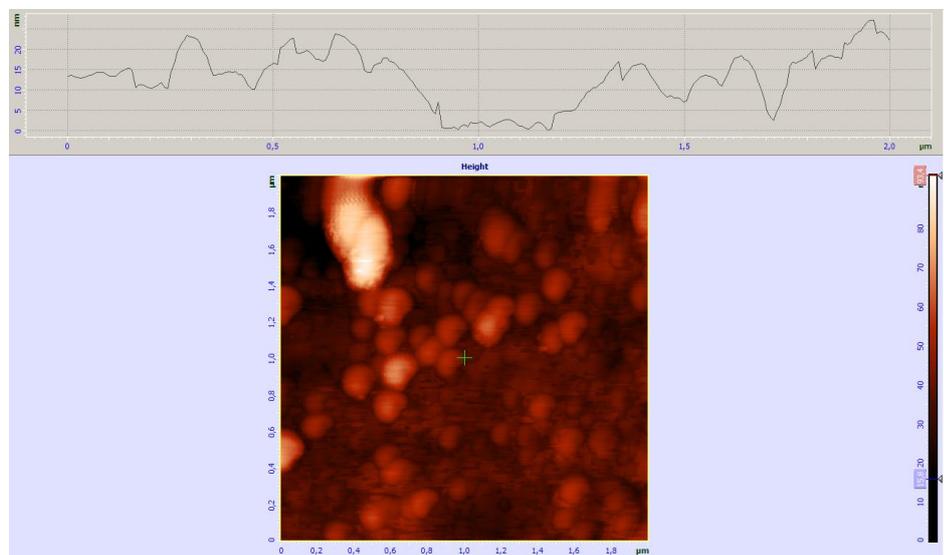


Рис.34. Изображение поверхности образца Ruslan3.

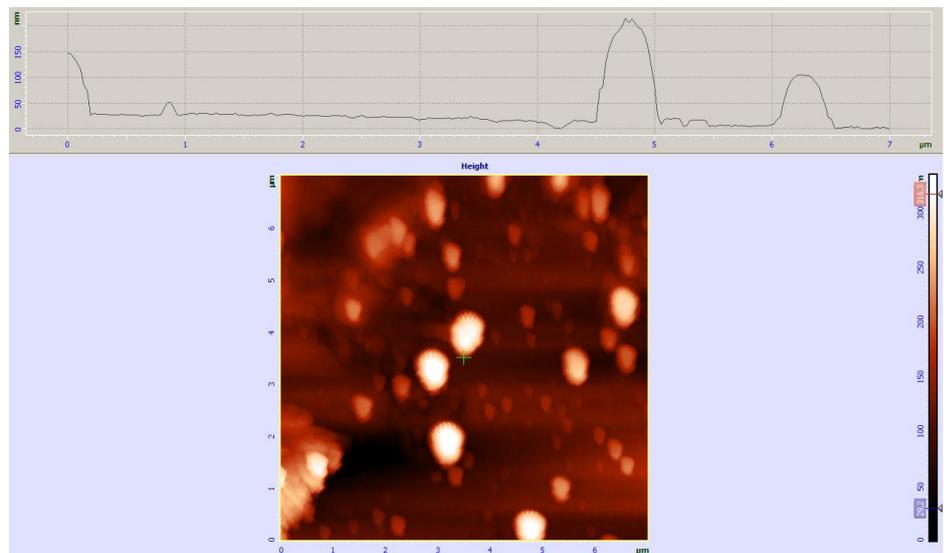


Рис.35. Изображение поверхности образца НА-5 с карбоксильной группой.

На рисунках 28 – 35 приведены изображения поверхностей для образцов НА-5, RUDDM2, Ruslan3 и НА-5 модифицированных карбоксильной группой соответственно. В верхней части рисунков представлены профили поверхностей при последнем проходе кантилевера с иглой (сканирование производится сверху вниз). С помощью данных профилей можно оценить размеры частиц и агрегатов НА. Для представленных на рисунках 28 – 35 образцов были получены следующие оценки:

- 1) Для образца НА-5 (рис. 28 и 29) первичные частицы не наблюдаются, присутствуют только агрегаты с размерами 20 – 40 нм.
- 2) Для образца RUDDM2 (рис. 30 и 31) первичные частицы не наблюдаются, присутствуют только агрегаты с размерами 30 – 40 нм.
- 3) Для образца Ruslan3 (рис. 32 - 34) наблюдаются первичные частицы с размерами 5 – 8 нм.
- 4) Для образца НА-5 модифицированных карбоксильной группой (рис. 35) первичные частицы не наблюдаются, присутствуют только агрегаты с размерами 100 – 150 нм.

3.5. Итоги исследования НА методами ДСР, РЭМ и АСМ

В данной работе методом ДСР установлена иерархичность организации исследованных образцов НА: наночастицы (первичные частицы) – малые агрегаты – крупные агрегаты (агломераты) с размером, соответственно 4 – 15 – 90 – 200 нм и более. Это находится в согласии с данными других авторов, которые показали, что частицы наноалмаза, легко агрегируя, образуют последовательную иерархическую систему: наночастицы - первичные агрегаты, объединяющие около 10 наночастиц, - более крупные агрегаты, и по мере укрупнения плотность агрегатов падает. В водной суспензии частицы образуют агрегаты размером от сотен до даже нескольких тысяч нанометров, при этом часто агрегаты являются необыкновенно прочными. Может быть, именно поэтому в течение четырех месяцев водные суспензии УДА в наших экспериментах демонстрировали постоянство размеров агрегатов частиц при повторных измерениях через 2 месяца.

На основании результатов измерений размеров частиц НА методами ДСР, РЭМ и АСМ можно сделать вывод, что размер частиц НА не превышает 10 нм, и размеры некоторых агрегатов не превышают 100 нм, в результате чего можно сказать, что исследуемые в данной работе образцы являются наноразмерными, что в свою очередь согласуется с требованиями к наноматериалам, указанными в рекомендациях Еврокомиссии [24].

суспензий НА

4.1. Спектры оптической плотности НА

Спектры оптической плотности водных суспензий НА разной концентрации были измерены на спектрофотометре UNICO в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 50 мкм или 1 см. Результаты измерений приведены на рис.36 - 37.

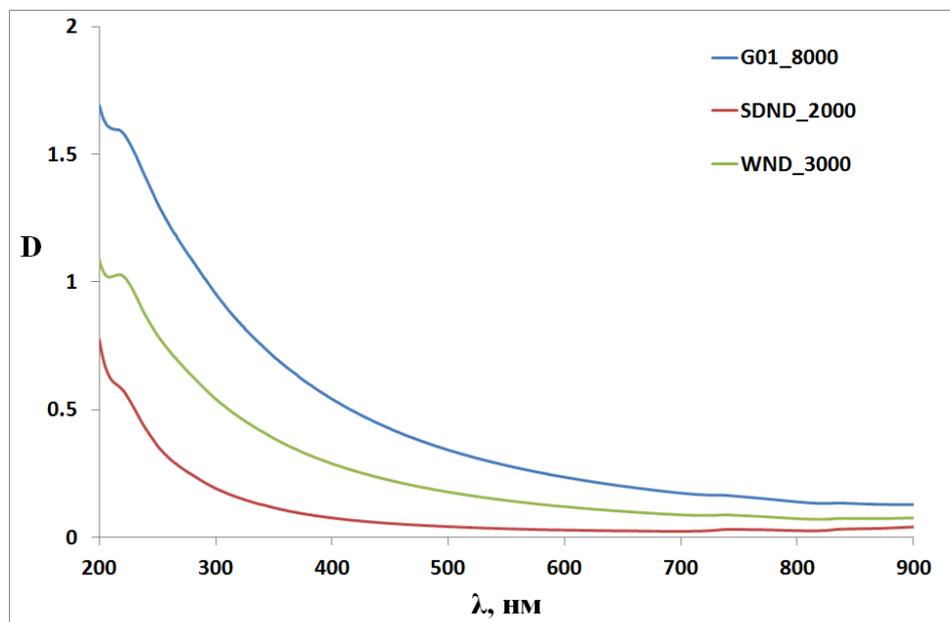


Рис.36. Спектры оптической плотности водных суспензий НА в кюветах толщиной 1 см.

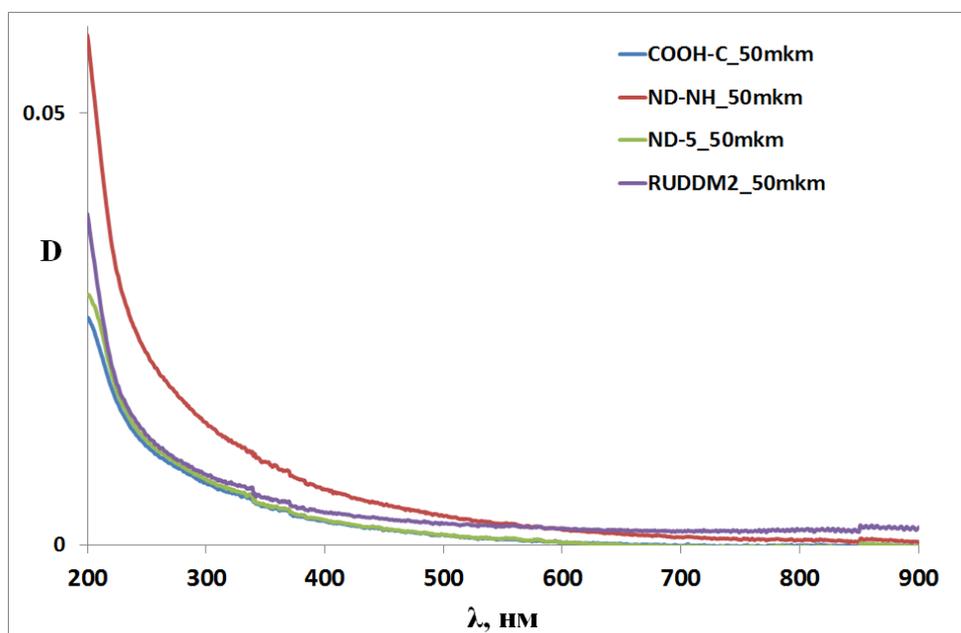


Рис.37. Спектры оптической плотности водных суспензий НА в кюветах толщиной 50 мкм.

Показанные на. 36 – 37 спектры оптической плотности описывают светорассеяние на частицах исследуемых образцов. Как было отмечено выше, спектры оптической плотности в суспензии рассеивающих частиц описываются степенной функцией. В нашей работе для аппроксимации измеренных спектральных кривых мы использовали функцию вида:

$$y = a + \frac{b}{\lambda^w},$$

где a и b свободные параметры, а w степень λ .

Аппроксимируя измеренные спектральные кривые указанной функцией, мы рассчитали показатель w для исследуемых образцов. Результаты аппроксимации одного из полученных спектров и отклонения аппроксимирующей линии от реального спектра поглощения показаны на рис. 38, а в Табл. 1 приведены показатели степенной функции w для всех образцов в кюветах различной толщины. Из таблицы видно, что степень w стремится к 4 при уменьшении размера частиц НА (увеличение дисперсности) и приближается к 2 для суспензий с большими агрегатами НА.

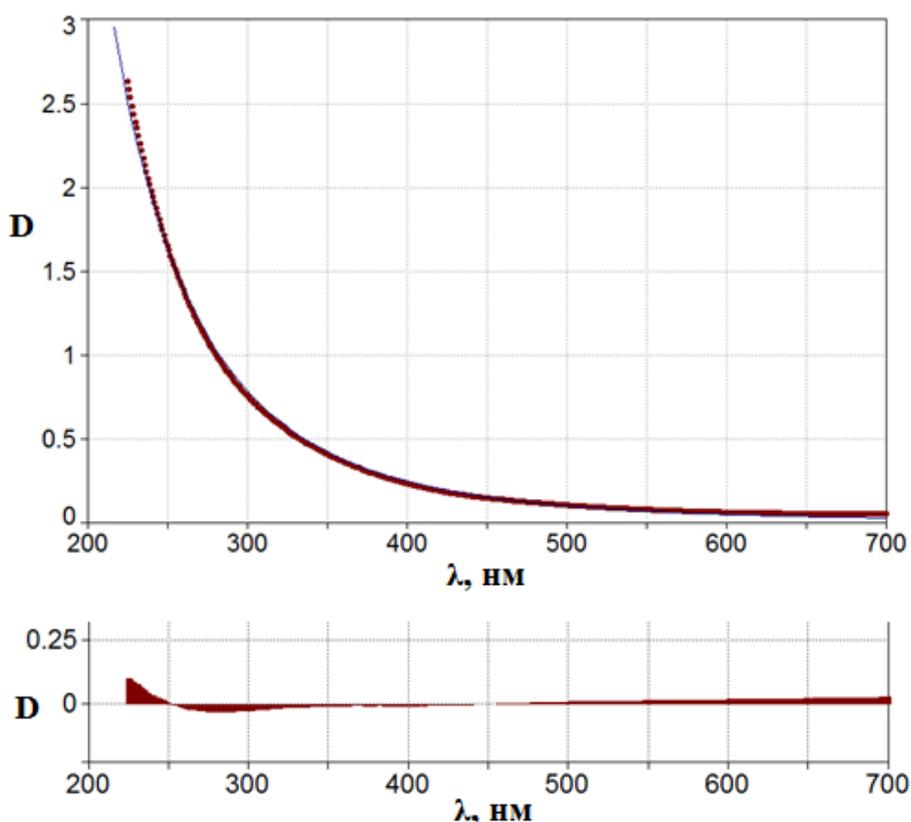


Рис.38. Аппроксимация степенной функцией спектра оптической плотности водной суспензии НА образца SDND в кювете толщиной 50 мкм (вверху) и отклонения аппроксимирующей линии от реального спектра поглощения (внизу).

Таблица 1. Показатели степенной функции w для различных образцов НА.

Образец/ толщина кюветы	$w \pm \text{STD } w$
PL-D-G01/ 1 см	$1,7 \pm 0,2$
PL-WND/ 1 см	$2,1 \pm 0,1$
PL-SDND/ 1 см	$3,6 \pm 0,2$
PL-SDND/ 50 мкм	$4,0 \pm 0,1$
НА-5/ 50 мкм	$3,2 \pm 0,2$
RUDDM2/ 50 мкм	$3,84 \pm 0,05$
Ruslan3/ 50 мкм	$3,3 \pm 0,2$
НА-5 с карбоксильной группой/ 50 мкм	$3,2 \pm 0,2$

4.2. Спектры флуоресценции НА

Измерение спектров флуоресценции НА было осуществлено экспериментальным путем в лабораторных условиях на лазерном спектрометре, схема которого приведена на рис.39.

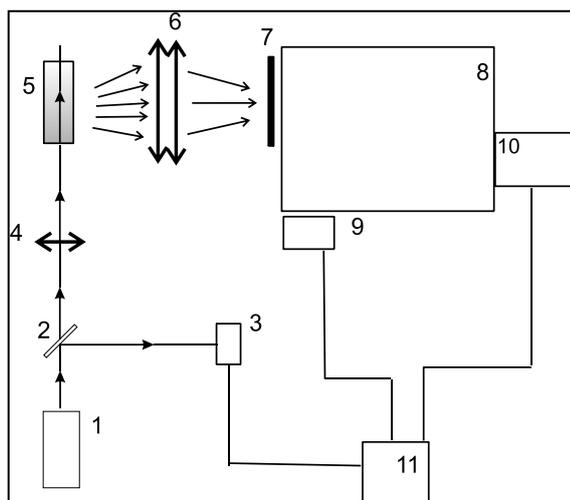


Рис.39. 1 – аргонный лазер ($\lambda = 488$ нм); 2 – делительная пластинка; 3 – измеритель мощности; 4 – линза; 5 – кювета с образцом; 6 – система линз; 7 - отсекающий фильтр; 8 – монохроматор; 9 – ФЭУ; 10 – CCD-камера; 11 – компьютер.

Флуоресценция возбуждалась излучением аргонного лазера ($\lambda = 488$ нм, $W = 450$ мВт). Зондирование осуществлялось через дно кварцевой кюветы. Часть возбуждающего излучения с помощью делительной пластинки отводилась на измеритель мощности излучения. Сигнал флуоресценции под углом 90° фокусировался на входной щели монохроматора (Acton, модель 2500i, фокусное расстояние 500 мм). Для ослабления рассеяния на несмещенной частоте перед входной щелью был установлен отсекающий

фильтр Semrock LP02-488RE. Спектры записывались в режиме параллельной регистрации с помощью CCD камеры (Synapse 1024*128 BIUV, Jobin Yvon).

Результаты измерений приведены на рис.40 - 44. На всех измеренных спектральных откликах присутствует полоса валентных колебаний спектра комбинационного рассеяния (КР) света в воде.

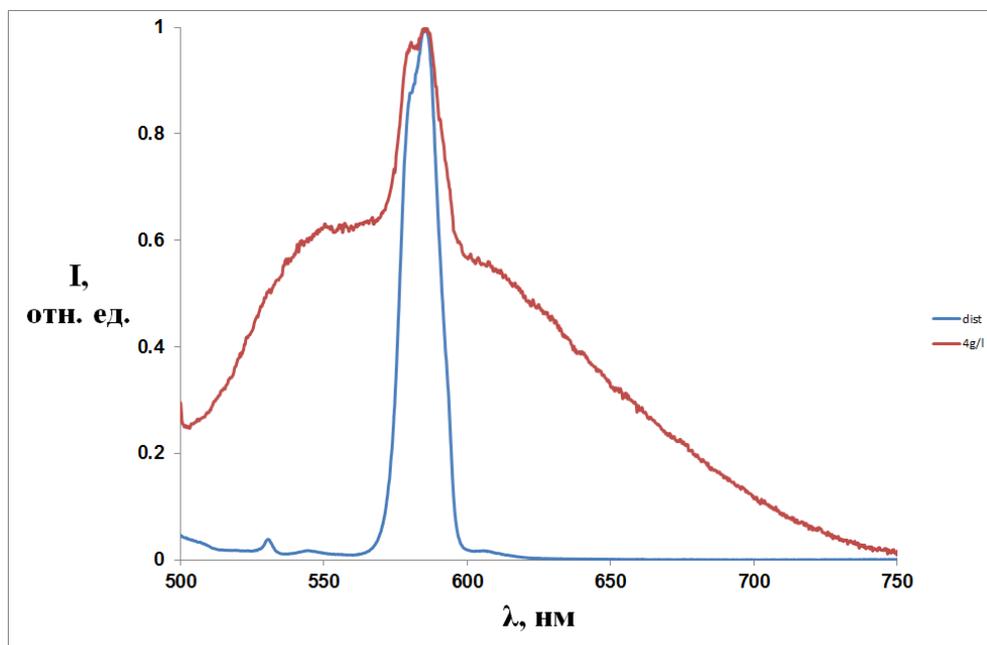


Рис.40. Спектры флуоресценции для водной суспензии образца НА-5 с карбоксильной группой. Для выявления природы узкого пика в центре полосы флуоресценции показана полоса валентных колебаний КР в дистиллированной воде. Все спектральные кривые нормированы на максимум по амплитуде.

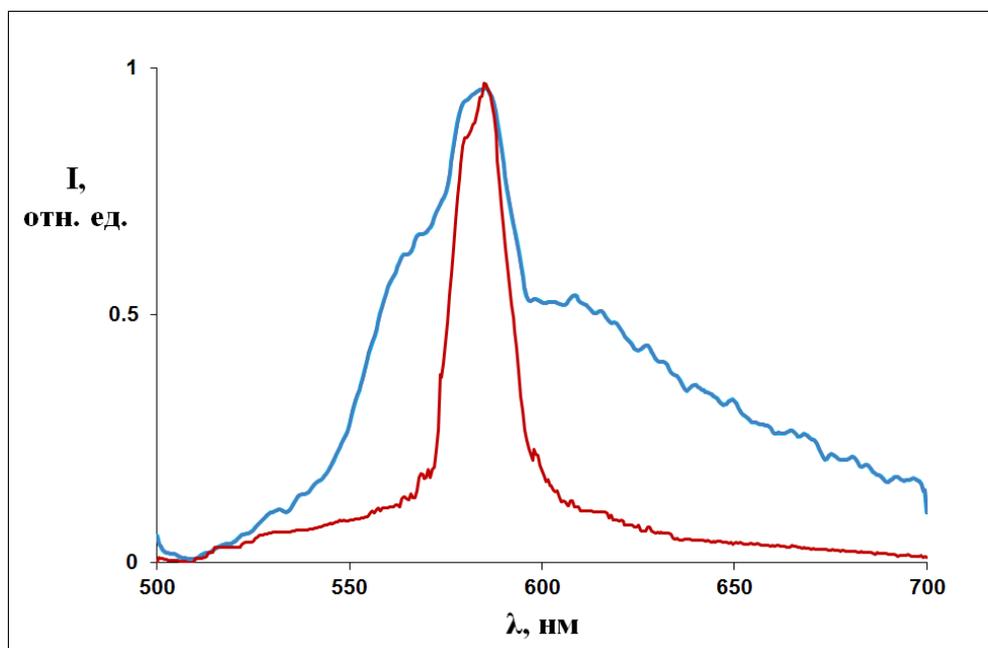


Рис.41. Спектры флуоресценции для водной суспензии образца НА-5.

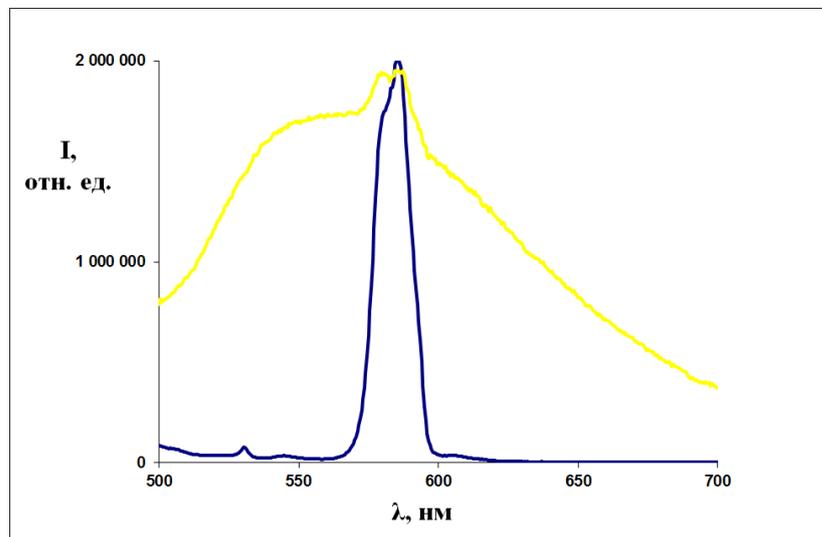


Рис.42. Спектры флуоресценции для водной суспензии образца RUDDM2.

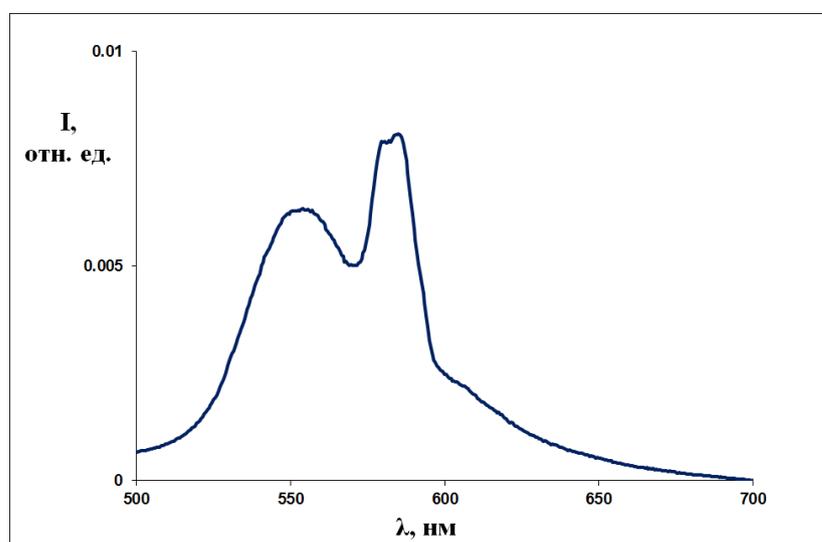


Рис.43. Спектры флуоресценции для водной суспензии образца Ruslan3.

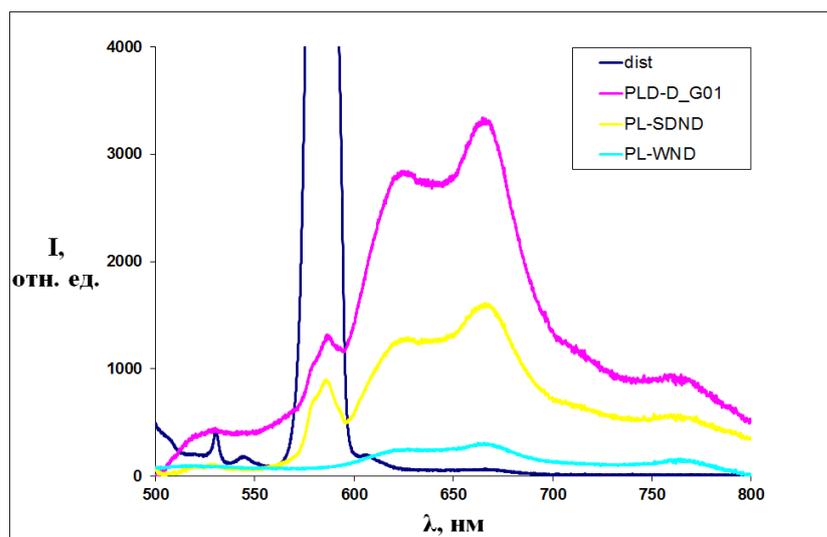


Рис.44. Спектры флуоресценции для водной суспензии образцов PlasmaChem различной дисперсности и различной степени очистки.

На рис.40 - 44 приведены спектры флуоресценции для исследуемых образцов НА, из которых видно, что интенсивность флуоресценции суспензии НА сопоставима по величине с сигналом КР воды. Невысокая интенсивность флуоресценции и сильное рассеяние на частоте возбуждения сильно затрудняют регистрацию флуоресценции на стандартном ламповом флуориметре, в котором вместо лазерного источника возбуждения с узкой спектральной линией используется лампа, а вместо полихроматора с CCD-камерой и параллельной регистрацией используются монохроматор и ФЭУ с последовательной (поточечной) регистрацией спектра.

В ходе измерений получены следующие результаты

1) для образцов НА-5, RUDDM2, Ruslan3 и НА-5, модифицированного карбоксильной группой, спектры широкие и состоят из одной полосы. Максимумы интенсивности в спектрах достигаются на длинах волн 590, 560, 552 и 560 нм соответственно;

2) для трёх образцов PlasmaChem спектры широкие и состоят из нескольких перекрывающихся полос. Максимумы интенсивности в спектрах достигаются на длинах волн 625, 665 и 762 нм, но различаются по интенсивности.

5. Исследование фазовых изображений и показателя преломления частиц НА методом КФМ

Получение фазовых изображений и измерение показателя преломления частиц (агрегатов) НА было осуществлено экспериментальным путем в лабораторных условиях на разработанном в МИРЭА когерентном фазовом микроскопе (КФМ) "Эйрискан" рис. 45 [23,25], оптическая схема которого приведена на рис. 46. Микроскоп является модификацией микроинтерферометра Линника, в котором в качестве источника когерентного излучения использовался гелий-неоновый лазер. Для регистрации интерференционного сигнала и его аналого-цифрового преобразования в локальные значения фазы производилась линейно-периодическая модуляция фазы опорной волны, использовался координатно-чувствительный фотоприемник диссектор и электронный блок. Принципиальное отличие от других интерференционных методов получения фазовых изображений состояло в том, что ОРХ измерялись последовательно в каждой точке изображения. Периодичность выборки и скорость ввода изображения определялись частотой модуляции 1 кГц (или 1 мс на пиксель). Частота модуляции ограничивала быстродействие метода, но полученные таким методом фазовые изображения имели ряд существенных достоинств. В частности, они отличались от изображений, регистрируемых традиционной, многошаговой или гильберт-микроскопии, более высоким

пространственным разрешением (до 100 нм) в статических фазовых изображениях и произвольным доступом к точкам изображения. Рабочее поле микроскопа могло изменяться в пределах от 5 до 50 мкм в зависимости от используемого объектива, максимальная размерность изображения по одной координате достигала 1024 пикселя. Ограниченная шумами чувствительность была около $h_{\min} = 0,5$ нм.

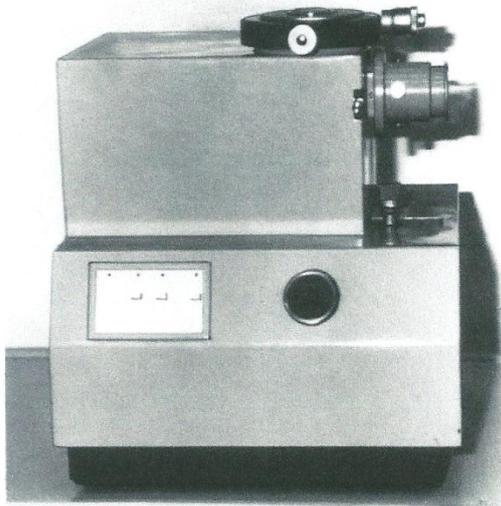


Рис. 45.

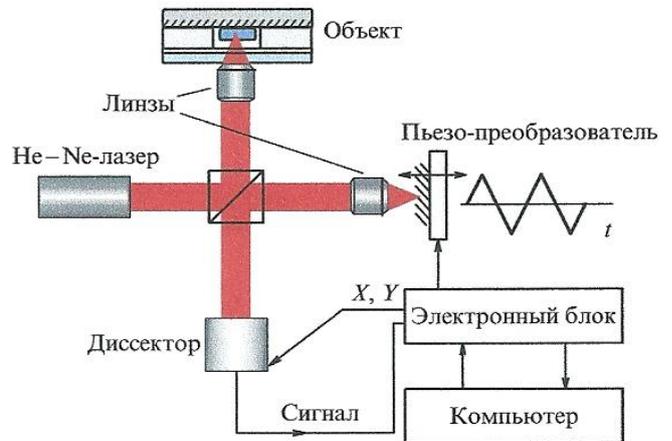
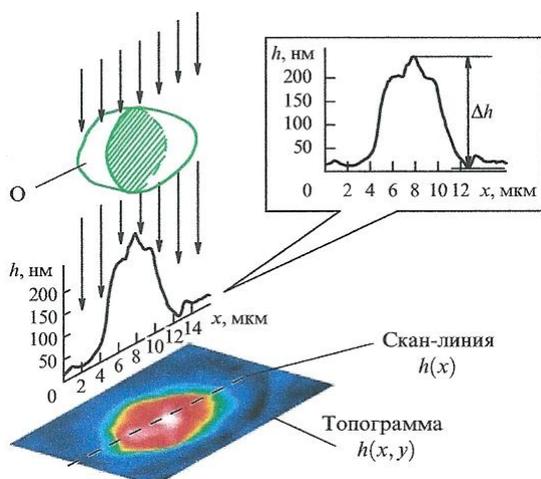


Рис. 46.

Пакет программ КФМ позволял получать топограммы, 3D-фазовые изображения объектов и их фрагментов, производить редактирование файлов, инверсию, вычитание кадров, картирование флуктуаций и другие операции.

На рисунке 9 показана модель объекта в виде локальной неоднородности с поперечными размерами d и H . Проходящая через объект волна от когерентного источника испытывает искривление волнового фронта (пространственную модуляцию), которая в интерференционном микроскопе преобразуется в распределение ОРХ или фазовой толщины. Эта исходная информация в цифровом виде закодирована в топограмме, в которой псевдоцветом выделены области различной оптической плотности



(рис. 47). С помощью пакета программ, также возможно построение профиля фазовой толщины в сечении топограммы вдоль, выбранной скан-линии.

Рис. 47. Волновой фронт падающей плоской волны модулируется объектом (суспензией НА). Деформированный волновой фронт в интерференционном микроскопе преобразуется в топограмму - оцифрованное двумерное распределение оптической разности хода (ОРХ) $h(x, y)$ (фазовой толщины). Профиль фазовой толщины $h(x)$ получают в сечении топограммы вдоль скан-линии.

5.1. Получение и исследование фазовых изображений частиц НА

Капля суспензии НА (объём = 3 мкл) помещалась на подложку полированного кремния, высушивалась, после чего устанавливалась в измерительном плече микроскопа. Фаза $\varphi(x) = \frac{2\pi h(x)}{\lambda}$ и ОРХ $h(x)$ измерялись на длине волны $\lambda = 632,8$ нм гелий-неонового лазера, который использовался в качестве источника излучения. В ходе измерений были получены фазовые изображения агрегатов НА (топограммы), а также на их основе были построены 3D-фазовые изображения и профили фазовой толщины (ОРХ).

Результаты измерений для образца PL-SDND представлены на рис. 48, 49, 50.

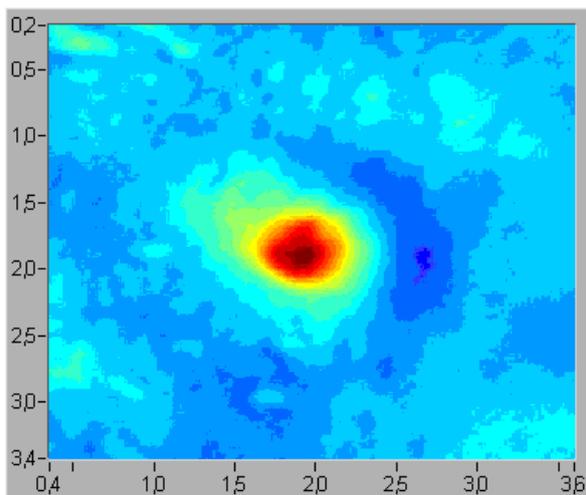


Рис.49.

Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы вдоль произвольно выбранной скан-линии.

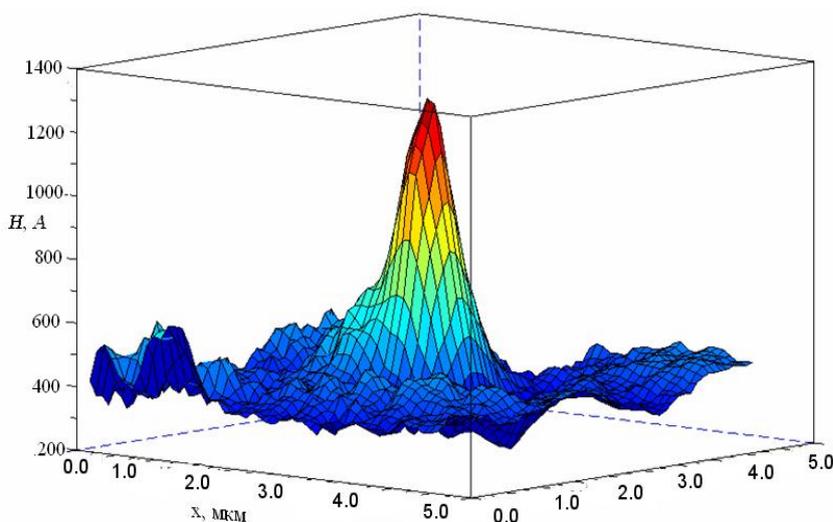
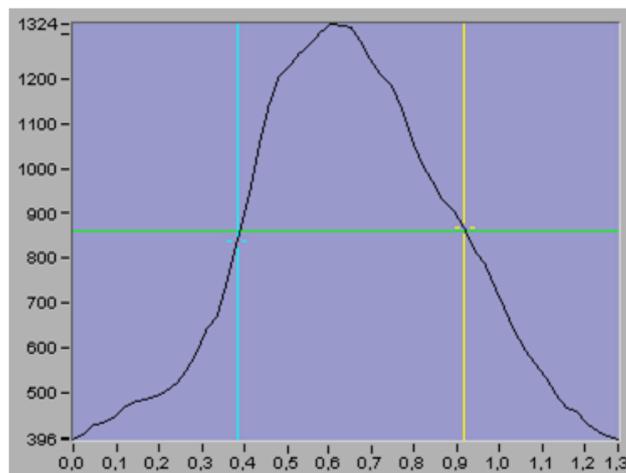


Рис.50. 3D-фазовое изображение агрегата НА

Изображения (топограмма, профиль фазовой толщины и 3D-фазовая диаграмма) для образцов PL-D-G01 и PL-WND аналогичны представленным на рисунках 48, 49, 50.

Результаты исследований профиля фазовой толщины агрегата образца PL-SDND, представленные на рисунке 49 позволяют сделать следующие выводы:

- поперечный размер, агрегата $d \sim 500$ нм, что заметно больше, чем размеры агрегатов, полученные для этого образца методом ДСР.
- при поперечном размере агрегата $d < \lambda$ интерпретация фазового изображения усложняется, так как в фазовом "портрете" происходит дифракционное искажение размеров и формы субволновой структуры.

5.2. Измерение показателя преломления частиц НА методом КФМ

Измерения плёнок суспензий НА производились на когерентном фазовом микроскопе (КФМ) «Эйрискан». Подложка полированного кремния с каплей суспензии устанавливалась в измерительном плече микроскопа. В фазовом изображении фиксировалось положение границы капли с воздухом. Фаза $\varphi(x) = \frac{2\pi h(x)}{\lambda}$ и ОРХ $h(x)$ измерялись на длине волны $\lambda = 632,8$ нм гелий-неонового лазера, который использовался в качестве источника излучения.

В ходе измерений были получены двумерные распределения фазовой толщины границы капли НА с воздухом (топограммы), а также на их основе были построены 3D-фазовые изображения и профили фазовой толщины (ОРХ).

Результаты измерений представлены на рис. 51 – 71.

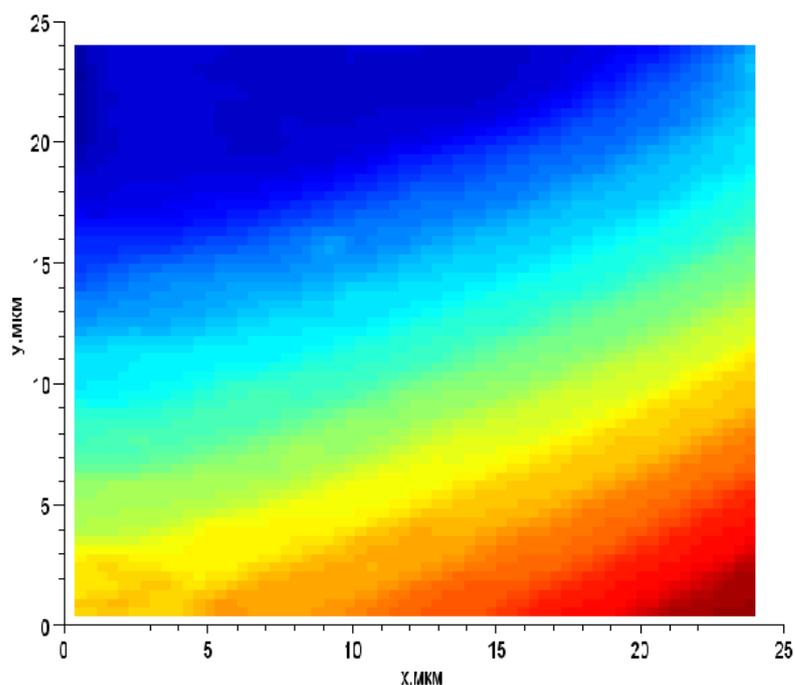


Рис. 51. Топограмма границы капли суспензии НА с воздухом для образца PL-D-G01.

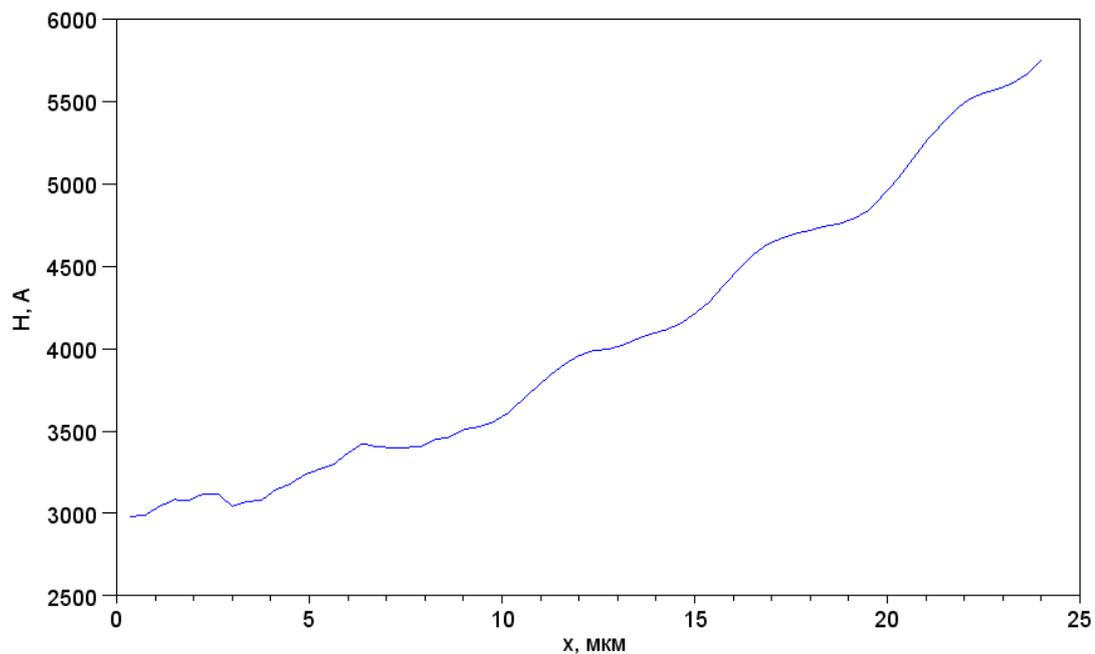


Рис.52.

Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы рис. 51 вдоль произвольно выбранной скан-линии для образца PL-D-G01.

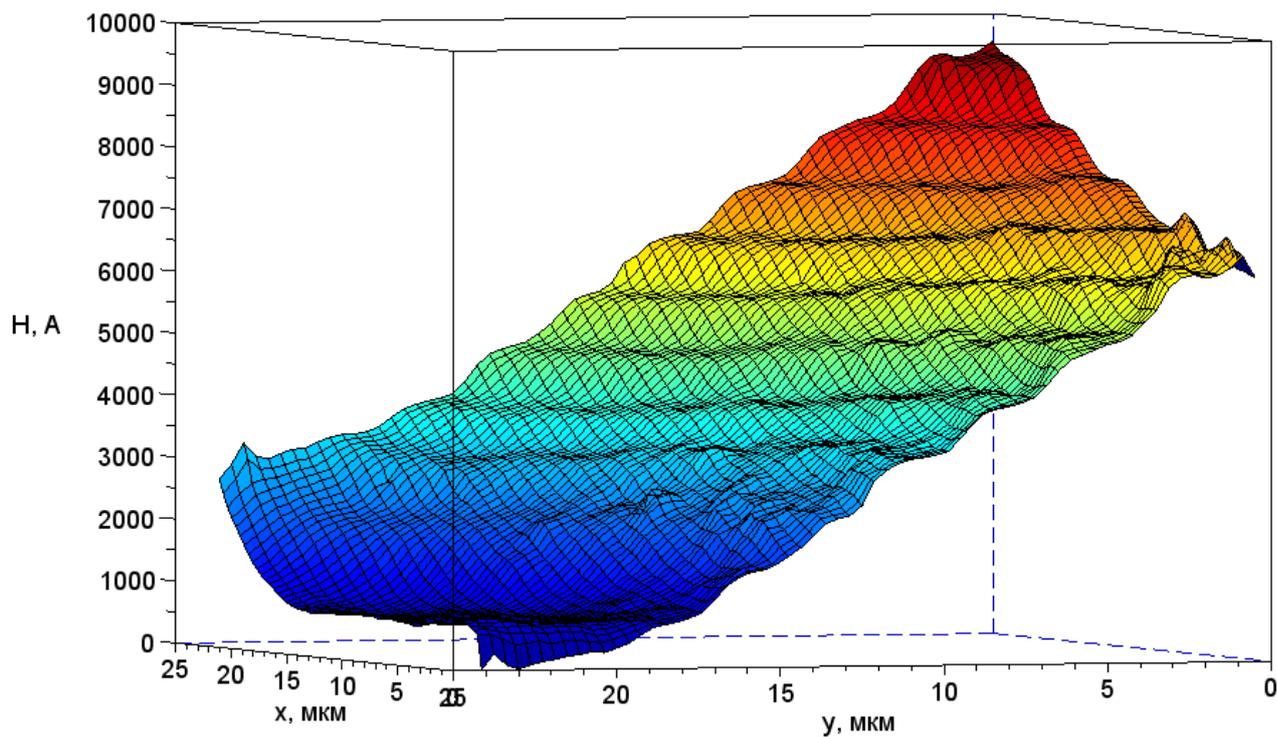


Рис.53. 3D-фазовое изображение границы капли суспензии НА с воздухом для образца PL-D-G01.

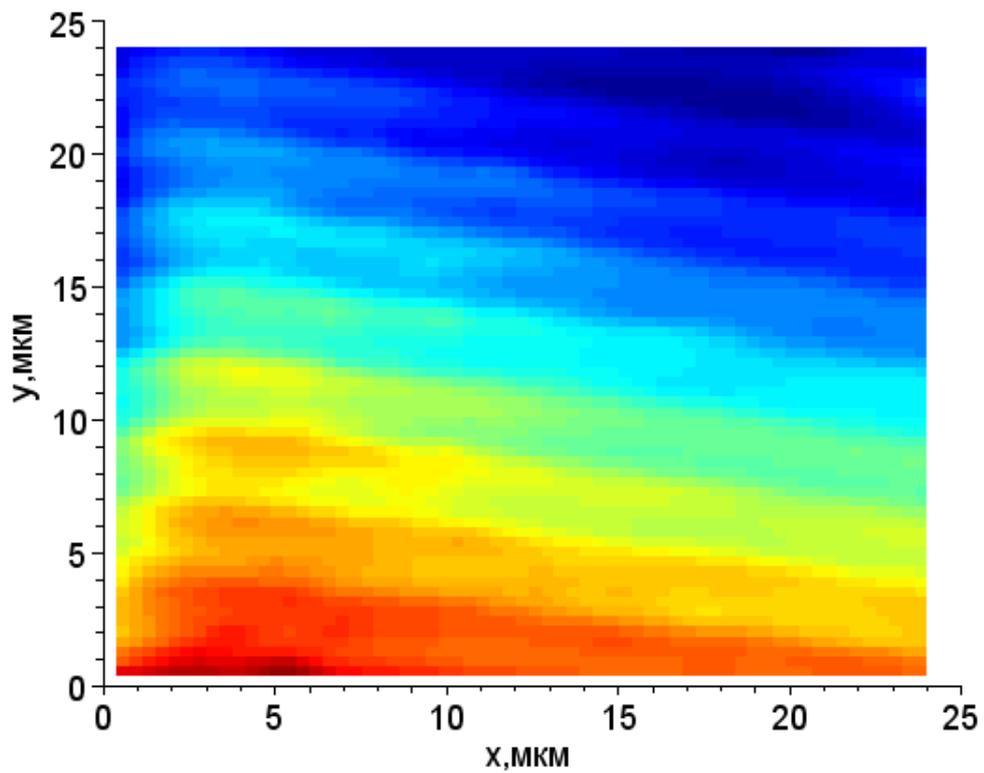


Рис. 54. Топограмма границы капли суспензии НА с воздухом для образца PL-SDND.

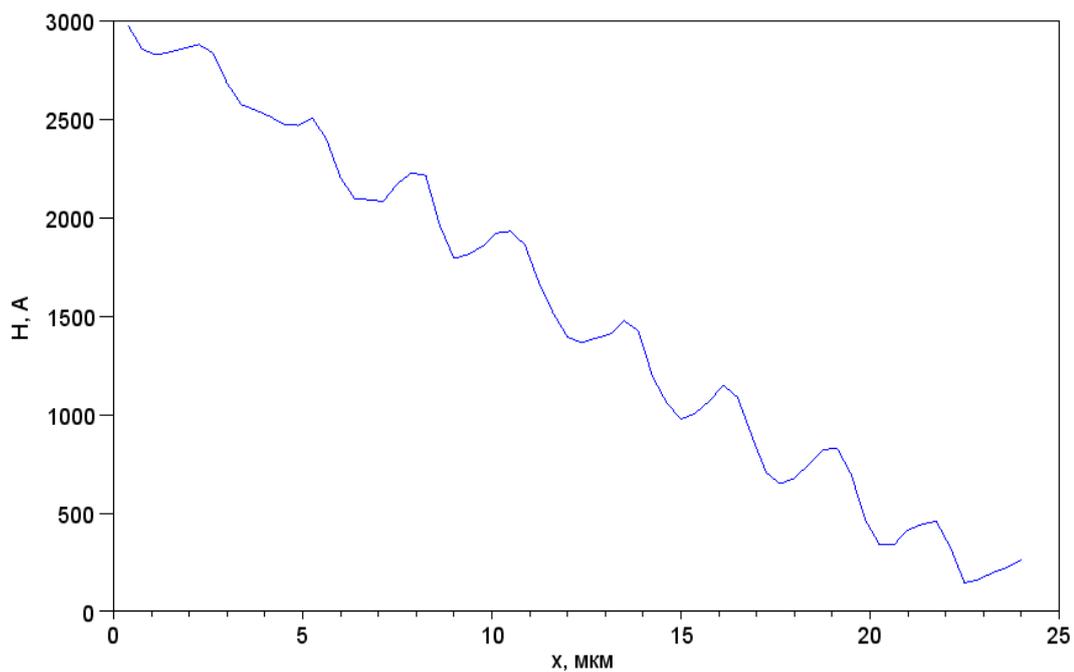


Рис.55.

Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы рис. 54 вдоль произвольно выбранной скан-линии для образца PL-SDND.

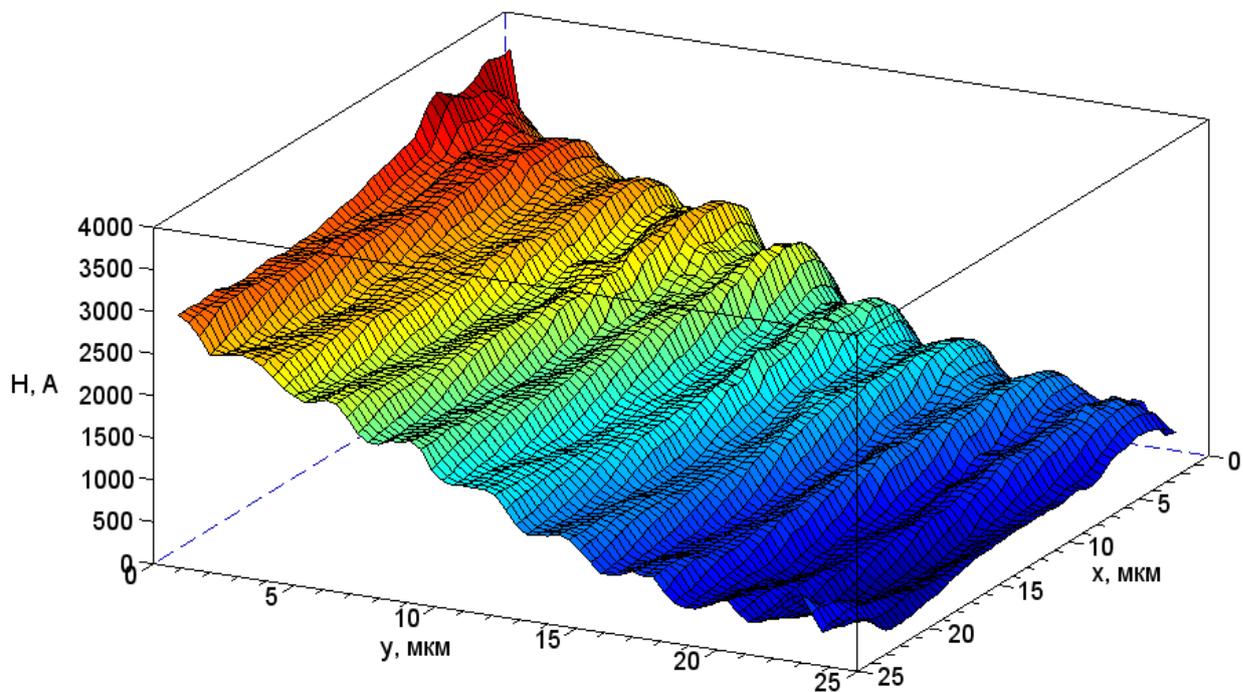


Рис.56. 3D-фазовое изображение границы капли суспензии НА с воздухом для образца PL-SDND.

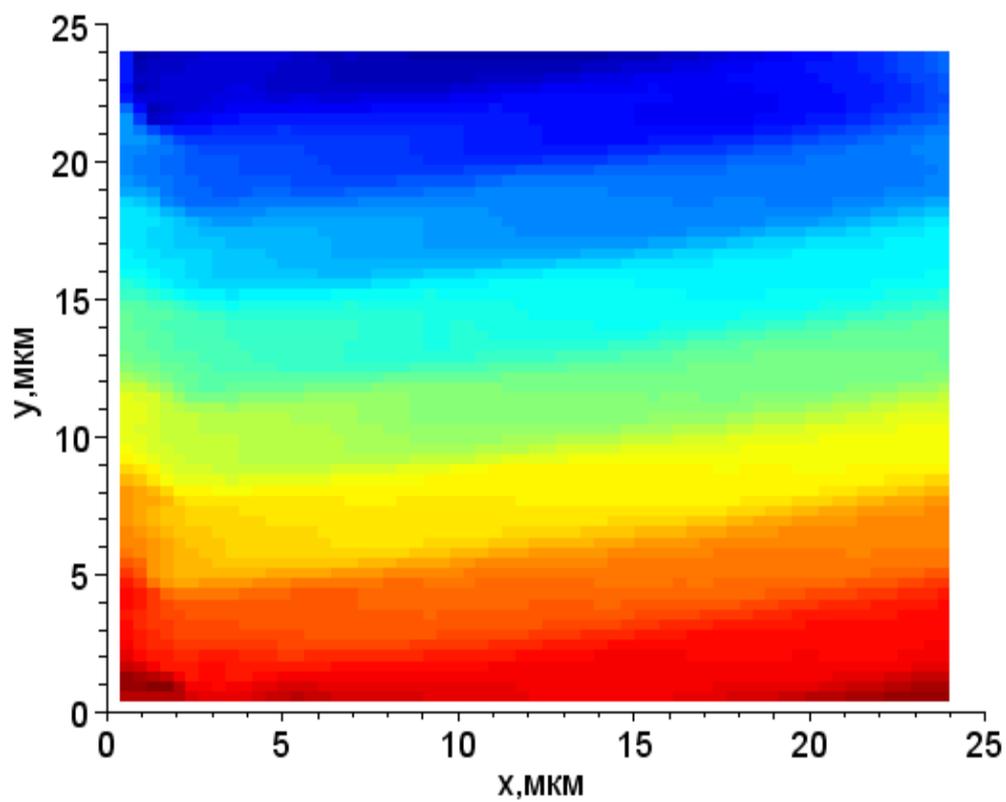


Рис. 57. Топограмма границы капли суспензии НА с воздухом для образца PL-WND.

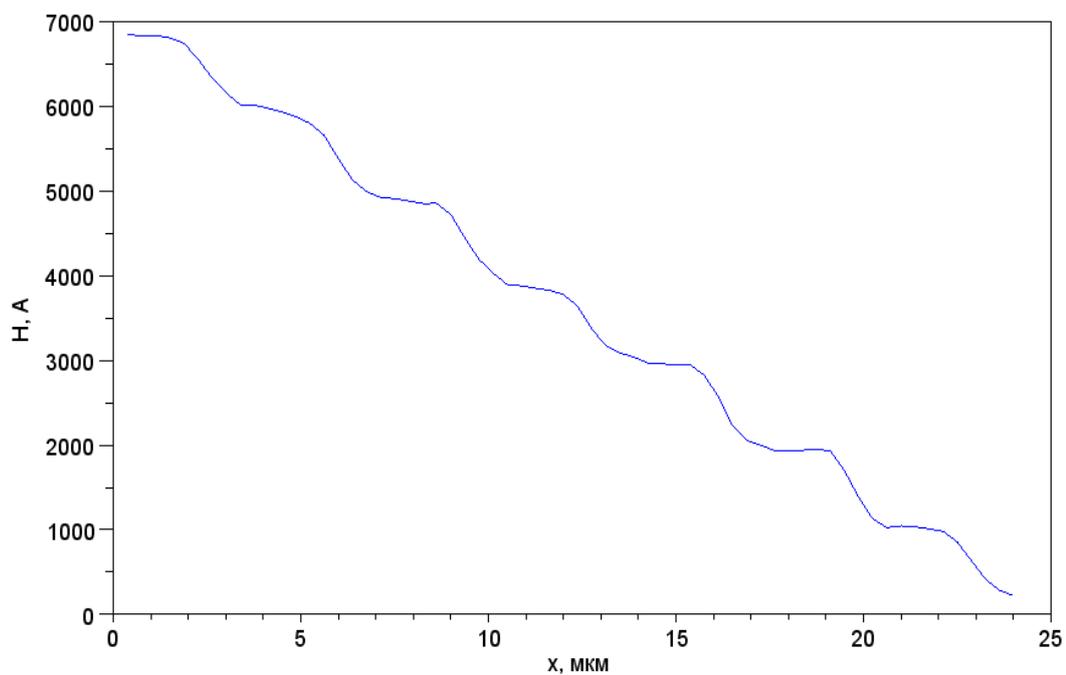


Рис. 58.

Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы рис. 57 вдоль произвольно выбранной скан-линии для образца PL-WND.

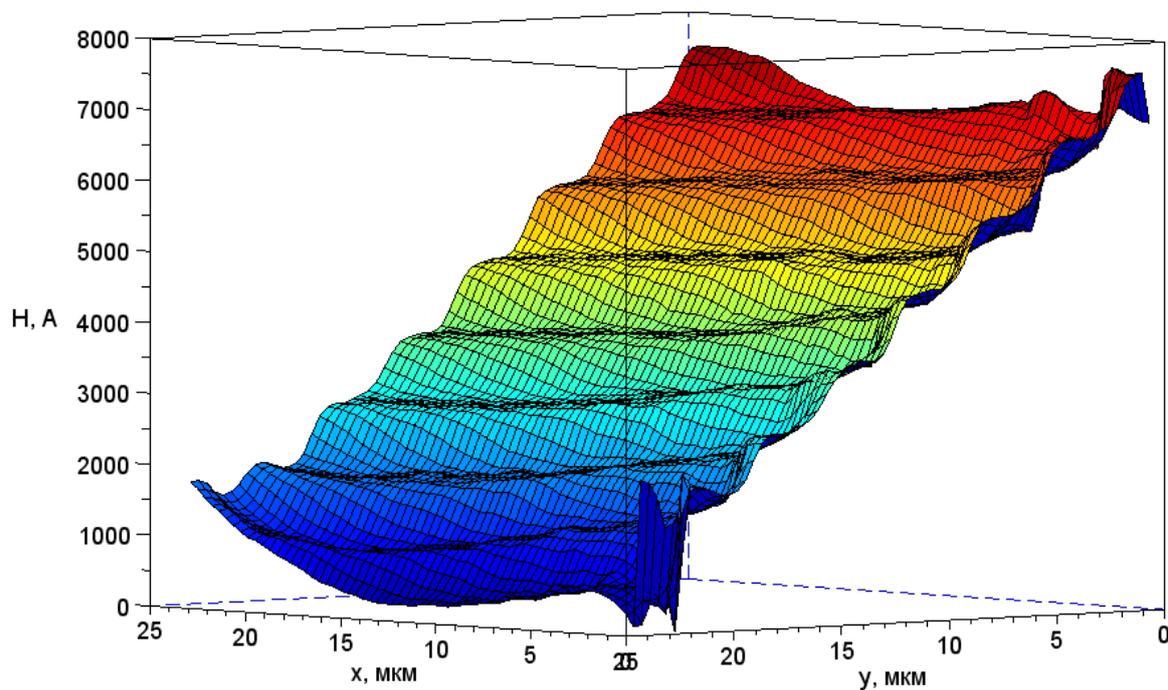


Рис. 59. 3D-фазовое изображение границы капли суспензии НА с воздухом для образца PL-WND.

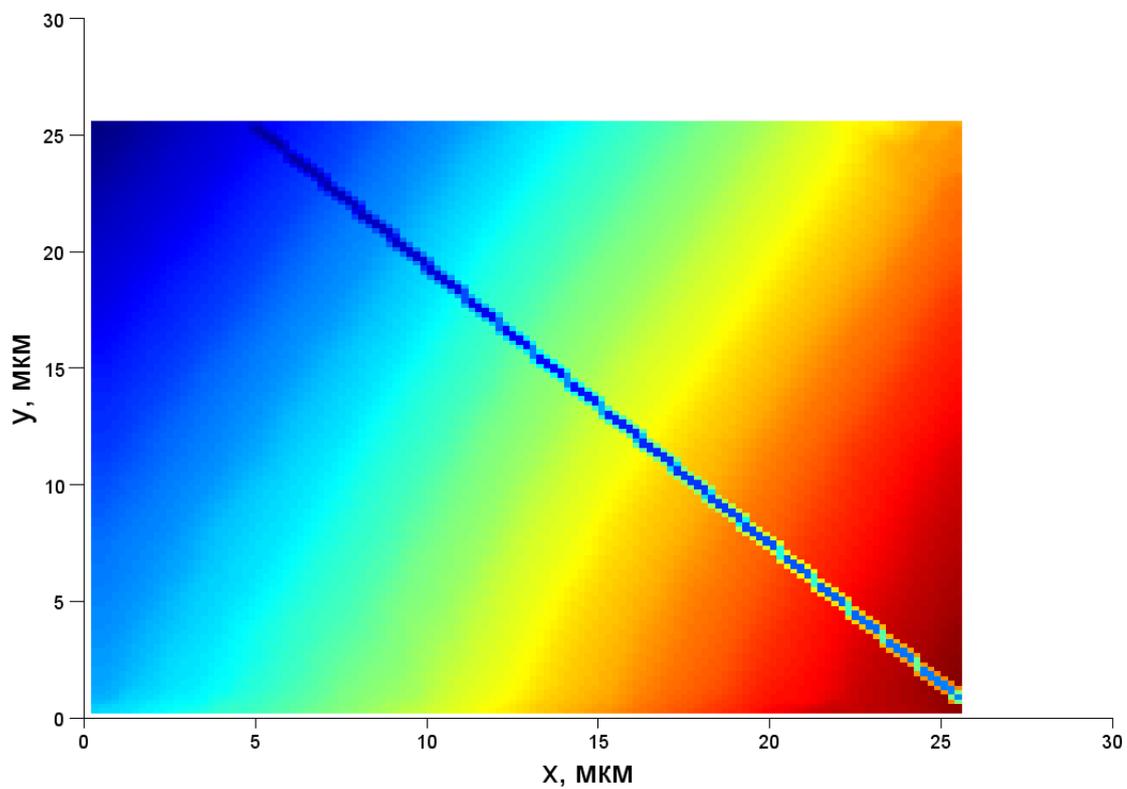


Рис. 60. Топограмма границы капли суспензии НА с воздухом для образца НА-5.

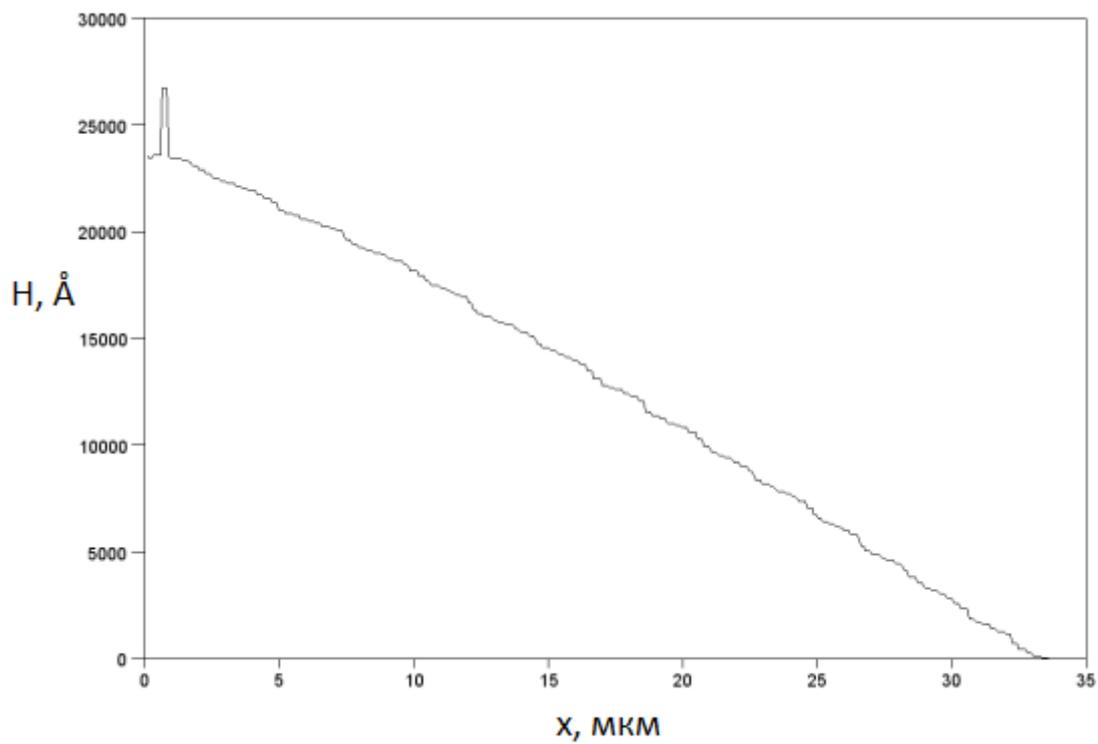


Рис. 61. Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы рис. 60 вдоль произвольно выбранной скан-линии для образца НА-5.

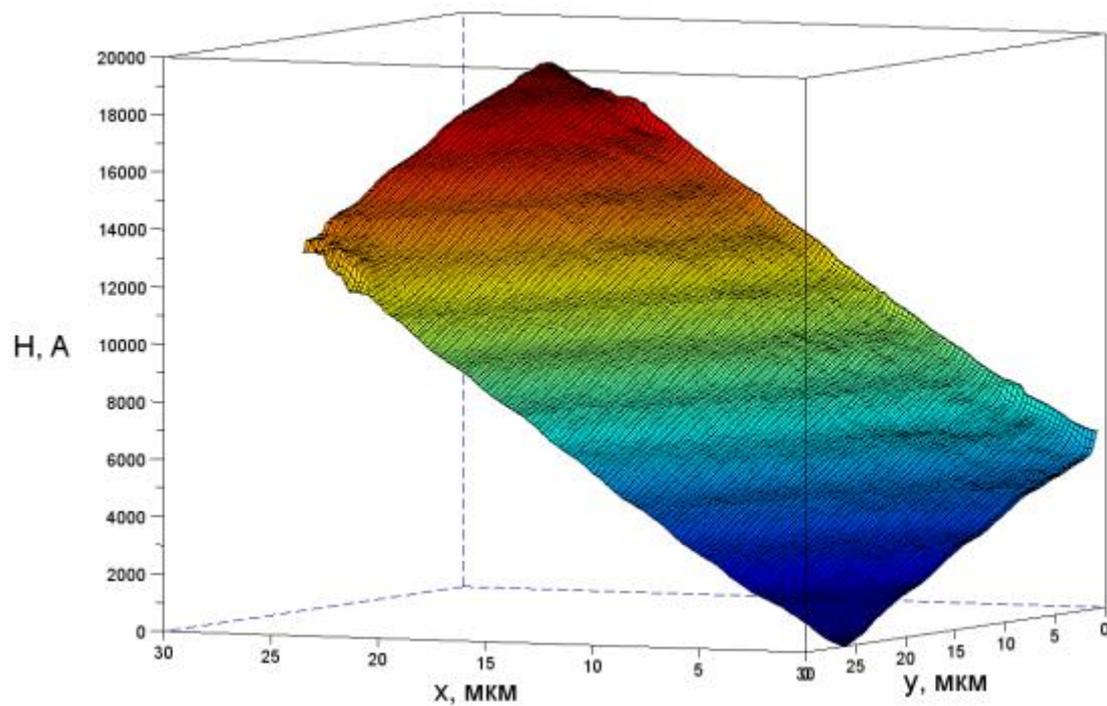


Рис. 62. 3D-фазовое изображение границы капли суспензии НА с воздухом для образца НА-5.

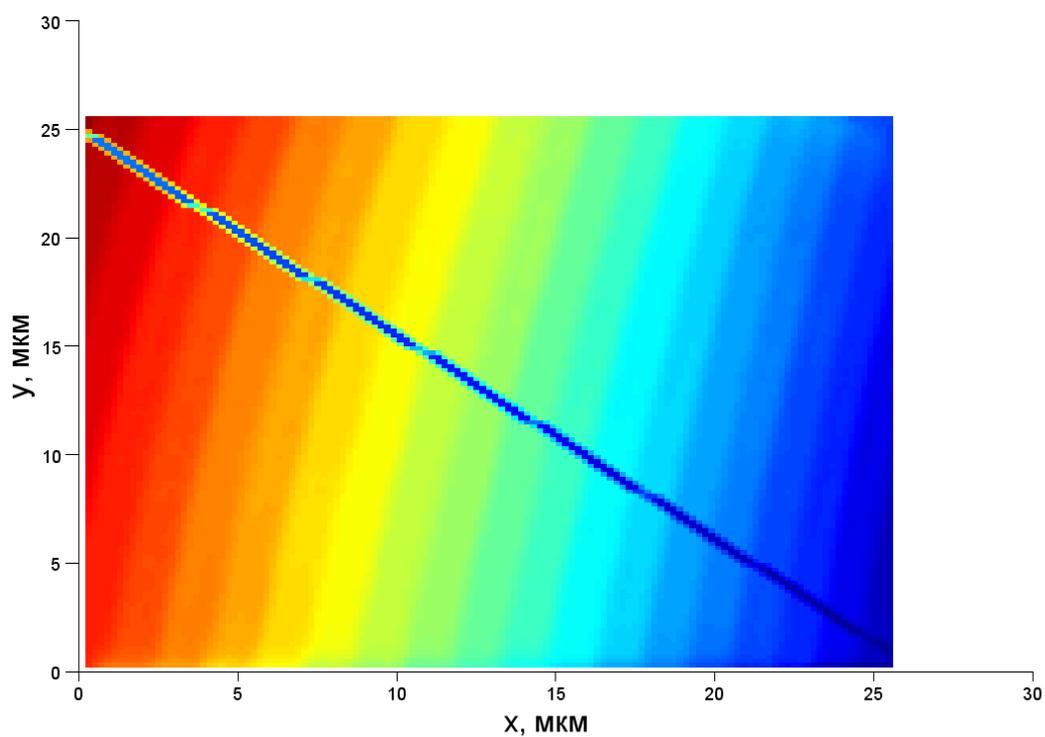


Рис. 63. Топограмма границы капли суспензии НА с воздухом для образца RUDDM2.

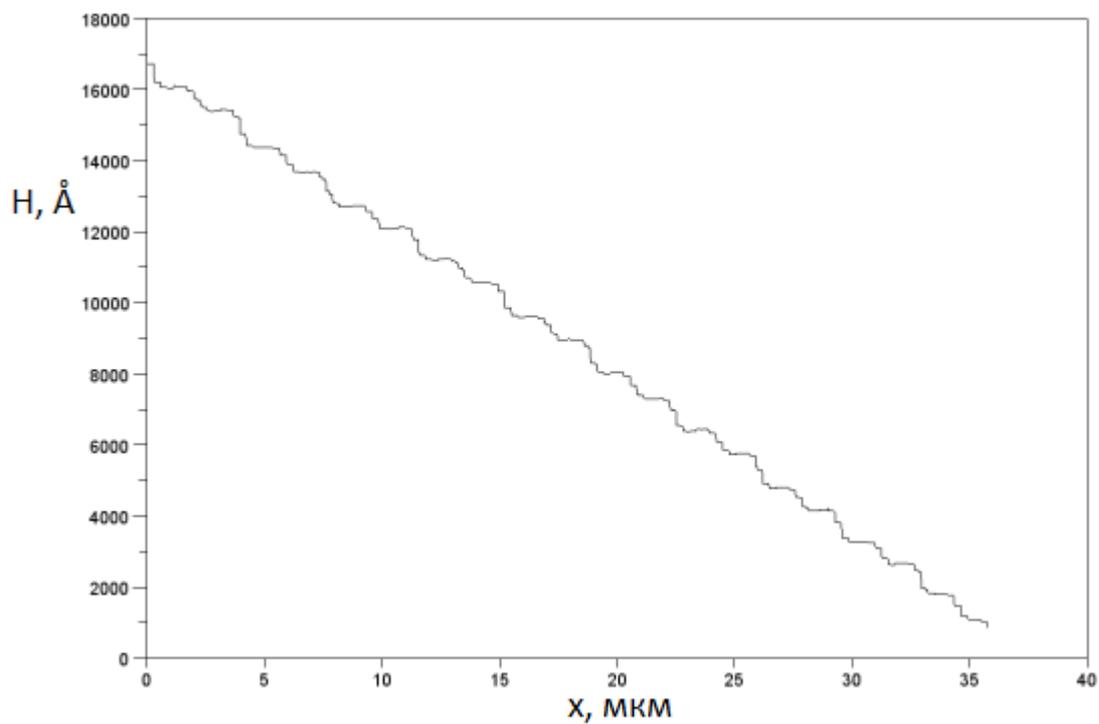


Рис. 64. Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы рис. 63 вдоль произвольно выбранной скан-линии для образца RUDDM2.

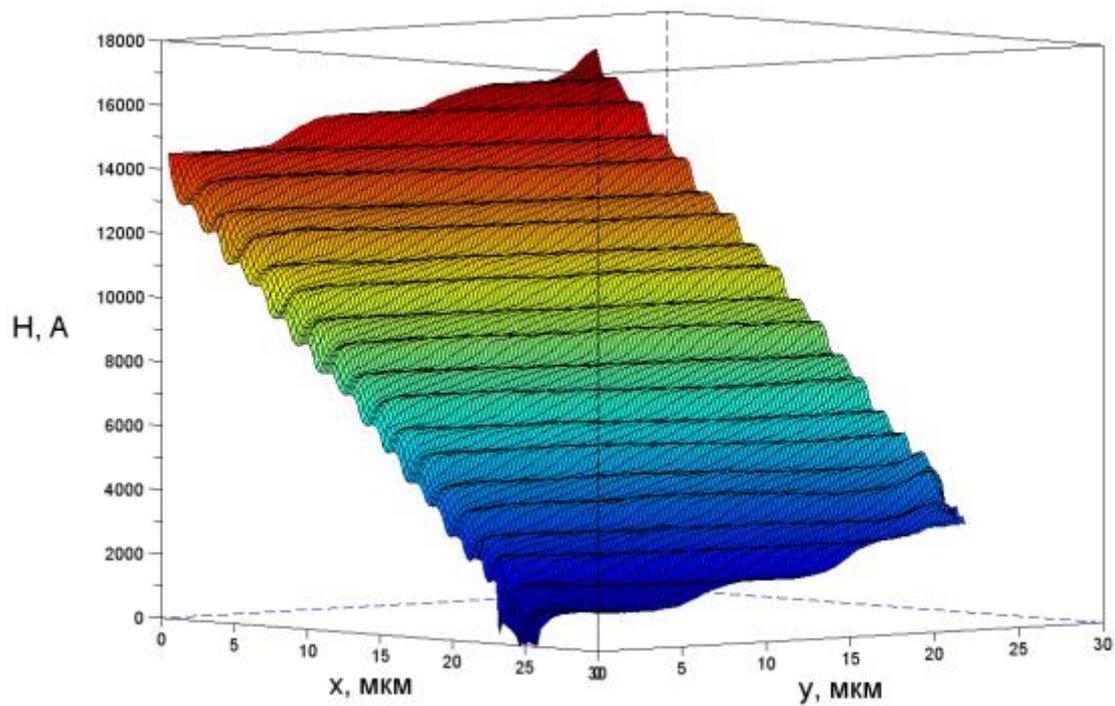


Рис. 65. 3D-фазовое изображение границы капли суспензии НА с воздухом для образца RUDDM2.

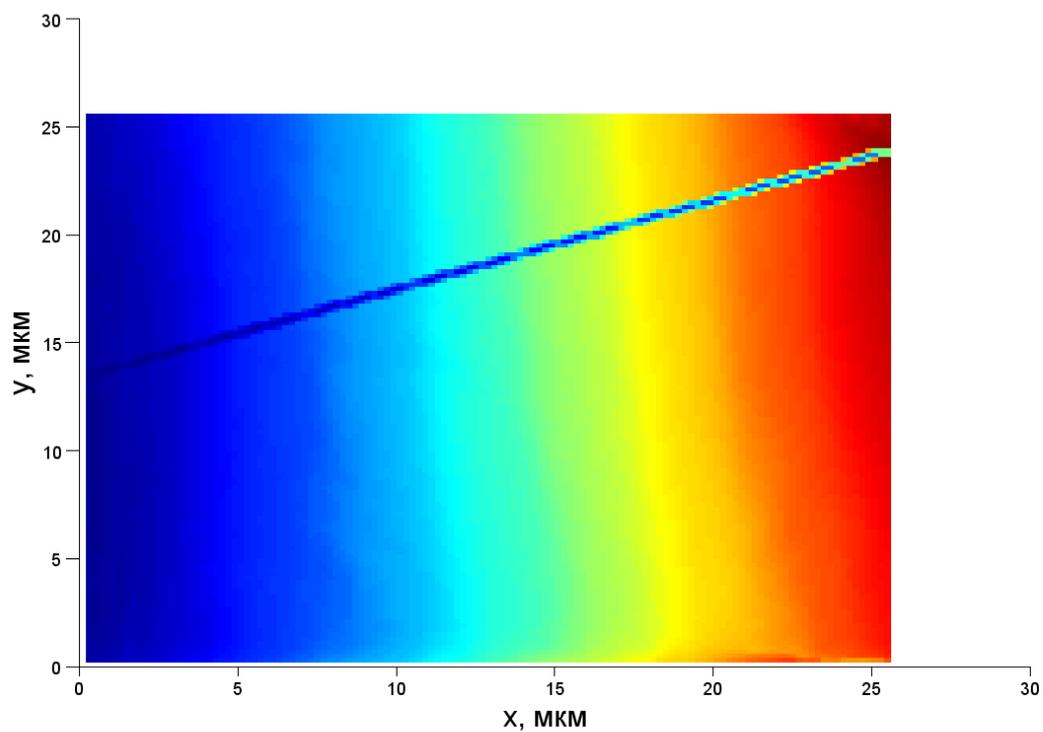


Рис. 66. Топограмма границы капли суспензии НА с воздухом для образца Ruslan3.

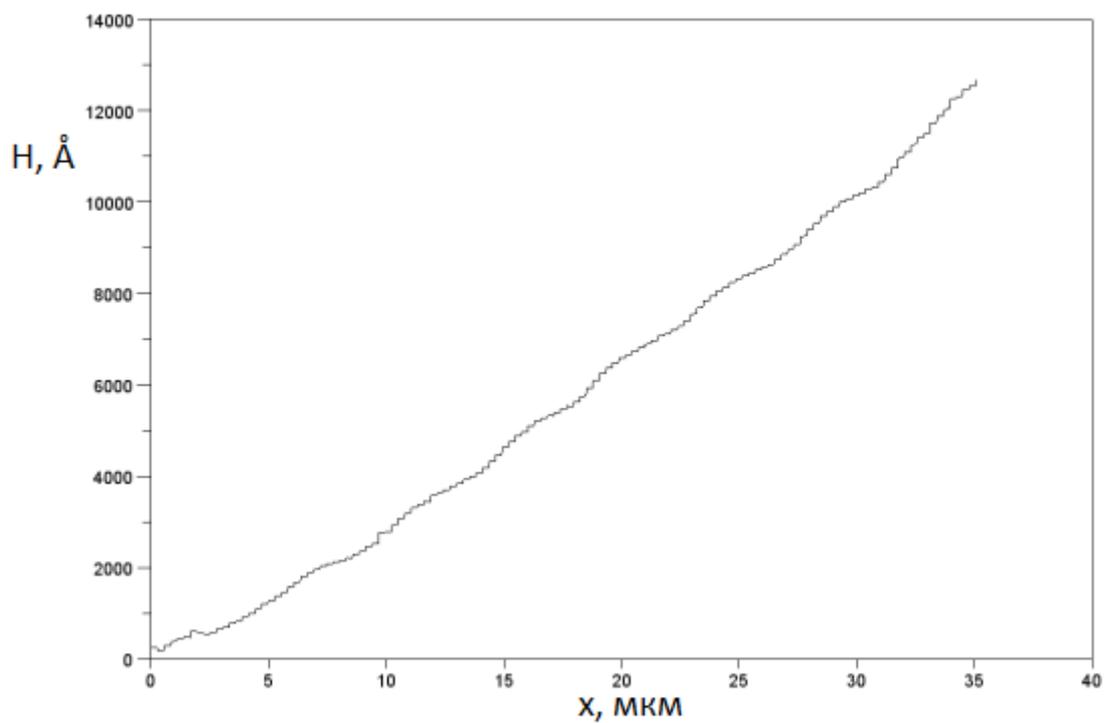


Рис. 67. Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы рис. 66 вдоль произвольно выбранной скан-линии для образца Ruslan3.

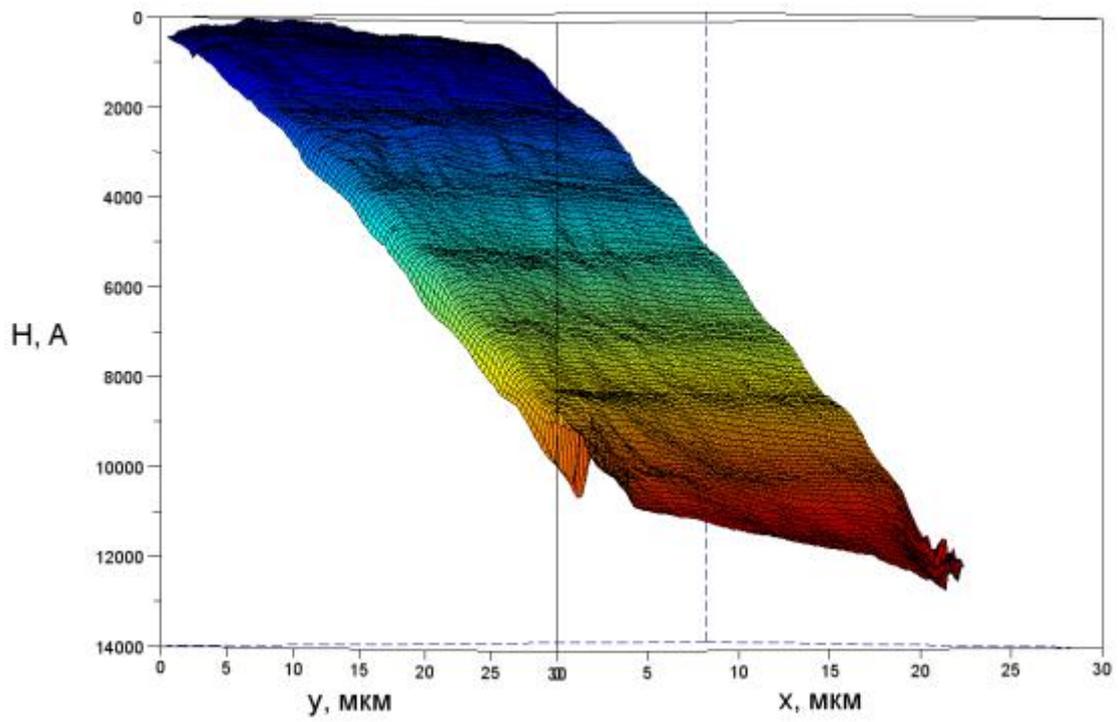


Рис. 68. 3D-фазовое изображение границы капли суспензии НА с воздухом для образца Ruslan3.

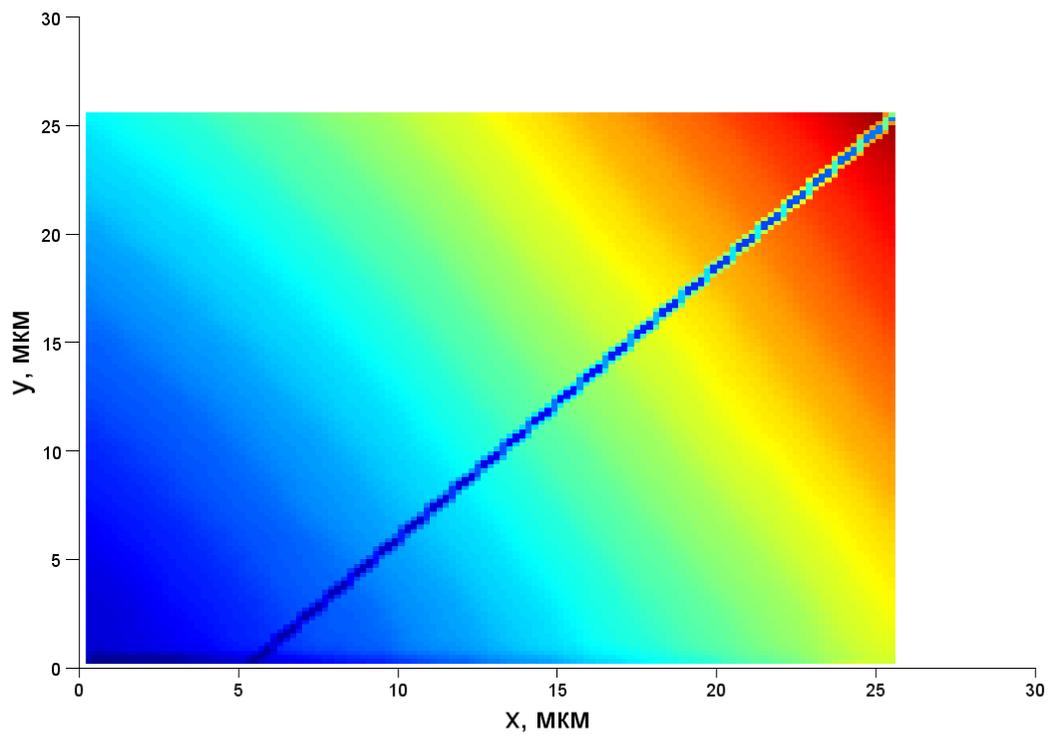


Рис. 69. Топограмма границы капли суспензии НА с воздухом для образца НА-5 с карбоксильной группой.

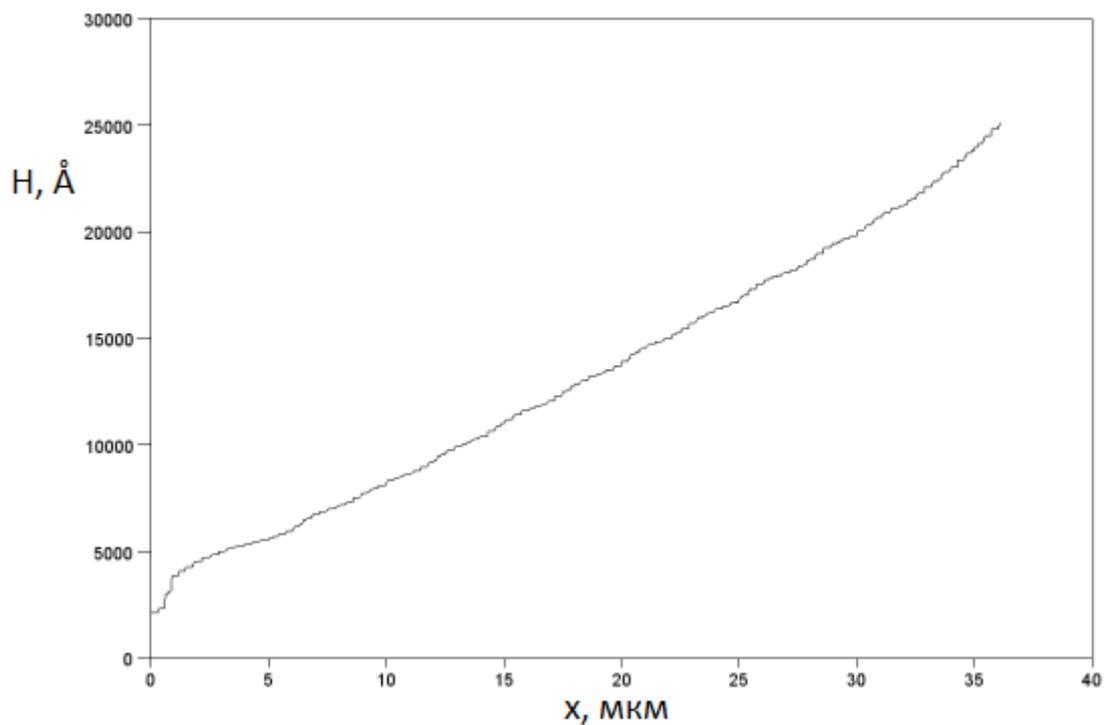


Рис. 70. Профиль фазовой толщины $h(x)$ полученный в сечении топограммы рис. 69 вдоль произвольно выбранной скан-линии для образца НА-5 с карбоксильной группой.

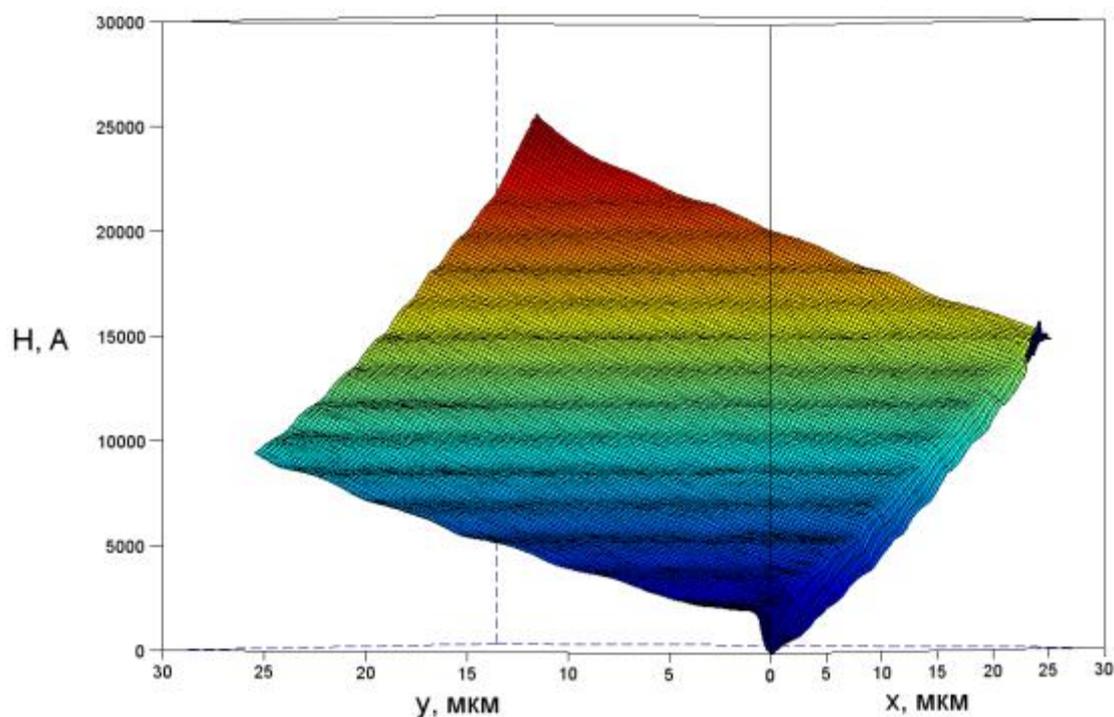


Рис. 71. 3D-фазовое изображение границы капли суспензии НА с воздухом для образца НА-5 с карбоксильной группой.

На основе построенных профилей фазовой толщины (рис. 52, 55, 58, 61, 64, 67, 70) с помощью специального пакета программ были вычислены значения периода Δh (высоты «ступенек») для всех образцов НА. Вычисленные значения периода Δh подставлены в формулу (12), с помощью которой получены значения показателей преломления

суспензий исследуемых образцов НА. Полученные значения показателей преломления приведены в Табл. 2.

Таблица 2. Значения показателей преломления суспензий НА, полученные методом КФМ.

Образец	n в воде ($n_w=1,33$)	n в этаноле ($n_э=1,36$)	n в глицерине ($n_г=1,47$)
НА-COOH-C	$1,99 \pm 0,03$		
НА-5	$1,98 \pm 0,03$		
RUDDM2	$1,98 \pm 0,03$		
Ruslan 3	$1,76 \pm 0,04$		
PlasmaChem	$1,41 \pm 0,04$	$1,43 \pm 0,06$	$1,45 \pm 0,05$

Таким образом, в данной работе впервые методом когерентной фазовой микроскопии получены фазовые изображения (топограммы) агрегатов НА и измерены абсолютные показатели преломления суспензий НА на длине волны 632,8 нм гелий-неонового лазера.

По поводу величины показателя преломления для нанокуглеродных материалов существуют различные сведения. Чаще всего для НА в литературе приводятся значения около 2,4, сравнимые с показателем преломления для природного и синтетических алмазов [1]. Показатель преломления образца НА, измеренный иммерсионным методом при длине волны 580 нм в работе [1], был равен 2,55, что значительно выше, чем для природного алмаза. Однако в этой же статье отмечается, что НА имеют очень сложную природу; их характеристики в основном определяются методом получения, способом химической очистки и модификации поверхности. Например, удивительно низкий показатель преломления 1,04 был получен для углеродных нанотрубок [26].

Отметим, что в нашей работе речь идет о показателе преломления частиц НА в суспензии, т.е. наноалмазов, стабилизированных сольватной оболочкой. В работе [27] сделано предположение, что основной причиной стабилизации агрегатов детонационных наноалмазов являются водородные связи. Следовательно, в коллоидном растворе в воде, этаноле или глицерине наночастицы НА образуют водородные связи с молекулами растворителя, и метод КФМ «видит» частицу НА вместе с ее сольватной оболочкой. По-видимому, для образцов НА PlasmaChem, образующих коллоидный раствор НА в воде, сольватная оболочка намного больше, чем оболочка для других изученных нами НА. И это объясняет, почему для образцов этой серии показатель преломления получился меньше, чем для остальных НА.

Возможно и другое объяснение. Полученные в настоящей работе значения показателя преломления суспензии НА PlasmaChem находятся в согласии со значениями $n = 1,4 - 1,55$, измеренными авторами работы [28] эллипсометрическим методом при длине

волны 632,8 нм для слоев НА, полученных из водной суспензии. Отличие измеренной величины показателя преломления в меньшую сторону от таковой для природного алмаза авторы объясняют наличием пор в слоях и рыхлой структурой агрегатов НА. Подобные аргументы, возможно, объясняют низкие значения показателя преломления суспензии НА PlasmaChem по сравнению с остальными исследованными образцами.

5.3. Фазовое изображение клеток мицелия культуры микромицета

Для исследования методом КФМ суспензии живых клеток микроскопических грибов использовалась выделенная из почвенных образцов чистая культура *Cladosporium cladosporioides*. Культуру грибов выращивали в лаборатории экотоксикологического анализа почв факультета почвоведения МГУ без добавления или с добавлением нанодиазмов (производство г. Снежинск, Россия) в концентрации 0,5% в жидкую среду Чапека перед автоклавированием. Образцы выращивали в стеклянных колбах на протяжении 14 суток в темноте при температуре 25°C.

Методом КФМ в данной работе впервые были получены фазовые изображения клеток мицелия микромицетов *C. cladosporioides*, выращенных без добавления нанодиазмов и с их добавлением. Результаты измерений приведены на рис.72 и 73 соответственно. Пред измерениями мицелий промывали питательной средой без НА.

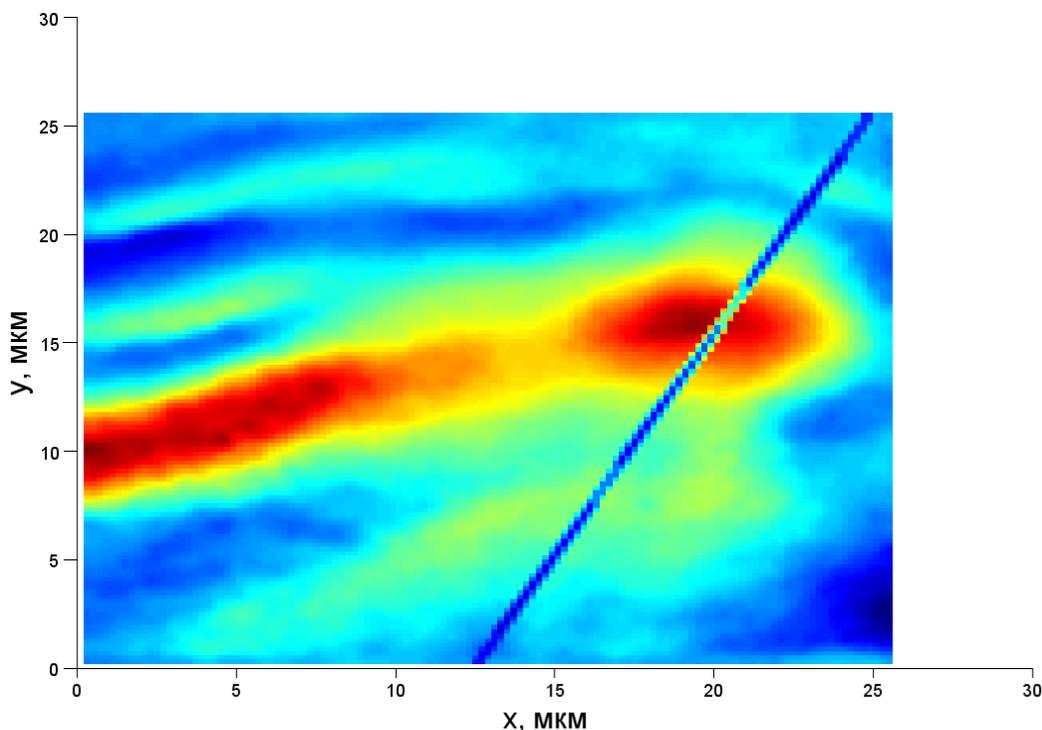


Рис. 72. Фазовое изображение мицелия культуры *C. cladosporioides*, выращенной без добавления нанодиазмов.

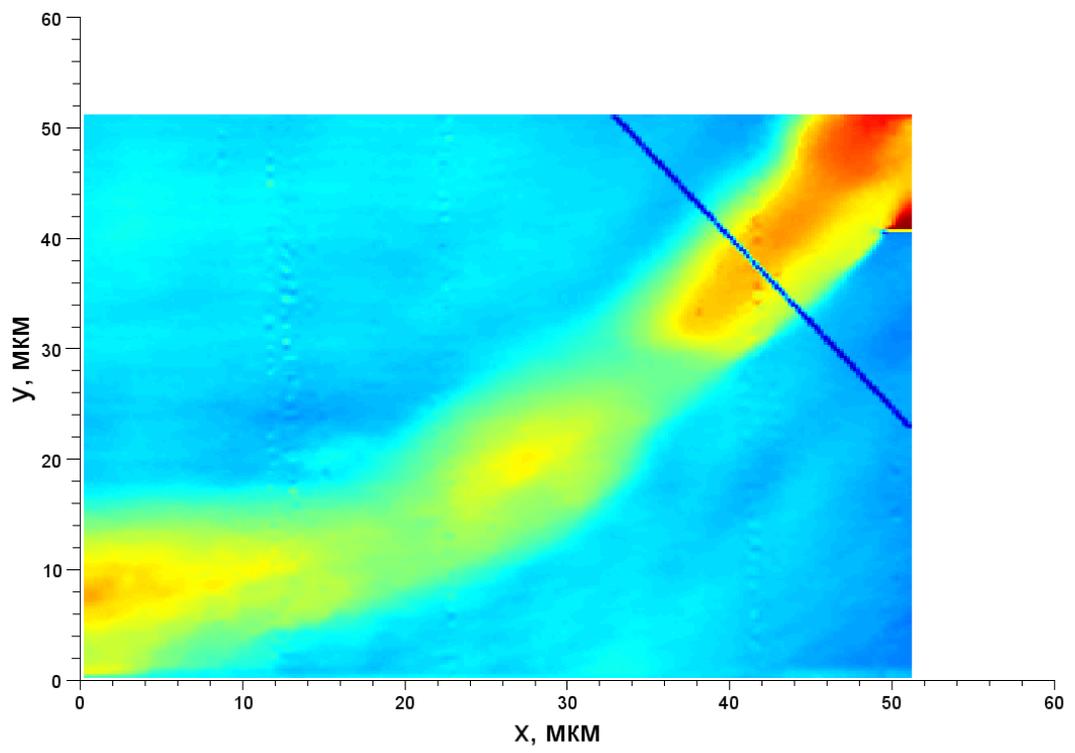


Рис. 73. Фазовое изображение мицелия культуры *C. cladosporioides*, выращенной с добавлением наноалмазов в среду роста.

6. Основные результаты и выводы

Целью работы было изучение суспензий наноалмазов детонационного синтеза несколькими оптическими методами для образцов, отличающихся производителем, поверхностными функциональными группами, степенью очистки и дисперсностью. Дополнительно были применены методы РЭМ и АСМ для определения размера наночастиц и их агрегатов. В работе получены следующие основные результаты:

1. Методами РЭМ и АСМ получены изображения частиц и агрегатов НА, которые подтвердили принадлежность образцов к наноматериалам. Методом ДСР измерены размеры наночастиц и средние размеры агрегатов НА в разбавленных водных суспензиях. Повторные измерения через 4 месяца не выявили существенного изменения размеров агрегатов, но показали, что крупные агрегаты оседали со временем.

2. Абсорбционные измерения показали, что спектры оптической плотности разбавленных водных суспензий НА хорошо аппроксимируются степенной функцией с показателем степени от близкого к 2 (для суспензии с агрегатами размером более 100 нм) до 4 (суспензия с наночастицами размером менее 5 нм).

2. Типичные спектры флуоресценции НА при возбуждении на длине волны 488 нм представляют собой одну широкую полосу с максимумом около 550-590 нм, а на спектрах для образцов PlasmaChem (Германия) наблюдаются три перекрывающиеся полосы с максимумами на 625, 665 и 760 нм, независимо от растворителя (вода, этанол, глицерин), дисперсности образца и его степени очистки.

3. Впервые методом когерентной фазовой микроскопии получены фазовые изображения (топограммы) агрегатов НА и измерены абсолютные показатели преломления суспензий НА на длине волны 632,8 нм гелий-неонового лазера. Измеренные значения показателей преломления меняются в пределах от 1,8 до 2,0 для различных образцов НА в воде, а для образцов PlasmaChem (Германия) среднее значение по трем образцам УДА равно $1,41 \pm 0,04$ в воде, $1,43 \pm 0,06$ в этаноле и $1,45 \pm 0,05$ в глицерине.

4. Методом КФМ впервые получены фазовые изображения живых клеток культуры микроскопического гриба *Cladosporium cladosporioides*, выращенной без добавления НА и с их добавлением в среду роста.

Полученные в работе результаты позволяют исследовать процессы агрегатообразования НА в водных системах, совершенствовать методы классификации НА по их оптическим свойствам и создают предпосылки для разработки нового метода визуализации взаимодействия наночастиц с клетками микроорганизмов.

Экспериментальные измерения проведены в лабораториях Магнито-силовой микроскопии, Молекулярного рассеяния света в растворах, Криоэлектроники, Лазерной спектроскопии растворов супрамолекулярных соединений и наноструктур физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и Когерентной фазовой микроскопии факультета электроники МИРЭА.

Автор выражает благодарность ведущему инженеру кафедры общей физики к. ф.-м. н. Татьяне Петровне Каминской за помощь в проведении измерений по атомно-силовой микроскопии, а также за предоставленную по данному методу теорию.

Автор благодарит доцента кафедры физики полимеров и кристаллов к. ф.-м. н. Татьяну Васильевну Лаптинскую за помощь в проведении измерений по динамическому рассеянию света, а также за предоставленную по данному методу теорию.

Автор признателен сотрудникам кафедры атомной физики, физики плазмы и микроэлектроники старшему научному сотруднику, к.ф.-м. н. Владимиру Александровичу Крупенину и аспиранту Сергею Владимировичу Амитонову за помощь в проведении измерений по электронной микроскопии.

Автор также считает своим приятным долгом выразить благодарность всему коллективу лаборатории Лазерной спектроскопии растворов супрамолекулярных соединений и наноструктур и в частности руководителю группы, старшему научному сотруднику, к.ф.-м.н. Татьяне Альдефонсовне Доленко и старшему научному сотруднику, к.ф.-м.н. Сергею Алексеевичу Бурикову за помощь в проведении измерений по люминесцентной спектроскопии.

Автор также считает своим приятным долгом выразить благодарность всему коллективу лаборатории «Когерентной фазовой микроскопии» МИРЭА: заведующему лабораторией, профессору, д.т.н. Владимиру Павловичу Тычинскому, к.т.н. Александру Викторовичу Кретушеву за предоставленную теорию метода КФМ, с.н.с. Ивану Валерьевичу Клемяшову, с.н.с. Татьяне Владимировне Вышенской и аспиранту Владиславу Дмитриевичу Звержховскому за помощь в проведении измерений.

Отдельную благодарность выражаю доктору Алексею Калачеву из фирмы PlasmaChem GmbH (Берлин, Германия) за предоставленные для изучения образцы наноалмазов и Вере Александровне Тереховой, руководителю Лаборатории экотоксикологического анализа почв факультета почвоведения МГУ за предоставленные культуры микромицетов.

Список литературы

- 1.** Долматов В.Ю.. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. Успехи химии, 2001, 70, 7, 687.
- 2.** Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства. Сверхтвердые материалы, 2002, 3, 3.
- 3.** Спицын Б.В. Проблемы и достижения физико-химической и инженерной науки в области наноматериалов. Изд-во ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова, М. 2002, Т. 2. С. 102
- 4.** Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. Изд-во СПб ун-та, 1996, 256 с.
- 5.** Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л.. Химический синтез алмаза. Аспекты общей теории. Успехи химии, 1993, 62, 2, 99.
- 6.** Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Хвостов В.В., Валиулова З.Х.. Изв. РАН. Сер. Физ.. 1994, 58, 1, 191.
- 7.** Obratsov A., Guseva M., Babaev V., Valliulova Z., Chvostov V., Bregadze A., Diamond Related Mater. 1995, 3, 3, 968.
- 8.** Валиулова З.Х. Ультрадисперсные алмазы и пленки на их основе. Автореферат канд.дис. М. (1995), 15 с
- 9.** Губаревич Т.М., Костюкова Н.М., Сатаев Р.Р., Фомина Л.В.. Исследования микропримесного состава ультрадисперсного алмаза. Сверхтвердые материалы, 1991 5, 30.
- 10.** Андреев В.Д., Созин Ю.И., Структура ультрадисперсных алмазов. ФТТ, 1999, том 41, вып. 10, 1890.
- 11.** Белобров Б.И., Физические модели надмолекулярной самоорганизации. Докт.дис. Красноярск, 1996, 295 с
- 12.** Богатырева Г.П., Волшин М.Н., Маринич М.А., Малоголовец В.Г., Гвядзовская В.Я., Гаврилова В.С., Сверхтвердые материалы, 1999, 6, 42.
- 13.** Wolfgang Schärftl, Light scattering from polymer solutions and nanoparticle dispersions, Berlin, 2007, p.191
- 14.** Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984. 303 с.

15. Smith K.C.A., Charles Oatley: Pioneer of scanning electron microscopy, EMAG '97 Proceedings, IOP Publishing Lt, 1997.
16. Дэннис МакМиллан. Сканирующая электронная микроскопия в период с 1928 по 1965 годы, 1993.
17. Binnig G., Rohrer H. Scanning tunneling microscopy. *Helvetica Physica Acta* 55, 1982, 726
18. Куйт Ф. Вакуумное туннелирование: новая методика в микроскопии. *Физика за рубежом*. Сер. А. Москва: Мир, 1988, 93–111
19. Шермергор Т., Неволин В. Новые профессии туннельного микроскопа. *Наука и жизнь*, 1990, № 11, 54–57
20. В. Л. Миронов, Основы сканирующей зондовой микроскопии. Российская академия наук, Институт физики микроструктур г. Нижний Новгород, 2004 г.
21. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Оптические методы исследования молекулярных систем. М: Изд-во Моск. Ун-та, 1994.
22. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. — 352 с.
23. Тычинский В.П., Когерентная фазовая микроскопия внутриклеточных процессов. *УФН*, 2001, 171, №6, 649.
24. Linsinger T., Roebben G., Gilliland D., Calzolari L., Rossi F., Gibson N., Klein C., Requirements on measurements for the implementation of the European Commission definition of the term «nanomaterial». *JRC Reference Reports*, 2012, 56.
25. Тычинский В.П., Динамическая фазовая микроскопия: возможен ли «диалог» с клеткой. *УФН*, 2007, 177, №6, 535.
26. Robertson J., Diamond-like amorphous carbon., *Material Science and Engineering*. 2002. R37. P. 129.
27. Возняковский А.П., Самоорганизация в нанокompозитах на основе наноалмазов детонационного синтеза., *ФТТ*, 2004. 46, № 4, С. 629.
28. Алексенский А.Е., Осипов В.Ю., Крюков Н.А., Адамчук В.К., Абаев М.И., Вуль С.П., Вуль А.Я., Оптические свойства слоев ультрадисперсного алмаза, полученных из водной суспензии. *Письма в ЖТФ*, 1997, том 23, № 22.