

УДК 541.64:539.2

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИХ КАРТИН АМОРФНЫХ ПОЛИМЕРОВ

*В. Н. Лебедев, В. Д. Романов, Д. Н. Борт,
С. А. Аржаков*

На основании литературных данных о существовании неоднородности молекулярной упаковки в аморфных полимерах проведен анализ причин возникновения контраста на электронно-микроскопических снимках аморфных объектов. На основании теории фазового контраста дано объяснение возникновения контраста на снимках (малоконтрастных) аморфных полимеров, а также предложена интерпретация наблюдавшихся электронно-оптических картин, в основе которой лежат модельные представления о фибриллярной агрегации доменов в аморфных полимерах.

Идея о структурной неоднородности аморфных полимеров, высказанная в работе [1], в настоящее время стала общепризнанной. Неоднородность молекулярной упаковки полимеров в аморфном состоянии выявляется большинством современных методов исследования: термографией и калориметрией [2, 3], ЯМР [4] и ИК-спектроскопией [5], оптическими [6] и физико-механическими [7] методами. Строгий анализ дифракционных данных для аморфных полимеров как синтетических, так и биологических, проведенный Вайштейном [8], позволил установить в них нематический характер ближнего порядка. Примерная оценка размеров упорядоченных областей из рентгеновских данных показала, что их размеры лежат в области значений 20–40 Å.

Применив метод темнопольной электронной микроскопии [9], удалось наблюдать в аморфных полимерах упорядоченные области (домены, зерна, узлы) таких же размеров (20–30 Å), а путем использования различных приемов контрастирования [10], травления [11] и обычного оттенения пленок [12–15] – участки в 2–3 раза больших размеров (50–100 Å).

В работе [16] нами сообщалось о наблюдении структурной неоднородности размером 30–40 Å в тонких пленках ПММА методом светлопольной электронной микроскопии без привлечения каких-либо приемов усиления амплитудного контраста.

В предлагаемой работе мы хотим более детально обсудить причины возникновения контраста на микрофотографиях тонких (толщиной 100–150 Å) полимерных пленок и дать более обоснованную интерпретацию электронно-микроскопических картин тонких пленок ПММА, приведенных нами в предварительном сообщении [16].

Причины контраста электронно-микроскопических изображений.

Важнейшую роль в возникновении контраста на электронно-микроскопических изображениях играет амплитудный контраст. Сущность его заключается в том, что часть рассеянных объектом электронов задерживается апертурной диафрагмой и не участвует в создании изображения. На участках образца, имеющих большую толщину или большую плотность, рассеивается большая, чем на более тонких и менее плотных участках, часть электронов первичного пучка, поэтому в результате улавливания диафрагмой электронов, рассеянных на угол, превышающий апертурный, на изображении появляются различия в почернении от плотных (толстых) и рыхлых (тонких) участков объекта. Теория и практика электронной микроскопии показывает [17, 18], что для органических объектов (с плотностью $\rho \sim 1 \text{ г}/\text{см}^3$) при ускоряющих напряжениях 50–100 кв для реализации

амплитудного контраста необходимы либо различие в плотностях не менее 30—40%, либо различие в толщинах, превышающее 50—200 Å.

Трудно ожидать, чтобы эти требования выполнялись для используемых нами аморфных полимерных пленок толщиной 100—150 Å (напомним, что различия в плотностях большинства полимеров в кристаллическом и аморфном состояниях составляют всего 5—15% [19]). В данной работе толщину пленки измеряли по величине тени от края пленки при определенном угле напыления на нее Pt. Угол напыления определяли по длине тени от сферической частицы латекса.

Другой причиной возникновения контраста на электронных микрофотографиях является фазовый контраст*. Принцип его тот же, что и в световой микроскопии — соединение в плоскости изображения прошедшего и дифрагированного лучей, если с помощью каких-либо приемов удается скомпенсировать разницу фаз в $\pi/2$, возникшую между ними в результате процесса рассеяния. В оптической микроскопии этой цели добиваются путем помещения в фокальной плоскости объективной линзы четвертьволновой пластинки на пути прошедшего или рассеянного лучей [20]. Известны удачные попытки использования такого приема и в электронной микроскопии. Применяя в качестве фазовой четвертьволновой пластиинки обычную угольную пленку с отверстием, равным сечению первичного пучка, Каная и Кавакацу и независимо от них Фаже с соавторами достигли существенного увеличения контраста на микрофотографиях неоттененной колloidиевой пленки [22]. Однако в электронной оптике возможен и другой, экспериментально менее сложный, способ реализации фазового контраста. В его основе лежит наличие существенного несовершенства магнитных линз электронных микроскопов — их большая сферическая aberrация, т. е. увеличение преломления линзой тех электронов, которые рассеиваются под большими углами к оптической оси [21—24]. Вследствие этого каждая точка изображения размывается в кружок, создавая тем самым возможность для совмещения в любой данной точке изображения лучей от разных близлежащих точек объекта (т. е. лучей, испытавших и неиспытавших воздействия aberrации). Расчеты показывают (см. [21] стр. 419), что сдвиг фазы χ между этими лучами равен (для аморфных объектов)

$$\chi_{\text{аб}} = - \frac{2\pi}{\lambda} \frac{K\beta^4}{4}, \quad (1)$$

где K — коэффициент сферической aberrации; λ — длина волны де-Бройля электронов; β — угол рассеяния для электронов, подвергшихся воздействию aberrации.

Если теперь изменять еще в небольших пределах фокусное расстояние объективной линзы на величину $\pm\Delta f$ (что при неизменном положении объекта и фотопластинки приведет к некоторой дефокусировке изображения), то для электронов, претерпевших aberrацию, будет создана дополнительная разность фаз и в сумме она составит величину [21, 22]

$$\chi = \chi_{\text{аб}} + \chi_{\text{деф}} = \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{-K\beta^4}{4} \pm \frac{\Delta f \beta^2}{2} \right) = \frac{\pi}{\lambda} \left(-\frac{K\lambda^4}{2d^4} \pm \frac{\Delta f \lambda^2}{d^2} \right), \quad (2)$$

так как в области малых углов угол рассеяния β связан с периодом структуры d выражением $\beta \approx \lambda/d$. Значения параметров, входящих в это выражение, для современных микроскопов таковы, что разница фаз, которая

* Авторы выражают благодарность П. А. Стоянову, обратившему наше внимание на роль фазового контраста при формировании электронно-микроскопического изображения аморфных объектов.

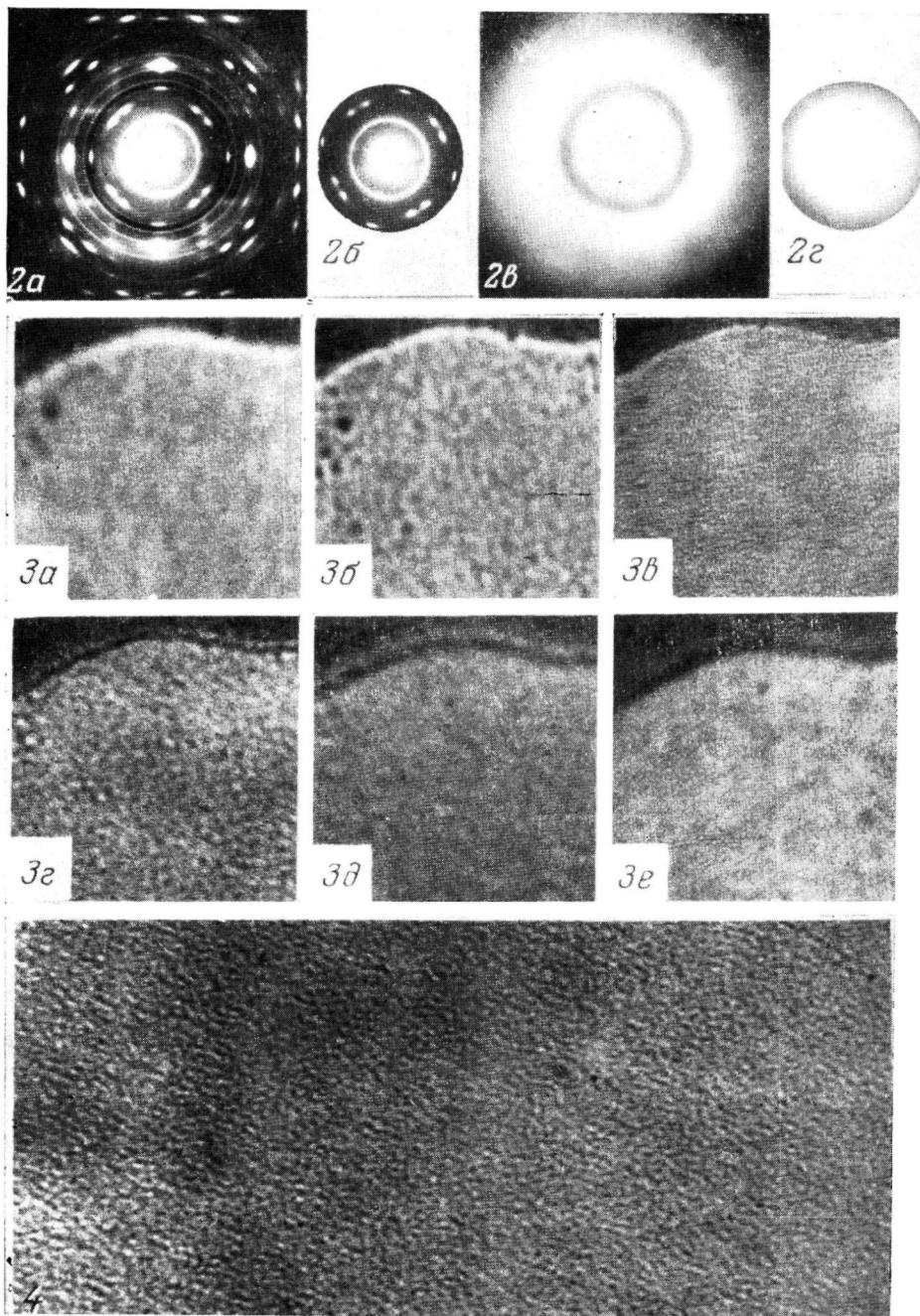


Рис. 2. Электронограммы:

a — мозаичная текстура кристаллического поливинилиденхлорида; *б* — то же, при введенной объективной апертурной диафрагме диаметром 50 мкм; *в* — аморфный ПММА; *г* — то же, с апертурной диафрагмой

Рис. 3. Микрофотографии пленок ПММА при недофокусировке (*a*—*e*) и перекомпоновке (*а*—*e*) при значениях $\delta_{\text{фп}} = 48$ (*a*), 30 (*б*), 10 (*в*), 18 (*г*), 25 (*д*) и 42 Å (*е*) ($\times 500\,000$)

Рис. 4. Электронно-микроскопическая картина тонкой пленки ПММА

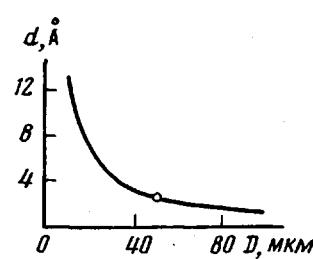
может быть здесь достигнута, изменяется в очень широких пределах ($-3\pi/2 - +2\pi$ [22]). Условием максимального фазового контраста является равенство $\chi = +n\pi/2$ или, учитывая выражение (2),

$$\pm \frac{n\pi}{2} = \frac{\pi}{\lambda} \left(-\frac{K\lambda^4}{d^4} \pm \Delta f \frac{\lambda^2}{d^2} \right) \quad (3)$$

Отсюда видно, что каждому значению дефокусировки соответствует свое определенное значение периода структуры, присущего объекту, которое будет выявляться методом фазового контраста на микрофотографии (рис. 1).

В случае кристаллических объектов дифракционная картина рассеяния дискретна (рис. 2, a). При соответствии величины дефокусировки,

Рис. 1. Зависимость минимальных значений периодичности в объекте, проявляющихся на электронно-микроскопических снимках, от размеров апертурной диафрагмы D



согласно выражению (3), какому-либо межплоскостному расстоянию из числа попавших в апертурный угол $2\beta_{ap}$ рефлексов (рис. 2, б, 3, 4 см. вклейку к стр. 41), на изображении выявится этот период (см., например, рис. 5, 150–153 в монографии [21] для выявленных таким способом межплоскостных расстояний от 7 до 3,2 Å).

В случае аморфных объектов дифракционная картина диффузна (рис. 2), и рассеянные электроны будут наблюдаться для всех углов в интервале $2\beta_{ap}$. А так как каждому значению угла β можно соотнести в объекте определенный период d (согласно формуле $\beta \approx \lambda/d$), то при изменении фокусировки Δf условие максимального контраста будет реализовываться каждый раз для различных периодов в объекте. При $\Delta f = 0$ (идеальная фокусировка) на изображении также может возникнуть контраст за счет первого члена в выражении (3), если апертурная диафрагма пропускает электроны, вызванные дифракцией на соответствующей коэффициенту K периодичности. Поэтому, хотя на каждой из микрофотографий, полученных при различных фокусировках, будут проявляться периодичности, реально существующие в объекте, нужна очень большая осторожность в интерпретации морфологических картин на снимках от малоупорядоченных объектов. Можно предполагать, что чем более упорядоченная морфология будет обнаруживаться на каких-либо микрофотографиях, тем с большей надежностью она может быть отнесена к объекту в целом. Все же истинную морфологическую структуру объекта будет характеризовать только вся серия снимков с различной дефокусировкой.

Фазоконтрастная электронная микроскопия аморфных полимеров *. Как следует из изложенного выше, наиболее вероятной причиной появления видимых изображений на электронно-микроскопических снимках ПММА, о которых сообщалось в работе [16], является фазовый контраст. Если это так, то, сняв серию снимков с одного участка пленки при различных фокусировках, мы должны ожидать проявления нескольких эффектов, в том числе: а) различного масштаба видимых образований на разных снимках; б) возможной смены знака контраста при некоторых значениях фокусировки; в) постепенной смены характера изображения;

* Методика проведения электронно-микроскопических исследований описана в работе [16].

г) на каждом отдельном снимке трудно ожидать более чем одного явно выраженного масштаба размеров.

На рис. 3 приведена серия снимков пленки ПММА, полученных при различных дефокусировках. Качественной мерой величины недофокусировки или перефокусировки может служить ширина френелевой полосы Δf у края пленки. Как видно из фотографий, изменение величины дефокусировки приводит к ожидаемым эффектам. Характерно то, что наименьшие размеры наблюдаются при дефокусировках, близких к нулевой. На основании проведенного нами анализа причин возникновения фазового контраста понятно, что вряд ли имеет смысл давать физическую интерпретацию каждой из наблюдаемых морфологических картин, особенно в случае статистически равномерно распределенных деталей. Однако, как мы уже отмечали, в тех случаях, когда имеет место явно упорядоченное, асимметричное расположение выявляемых областей периодичности, этот тип морфологии, по-видимому, должен присутствовать в таком же виде в самом объекте. На приведенных микрофотографиях такая регулярность (анизодиаметричность) наблюдается на рис. 3, 6, где очень четко

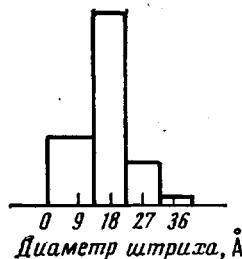


Рис. 5. Распределение по размерам диаметров штрихов изображения тонкой пленки ПММА

выявляется параллельная ориентация штрихобразных элементов диаметром $\sim 13 \text{ \AA}$ и менее четко — периодичность почернения вдоль штрихов в $\sim 15 \text{ \AA}$. Вдоль штриха укладывается 3—5 периодов. Важно отметить, что анизодиаметричность появляется только при вполне определенном, достаточно узком интервале дефокусировок. Это, по-видимому, обусловлено тем, что, с одной стороны, фазовый контраст выявляет при данной фокусировке только определенный размер структур, а с другой — тем, что в исследуемых нами образцах имеются анизодиаметричные структуры с таким же узким распределением по размерам.

Естественно ожидать, что от образца к образцу размеры анизодиаметричных структур могут изменяться в больших пределах, чем разброс значений в отдельном случае из-за различий в конкретной предыстории. На рис. 4 приведена микрофотография однотипного образца пленки ПММА с достаточно выраженной штрихобразностью видимых деталей, а на рис. 5 — распределение по размерам для периодичности поперек штрихов, т. е. диаметр. Из распределения видно, что среднее значение диаметра штрихов оказалось несколько большим ($\sim 18 \text{ \AA}$), чем в случае рис. 4 ($\sim 13 \text{ \AA}$), а средняя величина периода вдоль штрихов на рис. 4 составила $\sim 23 \text{ \AA}$. Общий предел изменений диаметра анизодиаметрических образований, выявленных методом фазового контраста на большом числе микрофотографий тонких пленок ПММА, составил $\sim 15\text{--}30 \text{ \AA}$, а величины периода вдоль их оси $\sim 15\text{--}40 \text{ \AA}$.

Приведенный выше краткий анализ причин возникновения контраста на электронно-микроскопических снимках показывает, что при исследовании аморфных объектов в условиях, близких к предельному разрешению, определяющую роль играет фазовый контраст. Характерной особенностью его проявления является то, что каждая отдельная микрофотография не содержит в себе полной информации о субмикроскопической морфологии объекта, а выявляется периодичность вполне определенного масштаба. Поэтому электронно-микроскопические картины, обусловленные фазовым контрастом, не всегда являются прямым морфологическим образом объекта. В то же время при обнаружении на снимках анизотропного характера распределения видимых деталей можно с большой вероятностью ожидать соответствия между изображением и истинной морфологией объекта. Наибольшее соответствие должно иметь место при наличии в образце высокопериодической структуры, например межплоскостные расстояния в кри-

сталлах. Для аморфных полимеров примером периодичности, достаточной для ее обнаружения, могут служить, например, наличие фибрилл, их параллельная упаковка и т. п.

В случае исследованных нами тонких пленок ПММА была получена серия фотографий с различным характером изображения. Однако только один тип изображений — анизодиаметричные элементы диаметром ~15—30 Å с достаточно четко выявляемой поперечной периодичностью таких же размеров — мы соотносим к реальной морфологии аморфного ПММА. Этот результат не противоречит модельным представлениям о фибрillлярной агрегации доменов в аморфных полимерах, предложенным ранее [25].

Поступила в редакцию
20 I 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. P. V. McKinney, C. R. Foltz, J. Appl. Polymer Sci., C11, 1289, 1967.
3. M. T. Kashimi, R. P. Sheldon, J. Polymer Sci., B7, 51, 1969.
4. W. L. Gölz, H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 247, 814, 1971; Preprints IUPAC, VIII, Helsinki 1972, p. 359.
5. В. Н. Рощупин, Т. К. Гончаров, З. А. Карапетян, З. А. Джавадян, Э. А. Розенберг, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., B14, 487, 1972.
6. Ю. С. Середа, Б. П. Штракман, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 214, 1358, 1974.
7. А. Е. Скоробогатова, С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 211, 151, 1973.
8. Б. К. Вайнштейн, Дифракция рентгеновских лучей на цепных молекулах, Изд-во АН СССР, 1963.
9. G. S. J. Jeh, J. Macromolec. Sci., B6, 451, 465, 1972.
10. T. G. F. Schoon, D. Teichmann, R. Kreischmer, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 197, 35, 45, 1964.
11. W. Frank, H. Coddar, H. A. Stuart, J. Polymer Sci., B5, 1711, 1967.
12. G. S. J. Jeh, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B1, 235, 1967.
13. J. J. Klement, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B5, 505, 1971.
14. A. Siegman, P. H. Geil, J. Macromolec. Sci., B4, 239, 1970.
15. D. Luch, G. S. J. Jeh, J. Appl. Phys., 43, 4326, 1972.
16. Д. Н. Борт, В. Д. Романов, С. А. Аржаков, Высокомолек. соед., B16, 323, 1974.
17. И. Г. Стоянова, И. Ф. Анаскин, Физические основы методов просвечивающей электронной микроскопии, «Наука», 1972.
18. Е. М. Белавцева, К. З. Гумаргалиева, Успехи химии, 27, 712, 1968.
19. R. L. Miller, L. E. Nielsen, J. Polymer Sci., 44, 39, 1960; 55, 643, 1961.
20. Ландсберг, Оптика, Гостехиздат, 1954, стр. 279.
21. Р. Хайнденрайх, Основы просвечивающей электронной микроскопии, «Мир», 1966.
22. З. Лейзеганг, Электронная микроскопия, Изд-во иностр. лит., 1960.
23. Г. Шиммель, Методика электронной микроскопии, «Мир», 1972.
24. П. Хирш, А. Хови, Р. Николсон, Д. Пэшли, М. Узлан, Электронная микроскопия тонких кристаллов, «Мир», 1968, стр. 360.
25. С. А. Аржаков, Н. Ф. Бакеев, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A15, 1155, 1973.