

# СУЩЕСТВУЕТ ЛИ ЦВЕТ В НАНОМИРЕ?

## О ВОЗМОЖНОСТЯХ ОПТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ЗА ПРЕДЕЛОМ ДИФРАКЦИИ

**Х**орошо известно, что пространственное разрешение любого оптического метода ограничено дифракцией. Для видимого света, который и дарит привычную гамму цветов, предел разрешения около 200 нм. Это граница на шкале размеров, отделяющая макро- и микромир ярких красок от бесцветного наномира, в котором само понятие естественного спектра, казалось бы, теряет смысл.

Так было... Но развитие методов исследования позволило шагнуть далеко за пределы дифракции. Сегодня оптические свойства вещества в видимом диапазоне длин волн можно изучать с пространственным разрешением в десятки нанометров.

Рассмотрим два подхода, которые стали возможны благодаря развитию сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

### СКАНИРУЮЩАЯ БЛИЖНЕПОЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСКОПИЯ (СБОМ)

Дифракция не позволяет сфокусировать луч света в пятно меньше некоторого предела (для синего света около 200 нм). Но что будет, если заставить свет проходить через очень маленькое отверстие – с диаметром существенно меньше длины волны? Здравый смысл подсказывает, что на большом удалении от такой маленькой диафрагмы будет получен очень слабый сигнал, причем в силу все той же дифракции луч будет расширяться. Напротив, вблизи диафрагмы должно быть возможно получить достаточно узкий световой пучок. Идея создать микроскоп, работающий на таком принципе, появилась еще в начале XX века.

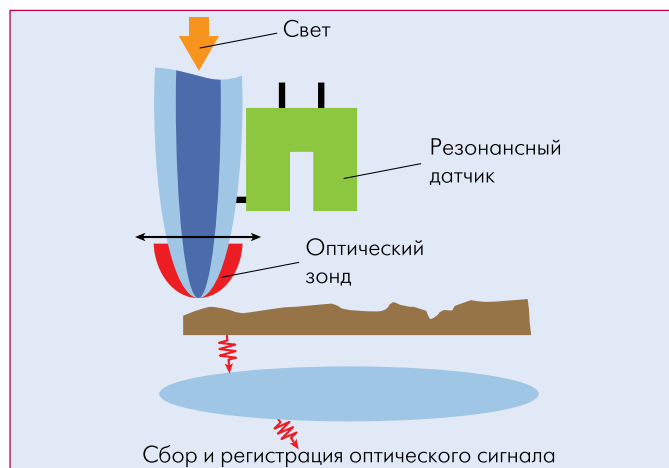
На самом деле теория СБОМ – детальное описание того, что происходит со светом вблизи субволнового отверстия – далеко не так проста. Тем не менее, практические следствия из нее близки к тем, что подсказывает здравый смысл.

Если заставить свет пройти через диафрагму диаметром 50–100 нм и приблизить ее на расстояние нескольких десятков нанометров к поверхности исследуемого образца, то, перемещая такой "источник света" по поверхности от точки к точке (и обладая достаточно чувствительным детектором),

можно исследовать оптические свойства образца в локальной области, соответствующей размеру отверстия.

Именно так устроен сканирующий ближнепольный оптический микроскоп (СБОМ). Роль отверстия (субволновой диафрагмы) обычно выполняет оптоволокно, один конец которого заострен и покрыт тонким слоем металла практически полностью, кроме небольшой области на самом кончике острия (диаметр "незапыленной" области составляет 50–100 нм). С другого конца в такой световод поступает свет от лазера (рис.1).

На рис.1 показана схема, реализованная в нанолaborатории ИНТЕГРА Солярис (рис.2). В ней удержание апертуры на нужном расстоянии от поверхности осуществляется благодаря поперечно-силовым взаимодействиям. Амплитуда вынужденных колебаний кончика оптоволокна резко уменьшается в



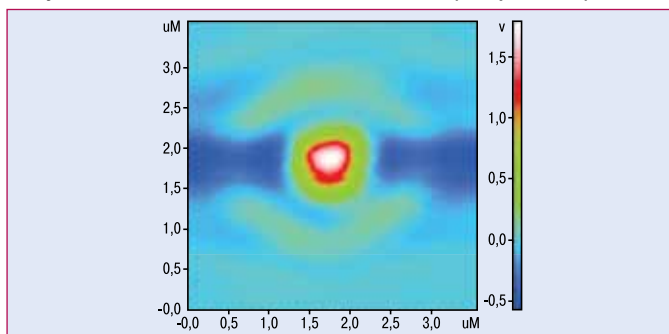
**Рис.1** Ключевой элемент ближнепольного микроскопа – оптический зонд, субволновая диафрагма, удерживаемая на малом расстоянии от поверхности



**Рис.2** Нанолaborатория ИНТЕГРА Солярис, НТ-МДТ

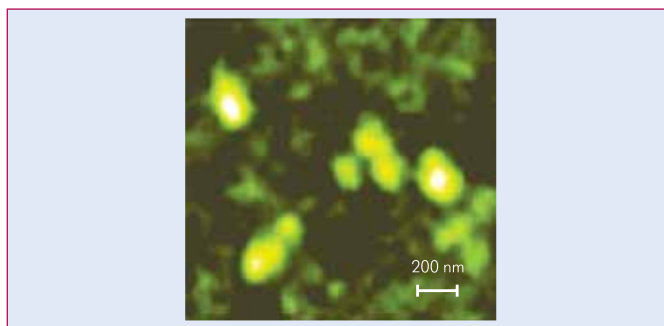
непосредственной близости от поверхности (еще до того как острое коснулось образца). Этот параметр регистрируется кварцевым резонансным датчиком и используется в качестве сигнала обратной связи, на основании которого пьезоэлементы поднимают оптический зонд над поверхностью (когда амплитуда колебаний уменьшается слишком сильно) или приближают его (при увеличении амплитуды). При такой схеме одновременно с построением оптического изображения автоматически получается карта рельефа поверхности. Разновидности СБОМ, дающие различную оптическую информацию (о пропускании/поглощении, отражении, люминесценции), представлены на сайте НТ-МДТ (<http://www.ntmdt.ru/sptm-principles/view/snom>) в виде анимированных схем.

С помощью СБОМ можно изучать оптические явления с пространственным разрешением 30–50 нм. На рис.3 представлена картина дифракции при фокусировании света 100-кратным объективом в обычном световом микроскопе. Искусственная гамма цветов в данном случае помогает лучше понять характеристики объекта: переход от зеленого к красному – это половина высоты пика интенсивности сигнала, т.е. размеры красного пятна показывают реальную разрешающую способность оптической системы (микроскопа).



**Рис.3** Дифракция, возникающая при фокусировании света объективом обычного оптического микроскопа. Изображение получено с помощью СБОМ (ИНТЕГРА Солярис, НТ-МДТ), распределение интенсивности оптического сигнала кодировано псевдоцветом (шкала справа)

Отличительная особенность СБОМ – принципиальная необходимость работы с очень слабыми сигналами. При прохождении через субволновую апертуру интенсивность оптического сигнала снижается на 4–5 порядков. При наличии чувствительного детектора того, что остается, вполне достаточно, если исследователь имеет дело с высоко прозрачными объектами, яркой флуоресценцией (рис.4) или с хорошо отражающими поверхностями. Вместе с тем многие спектроскопические методы недоступны для СБОМ. Например, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) сама по себе основана на регистрации слабых сигналов (примерно один фотон на 10 миллионов несет информацию, пригодную для КР-спектроскопии), поэтому совмещение КР-микроскопии и СБОМ для спектральных измерений за дифракционным пределом оказывается невозможным.



**Рис.4** Изображение меченых ФИТЦ антител в митохондриях, СБОМ (ИНТЕГРА Солярис, НТ-МДТ)

### КР-МИКРОСКОПИЯ СВЕРХВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

В конце XX столетия было обнаружено удивительное явление – наноразмерные неровности на поверхности некоторых металлов (в частности, золота и серебра) могут на несколько порядков увеличивать частоту комбинационного рассеяния (СОЖ, т.7, №7, 2001, стр. 109–116). Этот феномен лег в основу множества научных публикаций, в которых по спектрам КР обнаруживали сверхмалые количества вещества (вплоть до единичных молекул). *Surface Enhanced Raman Scattering* или *SERS* – так в англоязычной литературе стали обозначать явления, в которых для получения гигантского усиления КР используются специальные шероховатые подложки с серебряным или золотым покрытием.

SERS позволяет решить проблему слабых сигналов в спектроскопии КР, однако такая схема обнаружения веществ не решает проблему пространственного разрешения. Очевидно, если около одной наноразмерной шероховатости – например, наночастицы серебра – окажутся две одинаковые молекулы, в принципе невозможно увидеть их как два отдельных источника сигнала, и, тем более, измерить расстояние между ними, если оно будет меньше предела дифракции.

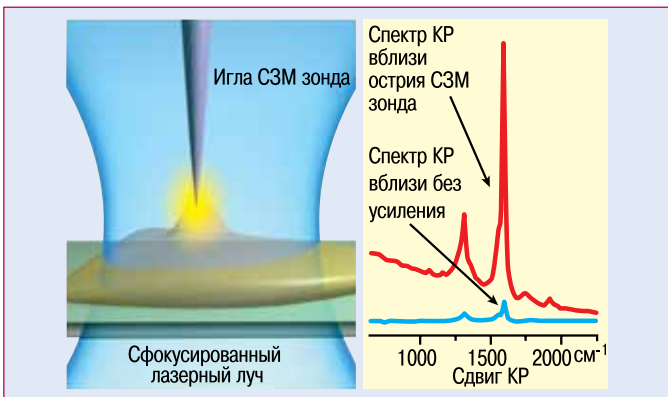
НТ-МДТ – первая компания, которая соединила вместе оптический микроскоп/спектрометр КР и СЗМ и создала на базе



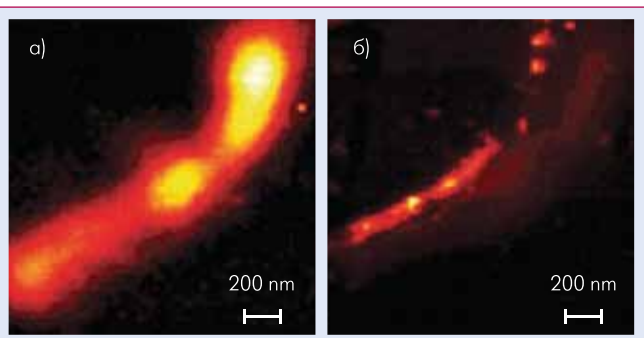
**Рис.5** Нанолaborатория ИНТЕГРА Спектра, НТ-МДТ

этого сочетания коммерческий прибор для КР-микроскопии за пределом дифракции (ИНТЕГРА Спектра – рис.5). Принцип его работы показан на схеме (рис.6). В качестве наноразмерно-шероховатой поверхности выступает кончик СЗМ зонда со специальным металлическим покрытием. Зонд помещается в определенную область в фокусе светового пучка. Свет фокусируется мощным оптическим микроскопом, причем, благодаря включению конфокальной схемы, пространственное разрешение оптической части приближается к предельно возможному. Когда освещенное острие зонда приближается к поверхности образца, оно начинает усиливать КР в поверхностном слое вещества. Перемещая образец и регистрируя сигнал КР в каждой точке поверхности, можно построить карту распределения спектральных свойств в образце. Явления, в которых гигантское усиление КР осуществляется с помощью специального острия, в английской литературе получили обозначение *TERS – Tip Enhanced Raman Scattering*. (Разработчики НТ-МДТ были первыми, кто сделал коммерчески доступный прибор для TERS, однако научных работ по этой тематике опубликовано уже немало).

Сигнал КР вблизи острия намного сильнее, чем во всех остальных участках светового пятна, поэтому пространственное разрешение такого картирования определяется областью локального усиления КР-сигнала, составляющей несколько десятков нанометров. На рис.7–8 приведены изображения пучка УНТ – одно получено в режиме конфокальной КР-микроскопии (для картирования взята G-линия), второе – в ре-



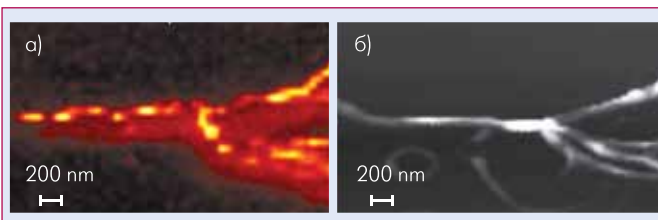
**Рис.6** TERS – усиление сигнала КР в небольшой области пространства вблизи от кончика СЗМ зонда. Справа показано, что сигнал G-линии углеродных нанотрубок (УНТ) многократно усиливается при приближении зонда к образцу



**Рис.7** КР-микроскопия УНТ: а) – конфокальное КР-изображение пучка УНТ, б) – TERS-изображение того же пучка в том же спектральном диапазоне (G-линия). Результаты получены в лаборатории Prof. G. de With (TUE, Голландия), авторы: Dr. S. Kharintsev, Dr. G. Hoffmann, Dr. J. Loos; П.Дорожкин, НТ-МДТ. Прибор – ИНТЕГРА Спектра

жиме TERS. На TERS-изображении виден "призрак" обычного конфокального изображения – это сигнал из остальной части светового пятна (яркая линия – сигнал из-под иглы).

Таким образом, исследуя образец специальным зондом, точно спозиционированным в фокусе светового пучка, можно локализовать сигнал КР с разрешением несколько десятков



**Рис.8** Пучок УНТ диаметром около 90 нм на TERS-изображении (а) имеет практически такую же толщину, как и на АСМ-изображении (б). Пространственное разрешение TERS-картирования также можно оценить на участках "ветвления" пучка. Данные J. Jao, R. Zenobi (ETH Zurich, Швейцария), G. Hoffman, J. Loos, (TUE, Голландия), а также П.Дорожкина, НТ-МДТ. Прибор – ИНТЕГРА Спектра

нанометров. Это открывает огромные возможности практически во всех областях науки, где КР-спектроскопия используется, как источник информации о веществе.

Если спектр КР – своего рода "цветовая подпись", специфичная для данного типа молекул, то TERS – способ идентифицировать "по цвету" сверхмалые количества вещества (вплоть до единичных молекул). Продолжая образный ряд, можно сказать, что и TERS (ИНТЕГРА Спектра) и СБОМ (ИНТЕГРА Солярис) дают возможность различать цвета далеко за пределом дифракции. Поэтому на вопрос, поставленный в заглавии статьи, можно ответить положительно: цвета у нанообъектов не только существуют, но и доступны для наблюдения!

Именно поэтому американский журнал "Research and Development", который проводит ежегодный конкурс в области научных разработок, ориентируясь, прежде всего, на перспективность заложенной в ее основе идеи, назвал в 2006 году нанолaborаторию ИНТЕГРА Спектра (NTEGRA Spectra) одной из 100 лучших разработок года.