

# Формирование дислокационной спиралей на грани (101) кристалла моноклинного лизоцима: опыты при высоком разрешении

Е. В. Петрова<sup>a</sup>, О. А. Щустин, М. А. Воронцова

*Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

E-mail: <sup>a</sup>petrova@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 28.11.2008, подписана в печать 12.02.2009.

Методом *in situ* атомно-силовой микроскопии (ACM) исследовались элементарные процессы роста кристалла, имеющего малую плотность изломов на торцах ступеней. На грани (101) моноклинных кристаллов лизоцима получены изображения первого витка полигонизованной дислокационной спиралей с высоким разрешением, позволяющим различить отдельные кристаллические ячейки. Показано, что зависимость скорости сегмента спиралей от его длины не согласуется с законом Гиббса–Томсона и представляет собой несколько прямолинейных участков. Результаты объясняются с учетом особенностей роста кристаллов с малой плотностью изломов при низком пересыщении.

**Ключевые слова:** рост кристаллов, лизоцим, атомно-силовая микроскопия.

УДК: 548.5. PACS: 81.10.–h.

## Введение

Ранее формирование дислокационной спиралей на грани (101) моноклинного лизоцима было описано в работах [1, 2]. Было показано, что спираль имеет прямоугольную форму, причем длинный сегмент спиралей ориентирован параллельно кристаллографической оси *b*. Обнаружены три характерные особенности формирования спиралей на этой грани.

1. Критические длины сегментов  $L_c$ , при достижении которых начинается их движение по нормали к себе, больше длины соответствующей стороны двумерного критического зародыша  $l_c$ .

2. Величина  $L_c$  варьируется во времени (от витка к витку) при одном и том же пересыщении раствора, причем для каждой пары параллельных сегментов значения  $L_c$  различны, что противоречит термодинамической теореме Вульфа.

3. Зависимость скорости сегментов спиралей от их длины не описывается законом Гиббса–Томсона: с увеличением длины скорость быстро выходит на насыщение.

Объяснение этих фактов те же авторы наиболее подробно приводят в работах [3–5]. Они заключаются в том, что при большой энергии образования изломов, их малой плотности и соответственно малой интенсивности флуктуаций элементов ступени последняя «знает» свою длину только вблизи равновесия, когда длина сегмента  $L$  меньше удвоенной флуктуационной длины излома. Последняя, как известно [6, 7], равна  $D/v$ , где коэффициент диффузии излома  $D = w^- b^2$ , а скорость излома  $v = b(w^+ + w^-)s$ . Здесь  $b$  — расстояние между строительными единицами вдоль ступени,  $w^+$  и  $w^-$  — частоты присоединения строительных единиц к излому и отрыва от него. Поскольку пересыщение  $s = w^+/w^- - 1(w^+/w^- = C/C_0$ , где  $C$  и  $C_0$  — действительная и равновесная концентрация раствора), то  $D/v = b/s$ . Когда расстояние между изломами  $1/\rho$  ( $\rho$  — плотность изломов) сравнимо или больше  $L$ , флуктуационный обмен изломами между концами сегмента возможен лишь при условии  $L < 2b/s$ , т. е. при малых  $s$ . В противном случае кинетика роста определяется не термодинамическими закономерностями, а кинетикой движения и образования изломов.

В настоящей работе мы попытались проверить адекватность реальности изложенных соображений и более детально исследовать процесс формирования новых сегментов ступени, используя ACM при большем разрешении структуры ступени и меньшем пересыщении раствора, чем это делалось в описанных выше работах.

## Образцы и особенности методики

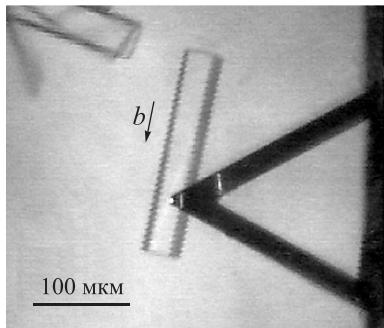
Опыты проводились в атомно-силовом микроскопе Nanoscope III фирмы Digital Instruments. Поверхность наблюдалась *in situ* в кварцевой жидкостной ячейке той же фирмы. Сканирование проводилось в контактном режиме с измерительной иглой из нитрида кремния. Сила давления на образец поддерживалась минимальной. Полученные изображения обрабатывались с помощью программы Femtoscan Online [8].

Растворы готовились из шестикратно перекристаллизованного лизоцима фирмы Seikagaku. Использовался ацетатный буфер 0.05 М с pH ~ 4.5. Осадителем служил NaNO<sub>3</sub> фирмы Wako с концентрацией 20 мг/мл. Концентрация лизоцима в растворе для получения кристаллов составляла 20 мг/мл, а в растворе для наблюдения роста кристаллов 5 мг/мл.

Кристаллы для исследований были получены спонтанной кристаллизацией на стеклянную подложку, которая затем устанавливалась в ячейку ACM. Размер кристаллов составлял порядка 200–400 мкм. Фотография одного из таких кристаллов приведена на рис. 1.

Моноклинный лизоцим имеет параметры решетки:  $a = 2.80$  нм,  $b = 6.25$  нм,  $c = 6.09$  нм,  $\beta = 90.8^\circ$ , в элементарной ячейке содержится 4 молекулы, объем ячейки  $\Omega = 1.06 \cdot 10^{-19}$  см<sup>3</sup> [9]. Межплоскостное расстояние  $h = 2.54$  нм соответствует высоте ступени на грани (101). Расстояние между рядами строительных единиц (элементарных ячеек) вдоль направления [101] равно  $d = 6.70$  нм, а в плотно упакованном ряду оно равно параметру ячейки  $b$ . Разрешение ACM при работе в растворе недостаточно, чтобы увидеть молекулы в элементарной ячейке, но ряды ячеек хорошо видны, особенно вдоль оси *b* (рис. 2, *a*).

При работе ACM как в контактном режиме, так и в режиме прерывистого контакта, измерительная игла



*Рис. 1.* Моноклинный кристалл лизоцима, грань (101). К кристаллу подведен кантелеер атомно-силового микроскопа. Фотография получена с помощью оптического микроскопа

часто вырывает частицы из ступени. Отметим, что, как ни странно, это происходит с большей интенсивностью, если в режиме контакта измерительная игла соскаивает со ступени, по сравнению со случаем, когда игла движется навстречу ступени. Вырванные частицы передвигаются почти всегда на одно и тоже расстояние (1–2 элементарные ячейки) и к новому проходу измерительной иглы, по-видимому, возвращаются на свое место. Соответствующие выбросы хорошо видны на рис. 2, *a*. Расстояние между этими проходами иглы — сканами — заметно меньше размера элементарной ячейки и эти частицы, очевидно, меньше строительной единицы.

Раствор в кювете прокачивался перистальтическим насосом с минимальной скоростью, обеспечивающей кинетический режим роста. Движущийся раствор создавал дополнительные колебания измерительной иглы, это часто приводило к возникновению помех на кадрах небольшого (< 1 мкм) размера. Поэтому иногда во время записи изображений высокого разрешения поток периодически отключался. Сравнение скоростей ступени в сериях с постоянным и прерывистым потоком показало, что кратковременное отключение потока не приводило к снижению скорости ступеней. Мы считаем, что пересыщение у ступеней определялось составом раствора и температурой. Температура в кювете была примерно на 5 °C выше комнатной из-за нагрева лучом лазера и блоками электроники, она измерялась при помощи термопары, вставленной в кювету, и ее значения колебались во время опыта в пределах одного градуса

при средней температуре 29.5 °C. Кривая растворимости моноклинного лизоцима при идентичных нашему составу буфера и концентрации осадителя определена в [10] и выражается эмпирической формулой

$$C_0 = 0.0734e^{0.1349T},$$

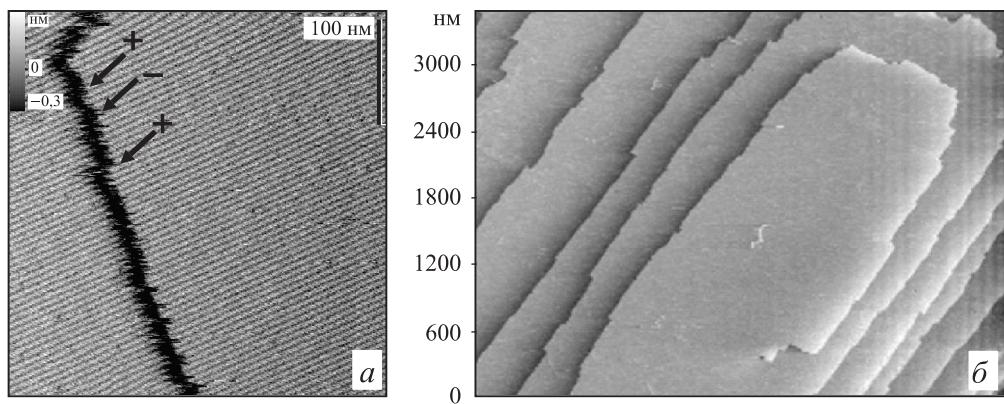
погрешность которой не приводится. Здесь  $C_0$  — равновесная концентрация раствора [г/мл];  $T$  — температура раствора в градусах Цельсия. Таким образом, в наших опытах действующая сила кристаллизации  $\sigma = \Delta\mu/kT = \ln C/C_0$ , где  $C/C_0 = 1.27 \pm 0.08$  и пересыщение составляло  $s = C/C_0 - 1 = 0.27 \pm 0.08$ . Незначительное снижение пересыщения было возможно из-за того, что один и тот же раствор прогонялся через кювету несколько раз.

## Результаты

Изображения поверхности моноклинного лизоцима были получены с высоким разрешением. На рис. 2, *a* видны молекулярные ряды, параллельные оси *b*, и перпендикулярная оси *b* элементарная ступень, ограничивающая слой роста. Указанный рисунок иллюстрирует изрезанность ступени. Ступень имеет положительные и отрицательные изломы, в которые встраиваются новые строительные единицы [1]. На данном рисунке можно обнаружить 5 изломов. Отметим, что не следует принимать за изломы ступени горизонтально направленные выбросы, имеющие ширину в 1–2 скана по вертикали, несмотря на то, что глубина таких выбросов, как правило, равна одному или двум параметрам ячейки кристалла. Выбросы вдоль ступени, параллельные строкам сканирования, связаны, как уже отмечалось, с влиянием зонда.

Для определения средней плотности изломов мы имеем возможность непосредственно подсчитать количество изломов на прямолинейных участках ступеней и разделить полученную величину на длину рассмотренной ступени (рис. 2, *b*). Рассчитанная таким способом средняя плотность изломов оказалась равной  $\rho \approx 0.0027 \text{ нм}^{-1}$  (среднее расстояние между изломами  $1/\rho \approx 370 \text{ нм}$ ), а вероятность найти излом на ступени (параллельной оси *b*) равна  $\rho b \approx 0.017$ .

На рис. 3, *a* показана ступень с частично прописанным торцом. Высота ступени на данном рисунке составляет около 2.4 нм, что согласуется с [9], где  $h = 2.54 \text{ нм}$ . Интересно, что после фурье-обработки хорошо видна



*Рис. 2.* Грань (101) моноклинного кристалла лизоцима: *a* — хорошо видны ряды элементарных ячеек и граница ступени роста (контрастная линия). Ступень движется справа налево. Стрелками указаны примеры положительных (+) и отрицательных (−) изломов; *b* — холмик роста, образованный однозаходной дислокационной спиралью. На ступенях видны изломы

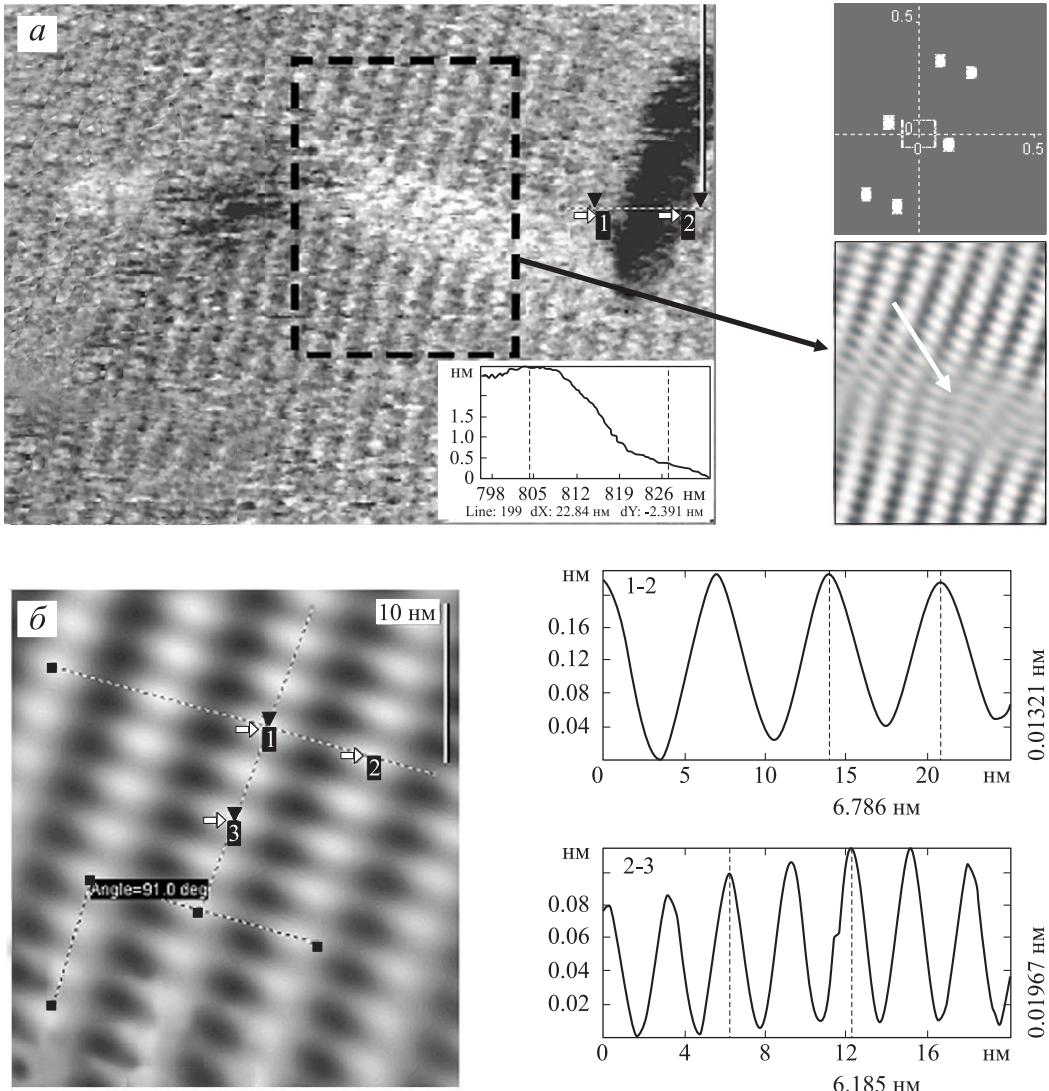


Рис. 3. Поверхность (101) моноклинного кристалла лизоцима: (а) на оригинальном АСМ-изображении видны угол ступени и молекулярные ряды. Изображение выделенной области после фурье-обработки представлено справа, белая стрелка указывает на краевую дислокацию. График соответствует срезу по линии, маркированной точками 1 и 2, измерена высота ступени; (б) участок поверхности кристалла после фурье-обработки. Измерены угол и расстояния между молекулярными рядами

встроенная плоскость — краевая дислокация. Измеренные по рис. 3, б параметры ( $b \approx 6.2$  нм,  $d \approx 6.7$  нм,  $\beta \approx 91^\circ$ ) совпадают в пределах ошибки с рентгеновскими данными для кристаллической решетки.

Трехмерное изображение полигонизованной ступени первого витка дислокационной спирали представлено на рис. 4, а вместе с исходным кадром (рис. 4, б). Измерения высоты ступени подтверждают, что ступень элементарная. Если на 2D-изображении довольно легко различить выбоины — вакансии — на поверхности кристалла, то построение 3D-изображения позволяет визуализировать адсорбированные на поверхности молекулы. Они отображены на рисунке выбросами светлого цвета. К сожалению, невозможно определить время жизни адсорбированных молекул (или их скоплений) на поверхности кристалла. Также нельзя утверждать, двигаются они по поверхности или статичны.

Трехмерное изображение выхода дислокации (рис. 4, б) наглядно иллюстрирует отсутствие дислокационного канала, предсказанного Франком [11] для макромолекулярных кристаллов с параметрами решетки

$\sim 10$  нм и больше. Ранее в работе [3] нами было продемонстрировано существование дислокационных каналов на низкомолекулярных кристаллах бифталата калия. Наблюдались такие каналы и в работах других авторов [12, 13]. Зависимость радиуса канала от вектора Бюргерса при этом согласовывалась с формулой, выведенной Франком. Было показано, что выходы дислокаций могут как иметь, так и не иметь полые каналы, при одном и том же векторе Бюргерса. Травление каналов многозаходных дислокаций иногда приводило к исчезновению полостей и обнаружению нескольких рядом стоящих дислокаций. Вместе с тем встречались и однозаходные дислокации, имеющие полые каналы.

Таким образом, природа возникновения каналов в точке выхода дислокации остается неясной. В связи с этим представляются интересными наблюдения, приведенные на рис. 5. Здесь можно проследить за образованием «петли» вокруг выхода дислокации. Часть ряда, примыкающая к выходу дислокации, долго остается не заполненной. Возможно, при большой скорости роста ступени эта часть ряда так и не успела бы заполниться,

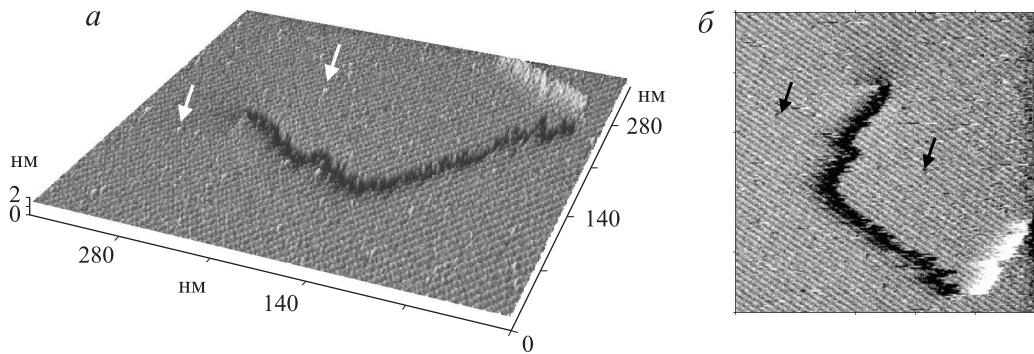


Рис. 4. Трехмерное изображение (а) выхода винтовой дислокации на поверхность (101) и 2D-изображение (б), на основе которого оно построено. Белыми стрелками указаны примеры адсорбированных на поверхности частиц. Чёрными стрелками указаны примеры вакансий

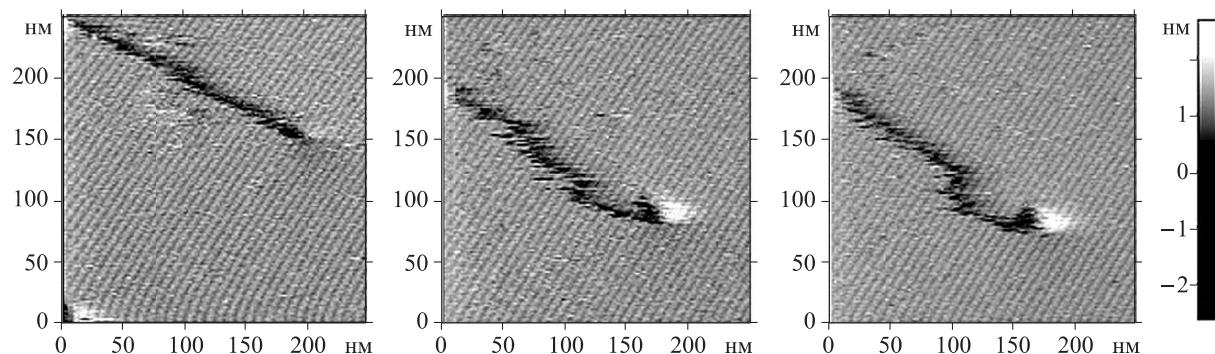


Рис. 5. Иллюстрация загиба ступени у выхода дислокации при формировании сегмента, перпендикулярного молекулярным рядам. Второй и третий кадры смещены относительно первого

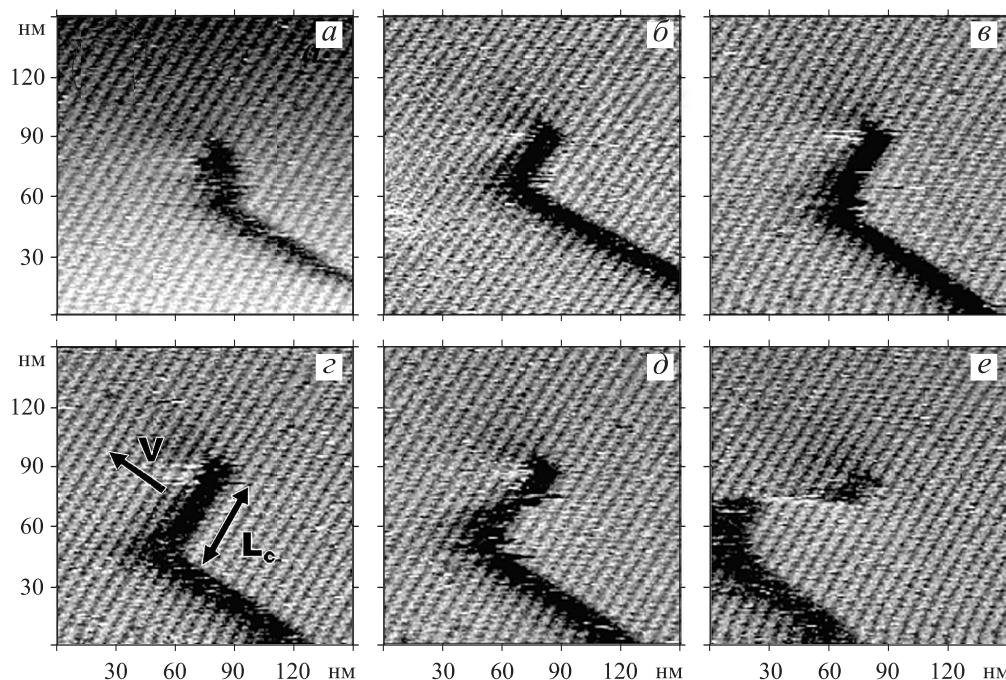
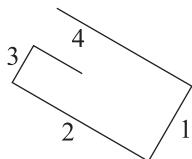


Рис. 6. Грань (101) моноклинного лизоцима. Видны молекулярные ряды. (а-д) Формирование сегмента полигонизованной дислокационной спирали, направленного параллельно молекулярным рядам; время между кадрами 13 с. (е) Сегмент продвигается перпендикулярно себе; кадр снят через 28 с после предыдущего. Размер изображений  $150 \times 150$  нм

до того как дальняя его часть уже совершила бы поворот и замкнула «петлю». Тогда вокруг выхода дислокации могла бы образоваться полость. Но опытов, позволяющих проверить эту гипотезу, мы не проводили. В условиях нашего эксперимента ряд строительных единиц успевал заполниться полностью, и дислокационные каналы не возникали.

Нам удалось получить кадры высокого разрешения, демонстрирующие развитие спирали роста вблизи выхода дислокации. Серия кадров на рис. 6 иллюстрирует формирование и последующее продвижение одного из сегментов полигонизированной дислокационной спирали на фоне молекулярной структуры поверхности кристалла. Рассматриваемый сегмент параллелен рядам элементарных ячеек и на рис. 6 расположен ниже точки выхода дислокации. На кадре (а) сегмент еще только формируется. На следующем кадре (б) сегмент уже обозначился и имеет длину около 30 нм (5 строительных единиц). Однако перпендикулярно себе сегмент не продвигается до тех пор, пока не достигнет своей критической длины  $\sim 50$  нм, т. е. 8–9 строительных единиц (кадры в, г). Только на кадре (д) сегмент, достигнув своего критического размера, начинает, а на кадре (е) продолжает свое движение вперед. Ступень не продвигается, пока на ней не образуется одномерный зародыш [6]. С возникновением одномерного зародыша на торце ступени появляются изломы, к которым могут присоединяться новые частицы.

В таблице приведены пределы значений критических длин для всех четырех сегментов спирали (рис. 6 иллюстрирует формирование сегмента 3). Инструментальная ошибка измерения длины сегментов составляет половину шага дискретизации изображения, который равен 3 нм (размер кадра  $800 \times 800$  нм<sup>2</sup>, 256 строк сканирования). Следует также учесть, что сканирование данного участка могло произойти немного раньше или позже момента достижения сегментом его критической длины. Время между кадрами составляет 13 с, скорость увеличения длины, например третьего сегмента, около 0.8 нм/с. Тогда погрешность измерений  $L_{c3}$ , зависящая от времени, будет равна  $0.8 \text{ нм/с} \cdot 6.5 \text{ с} = 5.2 \text{ нм}$ , т. е. порядка одной строительной единицы. От витка к витку критические длины сегментов 1, 3 и 4 флуктуируют меньше (плюс/минус одна элементарная ячейка), чем критическая длина наибольшего сегмента 2 (плюс/минус 3–4 элементарных ячейки).



Сегмент	1	2	3	4
$L_c, \text{ нм}$	68–71	250–270	48–60	91–100

Свободная энергия торца ступени была выражена, используя определение двумерного критического зародыша, и оценена как  $\alpha \sim 0.27$  эрг/см<sup>2</sup>, или  $2.7 \times 10^{-8}$  Дж/см.

Как было показано в работе [1], критические размеры прямоугольного двумерного зародыша, определенные по изменению термодинамического потенциала при перемещении одной из его сторон, равны  $l_{c1} = l_{c3} = (\alpha_2 + \alpha_4)\Omega/kT \ln(C/C_0)$ ,  $l_{c2} = l_{c4} = (\alpha_1 + \alpha_3)\Omega/kT \ln(C/C_0)$ . Учитывая полученное значение  $\alpha$ , вычислим  $l_{c1} \sim 3.2/\ln(C/C_0) = 13$  нм,  $l_{c2} \sim 7.8/\ln(C/C_0) = 33$  нм. Видно, что эксперименталь-

ные величины критических длин гораздо больше определенных из термодинамики. Следовательно, кинетика роста действительно определяется кинетикой движения и образования изломов.

Кроме того, из приведенных для  $l_{ci}$  выражений видно, что они должны быть попарно равны. Как и в [1], равенства  $L_{c1}$  и  $L_{c3}$ ,  $L_{c2}$  и  $L_{c4}$  соответственно не выполняются.

Отметим, что углы полигонизированной ступени (рис. 6) прямые, а не скругленные, как часто бывает [3, 5]. Это согласуется с теорией роста кристаллов с малой плотностью изломов [14].

На кадрах большего размера ( $800 \times 800$  нм), где все еще были различимы молекулярные ряды, была измерена скорость ступени  $V$  и построена ее зависимость от длины  $L$  для сегмента 3 (другие сегменты оказывались вне поля сканирования до того, как значение их скорости выходило на насыщение). Как правило, ступень продвигалась перпендикулярно себе не единным фронтом, а отдельными участками, теряя прямолинейную форму. Расстояние между точкой выхода дислокации и положением ступени было обозначено буквой  $S$ , определялось по максимальному продвижению хотя бы части ступени (рис. 7). Длина ступени  $L$  измерялась от выхода дислокации до края предыдущего сегмента спирали, как показано на рис. 7, пока следующий сегмент не достиг своего критического значения. После того как следующий сегмент достигал  $L_{ci}$ , длина  $L$  измерялась от фронта предыдущего сегмента до фронта последующего сегмента.

Отдельно была измерена длина  $L^*$  выступающих вперед прямолинейных участков третьего сегмента. Величина  $L^*$  составляла от 15 до 42 нм. Наиболее часто встречались значения 22–26 нм (рис. 7). При значениях, меньших  $\sim 24$  нм, ступень не продвигалась вперед, т. е. на следующем кадре величина  $S$  оставалась прежней.

Были обсчитаны 5 серий изображений, на которых сегмент 3, достигнув своего критического размера, начинает движение по нормали к себе. Построены графики зависимостей положения ступени  $S$  и ее длины  $L$  от времени  $t$ . Результаты одной из серий приведены на рис. 8. Значения скорости ступени, рассчитанные напрямую по измеренным  $S$  для каждого интервала времени, имели слишком большие погрешности. Поэтому анализ зависимости  $V(L)$  проводился по расчетным данным. Для этого зависимость  $S(t)$  была аппроксимирована кривой высокого (в данном случае третьего) порядка, и для вычисления значений  $V$  уравнение этой кривой было проинтегрировано. Зависимость  $L(t)$  была аппроксимирована кривой пятого порядка. Использовать уравнения более высокого порядка нам не позволяла относительно небольшая выборка измерений. График зависимости  $V(L)$ , представленный на рис. 9, строился по расчетным данным как для скорости ступени, так и для ее длины.

Пересыщение раствора  $s = C/C_0 - 1$  в данном опыте было не больше 0.27 ( $\pm 0.08$ ). Отношение скорости ступени к пересыщению равно  $V/s = 4/0.27 \approx 15$  нм/с, или  $1.5 \cdot 10^{-6}$  см/с, где за скорость ступени принято предельное значение скорости третьего сегмента спирали.

## Обсуждение

Рассмотрим развитие первого витка полигонизированной дислокационной спирали роста.

На рис. 8, а приведен график зависимости  $L(t)$  для сегмента 3. Для построения графика использовались

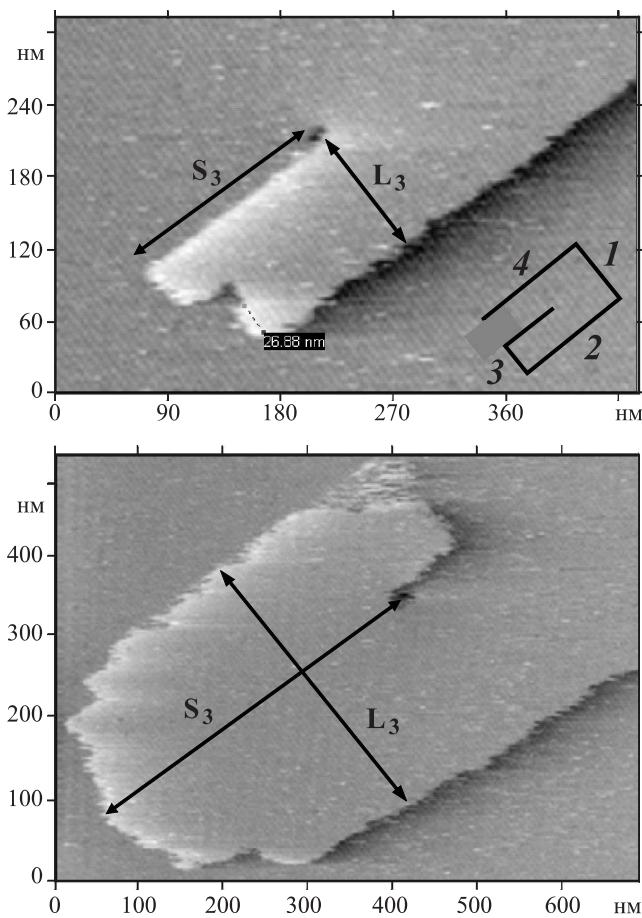


Рис. 7. Развитие сегмента номер 3: (а) до того, как сегмент 4 достиг своей критической длины (размер кадра  $300 \times 450$  нм); (б) после (размер кадра  $500 \times 700$  нм). Направление сканирования изменено на  $90^\circ$  относительно рис. 5 и 6. Приведена схема спирали с нумерацией сегментов. Измерена длина одномерного зародыша, она показана на первом кадре пунктирной линией с полученным значением. Двойными стрелками указаны примеры измерений длины ступени  $L$  и расстояния  $S$ , пройденного ступенью

экспериментальные значения длины сегмента  $L$ . Видно, что данная зависимость имеет резкий перегиб, происходящий после преодоления последующим сегментом его критической длины. В первом приближении зависимость  $L(t)$  может быть аппроксимирована двумя прямыми, как в [3]. До достижения критического значения длина сегмента 3 увеличивается за счет продвижения сегмента 2. Таким образом, наклон прямой первого участка зависимости  $L(t)$  характеризует скорость второго сегмента ( $V_2 = 0.8$  нм/с). После того как сегмент 4 начинает продвигаться нормально себе, длина сегмента 3 увеличивается за счет роста ступеней в двух направлениях. А наклон второго участка зависимости  $L(t)$  равен сумме скоростей  $V_2 + V_4 = 3.9$  нм/с.

Приведенный на рис. 8, б график зависимости пути  $S$ , пройденного сегментом, от времени  $t$  был также построен по экспериментальным данным. Перегиб в зависимости  $S(t)$  для сегмента 3 соответствует моменту преодоления критической длины для сегмента 4 ( $\sim 95$  нм).

Из итогового графика зависимости  $V(L)$  на рис. 9 видно, что нарастание скорости ступени в зависимости от

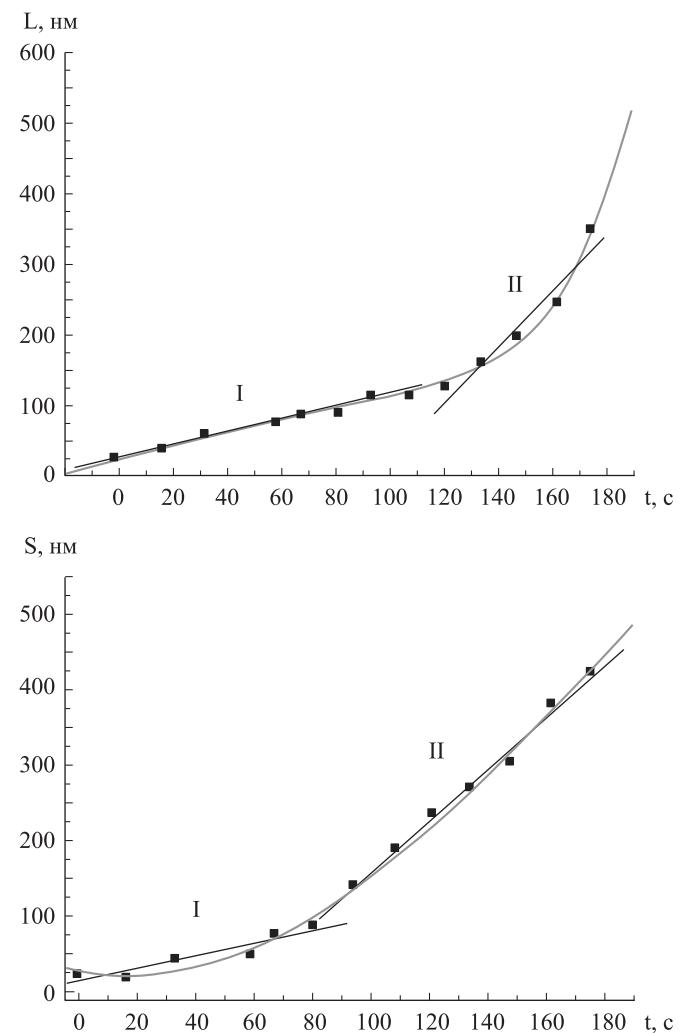


Рис. 8. Графики зависимости длины ступени  $L$  (а) и расстояния  $S$  (б), пройденного ступенью, от времени  $t$  для сегмента 3. Приведены аппроксимации экспериментальных данных (■) кривыми высоких порядков, упомянутых в тексте, и прямыми  $L_I = 26.05(\pm 3.39) + 0.89(\pm 0.05)t$ ,  $L_{II} = -369.49(\pm 90.04) + 3.94(\pm 0.60)t$ ,  $S_I = 13.79(\pm 8.12) + 0.81(\pm 0.15)t$ ,  $S_{II} = -189.39(\pm 20.99) + 3.44(\pm 0.15)t$

ее длины происходит иначе, чем это было предположено Гиббсом–Томсоном.

Закон Гиббса–Томсона говорит о том, что скорость ступени должна нарастать по формуле [15]

$$V = V_\infty(1 - L_c/L),$$

где  $V$  — скорость ступени длиной, близкой к размеру критического зародыша,  $V_\infty$  — скорость бесконечно длинной ступени,  $L$  — длина ступени,  $L_c$  — критическая длина, при которой ступень начинает свое движение. Величины  $V_\infty$  и  $L_c$  — постоянные. Аппроксимация, соответствующая этой формуле, приведена на рис. 9.

Полученная нами зависимость  $V(L)$  может быть аппроксимирована четырьмя прямыми. Интересно, что изменение наклонов прямых происходит в тот момент времени, когда каждый последующий сегмент преодолевает свою критическую длину. Так, при длине третьего сегмента в 95 нм начинает свое движение четвертый сегмент. Когда третий сегмент достигает 140 нм, сегмент номер один преодолевает свой критический размер. При

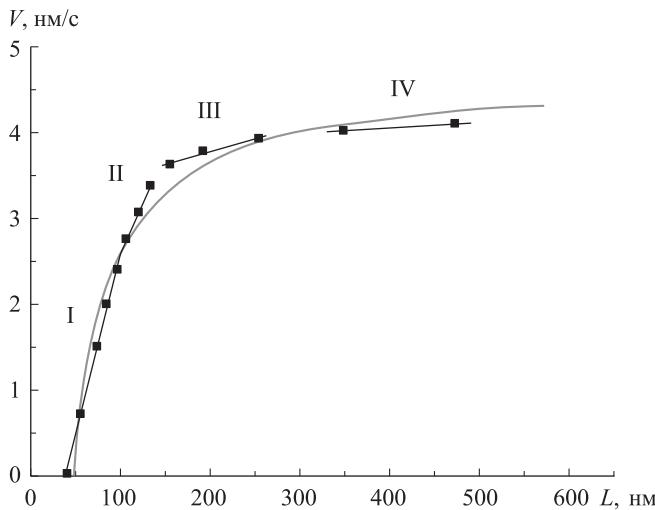


Рис. 9. Зависимость скорости ступени  $V$  от длины ступени  $L$ . График построен на основе расчетных данных для третьего сегмента. Полученные точки аппроксимированы: кривой, соответствующей формуле Гиббса–Томсона  $V = V_\infty [1 - L_c/L] = 4.69(\pm 0.12)[1 - 44.42(\pm 1.47)/L]$ , и прямыми  $V_1 = 1.712(\pm 0.100) + 0.042(\pm 0.001)L$ ,  $V_{11} = 0.201(\pm 0.030) + 0.023(\pm 0.002)L$ ,  $V_{111} = 3.139(\pm 0.130) + 0.003(\pm 0.001)L$ ,  $V_{1111} = 3.7610 + 0.0007L$

длине 345 нм начинает двигаться вперед второй сегмент. Указанные значения длины  $L$  соответствуют переломам на графике зависимости  $V(L)$ . Такой характер зависимости объясняется тем, что, чтобы ступень начала движение по нормали к себе, на ней должен зародиться новый ряд строительных единиц. Как правило, это происходит в результате хаотического блуждания изломов по ступени, и лишь при достаточно высоком относительном пересыщении  $s$  вблизи ступени хаотическое блуждание изломов сменяется упорядоченным дрейфом. Источником изломов при этом становятся одномерные зародыша, возникающие на ступени. Однако при малой равновесной плотности изломов переход к упорядоченному росту с образованием одномерных зародышей переходит уже при низких  $s$  [6].

Критерием смены механизма хаотических блужданий на упорядоченный дрейф является произведение плотности изломов на расстояние между строительными единицами в плотноупакованном ряду. Если  $\rho b \ll 1$ , то область роста посредством образования одномерных зародышей является очень широкой. Как было уже сказано, в нашем эксперименте  $\rho b = 0.017 \ll 1$ .

Нижний предел применимости модели роста с образованием одномерных зародышей определяется как  $s \gg \rho b$ . Действительно, относительное пересыщение в наших исследованиях было  $s = 0.27 \gg 0.017$ . Неравенство  $s \ll 1/(\rho b)^2$  является верхним пределом применимости данной модели. Выражение  $1/(\rho b)^2 = 3460$ , т. е. гораздо больше используемого пересыщения  $s$ .

Таким образом, можно считать, что в нашем эксперименте ступень продвигается посредством образования на ней одномерных зародышей. Как известно, критическая длина одномерного зародыша равна

$$b/s = 6.25/0.27 \approx 23 \text{ нм.}$$

Вычисленная длина одномерного зародыша хорошо согласуется с измеренным параметром  $L^*$  и объясняет, почему при  $L^*$ , меньшем 23 нм, ступень не продвигается

вперед. Это связано с аннигиляцией вновь появившегося ряда.

При движении элементарной ступени посредством образования одномерных зародышей скорость ступени  $V$  выражается следующим образом [6]:

$$V = \rho v a = ab\rho w^{-s}(1+s)^{1/2},$$

где  $\rho_0$  — равновесная плотность изломов.

Однако в [6] сказано, что если длина ступени  $L$  гораздо меньше  $1/\rho$ , но гораздо больше критического размера одномерного зародыша  $b/s$ , то скорость ступени равна

$$V = dIL,$$

где  $I$  — скорость образования одномерных зародышей.

Длина ступени  $L$  в нашем случае находится в пределах  $b/s < L < 1/\rho$  ( $23 \text{ нм} < L \leq 370 \text{ нм}$ ). Причем, как следует из эксперимента, достаточно, чтобы длина ступени была не гораздо больше критической длины одномерного зародыша, а просто больше. Так же длина ступени  $L$  меньше или сравнима со средним расстоянием между изломами  $1/\rho$ . При этом ступень перемещается путем последовательного отложения рядов, что наглядно подтверждается экспериментом.

Таким образом, скорость ступени  $V$  должна быть пропорциональна длине ступени  $L$ , а характер возрастания  $V$  должен определяться особенностями удлинения ступени  $\Delta L$ .

Удлинение ступени происходит за счет движения соседних сегментов: сначала только предыдущего сегмента, а затем предыдущего и последующего. Для примера возьмем сегмент номер 3. Его длина равна  $L_3 = V_2 t$  при  $L_4 < L_{c4}$  и  $L_3 = (V_2 + V_4)t$  при  $L_4 > L_{c4}$ . Скорость ступени  $V_3$ , зависящая от длины, «переживает» скачок роста вместе со скачком роста длины  $L_3$ . Удлинение следующего сегмента  $L_4$  также резко увеличится, когда соседний сегмент (номер 1) преодолеет свою критическую длину. Вместе с длиной  $L_4$  резко возрастет и скорость  $V_4$  этого сегмента, а следовательно, и длина рассматриваемого сегмента  $L_3$ . Так, скорость ступени, зависящая от длины ступени, будет иметь скачки возрастания, пока дислокационная спираль не совершил полный оборот. Для спирали, состоящей из четырех сегментов, зависимость  $V(L)$  будет иметь четыре участка. После выхода сегмента на второй виток спирали его скорость роста становится постоянной.

### Заключение

В настоящей работе впервые с разрешением до кристаллических ячеек наблюдалось развитие первого витка спирали на грани (101) моноклинного кристалла лизосима.

Показано, что кристалл растет посредством упорядоченного дрейфа изломов с образованием одномерных зародышей на торцах ступеней. Экспериментально подтверждена высказанная ранее гипотеза [6], что данный механизм для кристаллов с малой плотностью изломов реализуется уже при низком пересыщении.

Развитие первого витка полигонизованной дислокационной спирали для кристалла с малой плотностью изломов при низком пересыщении не описывается законом Гиббса–Томсона, что согласуется с результатами [1].

Выявлены новые особенности зависимости скорости ступени от ее длины на первом витке спирали. Зависимости  $V(L)$  можно разделить на несколько этапов,

которые хорошо аппроксимируются прямыми. Тангенс угла наклона прямых меняется в моменты преодоления следующими сегментами их критических длин.

Объясняется это тем, что в описанном выше эксперименте длина ступени  $L$  находится в пределах  $b/s < L < 1/\rho$ , поэтому скорость ступени равна  $V = aIL$ , т. е. прямо пропорциональна длине ступени. Так как удлинение сегмента происходит за счет роста смежных ступеней, то вместе с началом движения каждого нового сегмента спирали возрастание длины, а следовательно, и скорости рассматриваемой ступени испытывает резкое увеличение. Скорость ступени выходит на насыщение, когда спираль совершают полный оборот, и все сегменты рассмотренного витка преодолевают свои критические длины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям и Совета по грантам Президента РФ для поддержки молодых российских ученых (грант МК-2758.2007.2).

Авторы благодарны Т. Г. Черневич за огромную помощь в проведении и обработке экспериментов. Также авторы выражают глубокую признательность профессору Л. Н. Рашковичу за полезные беседы в ходе анализа настоящей работы.

## Список литературы

1. Рашкович Л.Н., Гвоздев Н.В., Сильникова М.И., Чернов А.А. // Кристаллография. 2002. **47**. С. 925.
2. Chernov A.A., De Yoreo J.J., Rashkovich L.N., Vekilov P.G. // MRS Bulletin. 2004. **29**, N 12. P. 927.
3. Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А., Черневич Т.Г. // Физика твердого тела. 2003. **45**, № 2. С. 400.
4. Chernov A.A., Rashkovich L.N., Yaminski I.V., Gvozdev N.V. // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. **11**. P. 9969.
5. Рашкович Л.Н., Де Юрео Д.Д., Орм К.А., Чернов А.А. // Кристаллография. 2006. **51**, № 6. С. 1133.
6. Воронков В.В. // Кристаллография. 1970. **15**, № 1. С. 13.
7. Рашкович Л.Н., Шустин О.А., Черневич Т.Г. // Физика твердого тела. 2000. **42**, № 10. С. 1869.
8. Программа Femtoscan Online. <http://spm.genebee.msu.ru/products/fmsprog.html>.
9. Ataka M., Asai M. // J. Cryst. Growth. 1988. **90**, P. 86.
10. Hondon H., Sazaki G., Miyashita S. et al. // Cryst. Growth and Design. 2001. **1**. P. 327.
11. Frank F.C. // Acta Cryst. 1951. **4**. P. 497.
12. De Yoreo J.J., Land T.A., Rashkovich L.N. et al. // J. Cryst. Growth. 1997. **182**. P. 442.
13. Van der Hoek B., Van der Eerden J.P., Bennema P. // J. Cryst. Growth. 1982. **56**. P. 621.
14. Воронков В.В. // Кристаллография. 1973. **18**, № 1. С. 32.
15. Chernov A.A., De Yoreo J.J., Rashkovich L.N. // J. Optoelectronics and Advanced Materials. 2007. **9**, N 5. P. 1191.

## Dislocation spiral formation on the (101) face monoclinic lysozyme crystal: experiments with high resolution

E. V. Petrova<sup>a</sup>, O. A. Shustin, M. A. Vorontsova

*Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.*

*E-mail:* <sup>a</sup>*petrova@polly.phys.msu.ru.*

*In situ* atomic force microscopy method is used for studying elementary processes of crystal growth at low kink density on step ends. On the (101) face of monoclinic lysozyme crystals the images of the first turn of polygonized dislocation spiral with high resolution admissible to discern selected crystal cells are obtained. It is shown that dependence of spiral segment velocity on its length does not fit the Gibbs-Thomson law and represent several straight sections. These results are explained taking into account characteristic property of crystal growth with low kink density at low supersaturation.

*Keywords:* crystal growth, lysozyme, atomic force microscopy.

PACS: 81.10.-h.

Received 28 November 2008.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2009).

## Сведения об авторах

1. Петрова Елена Валерьевна — к. ф.-м. н., научн. сотр.; тел.: 939-29-81, e-mail: petrova@polly.phys.msu.ru.
2. Шустин Олег Аркадьевич — к. ф.-м. н., ст. научн. сотр.; тел.: 939-14-30, e-mail: shustin@polly.phys.msu.ru.
3. Воронцова Мария Александровна — студентка; тел.: 939-29-81, e-mail: vorontsova@polly.phys.msu.ru.