

АСМ-наблюдения растущей в водно-спиртовых растворах поверхности кристалла ретгерсита

Е. В. Петрова

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: petrova@polly.phys.msu.ru

Статья поступила 13.03.2011, подписана в печать 18.05.2011

Проведены исследования роста и растворения кристаллов ретгерсита (α -NiSO₄ · 6H₂O) *in situ* с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) в водных и водно-спиртовых растворах (10–50 мас.% этанола). Внешний вид кристаллов, полученных из водных и водно-спиртовых растворов, одинаков. Спектры комбинационного рассеяния (КР) таких кристаллов идентичны. Показано, что характерные для сульфат-ионов пики на 981 см⁻¹ в КР-спектрах растворов ретгерсита после добавления этилового спирта не меняются. Спектры поглощения водных и водно-спиртовых растворов ретгерсита также имеют одни и те же характерные особенности. Методом АСМ в водно-спиртовом растворе получены изображения холмиков роста на грани (001) кристалла ретгерсита непосредственно в процессе роста. Приводится геометрический расчет истинного направления ступеней роста по серии искаженных *in situ* АСМ-изображений. Оценен кинетический коэффициент ступеней роста в водном и водно-спиртовом растворе ретгерсита.

Ключевые слова: рост кристаллов, свойства растворов, атомно-силовая микроскопия, ретгерсит, α -NiSO₄ · 6H₂O, водно-спиртовой раствор.

УДК: 548.5. PACS: 81.10.Dn, 68.37.Ps, 64.70.dg.

Введение

Известно, что временное разрешение атомно-силового микроскопа (АСМ) часто оказывается недостаточным для исследования *in situ* кристалла, поверхность которого меняется быстрее, чем сканируется одно изображение. Как правило, *in situ* АСМ используется для наблюдения поверхностных процессов медленно растущих кристаллов белков и малорастворимых соединений [1–8]. В то же время большинство кристаллов, важных для практического применения, относятся к классу хорошо растворимых веществ. Изучение кинетики и морфологии поверхностей таких кристаллов представляет большой интерес как с научной, так и прикладной точек зрения. Исследование кристаллов хорошо растворимых соединений при высоком, близком к молекулярному, разрешении непосредственно в процессе роста, как правило, не удается из-за больших значений кинетического коэффициента движения ростовых ступеней. Из-за локального нагрева раствора (до 5°С) лазером, падающим на зонд микроскопа, обеспечить высокоточный контроль температуры (до 0.02°С [9]) в потоке раствора соли с большой растворимостью практически невозможно.

В данной работе предлагается метод уменьшения кинетического коэффициента ступеней роста снижением растворимости исходного реагента за счет добавления в раствор этилового спирта. Впервые этот метод был опробован нами в АСМ-экспериментах по росту кристаллов бифталата калия [10], а в этой работе метод был применен к кристаллам шестиводного сульфата никеля α -NiSO₄ · 6H₂O (минерал ретгерсит) [11]. Известно, что растворимость ретгерсита в этаноле при комнатной температуре очень мала [12]. Образование ямок травления на поверхности кристаллов ретгерсита

в спирте изучалось в [13, 14] при высокой температуре порядка 80°С.

Выбранный в качестве объекта исследований кристалл ретгерсита известен своими оптическими свойствами и широко используется как фильтр в ультрафиолетовом диапазоне спектра [15, 16].

Мы хотели узнать, оказывает ли влияние добавление этилового спирта на структурные единицы кристалла, в частности ионы Ni · 6H₂O²⁺ и SO₄²⁻, из которых он строится. В этом исследовании сравнивались оптические свойства водно-спиртовых растворов ретгерсита, обусловленные присутствием никеля, по сравнению с водными методом спектрофотометрии. По пикам рамановских сдвигов определялось состояние ионов SO₄²⁻ в различных растворах и кристаллах, полученных из водных [17] и водно-спиртовых растворов. Важным этапом работы считалось сравнение АСМ-изображений дислокационных холмиков роста на поверхности кристаллов, выращенных в водных и водно-спиртовых растворах.

1. Методика и эксперимент

Для приготовления растворов и кристаллических образцов использовался реактив α -NiSO₄ · 6H₂O фирмы Scharlau, соль имела характерную тетраэдрическую огранку крупинки сине-зеленого цвета. Раствор готовился следующим образом: к дистиллированной воде, прошедшей ионообменную колонку Milli-Q, добавлялся этиловый спирт 95% фирмы Ферейн в количестве 10, 20, 30, 40 или 50 мас.% от общей массы растворителя. Затем сухая соль ретгерсита заливалась водно-спиртовым растворителем и нагревалась до расплавления соли на дне сосуда со смесью. Сосуд выдерживали в термостате при заданной температуре не менее 7 дней до появления на дне кристаллов ретгерсита

и полного исчезновения концентрационных потоков. Таким образом получались прозрачные, светло-зеленые водно-спиртовые растворы ретгерсита с равновесной концентрацией при заданной температуре. Насыщенность зеленой окраски и прозрачность растворов сильно зависели от концентрации спирта. Кристаллы имели габитус и цвет характерный для кристаллов ретгерсита. Использование в опытах кристаллических образцов, полученных из водных и водно-спиртовых растворов, разницы не показало.

Оптические свойства растворов изучались с помощью спектрофотометра HP 8452 в кварцевой кювете толщиной 1 см.

Комбинационное рассеяние света исследовалось на рамановском спектрометре Ramanog U1000 фирмы Jobin Yvon с практической разрешающей способностью $\pm 1 \text{ см}^{-1}$. Источником излучения служил перенастраиваемый аргоновый лазер Stabilite 2017 фирмы Spectra Physics, работавший на длине волны 514.5 нм. Спектры записывались с шагом 0.2 нм. Диаметр сфокусированного пучка был порядка 5 мкм.

Атомно-силовой микроскоп Nanoscope IIIa фирмы Digital Instruments использовался для исследования поверхности кристаллов. Наблюдения проводились *in situ* в жидкостной кварцевой ячейке той же фирмы. Сканирование осуществлялось в контактном режиме. Температура раствора контролировалась на входе в ячейку микроскопа с помощью прибора CN7600 фирмы Omega с точностью до 0.1°C. Дополнительно температура тестировалась с помощью термодпары непосредственно внутри жидкостной ячейки. Поток раствора обеспечивался перистальтическим насосом фирмы Ismatec и составлял ~ 0.5 мл/мин, что обеспечивало кинетический режим роста.

2. Результаты и обсуждение

Целью работы было исследовать закономерности роста грани (001) кристалла ретгерсита непосредственно в процессе роста методом атомно-силовой микроскопии *in situ*.

Первая серия опытов была посвящена росту кристаллов ретгерсита из водных растворов. Известно, что спонтанно ретгерсит кристаллизуется в области температур от 31.5 до 53.3°C [11]. Нами было показано, что в присутствии затравки кристаллы ретгерсита могут расти и при температурах ниже указанной области [18]. Опыты проводились при комнатной температуре $\sim 25^\circ\text{C}$. Растворимость ретгерсита была определена методом концентрационных потоков и составляла $\sim 0.712 \text{ г/см}^3$ при 25°C .

В ходе экспериментов было обнаружено, что высокая растворимость исследуемого кристалла требует особо точного температурного контроля пересыщения для достижения скорости ступеней роста, коррелирующих со скоростью сканирования поверхности АСМ. Поддержание температуры в жидкостной ячейке микроскопа с точностью до сотых градуса затруднительно из-за того, что в течение эксперимента головка микроскопа и измерительная ячейка нагреваются за счет нагрева блока электроники и излучения лазера до 5°C относительно комнатной температуры. Для получения качественного изображения поверхности площадью до 15×15 мкм необходим режим сканирования с частотой от 1 до 20 Гц и количеством строк на кадр от 256 до 512, таким образом время получения одного изображения варьируется от 13 с до 8.5 мин. Очевидно, что поверхность растущего кристалла меняется значительно быстрее. Попытки наблюдения кристаллической поверхности также осложнялись существенным поглощением излучения красного света полупроводникового лазера микроскопа раствором ретгерсита, который при указанной выше концентрации имеет темно-зеленую окраску.

С целью значительного, не температурного снижения скорости роста кристалла в качестве растворителя была использована смесь дистиллированной воды и этилового спирта. Были опробованы несколько соотношений спирта и воды: 10, 20, 30, 40, 50 масс.% спирта на 100 г раствора.

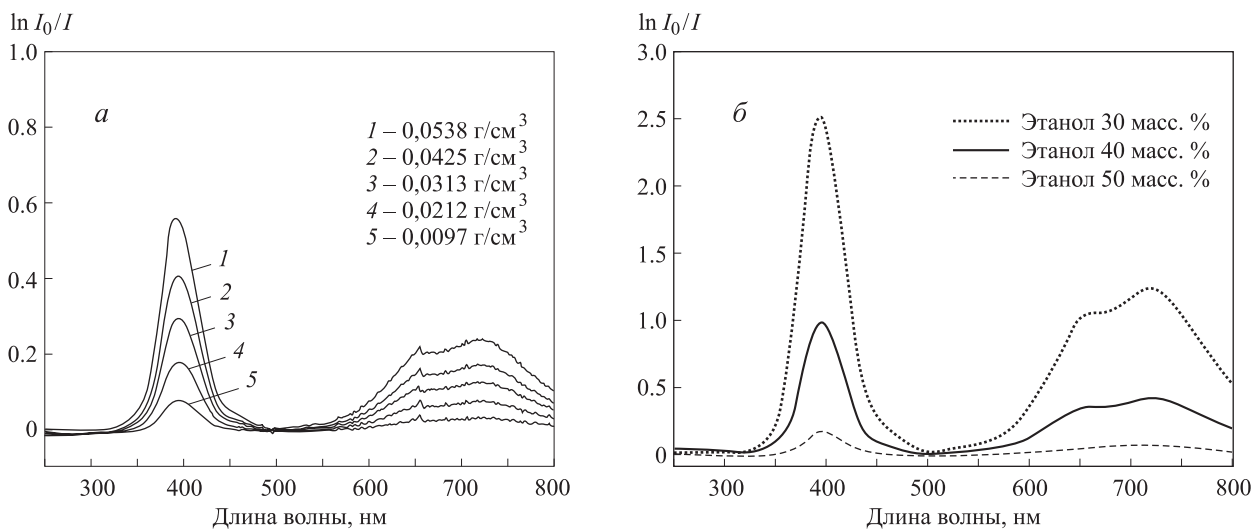


Рис. 1. Спектры поглощения растворов $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: водные растворы пяти концентраций, указанных на графике, коэффициент абсорбции $A = 20 \pm 0.2 \text{ см}^2/\text{г}$ (а); насыщенные при комнатной температуре водно-спиртовые растворы, указаны массовые доли этанола (б)

Чтобы проверить, меняется ли структура растворенной соли ретгерсита в новом растворителе, мы получили спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния растворов ретгерсита с различными соотношениями воды и спирта.

Спектры поглощения были сняты для водных растворов, различных концентраций при комнатной температуре (рис. 1, *a*). Интенсивность пика на длине волны 394 нм зависит от концентрации соли в растворе линейно.

Спектры поглощения растворов ретгерсита, в которых в качестве растворителя использовалась водно-спиртовая смесь, содержащая 30, 40 и 50 мас.% этанола (рис. 1, *b*), имели аналогичный вид. Максимальное значение пика поглощения на длине волны 394 нм для раствора 50 мас.% — 0.1578, 40 мас.% — 0.9686, для раствора 30 мас.% значение максимума существенно превышает 1 и приведено для качественной оценки — 2.5503. Поглощение света ретгерситом в ультрафиолетовом диапазоне обусловлено присутствием ионов никеля. Таким образом, можно считать, что этот элемент системы не претерпевает существенных изменений после добавления этилового спирта в раствор.

КР-спектры кристаллов ретгерсита, выращенных из водных и водно-спиртовых растворов, в области от 550 до 1100 см^{-1} оказались идентичны.

Эксперименты по комбинационному рассеянию растворов ретгерсита показали, что вид спектра водного раствора (рис. 2, *a*) аналогичен спектру кристаллов. Пики интенсивностей зависят от концентрации соли линейно [19]. В водно-спиртовых растворах в спектрах Рамана в пределах от 400 до 1100 см^{-1} возникает дополнительный пик при 881 см^{-1} (рис. 2, *b*). Отметим, что наиболее интенсивный пик при 983 см^{-1} , соответствующий сульфат-ионам, не меняет свое положение и форму. КР спектр чистого спирта имеет сходный пик при 886 см^{-1} , который соответствует связям С–С–О [20–22]. Таким образом, пики, характеризующие спиртовые частицы в растворе, претерпевают некоторые изменения по сравнению с чистым спиртом после

добавления соли ретгерсита, что требует дальнейших исследований.

Были определены растворимости для водно-спиртового раствора ретгерсита 50 мас.% при 40°C ($C = 0.014 \text{ г/см}^3$) и 25°C ($C = 0.007 \text{ г/см}^3$), что соответствовало температурам насыщения и переохлаждения, при которых проводились АСМ-эксперименты.

Пересыщение $s = C/C_0 - 1$ (где C и C_0 — действительная и равновесная концентрации соответственно) в водно-спиртовых растворах по сравнению с водным раствором возрастает. При переохлаждении от 40 до 25°C отношение $C/C_0 = 1.13$ в воде и $C/C_0 = 1.99$ в 50 мас.% водно-этанольном растворе.

Пересыщение s можно выразить через частоты присоединения ω^+ и отрыва ω^- строительных частиц от изломов на торцах ростовых ступеней как $s = \omega^+/\omega^- - 1$. Учитывая соотношение концентраций, получим $\omega_{50\% \text{ ethanol}}^- \sim 10^{-2} \omega_{\text{water}}^-$. Исходя из того что кинетический коэффициент ступеней $\beta \sim \omega^-$, можно показать, что β снижается на 2 порядка в водно-спиртовом растворе по сравнению с водным.

Если верно предположение о том, что в зависимости от растворителя меняется только кинетика роста, а механизм роста остается тем же самым, то внешний вид ростового холма должен быть одинаков в обоих растворителях.

Ex situ АСМ-эксперимент по изучению морфологии поверхности кристалла ретгерсита в водном растворе показал, что грань (001) имеет дислокационные холмики роста квадратной формы (рис. 3) с характерной особенностью — пересекающимися ступенями на углах спирали [23, 24].

Как уже отмечалось, в экспериментах *in situ* по атомно-силовой микроскопии в водно-спиртовых растворах опробовались различные концентрации спирта. Воспроизводимые изображения ступеней роста появились начиная с 20 мас.% соотношения этанола и воды. Развитие дислокационного источника роста впервые нам удалось пронаблюдать в 40 мас.% водно-спиртовом растворе (рис. 4).

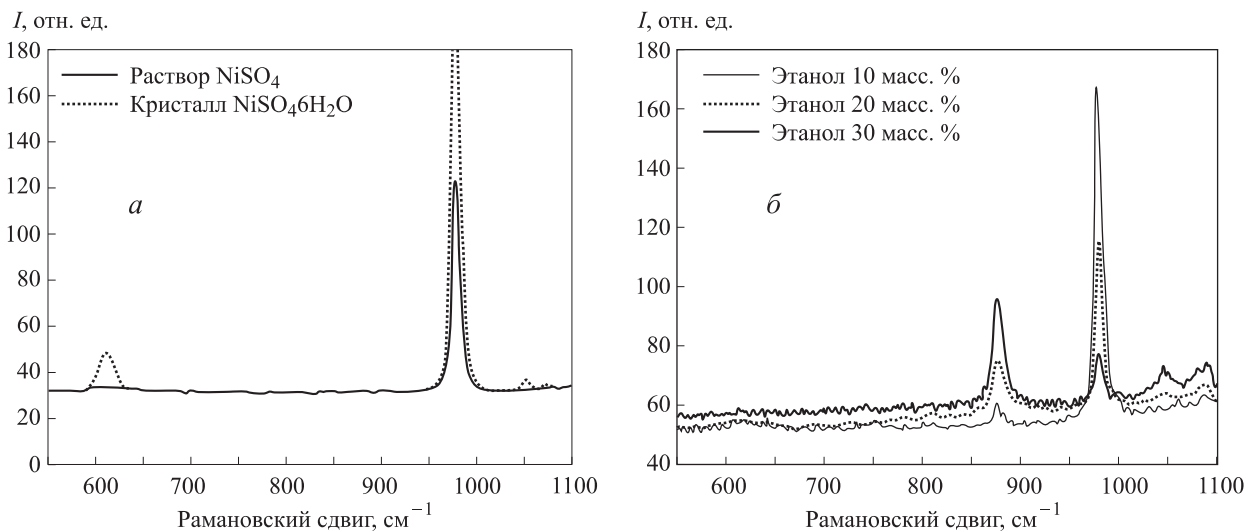


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния водного раствора и кристалла ретгерсита (*a*); насыщенные при комнатной температуре водно-спиртовые растворы ретгерсита (*b*)

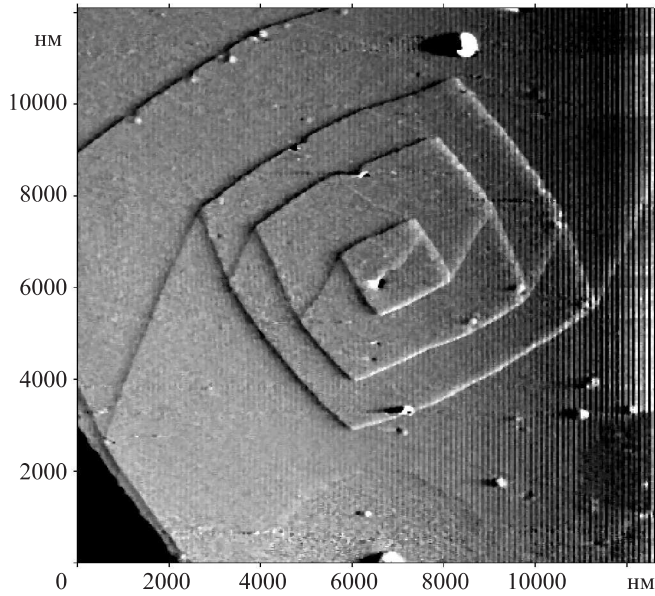


Рис. 3. Внешний вид дислокационного холмика роста на грани (001) кристалла $\alpha\text{-NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выращенного из водного раствора

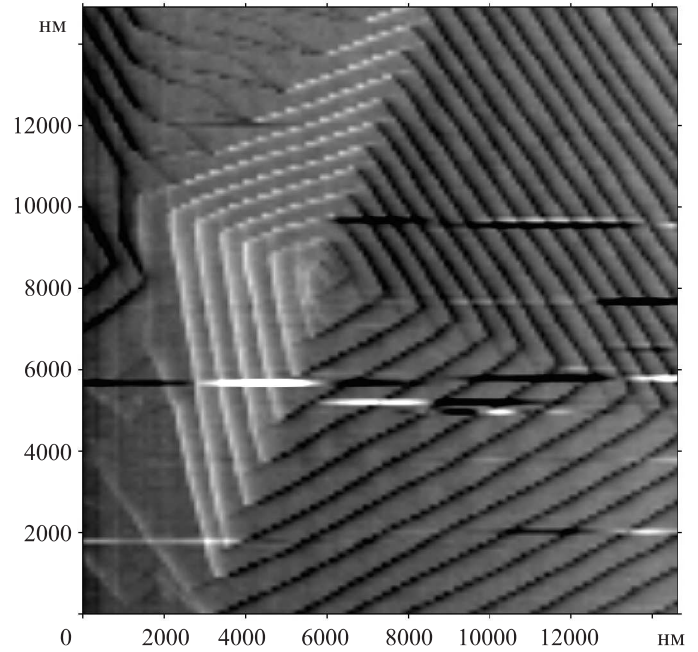


Рис. 4. Дислокационный источник роста на грани (001) кристалла ретгерсита. Частота сканирования 10 Гц, 128 строк сканирования на кадр, направление сканирования — слева направо и сверху вниз

Период обращения спирали $T = \lambda/V$, где λ — расстояние между степенями в эшелоне ступеней ($\langle \lambda \rangle = 530$ нм), V — скорость элементарной ступени ($\langle V \rangle = 220$ нм/с), был равен приблизительно 2.4 с. Время сканирования одного изображения около 7 с. Таким образом, между съемками двух последовательных изображений спираль роста успевала совершить 2.9 оборота. Для изучения формирования первого витка дислокационной спирали лучшим из опробованных оказался 50 мас.% водно-спиртовой раствор, так как в таком растворе поверхностные процессы проходили медленно в широкой области температур.

Обратим внимание на то, что если ступени роста перемещаются во время сканирования, то их АСМ-изображения не будут соответствовать реальным. Этим объясняется отличие формы холма на изображениях, снятых при движении сканера вверх и вниз на рис. 5. Искажение истинного направления ступеней зависит от скорости их движения.

Используя простые геометрические построения, по наклону прямых ступеней на АСМ-изображениях можно вычислить истинный угол между движущимися ступенями и осью Y , а также истинную скорость

движения ступени. Для этого нужно взять последовательно снятые кадры, отсканированные вверх, а затем вниз, или наоборот. На рис. 6 приведено схематическое изображение ступени для расчета.

Известными являются размер кадра (или его часть) L , частота сканирования H и число сканов на кадр (или на его часть) S . Скорость движения ступени V_{st} постоянна. Тогда за время сканирования одного кадра ступень сместится на расстояние $\Delta x = V \cdot S/H$, где V — проекция скорости ступени на ось X . Тангенс истинного угла наклона θ равен $\text{tg } \theta = a/L$, откуда $a = L \text{tg } \theta$.

Запишем тангенс угла наклона при сканировании изображения вверх ($\text{tg } \theta_{\uparrow}$) и при сканировании вниз ($\text{tg } \theta_{\downarrow}$):

$$\text{tg } \theta_{\uparrow} = (a + \Delta x)/L = \text{tg } \theta + VS/HL, \quad (1)$$

$$\text{tg } \theta_{\downarrow} = (a - \Delta x)/L = \text{tg } \theta - VS/HL. \quad (2)$$

Сложив выражения (1) и (2), найдем тангенс истинного угла наклона ступени

$$\text{tg } \theta = (\text{tg } \theta_{\uparrow} + \text{tg } \theta_{\downarrow})/2.$$

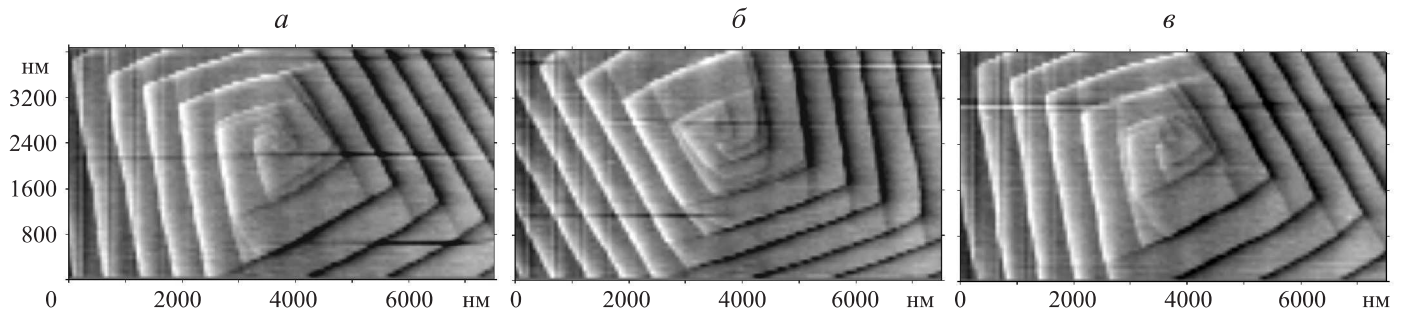


Рис. 5. Последовательность АСМ-изображений ростового холмика на грани (001) кристалла ретгерсита. Направление сканирования: вниз (а, в) и вверх (б). Частота сканирования 20 Гц, количество строк сканирования на кадр: 64 линии

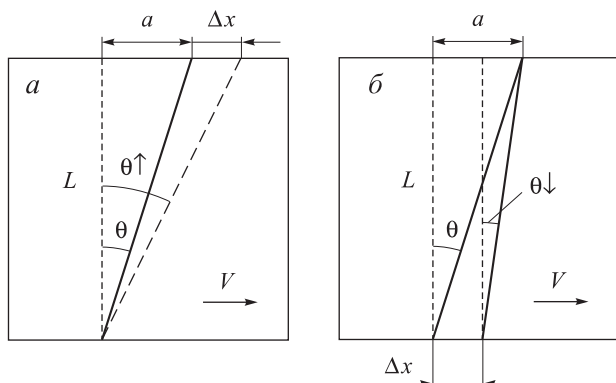


Рис. 6. Геометрические построения для расчета реального наклона и скорости движения ступени по ее искаженным АСМ-изображениям: сканирование вверх (а) и вниз (б)

Вычтем (2) из (1) и получим выражения для горизонтальной проекции и истинной скорости движения ступени

$$V = (\operatorname{tg} \theta_{\uparrow} - \operatorname{tg} \theta_{\downarrow})HL/2S, \quad V_{st} = V \cos \theta.$$

Расчет истинного направления ступеней по АСМ-изображениям *in situ* на рис. 4 показал, что реальная форма холма квадратная и соответствует внешнему виду холмика роста в водном растворе (рис. 3). Несовпадение ориентации тонких ступеней в углах полигональной дислокационной спирали, вероятно, связано с тем, что в процессе удаления остатков водного раствора с поверхности кристалла (рис. 3) не удалось избежать небольшого растворения поверхности.

В качестве особенностей кристаллов, выращенных из водных и водно-спиртовых растворов, следует отметить поведение поверхности этих кристаллов в атмосфере. Поверхность кристаллов из водных растворов постепенно дегидратируется. Поверхность кристаллов из водно-спиртовых растворов относительно быстро покрывается частицами неопределенного происхождения, адсорбированными из атмосферы.

Заключение

Нам удалось приступить к изучению поверхностных процессов растущего кристалла ретгерсита методом атомно-силовой микроскопии *in situ* благодаря использованию водно-спиртового раствора. Добавление этилового спирта значительно снижает растворимость сульфата никеля в воде. Кинетический коэффициент ступеней роста уменьшается на два порядка. Морфология растущей поверхности кристалла не изменяется, что подтверждено определением истинного направления движущихся ступеней роста. Из опробованных растворов наиболее подходящим для наших целей оказался 50 мас.% этанола в воде.

Методами спектрофотометрии и рамановской спектроскопии было показано, что строительные единицы кристалла, в частности ионы никеля и сульфат-ионы, существенных изменений в водно-спиртовых растворах не претерпевают.

Важно, что снижение растворимости за счет добавления этилового спирта позволяет увеличить прозрачность насыщенно-зеленых растворов ретгерсита

и предотвратить поглощение красного излучения детектирующего лазерного пучка.

Таким образом, можно считать, что использование водно-спиртовых растворов для изучения процессов кристаллизации хорошо растворимых веществ является эффективным способом снижения кинетического коэффициента ступеней роста до пригодного для опытов *in situ* с высоким разрешением.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Н. А. Тюриной за проведение экспериментов по комбинационному рассеянию и студентке М. А. Воронцовой за помощь в приготовлении образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09.02-00314а).

Список литературы

1. De Yoreo J.J., Vekilov P.G. // Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds. P. M. Dove, J. J. De Yoreo, S. Weiner. Mineralogical Society of America Geochemical Society, Chantilly (VA). 2003. **54**. P. 57.
2. Qiu S.R., Orme C.A. // Chem. Rev. 2008. **108**. P. 4784.
3. Durbin S.D., Carlson W.E. // J. Crystal Growth. 1992. **122**. P. 71.
4. McPherson A. Crystallization of biological macromolecules. Cold Spring Harbor; N. Y., 1999.
5. Gvozdev N.V., Petrova E.V., Chernevich T.G. et al. // J. Crystal Growth. 2004. **261**. P. 539.
6. Chernov A.A., Petrova E.V., Rashkovich L.N. // J. Crystal Growth. 2006. **289**. P. 245.
7. Петрова Е.В., Шустин О.А., Воронцова М.А. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2009. № 3. С. 69.
8. Kowacz M., Putnis C.V., Putnis A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2007. **71**. P. 5168.
9. Рашкович Л.Н., Шустин О.А. // УФН. 1987. **151**. С. 529.
10. Рашкович Л.Н., Петрова Е.В., Шустин О.А. и др. // Физика твердого тела. 2003. **45**, № 2. С. 400.
11. Mellor J.W.A. Comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. L.; N. Y.; Toronto, 1930. **15**.
12. Химическая энциклопедия / Под ред. И. Л. Кнунянца. М., 1988.
13. Thomas J.M., Renshaw G.D. // J. Chem. Soc. A. 1969. P. 2756.
14. Thomas J.M., Evans E.L., Clarke T.A. // J. Chem. Soc. A. 1971. P. 2338.
15. Маноменова В.Л., Руднева Е.Б., Волошин А.Э. и др. // Кристаллография. 2005. **50**, № 5. С. 937.
16. Соболева Л.В., Руднева Е.Б., Смольский И.Л. // Кристаллография. 1998. **43**. С. 756.
17. Integrated database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. <http://rruff.info>
18. Петрова Е.В., Воронцова М.А., Маноменова В.Л. // XIV Нац. конф. по росту кристаллов (Москва, 6–10 декабря 2010): Тез. докл. М., 2010. Т. 1. С. 44.
19. Петрова Е.В., Воронцова М.А., Маноменова В.Л. и др. // Кристаллография. В печати.
20. Dixit S., Crain J., Poon W.C.K. et al. // Nature. 2002. **416**. P. 829.
21. Агеев Д.В., Пацаева С.В., Рыжиков Б.Д. // Журн. прикл. физики. 2008. Сент.–окт. С. 640.
22. Burikov S., Dolenko T., Patsaeva S. et al. // Mol. Phys. 2010. **108**. P. 2427.
23. Van Enckevort W.J.P., Klaper H. // J. Crystal Growth. 1987. **80**. P. 91.
24. Van Enckevort W.J.P., Bennema P. // Acta Cryst. A. 2004. **60**. P. 532.

AFM observation of growing in water-alcohol solution surface of retgersite crystal**E. V. Petrova***Department of Polymer and Crystal Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: petrova@polly.phys.msu.ru.*

In situ investigation of growth and dissolution of retgersite crystals (α -NiSO₄ · 6H₂O) has been made by atomic force microscope (AFM) in water-alcohol solutions (10–50 wt.% of ethanol). Crystal habits grown in aqueous and water-alcohol solutions were uniform. Raman scattering spectra of these crystals are identical. It is shown typical peak of sulfate ions at 981 cm⁻¹ doesn't change after ethanol addition. Absorption spectra of aqueous and water-alcohol solutions are of the same characters. Images of growth hillock on the (001) face of retgersite crystal were obtained by means of AFM directly in growth process. It is given geometrical figure for real growth step direction recovered from drawn *in situ* AFM images. Kinetic coefficient of growth step is estimated for aqueous and water-alcohol retgersite solutions.

Keywords: crystal growth, species, water-ethanol solution, atomic force microscopy, retgersite, α -NiSO₄ · 6H₂O.

PACS: 81.10.Dn, 68.37.Ps, 64.70.dg.

Received 13 March 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 5(2011).

Сведения об авторе

Петрова Елена Валерьевна — канд. физ.-мат. наук, науч. сотр.; тел.: (495) 939-2981, e-mail: petrova@polly.phys.msu.ru.