

岛津扫描探针显微镜表征水中方解石 (104) 晶面的晶格结构及固液界面结构

SPM-002

摘要: 方解石是一种广泛存在的碳酸钙矿物,与自然界中的生物矿化过程息息相关,在分子水平对其进行表征,对解析生物矿化的内在机理具有重大意义。本文采用岛津 SPM-8100FM 调频模式在分子水平表征方解石 (104) 晶面的晶格结构;同时采用其独特的 Z-X 扫描技术,清晰地观察到方解石与水介质之间的界面结构。

关键词: 扫描探针显微镜 方解石 晶体结构 固液界面

方解石为一种碳酸钙矿物,在大自然、生物体中广泛存在,具有重要的生物作用,如参与生物矿化,即在一定的生理微环境下,生物体通过调控生物大分子,生成无机矿物。在分子水平表征方解石的晶体结构,对解析生物矿化的过程及内在机理具有重要的作用。

目前 X 射线衍射技术、透射电子显微镜等均可表征材料的晶体结构。如 X 射线衍射技术可分析材料的晶型、晶格常数、结晶度等信息,但无法直接观察到晶格内部原子的周期排列。透射电子显微镜技术可解决上述问题,但其测试条件严苛,需在真空、高压条件下进行测试,且样品制备繁杂。而扫描探针显微镜

在常温常压下利用探针与样品表面微弱的原子间相互作用,即可在分子水平实现对样品晶体结构的高分辨表征,且样品无需特殊处理,易于操作、便于推广。同时,利用岛津独特的 Z-X 扫描技术可对材料与周围介质之间的界面进行观察,结合常规的二维平面 (XY 面) 表征,可建立材料的三维空间结构,对深入研究材料的形成机理具有重要的推动作用。

本文采用岛津岛津 SPM-8100FM,在水溶液环境中,对方解石 (104) 晶面的晶格结构及其与水的界面形貌进行表征。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津扫描探针显微镜 SPM-8100FM



图 1 扫描探针显微镜 SPM-8100FM

1.2 分析条件

模式: 调频模式

探针: 弹性系数 42 N/m

像素: 256 x 256

扫描环境: 液体 (水) 环境中

扫描范围: 5 nm x 5 nm (X-Y 面)

3 nm x 5 nm (Z-X 面)

1.3 样品及处理

用刀片从块状方解石上撬取小片方解石，然后用 AB 胶将获得的小片方解石固定在液体池中，其中，新解离的面朝上作为测试面。

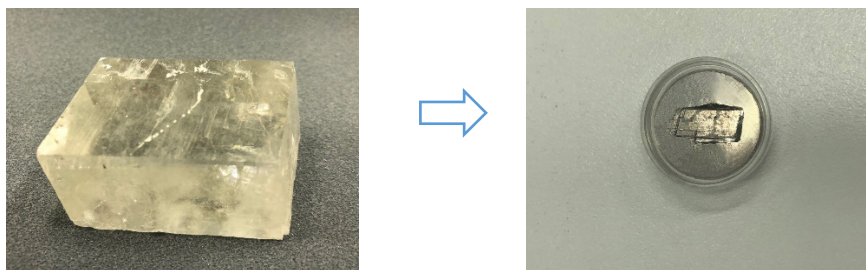


图 2 样品光学图片：左图为块状方解石图片，右图为固定在液体样品池中的片状方解石图片

■ 结果与讨论

2.1 方解石 (104) 晶面的晶格结构

SPM-8100FM 通过使用图 3 的液体样品池，可以在溶液中进行样品的观察测试。

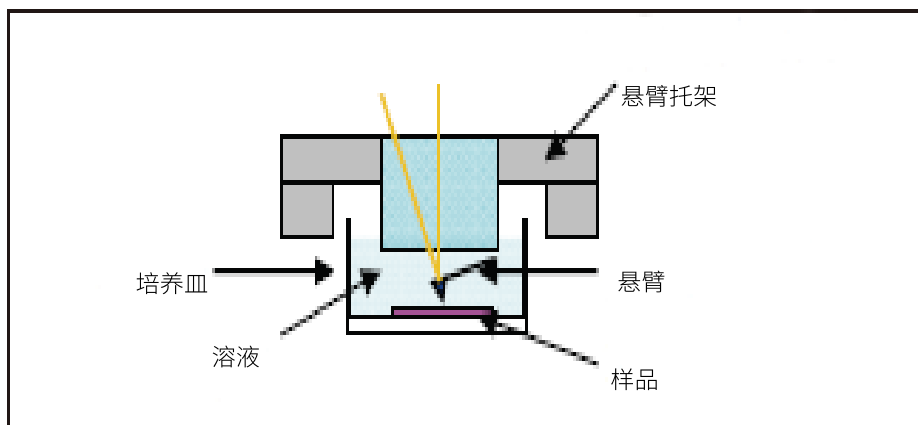


图 3 液体样品池示意图

首先采用 SPM-8100FM 调频模式在 $5\text{ nm} \times 5\text{ nm}$ 范围内进行 XY 面扫描，表征方解石的晶格结构，如图 4 (a) 所示。由图可以观察到规整周期排列的晶格结构，其晶胞尺寸为 $0.82\text{ nm} \times 0.42\text{ nm}$ (图中红色虚线框)，理论上两个单位矢量的长度应分别为 0.81 和 0.50 nm ，如图 4 (b) 所示^[1]。其中短轴方向的测试值与理论值中存在一定的偏差，其原因是由于测试过程中的热漂移造成的。另外，本文与传统调幅模式的 SPM 在相同扫描范围所得方解石的晶格结构进行对比 (图 5)，发现传统调幅模式的仪器所得图像的分辨率较低，无法清晰的观察到方解石 (104) 面的周期性结构，充分证明了 SPM-8100FM 在高分辨测试方面具有巨大的优势。

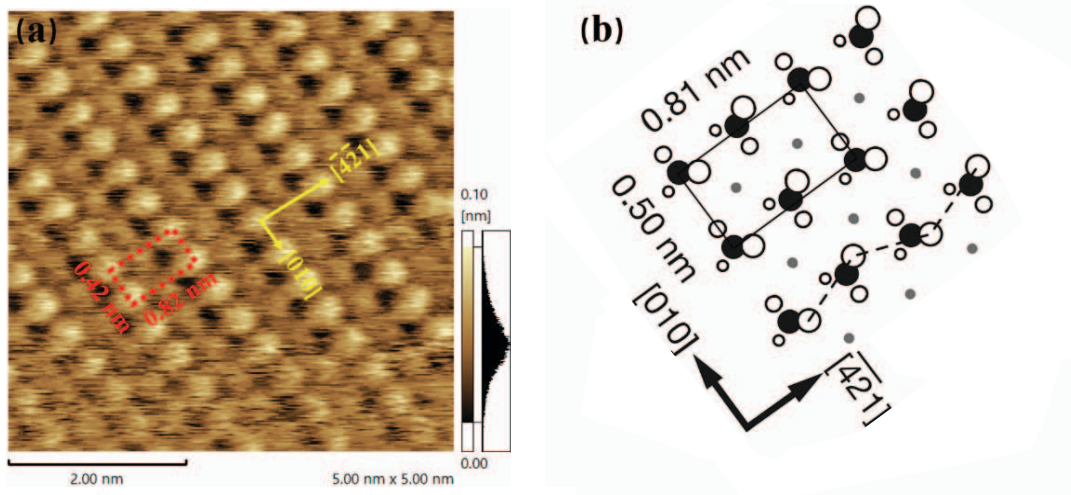


图 4 采用 SPM-9100FM 调频模式所得方解石的 SPM 图。

(a) 方解石 (104) 面的高分辨图, (b) 方解石 (104) 面的理论晶格模型

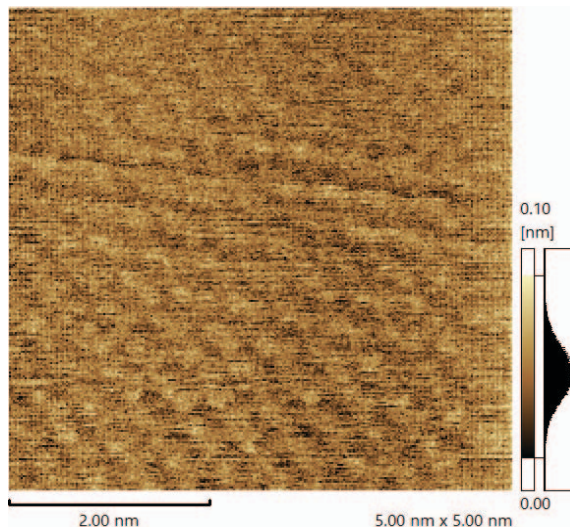


图 5 采用传统调幅模式的仪器扫描所得方解石的 SPM 图

2.2 方解石 / 水界面结构

SPM-8100FM 调频模式可以进行固液界面 Z-X 方向的测试研究。其测试原理是：振动的探针受到外力作用时，其自身的振动频率会发生偏移，受到外力越大，其振动频率的偏移值越大。利用该技术可表征方解石与水介质的界面结构，其结果如图 6 所示。图中黑色区域为方解石，其上方狭长的亮蓝色区域即为方解石表面吸附的规整排列水分子层，其中红色虚线框内较亮部分为水分子。图中曲线分别为 Z 方向上（深黄色与蓝色处）深度与探针振动频率偏移值的曲线图。该实验结果与理论计算模型^[2]（图 7）相符合，更重要的是，测试所得的第一层水分子距方解石表面的距离为 0.15 nm，第二层水分子距方解石表面的距离为 0.34 nm，与文献中给出的理论计算数据（第一层水分子距固体表面 0.12~0.23 nm，第二层水分子距固体表面 0.3~0.35 nm）相一致。该数据的获得为进一步分析方解石与水分子的相互作用，提供了直接的实验支持。

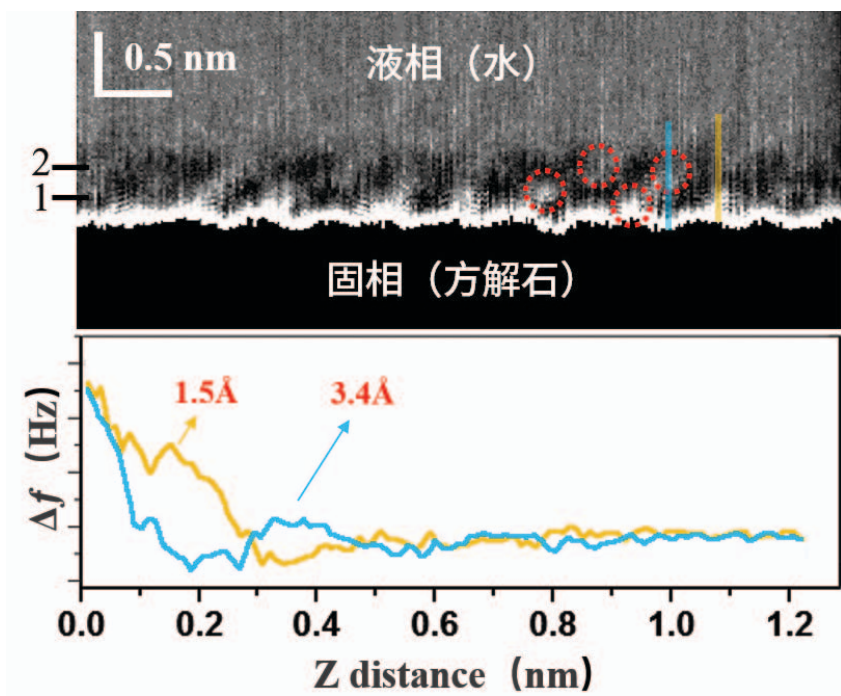


图 6 SPM-8100FM 在固液界面 Z-X 方向扫描所得方解石的 SPM 图及水分子分层信息

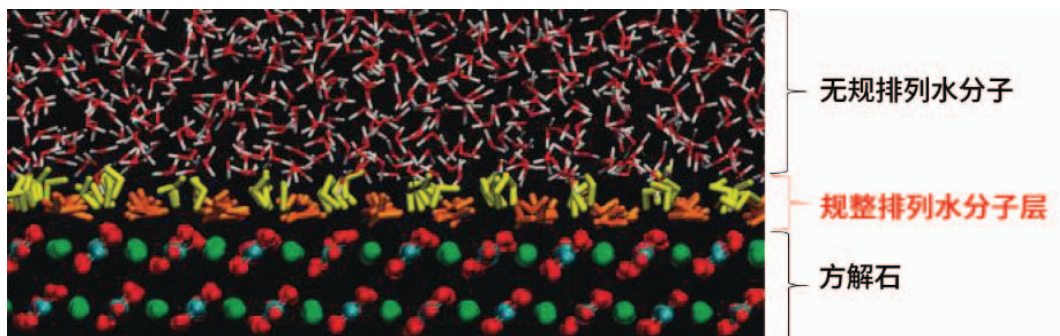


图 7 方解石与水分子的理论计算模型图

■ 结论

本文采用 SPM-8100FM 调频模式在对方解石 (104) 晶面 (XY 平面) 的晶格结构进行分子水平表征的同时, 借助其独有的 Z-X 扫描技术, 对方解石与水的界面结构进行了观察, 有望构建方解石的三维结构模式, 为后续研究方解石的形成机理及其在生物矿化中的重要作用提供实验依据。

参考文献

- [1] Hirotake Imada, Kenjiro Kimura, and Hiroshi Onishi. Langmuir 2013, 29, 10744 – 10751.
[2] Paolo Raiteri, Julian D. Gale, David Quigley and P. Mark Rodger. J. Phys. Chem. C 2010, 114, 5997–6010.

岛津应用云

