

高分解能 走査型プローブ顕微鏡 HR-SPM/
周波数変調原子間力顕微鏡 FM-AFM

SPM-8100FM による カルサイト（方解石）の原子分解能観察

はじめに

カルサイト（方解石）は炭酸カルシウムから成る鉱物で、自然界や生物体内に広範囲に存在し、生態系に対して重要な働きをしています。例えば生物が炭酸カルシウムなどの無機鉱物を析出する生物鉱化現象は、環境に優しい物質の合成につながる可能性があり、バイオミメティクス分野でも注目されています。原子分解能でカルサイトの結晶構造を観察することは、生物鉱化の過程およびメカニズムの解明の一助となります。図1は、自然界から採取されたカルサイトの結晶です。

K. Kuroda, R. Liu, R. Fuji, S. Moriguchi



図1 カルサイトの結晶

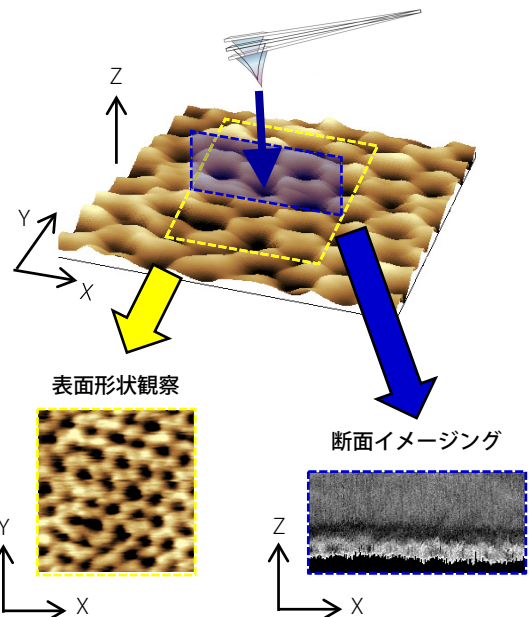


図2 SPM-8100FM による結晶構造観察と液体構造観察のイメージ

結晶構造の解析

走査型プローブ顕微鏡（SPM/AFM）の他にも、X線回折や透過型電子顕微鏡などで結晶構造を解析することができます。しかし、X線回折では、原子の周期配列を直接可視化することはできません。透過型電子顕微鏡は原子配列を観察することができますが、真空、高圧下で測定する必要がある、サンプル調製が難しいなど、その測定は容易ではありません。

高分解能走査型プローブ顕微鏡 SPM-8100FM は、サンプルに特別な処理なく、常温常圧下で原子分解能の観察を行います。また、断面イメージングにより、固体材料と液体の界面における液体構造を観察することができます。表面形状観察で得られた原子・分子の配列と断面イメージングで得られた液体構造の特徴を合わせて考察することにより、結晶表面の構造が液体に及ぼす影響を3次元的に解析することができます。図2は、SPM-8100FMによる結晶構造観察と液体構造観察のイメージです。

SPM-8100FM による液中観察

SPM-8100FM を用いて、水中におけるカルサイト（104）結晶面の格子構造および界面における水の構造を評価しました。

SPM-8100FM で液中観察を行う際には、専用シャーレの底面に固体試料を固定し、シャーレを液体試料で満たします。そして、カンチレバーを固液界面に接近させ、走査させます。図3に、液中観察のセッティングを示します。

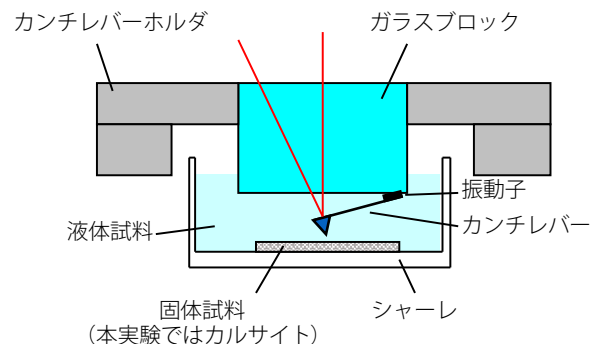


図3 液中観察のセッティング

■カルサイトの(104)劈開面の原子像

SPM-8100FMを用いて測定したカルサイトの(104)劈開面の原子像を図4(a)に示します。原子が規則正しく並んでいることがわかります。格子サイズは、図中に白い破線で示した通り0.82 nm×0.42 nmでした。

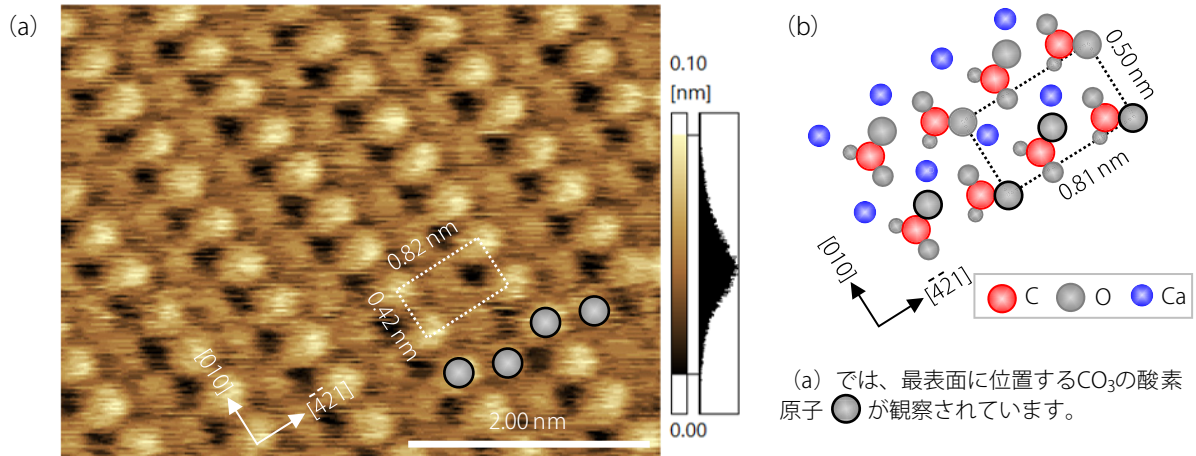


図4 (a) SPM-8100FMで測定したカルサイトの原子像、(b) カルサイトの(104)劈開面の結晶構造図

■カルサイトの(104)劈開面と水の界面における液体構造

カルサイトの(104)劈開面と水の界面に対して断面イメージングを行って得た画像を、図5に示します。画像下部の黒い領域はカルサイト、画像上方の灰色の領域はバルクの水(水分子がブラウン運動している領域)です。両者の間に挟まれた部分に見られる白点(例えば円で囲まれた部分)は、カルサイト表面に影響を受け配列した水分子です。

画像の右に表示されている曲線は、それぞれ、画像中に水色(破線)と黄色(実線)で示した場所におけるプロファイルです。カルサイト表面に最も近い第一層では、カルサイト表面から0.15 nm上方に、第二層では0.34 nm上方に水分子が確認されました。この値は、理論計算の結果(第一層の水分子は固体表面から0.12-0.23 nm、第二層の水分子は固体表面から0.3-0.35 nmに位置する)²⁾と良く一致しています。

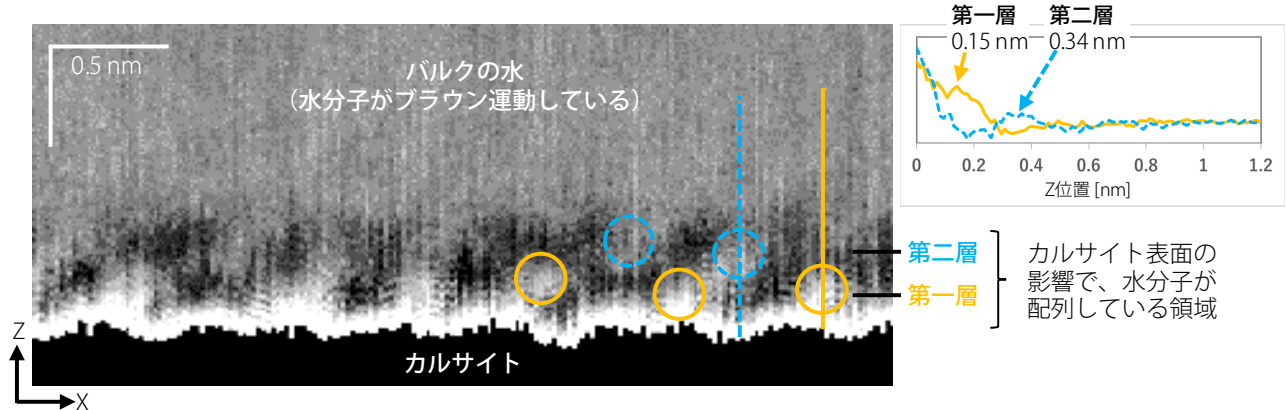


図5 SPM-8100FMで測定したカルサイトの(104)劈開面と水の界面における液体構造

■まとめ

SPM-8100FMの高分解能を活かして、カルサイト(104)結晶面の結晶格子構造を観察しました。また、高い力感度を活かして、断面イメージングにより、カルサイト結晶表面と水の界面における液体構造を観察しました。これらの結果は、カルサイト結晶表面と水の相互作用を分子レベルで解明し、生物鉱化などカルサイトが担う自然界の重要な作用について、メカニズムを解き明かす一助となります。

<参考文献>

- 1) Hirotake Imada, Kenjiro Kimura, and Hiroshi Onishi: Water and 2-Propanol Structured on Calcite (104) Probed by Frequency-Modulation Atomic Force Microscopy, Langmuir, 29, 10744-10751, (2013)
- 2) Paolo Raiteri, Julian D. Gale, David Quigley and P. Mark Rodger: Derivation of an Accurate Force-Field for Simulating the Growth of Calcium Carbonate from Aqueous Solution: A New Model for the Calcite-Water Interface J. Phys. Chem., C, 114, 5997-6010, (2010)

株式会社 島津製作所

分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年6月

島津コールセンター 0120-131691
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。
改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。