

高速 FM-AFM 及び MD シミュレーションによるカルサイト溶解過程の原子モデルの解明

Atomistic Calcite Dissolution Model Revealed by High-Speed FM-AFM

Experiments and MD Simulation

金沢大¹, Aalto 大², ACT-C³ ○川越 祐太¹, 宮田 一輝¹, Peter Spijker², John Tracey², Ville Haapasilta², 宮澤 佳甫¹, Adam S. Foster^{1,2}, 福間 剛士^{1,3}

Kanazawa Univ.¹, Aalto Univ.², ACT-C³ ○Yuta Kawagoe¹, Kazuki Miyata¹, Peter Spijker², John Tracey², Ville Haapasilta², Keisuke Miyazawa¹, Adam S. Foster^{1,2}, Takeshi Fukuma^{1,3}

E-mail: kawagoe.x-42s@stu.kanazawa-u.ac.jp

AFM は結晶の溶解・成長過程を研究するための主要な分析技術のひとつである。コンタクトモード AFM により、平坦なテラスの原子スケール表面構造やステップ端の動きを可視化できる。しかしながらコンタクトモード AFM では、結晶成長・溶解機構の理解に重要なステップ端の挙動を原子レベルで捉えることができない。この原因のひとつとして、真の原子分解能観察が可能な条件で探針-試料間距離を制御し続けることがこの動作モードでは困難であるという点を挙げることができる。一方で、FM-AFM では原子レベルの接触領域で探針-試料間距離を制御し続けることが比較的容易である。しかし、FM-AFM の走査速度は ~ 1 min/frame 程度に制限されており、それ以下の時間スケールで生じる動的挙動を観察することは困難であった。そこで我々は、高速 FM-AFM を開発し、 ~ 1 sec/frame での液中原子分解能観察を可能にした。このシステムを使い、純水中でカルサイト溶解過程を直接観察し、その溶解機構に関する重要な知見を得た。

Fig.1 はカルサイト (10-14) 面での溶解過程を 2 sec/frame で取得した高速 FM-AFM 像であり、ステップ端近傍の挙動を原子スケールで捉えることに成功した。このイメージから、我々は両テラス間に遷移領域があることを発見し、この遷移領域が trace と retrace の両方のイメージに現れ、さらに複数回異なる探針を使った実験においても遷移領域があることを確認した。このことから、この遷移領域がアーティファクトではなく、真の表面構造を反映したものであることを確認した。

XPS や赤外分光法を用いた先行研究において、カルサイト表面に強く結合した OH 基の存在が示唆されている。また、最近のシミュレーション研究では、カルサイト表面の CO_3 欠陥近傍においては水分子が解離吸着し易く、それが表面に吸着した OH 基を生成する可能性が指摘されている。これらの結果を参考に、遷移領域が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸着層であると仮定し、MD シミュレーションを行った (Fig.2(a))。その結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の吸着層が安定にステップ端に存在し得ることや、その表面に形成される水和構造が遷移領域上で観察されたコントラストと良い一致を示すことなどが確認され、上記の仮説を肯定する強い根拠を得ることができた。この遷移領域の発見は、高速 FM-AFM によってはじめて実現されたものであり、カルサイトの溶解機構に関する理解を大きく進展させるとともに、今後の同手法の様々な分野への応用の端緒を開く重要な結果と言える。

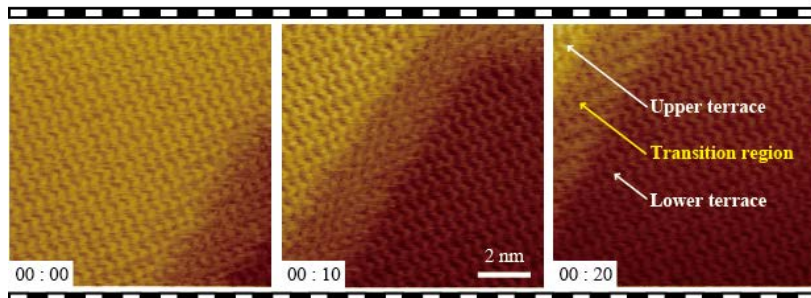


Fig.1 : FM-AFM images of a calcite (10-14) surface obtained in water ($10 \times 10 \text{ nm}^2$, $500 \times 500 \text{ pix}^2$, 2 sec/frame).

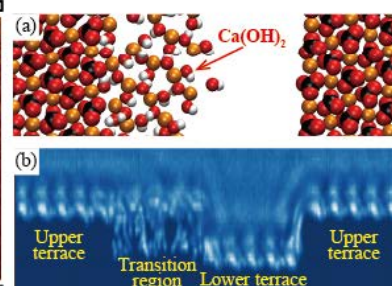


Fig.2 : (a) Simulation model.
(b) Z cross section of the simulated hydration structure.