

水溶液成長における準安定相の形成プロセス： 炭酸カルシウムを例として

Formation process of metastable calcium carbonate polymorphs in aqueous solution

北大理 ○川野 潤

Hokkaido Univ.. Jun Kawano

E-mail: j-kawano@sci.hokudai.ac.jp

炭酸カルシウム CaCO_3 は地殻中に広く存在するのみならず、生体硬組織を構成する主要なバイオミネラルであり、工業的にも広く用いられている鉱物であるが、異なる多形が存在し、その形成過程は非常に複雑であることが知られている。貝殻やサンゴなどで見られるように、硬組織が常温常圧で安定な多形である calcite のみではなく、高压相である aragonite からできていたという事実は、準安定相の形成が生体内の機能を果たす上で非常に重要であることを示唆しているが、その現象がどのように起こっているかは不明であり、長年にわたって研究者を悩ませてきた。しかも、たとえ無機的な環境下での形成であっても、安定領域をもたない多形である vaterite が容易に形成するほか、水和物も存在するなど、多形の形成過程を統一的に理解することは困難である。今世紀に入り、生物起源の CaCO_3 において非晶質相 (amorphous calcium carbonate: ACC) が結晶相の前駆物質として形成されていることが示されたのに加え、従来まで考えられてきたような単純な原子の脱離/吸着だけでは説明できない “non-classical pathway” とも言うべき多様な形成パスが存在するなど、その形成プロセスはこれまで予想されたよりも複雑であることが示唆されており、準安定相の形成メカニズムは十分に明らかになっているとは言い難い。私達の研究グループでは、理論的なシミュレーションおよび実験の両面から、多形の形成過程を明らかにする試みを行ってきた。本講演では、水溶液中における合成実験において出現する炭酸カルシウム多形の形成領域を核形成頻度を用いて説明する試み[1]のほか、固相の形成プロセス最初期に出現するナノクラスターの構造を量子化学計算により明らかにすることにより、その後形成される多形形成に及ぼす不純物の影響を推定した取り組み[2]や、水溶液中で成長/溶解する結晶周辺の pH およびイオン濃度を、蛍光プローブを用いて可視化した近年の成果[3]について報告する。

[1] J. Kawano et al.: J. Phys.: Condens. Matter 21 (2009) 425102.

[2] J. Kawano et al.: PCCP 18 (2016) 2690-2098.

[3] J. Kawano et al.: Cryst. Growth Des. 19 (2019) 4212-4217.