

## 結晶表面構造の安定性の制御および分子配列への応用

研究代表者 研究員 新藤 齋 (中央大学理工学部)

共同研究者 研究員 芳賀 正明 (中央大学理工学部)

共同研究者 准研究員 郭 武宣 (中央大学理工学研究科博士後期課程)

### 1 はじめに

結晶というものは原子や分子が3次元に規則的に配列したものであるが、これをいろいろな方向に切断して表面を露出させるとき、極めて多様な2次元周期配列を取り出すことができる。これらの表面は物理的にも化学的にも様々な異なる性質を持つ。例えば面の両側がずれることにより結晶のすべり変形が起こったり、また、表面の摩擦に強い方向性が見られたりする。このようなマクロの特性をマイクロ構造と結びつけて理解することは、物理学的に重要である。本研究では、構造の分っている方解石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 結晶の(10-14)表面における摩擦の非対称性および異方性について調べた。結果については文献 [1] に報告した。

結晶が溶液など、様々な環境の中に置かれたとき、各方向の表面の相対的安定性は大きく変化する。そのため、天然鉱物なども様々な異なった形のもので得られる。結晶面の安定性の変化する仕組みを理解すれば、鉱物の形から昔の地球環境を推定することもできるようになるし、また、生物による鉱化作用がどのような機構で起こるのかを理解することもできる。本研究ではイオン結晶や有機結晶の表面が分子レベルでどのように変化し、それがどのような形でマクロの変化に結びつくかを調べた。今回はアラレ石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 結晶について文献 [2] に報告した内容について述べる。

表面の周期構造を利用して機能性分子を規則配列させるための基板として結晶面が用いられることが多いが、そのような応用を可能とするためには、望んだ表面構造を安定に保つことが必要である。本研究はそのための基礎となる。

### 2 実験方法

方解石表面の摩擦の非対称性については図1のように向きを反転して接触させた二つの方解石結晶表面の境界をまたいで摩擦力顕微鏡 (FFM) 測定を行い、炭酸イオンの傾斜方向の反転による摩擦の非対称成分を測定した。摩擦の異方性については、単一の結晶を回転させ、向きによる全摩擦の変化を測定した。

アラレ石の結晶面の安定性の比較は、擬六角柱状の天然の輪座双晶を様々な方向にドーナツ型の内刃を持つゼーグ

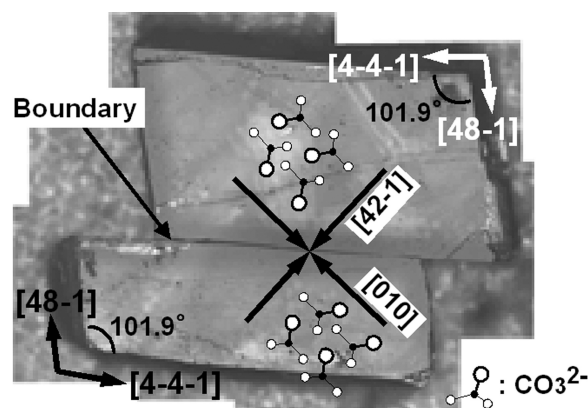


図1 反転して接触させた方解石結晶対の光学顕微鏡像。結晶の長さは約3mm、厚さは約1mmである。炭酸イオンは図示したように傾いており(大きな印は最上層の酸素原子)、[42-1]方向に沿って探針を走査するとき、結晶境界をはさんで傾斜方向が反転する。[010]方向ではこのような反転は起こらない。

マイクロトームで切り出した結晶面を酢酸水溶液中で溶解し、ファセット(小面)構造の形成の様子を液中で原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。

### 3 結果と考察

#### 3.1 方解石(10-14)表面の摩擦特性

図1から予測されるように、[42-1]方向に探針を走査するときは炭酸イオンの分子面の傾斜方向が結晶境界をはさんで反転するので、大きな非対称性が期待される。実際、図2に示した探針のねじれ信号に現れたように、結晶境界を超えたあとでは摩擦力が大きく変化している。走査方向を逆転したときの变化、また、[010]方向の走査ではこのような非対称性が見られないことなどから、分子面の傾斜が摩擦力の非対称に反映されたと結論できる。ただし、硬セッコウ ( $\text{CaSO}_4$ ) の(100)表面について以前に観測された非対称 [3,4] とは分子の傾斜の向きと非対称の関係が逆になっている。図3に示すように、探針により上から加えられる力に対する抗力の水平成分が、表面の分子の固さおよび傾斜の程度に依存して向きを変えるためだと解釈される。このことは、脂質分子膜についての非対称性の関係とも符合する [5]。

なお、全摩擦の異方性も検出されたが、これについては、表面最上層の酸素原子の配置から考えられる探針 表面間

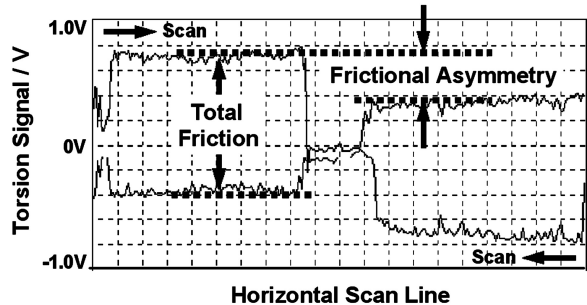


図2 結晶境界をはさんで方解石の(10-14)面上で[42-1]方向(図1参照)にFFMの探針を100 $\mu\text{m}$ にわたって走査したときの探針のねじれ信号。中央部での曲線の乱れは結晶境界での段差に基づくものなので無視する。2方向の走査に伴う段差は炭酸イオンの傾斜の反転による摩擦の変化に相当する。上下の曲線間の距離は全摩擦に相当する。

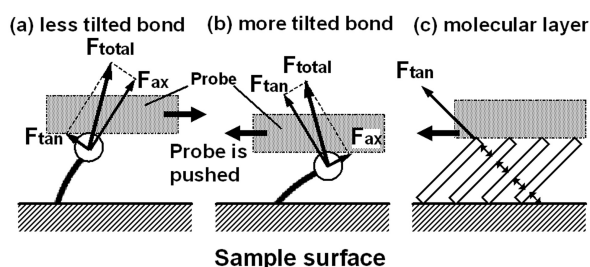


図3 FFM探針と試料表面の化学結合の間の相互作用の力学モデル。化学結合はバネとして表され、伸縮や曲げに対して復元力が働く。(a)結合が表面に対し垂直に近い場合と、(b)結合がかなり傾いている場合には、探針から加えられる力に対する抗力の水平成分が逆になることがある。(c)長くてもろい分子のアセンブリの場合は結合が容易に倒されるので、(b)の場合と同様になる。

の相互作用ポテンシャルの曲線により定性的に説明することができた。

以上のように、FFM測定は表面の分子配列の方向性に対して敏感であり、分子アセンブリの研究に対して寄与できることが示された。

### 3.2 アラレ石結晶表面の安定性の比較

使用した結晶の外形を図4中に示す。天然には(110)面や(010)面が結晶外形に出やすいが、図4の構造モデルからすると、これらは極性面であるから、一般にイオン結晶の表面として不安定なはずである。それが外形に多く表れるのは不思議である。

一方、酢酸中でこれらの極性面を溶解すると、表面は中性な(100)面や(130)面などのファセットに変わっていくのが観察された。これは極めて妥当な結果である。

上記の二つのことを考え合せた結果、図5に示すように、溶液中の水素イオン濃度により炭酸イオンへのプロトンの付加および脱離が起こり、最表面の電荷分布が変わって結晶面の相対的安定性が逆転することが食い違いの原因であることが分った。天然のアラレ石は塩基性の条件で生成し

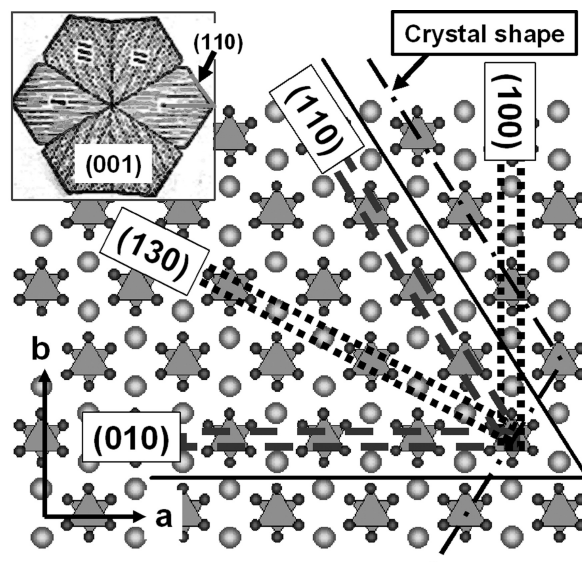
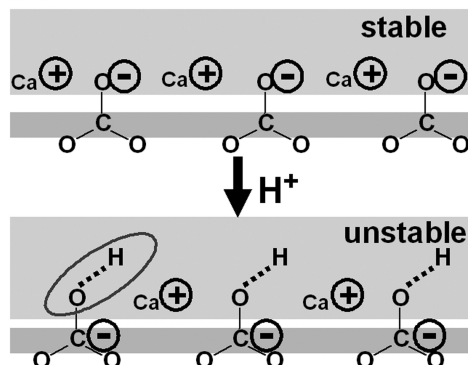


図4 アラレ石結晶の(001)面の構造モデルと擬六角柱形状の天然双晶の外形。炭酸イオンを三角形で、カルシウムイオンを大きな球で示した。天然結晶では二重の破線で示した(110)、(010)などの極性面が表面に現れ易い。酢酸水溶液中では二重の点線で示した(100)、(130)などの中性面が安定となる。

#### (a) Polar faces



#### (b) Non-polar faces

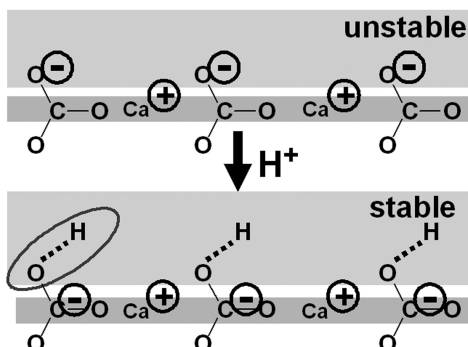


図5 アラレ石表面の炭酸イオンに対するプロトンの付加・脱離に伴う電荷分布の変化のモデル。(a)極性面では溶液が塩基性でプロトンが脱離しているときに正負の電荷が平面的に配列し、垂直方向の電気双極子が小さくなって安定である。溶液が酸性となりプロトンが付加すると正負の電荷の重心がずれ、不安定になる。(b)の中性面では逆にプロトンが付加した状態が安定である。

たとえられる。このことは炭酸カルシウムが結晶化する  
とき、酸性条件では方解石になり、アラレ石はできにくい  
ことと一致する。

このように、AFM によるファセット形成過程の観察は  
結晶面の安定性の比較に有効であり、天然鉱物の生成条件  
の推定などにも役立つことが示された。

### 参 考 文 献

- [1] M. Kwak and H. Shindo: “Frictional force  
microscopic detection of frictional asymmetry and  
anisotropy at (10–14) surface of calcite,” *Phys.  
Chem. Chem. Phys.*, 6, 1, 129–133, 2004.
- [2] M. Kwak and H. Shindo: “Atomic force micro-  
scopic observation of facet formation on various  
faces of aragonite in aqueous acetic acid,” *J. Cryst.  
Growth*, in press.
- [3] H. Shindo, K. Shitagami, T. Sugai and S. Kondo:  
“Evidence of the contribution of molecular orienta-  
tions on the surface force friction of alkaline earth  
sulfate crystals,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 7,  
1597–1600, 1999.
- [4] H. Shindo, K. Shitagami, T. Sugai and S. Kondo:  
*Jpn. J. Appl. Phys.*, 39, 7B, 4501–4503, 2000.
- [5] M. Liley, D. Gourdon, S. Stamou, U. Meseth, T.  
M. Fischer, C. Lautz, H. Stahlberg, H. Vogel, N.  
A. Burnham and C. Duschl: “Friction anisotropy  
and asymmetry of a compliant monolayer induced  
by a small molecular tilt,” *Science*, 280, 273–275,  
1998.