

平成29年7月7日

各報道機関文教担当記者 殿

## 世界初！ 液中で原子の動きを観ること ができる高速原子間力顕微鏡を開発 鉱物の表面が溶解する様子を原子レベルで捉えた

金沢大学理工研究域電子情報学系福間剛士教授と理工研究域バイオ AFM 先端研究センターの宮田一輝助教らの研究グループは、フィンランド Aalto 大学の研究グループと共同で、従来の約 50 倍の速度で液中原子分解能観察が可能な高速周波数変調原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を開発し、水中でカルサイト(方解石,  $\text{CaCO}_3$ )の表面が溶解する様子を原子レベルで観察することに成功しました。

カルサイトは地球上に最も豊富に存在する鉱物であり、その溶解過程は地球規模の炭素循環、気候、地形、水性環境などに重大な影響を及ぼすことが知られています。これらの大規模かつ長期的に生じる現象を正確に予測するためには、カルサイトの溶解がどのように生じているのかを原子レベルで正確に理解することが望まれます。しかし、既存の計測技術では、これらの原子レベルの動的な挙動を液中で直接観察することはできなかったため、溶解機構に関する正確な理解は得られていませんでした。

今回、本研究グループでは、液中で原子の動きを直接観察することのできる高速周波数変調原子間力顕微鏡 (Frequency Modulation Atomic Force Microscopy: FM-AFM) の開発に世界で初めて成功しました。さらに、この技術を用いて、カルサイトの表面が水中で溶解する様子を原子レベルで観察することに成功し、単分子ステップ (※1) に沿って幅数 nm の遷移領域が、溶解過程における中間状態として形成されることを世界で初めて発見しました。この発見は、上述した地球規模でのさまざまな現象の予測精度の向上につながるものと期待されます。また、ここで開発した高速 FM-AFM 技術は、カルサイトだけでなくさまざまな鉱物、有機分子、生体分子の結晶成長・溶解、自己組織化、さらには金属腐食や触媒反応などの固液界面現象の原子レベルでの直接観察を可能とするものであり、幅広い学術・産業分野での研究の進展に貢献することが期待されます。

本研究成果は、2017年6月26日に American Chemical Society 「Nano Letters」のオンライン版に掲載されました。

## 【研究の背景】

カルサイト（方解石， $\text{CaCO}_3$ ）は、地球の最外殻（地殻）に最も豊富に存在する鉱物であり、地球規模での炭素循環システムの中で最大の炭素貯蔵庫として機能しています。したがって、カルサイトの溶解は、大気中の二酸化炭素濃度や海水の酸性度など、地球規模での気候、地形、水性環境に多大な影響を及ぼすことが知られています。特に最近では、大気中の二酸化炭素を地中に貯蔵する二酸化炭素貯留技術における重要性から、カルサイトの溶解機構には大きな注目が集まっています。このような大規模かつ長期的な現象を高精度に予測するためには、カルサイトの溶解機構を正確に原子レベルで理解することが望まれます。カルサイトの結晶（図 1a）を水中に浸漬すると、水に接した表面に約 0.3 nm の高さを持つ単分子ステップが形成され、そのステップから原子が次々に溶液中に脱離し、結晶の溶解が進みます。したがって、このステップ近傍における原子レベルの挙動を理解することが、溶解過程の根本的な理解につながります。しかしながら、従来の計測技術では溶解によって高速に移動し続けるステップの近傍において、原子レベルの構造変化を直接観察することは困難でした。そのために、カルサイトをはじめとする数多くの結晶の成長・溶解機構は原子レベルでは未解明の点を多く残しています。

AFM は、液中で絶縁体の表面形状をナノレベルの分解能で観察できるという他に類を見ない特長を持っています。そのため、上記の問題を解決できる可能性が最も期待される計測技術です。しかし、従来の AFM では、分解能もしくは速度のいずれかが不足していたために、上記の問題の解決には至らず、原子の動きを見ることはできませんでした。

## 【研究成果の概要】

本研究グループでは、液中で原子分解能観察が可能な FM-AFM の動作速度を飛躍的に向上させるための技術開発を長年にわたって進めてきました。その結果、従来 1 分/フレーム程度であった観察速度を 1 秒/フレーム程度まで高速化することに成功しました。**この新たに開発した高速 FM-AFM を用いて、水中におけるカルサイト表面の溶解過程を観察し、ステップ近傍における原子レベルの構造変化を直接観察することに世界で初めて成功しました。さらに、得られた FM-AFM 像から、ステップに沿って幅数 nm の遷移領域が、溶解過程における中間状態として形成されることを発見しました**（図 1b）。この遷移領域の形成は、過去の研究でも全く予見されておらず、今回の高速 FM-AFM 観察によって初めて発見された新しい現象です。

さらに、この遷移領域の起源と溶解機構を解明するために、密度汎関数法を用いた第一原理計算と古典的分子動力学法を用いたシミュレーションにより、さまざまな遷移領域モデルの妥当性を検討しました（図 2）。その結果、遷移領域はカルサイトが溶解する過程で中間状態として形成される  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  膜である可能性が非常に高いことが分かりました。この結果を踏まえ、本研究グループは以下のような原子レベルの溶解機構を提案しました（図 3）。

- ① ステップで水の分解が生じ、表面に束縛された  $\text{CaOH}^+$  と遊離  $\text{HCO}_3^-$  が生成される。
- ②  $\text{HCO}_3^-$  が分解され、表面に吸着した  $\text{Ca(OH)}_2$  と遊離  $\text{CO}_2$  が生成される。
- ③ この繰り返しにより、ステップに  $\text{Ca(OH)}_2$  単層膜から成る遷移領域が形成される。
- ④ 遷移領域の端部では、ステップからの距離が離れるにしたがって、表面に吸着した  $\text{Ca(OH)}_2$  の安定性が低下し、ある程度の距離（典型的には数 nm）離れると脱離する。

これほど直接的な実験的証拠に基づいて原子レベルの溶解過程が提案された例はこれまでにありません。また、カルサイトに関して遷移領域の形成を考慮した溶解機構を提案したのもこれが初めてです。したがって、本研究により、カルサイトの溶解機構の原子レベルでの理解を大きく進展させることができました。

### 【今後の展開】

カルサイトの溶解過程に関する原子レベルでの詳細な理解が得られたことにより、これまで巨視的な溶解過程のシミュレーションに用いられてきた経験的パラメータが持つ物理的意味を根本的に理解することができます。これにより、自然界でのさまざまな溶液環境中における溶解挙動を正確に予測することが可能となり、将来的には大規模な炭素循環の予測精度向上にも貢献できるものと期待されます。また、本研究で開発した高速 FM-AFM は、カルサイトの溶解過程だけでなく、さまざまな鉱物、有機分子、生体分子の結晶成長・溶解、自己組織化、さらには金属腐食、触媒反応などの幅広い固液界面現象の原子スケール観察に用いることができます。これらのいずれの現象に対しても、従来原子レベルで直接観察する手段はなかったため、この技術によってさまざまな未知の現象が発見されるものと期待されます。

### 【掲載論文】

雑誌名：Nano Letters

論文名：Dissolution Processes at Step Edges of Calcite in Water Investigated by High-Speed Frequency Modulation Atomic Force Microscopy and Simulation

(高速周波数変調原子間力顕微鏡とシミュレーションによる水中におけるカルサイトステップ近傍における溶解過程に関する研究)

著者名：Kazuki Miyata, John Tracey, Keisuke Miyazawa, Ville Haapasilta, Peter Spijker Yuta Kawagoe, Adam S. Foster, Katsuo Tsukamoto, Takeshi Fukuma

(宮田一輝, John Tracey, 宮澤佳甫, Ville Haapasilta, Peter Spijker, 川越祐太, Adam S. Foster, 塚本勝男, 福間剛士)

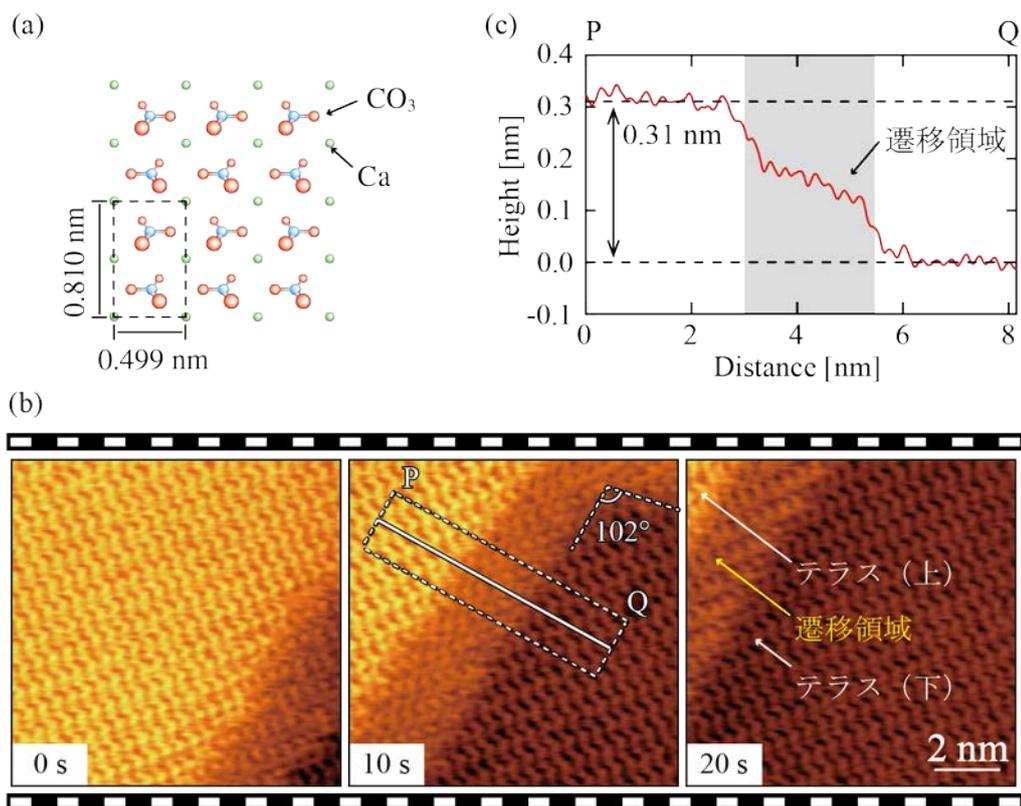


図1：(a)カルサイト表面の原子モデル。(b)高速FM-AFMで観察した水中でのカルサイト表面の溶解過程。溶解によってステップが右下から左上方向に移動する様子が分かる。また、ステップに沿って遷移領域も見られる。(c)(b)に示した線分PQに沿って測った高さプロファイル。単分子ステップの高さは約0.3 nmだが、遷移領域はそれよりも低い。図中に示したテラスとは、結晶表面の原子レベルで平坦な部分のことを指す。テラス(上)は、テラス(下)に比べて $\text{CaCO}_3$ 分子一層分だけ高いテラスである。

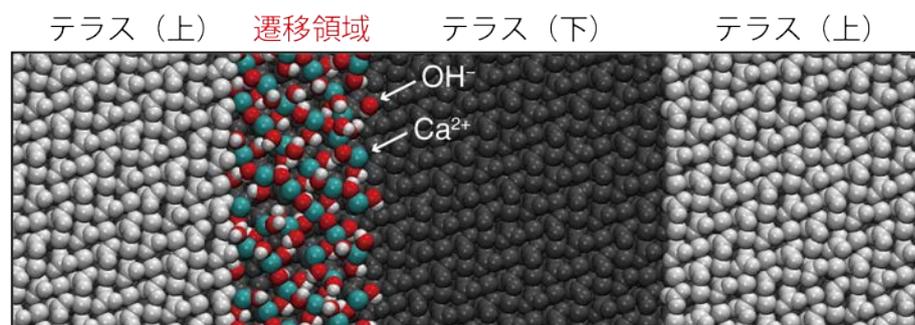


図2：遷移領域のシミュレーションモデル。テラス(上)とテラス(下)の境界にあるステップの近傍に $\text{Ca(OH)}_2$ 単層膜を配置したモデルを用いて古典的分子動力学シミュレーションを約7.5 ns行い、 $\text{Ca(OH)}_2$ 単層膜が表面から離れずに安定してステップに接する位置に存在し得ることを確認した。

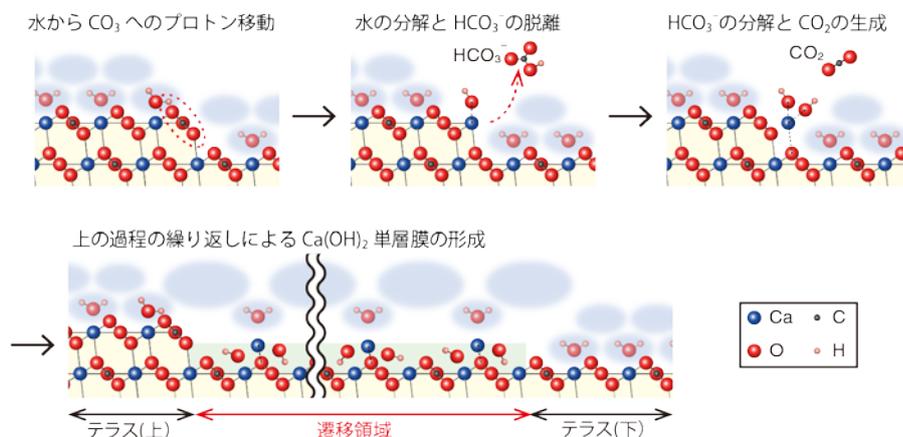


図 3：カルサイト溶解機構を表す原子スケールモデル

### 【用語解説】

※1 ステップ

結晶表面には、原子レベルで平坦なテラスと呼ばれる部分と、テラスの端部にあるステップと呼ばれる段差が見られます。また、結晶を構成する分子の1層分の高さを持つステップのことを単分子ステップと呼びます。

### 【本件に関するお問い合わせ先】

金沢大学理工研究域電子情報学系 教授 福間 剛士

TEL：076-234-4847

E-mail：fukuma@staff.kanazawa-u.ac.jp

### 【広報担当】

金沢大学総務部戦略企画係 桶作 彩華

TEL：076-264-5024

E-mail：koho@adm.kanazawa-u.ac.jp

金沢大学理工系事務部総務課総務係 加納 奈美子

TEL：076-234-6826

E-mail：s-somu@adm.kanazawa-u.ac.jp