

Japan Geoscience Union Meeting 2011

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS020-01

会場:301A

時間:5月24日 14:15-14:30

はじめに Introduction

木村 勇気^{1*}
Yuki Kimura^{1*}

¹ 東北大学
¹Tohoku University

結晶の構造や晶癖はその鉱物が経験してきた過程を反映しており、これまで多くの情報が引き出されてきた。これに対し、近年表面・界面現象をナノスケールで取り扱う試みがなされ、ダイナミクスを含めて結晶成長メカニズムが議論されるようになってきた。本セッションでは、表面、界面現象に焦点を当てることで、従来の鉱物だけに留まらず、生体起源、地球環境、宇宙惑星に係わる鉱物成長メカニズムを統合的に議論する。

ここでは、本セッションの目的を紹介し当該分野の進む道について議論する。

MIS020-02

会場:301A

時間:5月24日 14:30-15:00

ナノ計測と超長期地球環境予測

Nano-scale metrology for extra long-term prediction of global environmental change

佐藤 久夫^{1*}

Hisao Satoh^{1*}

¹ 三菱マテリアル

¹Mitsubishi Materials Corporation

地球環境変動とエネルギーの問題は、無視することのできない人類共通の課題である。その中で、原子力と化石燃料の利用は対局にあるものでありながら、廃棄物という共通の問題をはらんでいる。廃棄物の行き先である地下では、常に鉱物の溶解と成長が起き、その系で安定な平衡状態へと鉱物変質反応が進行する。放射性廃棄物処分と CCS (carbon capture and storage) 分野では、地下水と岩盤、セメント建造物、バリア材粘土との反応速度、地下水流動を元に、安全性の長期予測を行っているが、正確な速度データはまだ限られている。

超長期 (~ 10 万年) の地下環境を予測するためには、 $1E-5$ nm/s オーダーの高精度な速度測定を行えばよい。その期間では、岩石・鉱物は数 cm 以上変位して、地下水流動などを大きく変化させているはずである。AFM や干渉計はその緩慢現象を認識できるものであるが、現象を再現してその場測定するには干渉計の方が有効である。近年実施した、位相シフト顕微鏡干渉計による (1) 造岩鉱物の溶解速度測定、(2) 流れによる分子浸食と分散、(3) カルサイトの結晶成長速度測定を以下に紹介する。

斜長石は地殻内で普遍的に存在する鉱物であるが、溶解の素過程についてはまだ完全には理解されていない。多くの地下水系では、弱アルカリ環境で溶解が進行する。一般的な二次鉱物であるカルサイトや、Ca 沸石相の成長に寄与するため、地下環境予測には Ca 鉱物の溶解過程が非常に重要である。アノーサイトやホルンブレンドの溶解実験をアルカリ領域で行うと、溶解に伴うステップ後退速度、ステップ密度、pH 間の関係 [1] が推定でき、現実の系での溶解は界面でのステップ挙動が支配していることがわかる。また累帯構造をもつ斜長石の溶解では、固溶体間の溶解度の違いが強く反映された結果となり、組成不均質系の溶解は非常に複雑である。また溶解中で起きる沈殿相の出現も重要であり、ホルンブレンドのアルカリ溶解過程では、エッチピット近傍にコロイド状微粒子の凝集体が生成され、溶解の進行を阻害する [2]。オリビンの酸性溶解では、溶解界面に非晶質 Si-rich 相が形成され、現象を複雑にしている [3]。

天然系でコロイド化する鉱物は粘土である。粘土は膨潤と DLVO 斥力 [4] によってリフトアップし、流れがあれば分散していく。この速度をフラックス ($\text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$) として干渉計その場測定すると、地下水の流れ (m/s) によって生じるコロイドの定常濃度 (mol/m^3) がわかる。地下水流速が数 $100 \mu\text{m}/\text{s}$ まででは、スメクタイト結晶から浸食・生成できるコロイド濃度は 10 ppb 程度であることが予測できた。

カルサイトの成長速度は CCS 分野では最も重要な情報である。地下深部の高温岩体への CO_2 水注入による「ジオリアクター」反応では、炭素はカルサイトとして固定化される [5]。この速度は、貯留帯がどれくらいの期間、どれくらいの量の炭素を安定的に貯留できるかの判断材料となる。高温高压反応セルを用いたその場測定と、地下深部でその場反応できる、「結晶成長ゾンデ」 [6] を用いた野外実験を行った結果、カルサイトの成長速度は、実際のジオリアクター系では、与えられた過飽和において期待される速度と比べて抑制されたものであることがわかった。

このように、天然での鉱物の溶解・沈殿反応の速度は、常に遅くなる要素をはらんでいることがわかる。その原因の一つとして、天然系に常に存在する、重要だが、忘れられている不純物、「コロイド」を考える必要があるだろう。その場合、現象予測はもっと長期間まで可能となる。講演では、結晶成長に及ぼすコロイドの効果なども紹介し、新しい視点での鉱物変質研究を提案する予定である。

文献

[1] Satoh et al. (2007) Am. Min., 92, 503-509.

[2] Satoh et al. (in prep.)

[3] King et al. (2010) IMA 2010, Abstract, 840.

[4] 黒澤ほか (2006) 原子力学会誌, 5, 251-256.

[5] 上田ほか (2009) 岩石鉱物科学, 38, 220-231.

[6] 佐藤 (2011) 高圧力の科学と技術, 21 (in press).

キーワード: ナノ計測, 溶解速度, 成長速度, コロイド, CO_2

Keywords: Nano-scale metrology, dissolution rate, growth rate, colloid, CO_2

MIS020-03

会場:301A

時間:5月24日 15:00-15:30

周波数変調検出原子間力顕微鏡による固液界面の原子スケール評価 Atomic-scale investigations of solid-liquid interfaces by frequency modulation atomic force microscopy

山田 啓文^{1*}

Hirofumi Yamada^{1*}

¹ 京都大学工学研究科

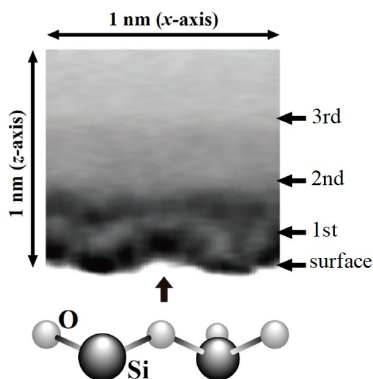
¹ Grad. School of Eng.

近年、周波数検出方式の原子間力顕微鏡技術 (FM-AFM) の進展は著しく、超高真空環境下における FM-AFM による非破壊での高分解能観察技術は、原子的平坦性を有する試料面に対しては、既に確立されていると言って過言でない。しかしながら、FM-AFM では、高い Q 値をもつカンチレバーの機械共振を利用して、対象原子 / 分子と AFM 探針間にはたらく短距離相互作用力を周波数変化として高感度に検出していることから、Q 値が著しく低下し、力検出信号感度が大きく劣化する溶液環境下での測定には直ちには応用できなかった。最近、カンチレバー変位検出系の低雑音化、微小振幅 FM 検出が実現したことで、溶液環境での高感度・高分解能 FM-AFM イメージングが達成された。

本講演では、FM-AFM による表面観察・分析の現状について概説するとともに、溶液環境における FM-AFM イメージングの例として、溶液中の白雲母 (muscovite mica) や calcite の原子スケール表面観察、また、生理環境下での生体膜中のタンパク質分子や DNA など生体高分子の分子分解能観察結果についても合わせて紹介する。

一方、固体表面と液相との境界においては、溶液分子と固体表面との相互作用のために、特異な溶液密度の振動構造、溶媒和 (水の場合は水和) 構造が存在し、この水和構造は、結晶成長や固液界面物性と強く関連する。このため、以前より分子レベルでの水和構造測定が望まれていたが、局所的な溶媒 / 水和構造を直接調べる手段はこれまで存在しなかった。最近、われわれは FM-AFM によるフォースカーブ測定 (周波数シフトの距離依存曲線) に、この水和振動構造の影響が現れることを見出した。このフォースカーブを試料上の各点で計測してマッピングすることにより (3 次元フォースマッピング法)、試料面上の 3 次元的水和構造を可視化することが可能となる。一例として、Fig. 1 に KCl 水溶液中のマイカ結晶表面上で得られた、XZ 面内のフォースマッピング像 (周波数マッピング像) を示す。マイカ表面上に約 0.27×0.3 nm 周期で現れる、3 層の水和振動層構造が再現よく観測された。これは、マイカ表面上に存在する水和層を探針が通過するとき生じる溶媒和力によるもので、この周期は、ほぼ水分子の大きさに相当する。1 層目の水和構造は、マイカ表面の結晶構造に対応して変調されていることも新たに観測された。このように、FM-AFM による液中フォースマッピングは、分子レベルで 3 次元的水和構造を直接可視化できることから、固液界面における結晶成長と分子レベルの水和構造との関連性の解析など今後の研究展開が期待される。

Figure 1. KCl 水溶液中におけるマイカ表面上で得られた 2 次元 (XZ) 周波数シフトマッピング像 (マイカ表面上の水和構造) .



キーワード: 固液界面, 水和構造, 原子間力顕微鏡, FM-AFM, 表面原子構造

Keywords: solid-liquid interface, hydration structure, atomic force microscopy, FM-AFM, surface atomic structure

MIS020-04

会場:301A

時間:5月24日 15:30-15:45

FM-AFMによるアラゴナイト結晶成長の原子分解能その場観察 Atomic in situ investigation of aragonite formation by FM-AFM

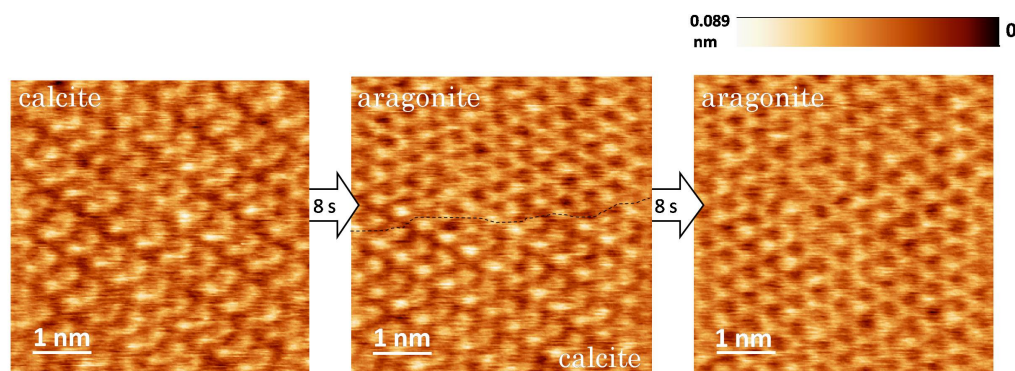
荒木 優希^{1*}, 塚本 勝男¹, 丸山 美帆子², 宮下知幸³, 大藪範昭⁴, 小林圭⁴, 山田啓文⁴

Yuki Araki^{1*}, Katsuo Tsukamoto¹, Mihoko Maruyama², Tomoyuki Miyashita³, Noriaki Oyabu⁴, Kei Kobayashi⁴, Hirohumi Yamada⁴

¹ 東北大学院理, ² 大阪大学院工, ³ 近畿大生物理工, ⁴ 京都大学院工

¹Sci., Tohoku Univ., ²Eng., Osaka Univ., ³Biology Sci. and Tech., Kinki Univ., ⁴Eng., Kyoto Univ.

生体の分泌する有機物と無機塩の相互作用による結晶化を「バイオミネラリゼーション」という。アワビなどの貝殻が、炭酸カルシウム結晶の高圧相であるアラゴナイトを常温・常圧下で安定に存在させているのは、タンパク質による作用である (Felini et al., 1996, Belcher et al., 1996)。それらのタンパク質に含まれるアスパラギン酸の配列を模擬した合成ポリペプチド (Takagi and Miyashita, 2010) を用いて、カルサイト基板上でのアラゴナイト形成過程を原子レベルでその場観察した。観察には、溶液中での原子分解能が実証されている、周波数変調方式原子間力顕微鏡 (FM-AFM) を適用した (Fukuma et al., 2005)。その結果、カルサイト種結晶の最表層でカルサイトからアラゴナイトへの相転移が起きていること、合成ポリペプチドがカルサイト表面の [010] 方向に配向して吸着していることなどが明らかとなった。これらの観察結果から、従来とは異なる、新しいアラゴナイト形成メカニズムの可能性が強く示唆された。



キーワード: バイオミネラリゼーション, 合成ポリペプチド, 周波数変調方式原子間力顕微鏡

Keywords: biomineralization, the synthetic polypeptide, Frequency Modulation AFM

紫外線照射によるスコロダイト結晶の合成 Crystal growth of Scorodite crystals by UV light irradiation

小松 隆一^{1*}, 岡村秀幸¹, 永井昌和¹, 伊東洋典¹

Ryuichi Komatsu^{1*}, Hideyuki Okamura¹, Masakazu Nagai¹, Hironori Itoh¹

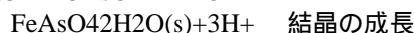
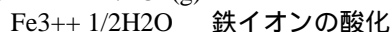
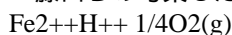
¹ 山口大学大学院理工学研究科

¹ Graduate School of Seg.&Sci., Yamaguchi

1. 緒言

銅などの精錬時に副産物としてヒ素が生成される。このヒ素は需要が無いため保管しているがこのヒ素が水に溶け周辺環境を汚染する危険がある。よってヒ素を不溶化し固定する技術が求められている。近年、スコロダイト結晶 (FeAsO₄·2H₂O) を合成し不溶化する研究が盛んに行われている。スコロダイト結晶 (FeAsO₄·2H₂O) が注目されるのはヒ素化合物中で最も溶解度が低いためである。この研究の中で藤田らが大気圧下の硫酸第一鉄溶液を酸素ガスで酸化することによりスコロダイト結晶を合成する方法 [1] を考案した。このとき合成した結晶のヒ素溶出量は基準値を十分に満たしておらず平均粒径は 15 μm ほどであった。我々は結晶を粗粒化し表面積を減らせばヒ素溶出量が減少すると考えスコロダイト結晶の粗粒化を検討した。

藤田らの考案したスコロダイト合成法について説明する。反応式は以下であると考えられている。



合成時には と が平行して起こる。鉄イオンの酸化では硫酸鉄の溶解により生じた Fe³⁺ と水溶液中に吹き込まれた酸素ガスが酸化反応し Fe³⁺ となる。この Fe³⁺ と H₃AsO₄ が反応しスコロダイト (FeAsO₄·2H₂O) が生成される。難溶性の塩であるスコロダイトは容易に過飽和となるため、核生成密度が高くなり成長が妨げられ微細な結晶が出来易い。そこで の反応を加えることで Fe³⁺ の濃度を制御し核生成密度を低くする事でスコロダイトを合成した。しかし酸素ガスでは核生成密度を制御できずこれ以上の粗粒化が出来なかった。そこで我々は新たに酸素ガスではなく紫外線照射での光触媒の酸化によるスコロダイト結晶の合成法を考案した。光触媒で酸化させる理由は紫外線照射量と光触媒の量で核生成密度を制御できる事、酸素ガス吹き込むよりも溶液中に分散した触媒近傍で酸化するため均一に酸化が進む事が考えられるためである。また本研究では紫外線強度の異なる 2 種類のランプを使い 2 つの条件で実験を行った。また紫外線強度の弱いランプを使った実験では合成中の生成物を時間毎に採取して顕微鏡で観察し、結晶粒径が時間毎にどの様に変化し粗大化したかの観察を行った。

2. 実験方法

実験では手袋、マスクなどを着用し、合成を行うピーカーも密閉できるものを使用し安全対策を行った。

また今回使用したヒ素試薬は実用に近い合成を行うため銅精錬時に発生した煙灰より精製した As₂O₃ を As 源として使用した。

As₂O₃ を純水に溶解させ As 濃度 1.3[mol/L] の水溶液を作製した。合成には 5 価のヒ素イオンが必要なため H₂O₂ 5.4[mL] 加え 80 ほどに加熱し約 8 時間酸化した。Fe 源に FeSO₄·7H₂O Fe 濃度 1.0[mol/L] と光触媒に TiO₂(アナターゼ型) 0.50g を加えた。その後水溶液を攪拌しつつ 90 に加熱し、UV ランプを当ててスコロダイト結晶を合成した。また UV ランプの波長は 365nm である。

評価方法は粉末 X 線回折による生成物の同定と CCD 光学顕微鏡 (450 ~ 3000 倍) による結晶形態の観察を行った。また弱い UV ランプを使った条件では合成開始 1、6、12、24、36 時間毎に生成物を採取し顕微鏡で観察を行い合成中の結晶粒径の時間変化を観察した。

3. 結果と考察

粉末 X 線回折による同定ではスコロダイトの回折ピークが確認できた。また As 源とした As₂O₃ の回折ピークは確認できなかった。

スコロダイトは最大で 30-60 μm 程度であった。今まで報告されている最大のスコロダイトの結晶は、15 μm 程度である [1] ので、本方法によりより安定的な砒素固定が出来ることが分かった。

問題として従来法より合成時間が長い点がある。また合成後のろ液にスコロダイトが再沈殿する問題が起きた。この 2 つの問題に対し光触媒と酸素ガスの酸化の 2 つを組み合わせる合成法で解決できないか今後検討する。

4. まとめ

新たに考案した紫外線照射による光触媒での酸化で、初めてスコロダイト結晶を合成した。また強度の異なる2つの紫外線ランプで合成を行ったが強度が弱い物のみ結晶が粗粒化した。また核生成密度を低くすることができ、粗粒なスコロダイト結晶を得ることが出来た。よって本研究の合成法は今後、より粗粒なスコロダイト結晶を合成するのに有望な方法であると考えられる。

5. 参考文献

[1] FUJITA T. Novel atmospheric scorodite synthesis by oxidation of ferrous sulfate solution. Part I ;Hydrometallurgy Vol.90, No.2-4, Page92-102 (2008.02)

キーワード: 紫外線, スコロダイト, 結晶成長

Keywords: UV light, Scorodite, Crystal growth

MIS020-06

会場:301A

時間:5月24日 16:00-16:15

溶液から成長する NaClO_3 結晶のキラリティ発生の解明 the Mechanism of Emergence of Chirality in NaClO_3 Crystals from a Solution

新家 寛正^{1*}, 栗林 貴弘¹, 三浦 均¹, 塚本 勝男¹

Hiromasa Niinomi^{1*}, Takahiro Kuribayashi¹, Hitoshi Miura¹, Katsuo Tsukamoto¹

¹ 東北大学理学研究科

¹ Graduate School of Science, Tohoku Univ.

地球上の生体を構成するアミノ酸はL体のみ、糖はD体のみであり、このような著しいキラリティの偏りのことをキラリティ対称性の破れという。一般的に、キララな物質を化学的に合成するとL体とD体は等量得られることが知られており、それにもかかわらず、何故生体においてキラリティ対称性の破れが起きているかという問題をホモキラリティ問題という。この理由は諸説あるが、未だ分かっていない。

ホモキラリティ問題と関連して、水溶液からの塩素酸ナトリウム (NaClO_3) 結晶化において、キラリティ対称性の破れが生じることが報告された [1]。 NaClO_3 は結晶構造にキラリティを持ち、結晶系は立方晶系で、空間群が $P2_13$ の結晶である。飽和な NaClO_3 溶液を常温で静置し、溶液を蒸発させ結晶を得た場合、L体結晶とD体結晶が同数得られる。一方で、溶液を攪拌した場合、L体かD体のどちらかほぼ片方だけが得られる。このキラリティ対称性が破れる過程を説明する仮説はいくつかあるが、その過程で実際に何が起きているかは解明されていない。我々は、昨年の連合大会において、水溶液からの NaClO_3 結晶成長過程を偏光顕微鏡によりその場観察した結果を報告した [2]。その結果、まず立方晶ではない準安定な結晶が晶出し、その後、準安定相が立方晶相へ固相-固相相転移もしくは液相を介する相転移をすることが分かった。

準安定相結晶にキラリティがないと仮定すると、相転移の際にキラリティが発生することになる。しかし、準安定相の構造解析はされておらず、準安定相結晶にキラリティがあるかは明らかになっていない。準安定相の結晶構造が明らかになれば、準安定相にキラリティがあるか判明する他、結晶のキラリティが発生するメカニズムを議論することができる。

そこで、本研究では、単結晶 X 線回折実験で準安定相の結晶構造を調べることにより、 NaClO_3 結晶のキラリティが発生するメカニズムを解明することを目的とした。

試料となる準安定相結晶は液滴蒸発法を用いて作成した。試料台に常温 (22 °) で飽和な NaClO_3 溶液 (6 μl) を滴下し、液滴の蒸発と共に結晶を液滴中で晶出させた。その後、結晶を 200 μm 程度まで成長させ、水溶液をグリセリンに置き換えた。最後に、試料台を液体窒素に浸し、結晶を凍結させ、試料とした。X 線回折装置には IP 型単結晶 X 線回折装置 (R-Axis IV++, Rigaku) を用いた。試料を凍結したまま実験を行うために、窒素ガス吹き付け装置 Cryostream (Oxford) を用いて、試料台付近の温度を -27 ± 1 ° に保った。解析には振動写真法を用いた。実験の結果、準安定相の格子定数、結晶系、空間群をそれぞれ $a=8.42$ (Å), $b=5.26$ (Å), $c=6.70$ (Å), $\beta=109.71$ °、単斜晶系、 $P2_1/a$ と決定した。これらの値は、 NaClO_3 の融液成長において高温相として晶出する $\text{NaClO}_3(\text{I})$ ($a=8.78$ (Å), $b=5.17$ (Å), $c=6.83$ (Å), $\beta=110$ °、単斜晶系、 $P2_1/a$) [3] と調和的であることから、準安定相は $\text{NaClO}_3(\text{I})$ と同じ相である可能性が高い。また、空間群が $P2_1/a$ の結晶構造は対称心を持つため、準安定結晶はキラリティを持たないことが分かった。以上の結果より、 NaClO_3 立方晶結晶のキラリティは、準安定相が相転移する際に発生すると結論付けられる。

固相-固相相転移によってキラリティが発生するメカニズムを、Meyer (1979) の相転移モデル [4] に基づいて考察した結果、相転移の際、準安定相の結晶構造のレイヤーがスライドすることによって生じるナトリウム原子の八面体構造が歪むことによって、結晶のキラリティが発生すると結論した。

本研究から、溶液成長における NaClO_3 の準安定相にはキラリティがないことがわかった。立方晶結晶のキラリティは、準安定相結晶から固相-固相相転移する際、ナトリウムの八面体構造が歪むことによって発生すると結論された。

参考文献

[1] D. K. Kondepudi, R. J. Kaufman and N. Singh, (1990). Science. Vol.250, pp.975-976

[2] 新家寛正, 塚本勝男, 上羽牧夫, 三浦均 日本地球惑星科学連 2010 年大会「結晶成長における界面・ナノ現象」, MIS012-06

[3] P. Meyer and M. Gasperin, (1973). Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogi. Vol.96, pp18-20

[4] P. Meyer and A. Rinsky, (1979). Acta Crystallographica, Vol.A35, pp.871-876

キーワード: キラリティ対称性の破れ, 塩素酸ナトリウム, 結晶成長その場観察, X 線単結晶回折実験, 準安定相, 相転移
Keywords: Chiral Symmetry Breaking, Sodium Chlorate, in-situ observation, X-ray structural analysis, metastable phase, phase

transition

MIS020-07

会場:301A

時間:5月24日 16:30-17:00

電子線ホログラフィーを用いた強磁性ナノ粒子アレイ膜中のギャラクシーライク磁気ドメインの直接観察 Galaxy-like magnetic domain structures in ferromagnetic nanoparticle arrays observed by electron holography

山本 和生^{1*}

Kazuo Yamamoto^{1*}

¹ 財団法人ファインセラミックスセンター

¹Japan Fine Ceramics Center

When ferromagnetic nanoparticles are packed as a face-centered-cubic (fcc) lattice, dipolar ferromagnetic state appears in the lattice film. Magnetic dipoles in each nanoparticle are aligned in one direction with dipole-dipole interaction. This ground state was theoretically predicted by Luttinger and Tisza in 1946 [1]. Magnetic force microscopy (MFM) detected collectively magnetized regions in 12 nm Co nanoparticle assemblies [2]. However, the magnetic domain structures have been obscure because MFM is not sensitive enough to image the in-plane component in the arrays. Electron holography, one of the techniques using a transmission electron microscope (TEM), can detect and image the in-plane component of magnetic flux at higher spatial resolution. Here, we report our use of electron holography to observe the existence of dipolar ferromagnetic domain structures and their behavior.

We prepared 8 nm epsilon-Co nanoparticles by thermally decomposing cobalt carbonyl precursor in high boiling-point solvent. Each nanoparticle was coated with organic surfactants. We dispersed the particles on immiscible liquid and compressed them to obtain close-packed monolayers. We then transferred them to carbon-coated TEM grids [3]. Before loading the sample into the TEM, the film was scratched with a sharp tungsten needle to obtain a vacuum area for electron holography.

Figure 1 shows the TEM image of the particle arrays with partial disordering. The average edge-to-edge separation between particles is 4.2 nm, so exchange effects are minimal. We used Philips CM200 field emission TEM under Lorentz microscopy mode; the standard objective lens was turned off and a Lorentz mini-lens beneath the objective lens was used to focus the sample. To observe virgin domain structures of dipolar ferromagnetism, we cooled the sample to 108 K with a liquid nitrogen cold stage in a field free environment (Zero Field Cooling).

Figure 2(a) shows a 7.5 micron wide region of the array. We took a series of holograms and reference holograms at the same positions, and obtained the magnetic flux distribution shown in Figure 2(b). We observed partially galaxy-like structures in micron scale that were separated by transverse domain walls. A previous simulation predicted vortex structures due to magnetostatic interactions [4]. Our result was similar to the simulation pattern at the sample edges.

Next, we applied a magnetic field to the sample in the TEM. The sample was tilted and the objective lens was turned on. After turning off the lens, the sample was tilted back and imaged in remanence. The center of the galaxy-like structure was shifted to the left, as shown in Figure 2(c). Shifting of a transverse wall by a magnetic field has also been observed in ordinary ferromagnetic permalloy rings [5]. A similar response occurred in our sample without exchange coupling.

We demonstrated the existence of dipolar ferromagnetic domain structures formed in the magnetic nanoparticle arrays, and observed the patterns of the domain structures and their response to the applied field. This observation should clarify the characterization of dipolar ferromagnetism in nanoparticle arrays.

Acknowledgements

We are grateful to Prof. S. A. Majetich and Dr. M. Sachan in Carnegie Mellon University for preparing the sample and valuable discussion. We thank to Prof. S. Yamamuro, Dr. T. Hirayama, Prof. M. R. McCartney and Prof. D. J. Smith for important comments in holography images. We gratefully acknowledge the use of facilities within the John M. Cowley Center for High Resolution Electron Microscopy at Arizona State University.

References

- [1] J. M. Luttinger, L. Tisza, Phys. Rev. 70, 954-964 (1946).
- [2] V. F. Puntes et al., Nature Mater. 3, 263-268 (2004).
- [3] M. Sachan et al., J. Appl. Phys. 99, 08C302 (2006).
- [4] A. J. Bennett, J. M. Xu, Appl. Phys. Lett. 82, 2503-2505 (2003).
- [5] T. Uhlig, J. Zweck, Phys. Rev. Lett. 93, 047203 (2004).

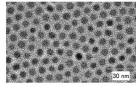


Fig. 1. TEM image of 8 nm ϵ -Fe/Co nanoparticle array.

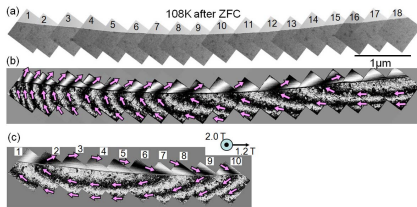


Fig. 2. Dipolar ferromagnetic domain structure after zero field cooling. (a) A series of 18 TEM images taken along the edge of the array film. (b) Magnetic flux distribution around the edge. (c) Magnetic flux distribution after applying magnetic field in the TEM.

キーワード: 電子線ホログラフィー
Keywords: electron holography

MIS020-08

会場:301A

時間:5月24日 17:00-17:15

混合非晶質膜からのCoナノ結晶作製におけるカーボンの配向結晶化 Production of Co nanocrystals from a C-Co mixture amorphous film and Oriented Crystallization of Carbon

鈴木 仁志⁵, 三浦 芳郎^{1*}

Hitoshi Suzuki⁵, Yoshiro Miura^{1*}

¹三浦 芳郎, ²熊本 明仁, ³ 堀内 千尋, ⁴ 女川 淳, ⁵ 鈴木 仁志

¹Yoshiro Miura, ²Aakihito Kumamoto, ³Chihiro Kaito, ⁴Jun Onagawa, ⁵Hitoshi Suzuki

真空槽内でカーボンとCoを同時に蒸発させることで、C-Co混合非晶質膜を作製し、その膜を加熱することでCoナノ結晶を成長させ、孤立したCoナノ結晶が作製できるか実験を行ったところ、600℃でfcc-Coナノ粒子のほかに、EDパターンにダイヤモンド状のリングが現れた。このダイヤモンド状リングについて検討を行った。加熱実験はTEM中でその場観察しながら行われた。加熱はRTから800℃まで行い、800℃に達した後RTまで冷却を行い、膜の様子を200おきに撮影するとともにEDパターンも撮影し、その構造変化を解析した。

Co-C混合非晶質膜を加熱してゆくと400℃から黒いドットが膜中に析出し始め600℃でEDパターンにfcc-Coのスポットとダイヤモンドのリングが現れ始めた。800℃になるとfcc-Co粒子は膜上を動まわりながら結合や分裂を繰り返すようになり、EDパターンにグラファイトがリングも現れた。fcc-Co粒子が膜上を移動した後は轍状のコントラストが形成されていたことから、800℃においてfcc-Co粒子がカーボンの吸い込み吐き出しを行い、カーボンを吐き出す際に膜上にカーボンの微結晶を析出させたものと考えられる。

今回は600℃でEDパターンにダイヤモンド状に現れたリングについて検討を行った。800℃でEDパターンに現れたグラファイトの(002)面の強度が弱いことから、グラファイトが配向している可能性を考えた。膜のめくれている部分のEDパターンを撮ると、めくれている部分に垂直方向のリングが強く出ていた。この膜がめくれている部分の暗視野像での観察と高分解能観察から、グラファイト微結晶がc軸に配向していることが分かった。このことから、600℃でグラファイトがc軸に配向して結晶化したために、EDパターンがダイヤモンド状のリングになったものと考えられる。

キーワード: ナノ結晶, 結晶化, Co, Carbon, 透過型電子顕微鏡, 非晶質膜

Keywords: Nanoparticles, Crystallization, Co, Carbon, TEM, amorphous film

MIS020-09

会場:301A

時間:5月24日 17:15-17:30

ナノ粒子結晶化の速度理論 Kinetic theory of crystallization of nanoparticles

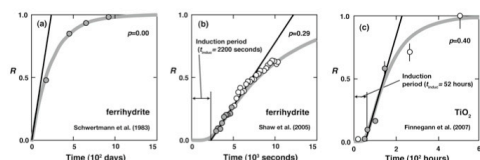
月村 勝宏^{1*}, 鈴木 正哉¹, 鈴木 庸平¹, 村上 隆²

Katsuhiro Tsukimura^{1*}, Masaya Suzuki¹, Yohey Suzuki¹, Takashi Murakami²

¹ 産業技術総合研究所, ² 東京大学

¹AIST, ²The University of Tokyo

We here describe a kinetic theory of the crystallization of nanoparticles, where nanoparticles are dissolving and crystals are forming in solution. The theory assumes that a crystal nucleates only on a nanoparticle, the crystal stops growing at a certain size, and the concentration of metal ion in solution is close to the solubility of the nanoparticles. On the basis of these assumptions, we have derived integral equations for $R(t)$ (crystal ratio as a function of time). We have solved the integral equations with a successive approximation method. When time t is less than t_{inlec} ($=r_{max}/G$, r_{max} : maximum radius of crystal, G : growth rate of crystal), $R(t)$ is close to fourth power of time; when t is larger than t_{inlec} , $R(t)$ is close to an exponential-type function. The kinetic theory has been applied successfully to the transformation of ferrihydrite nanoparticles to goethite or hematite crystals, and the crystallization of TiO_2 (Fig. 1). The theory shows that the nucleation rate of crystal essentially determines the crystallization rate, and that induction period is observed when the growth of crystal is slow. Some non-thermodynamic parameters such as the turbulence of solution and the size of system can also affect the crystallization rate. For example, the stirring of solution prevents crystals to deposit and makes the crystals grow larger, which in turn makes the crystallization rate high.



キーワード: 速度理論, ナノ粒子, 核形成, 結晶成長, フェリハイドライト, 酸化チタン

Keywords: kinetic theory, nanoparticle, nucleation, growth, ferrihydrite, titania

MIS020-10

会場:301A

時間:5月24日 17:30-17:45

高速“ その場 ”観察による気相中でのパルス的均質核形成プロセス High-speed in-situ observation of a pulse homogeneous nucleation process in vapor phase

木村 勇気^{1*}, 三浦 均¹, 塚本 勝男¹

Yuki Kimura^{1*}, Hitoshi Miura¹, Katsuo Tsukamoto¹

¹ 東北大学

¹Tohoku University

The gas evaporation method has a history of almost half century. Study of the products has been performed energetically mainly using a transmission electron microscope and elucidated that nanoparticles have different physical properties from that of the bulk material, have a crystal habit reflected their crystal structure as well as bulk crystals, and so forth. On the other hand, there is almost no report concerning a nucleation in a smoke in view of crystal growth. Recently, we firstly achieved an in-situ observation of a nucleation process in a smoke using a Mach-Zehnder type interferometer and clearly showed that smoke particles condense only in very high-supersaturation environment homogeneously. In case of preliminary experiment using tungsten trioxide, it condenses with a degree of supersaturation as high as $\sim 10^6$. In this process, since evaporant is continuously supplied into surrounding of an evaporation source, flow of a smoke (i.e., nucleation and growth of nanoparticles) has been simply considered as a consecutive process. However, the nucleation and growth of smoke particles should be a rapid process (\sim ms) due to high supersaturation. In such case, it is possible that the concentration of the evaporated vapor around the evaporation source is frequently changing. No one ever observed the detail of smoke formation process so far. There is only a report, which includes a serial photographs of a smoke and flow velocities were estimated as a function of gas pressure (Yatsuya et al. 1984). In this report, we tried to see a motion of a smoke using a high-speed camera (Keyence VW-9000) with a high-speed color camera (Keyence VW-600C) combined with a zoom lens of VH-Z20W to know the nucleation process of smoke particles.

A small vacuum chamber was newly constructed based on a new concept to do smoke experiments flexibly. The work chamber used was a stainless-steel cylinder 76 mm in diameter and 16 cm in length with two view ports of ICF70 for optical observation, a ports of ICF34 for temperature measurements using pyrometer, two electrodes and two tubes with quarter inch diameter for introduction of a thermocouple and a vacuum and gas system. Tungsten wire (99.95% in purity) with 0.3 mm in diameter and 70.0 mm in length was prepared as an evaporation source between the electrodes. After evacuating the chamber down to $\sim 10^{-2}$ Pa, Ar gas (99.9999% in purity) of 3.6×10^4 Pa and oxygen (99.999% in purity) gas of 4.0×10^3 were introduced into the chamber. The pressure was monitored by a capacitance manometer (ULVAC CCMT-1000D) and a pirani/cold cathode combination gauge (Pfeiffer PKR 251).

When a tungsten wire is electrically heated in the gas atmosphere, a tungsten wire reacts with oxygen and tungsten oxide smoke particles are produced. The smoke follows a convection current from bottom to top generated by a hot source. The high-speed camera was set in a direction of certainly parallel to the evaporation source and observed the smoke with a rate of 4000 frames per sec. As a result, we found a fluctuation with a constant frequency with ~ 11 ms of concentration of a smoke. We will discuss the reason why the concentration of a smoke fluctuates at the presentation. It can be assumed that decrease of a supersaturation is the reason. But, why? There is some possibilities; temperature increase due to latent heat by condensation, depletion of oxygen around the evaporation source and decrease of the concentration due to nucleation, which eats ambient tungsten oxide molecules immediately. We intend further experiment using gold, which will elucidate the reason more clearly.

キーワード: 核形成, ダスト, ナノ粒子, その場観察

Keywords: nucleation, dust, nanoparticle, in-situ observation

MIS020-11

会場:301A

時間:5月24日 17:45-18:00

Allende meteoritic nanodiamonds and their possible shock wave formation Allende meteoritic nanodiamonds and their possible shock wave formation

Arnold Gucsik^{1*}

Arnold Gucsik^{1*}

¹Tohoku University, Dept Earth Sci

¹Tohoku University, Dept Earth Sci

Two main theories exist for the formation process of the meteoritic nanodiamonds (e.g., Daulton et al. 1996-and references therein): (1) Chemical vapor deposition (CVD), and (2) shock origin. TEM investigations, in particular, seem to suggest that formation by a CVD process is most likely.

According to supernova shock wave experiment of Hansen et al. (2007) the first step is the transition of the secondary shock wave through interstellar media nearby the supernova explosion resulting the grain-grain collisions. The initial shock wave occurs rapidly, which can give the physical conditions such as high pressure and high temperature adequately for the formation of diamond creating the second stage or the crystallization stage. A disadvantage of this process, however, is that, pressures obtained during such collisions are often so high that shattering, sputtering and vaporization become dominant over phase transformation (Tielens et al. 1987, Jones et al. 1994, 1996), which limits the effectivity of diamond formation.

In conclusion, these results from the previous literature alone are not conclusive, especially since it is currently difficult to distinguish between the effects of shock transformation and small grain size. They leave open, however, the possibility that a significant fraction of the nanodiamonds in primitive meteorites were formed by shock transformation from graphite/amorphous carbon in the interstellar medium. As noted above, this possibility has been immediately recognized after their discovery (Tielens et al. 1987), but more recent works have mostly concluded that a CVD-like process is more likely (e.g., daulton et al. 1996, Le Guillou et al. 2006, 2007). However, CVD theory does not explain details on the 2.6 nm as an average size of the meteoritic nanodiamonds, which may be related to the H-or N-related self-terminating crystal growth process (Sun et al. 2004) in the shock-wave front. On the other hand, the surface chemistry of the nanodiamonds shows a poor thermal stability between 850-1350 oC (Lu et al. 2007) indicating the low-temperature crytallization process of the single diamond grains. These factors may also support the shock wave origin of the meteoritic nanodiamonds.

Other processes that are possible in principle (see also Anders and Zinner 1998), but have received less attention, are photolysis of hydrocarbons (Buerki and Leutwyler 1991), annealing by UV photons (Nuth and Allen 1992) and transformation by energetic particle irradiation (e.g., Ozima et al. 1997).

キーワード: Allende, supernova, nanodiamonds, shock wave, interstellar media, meteorite

Keywords: Allende, supernova, nanodiamonds, shock wave, interstellar media, meteorite

MIS020-12

会場:301A

時間:5月24日 18:00-18:15

宇宙実験に向けた干渉法によるリゾチーム結晶成長速度測定 Growth Rate Measurement of Lysozyme Crystal using Interferometry for Space Experiment

山 智也^{1*}, 三浦 均¹, 木村 勇気¹, 吉崎泉², 真木孝雄³, 塚本 勝男¹

Tomoya Yamazaki^{1*}, Hitoshi Miura¹, Yuki Kimura¹, Izumi Yoshizaki², Takao Maki³, Katsuo Tsukamoto¹

¹ 東北大院理, ² 日本航空宇宙開発機構, ³ オリンパス

¹Graduate School of Science, Tohoku Unive, ²Japan Aerospace Exploration Agency, ³Olympus Corporation

The growth rate of a lysozyme crystal in the solution under microgravity condition was measured at the Foton-M3 mission [1] and at the parabolic flight experiment [2]. In both cases, the growth rate under microgravity condition was larger than that under terrestrial condition. It was considered that the lack of buoyancy convection under the microgravity modifies the distribution of impurity molecules nearby the crystal-solution interface. However, the reason why the growth rate increased under microgravity was still not clear because the experimental data of the growth rate under microgravity was limited. In order to answer this question, we are planning to measure the growth rate of the lysozyme crystal under microgravity condition at the International Space Station by in-situ observation.

We employ Michelson interferometer for the growth rate measurement at the Space experiment. The Michelson interferometer is the strong instrument for the surface observation and the growth rate measurement because nano-order difference in height on the crystal surface can be measured by the interference fringes. However, the problem for the growth rate measurement using the interferometer is the external disturbance like mechanical vibration and temperature changes, which makes difficult the measurement by moving the fringes. To avoid such disturbances, Tsukamoto et al. used the cell glass surface, on which a sample crystal settled, as a reference to cancel the disturbance from the growth rate measurement [3]. Sato et al. used gold particles settled on the sample crystal surface as the reference [4]. These techniques are very powerful to measure the growth rate precisely, however, they are not applicable for the Space experiment because of the following reasons. First, the reflected light from the lysozyme crystal surface is too weak comparing with that from the glass surface to observe clearly. Second, for the space experiment, gold particles cannot be used because they may not settle on the crystal surface but float in the solution under the microgravity condition. To solve these problems, we use a glass plate is used as the reference to evaluate the external disturbance in the measurement of the growth rate by using Michelson interferometer.

We set up the Michelson interferometer and carried out the growth rate measurement of lysozyme crystal on the ground as a pre-experiment. We put the glass plate at the side of the lysozyme crystal and observed surfaces of the crystal and the glass plate simultaneously. The movement of the fringes on the glass plate is only due to the external disturbance, therefore, it is used to cancel the disturbance from the fringe movement on the crystal surface. We obtained the growth rate of the lysozyme crystal and compared the measured growth rate with the previous measurement [5]. We succeeded to measure the growth rate of an order of 0.01 nm/s appropriately by the Michelson interferometer.

References

[1] Tsukamoto et al. (2008). *J. Jpn.Soc.Microgravity Appl.*25, 4, 730.

[2] Yamazaki (2010). Master thesis, Tohoku Univ.

[3] Tsukamoto et al. (1998). *J. Jpn.Soc.Microgravity Appl.*15, 2-9.

[4] Satoh et al.(2007). *Am. Mineral.* 92, 503-509.

[5] Dold et al. (2006). *J. Cryst. Growth* 293, 102-109.

Keywords: lysozyme, crystal growth rate, interferometry, microgravity

MIS020-13

会場:301A

時間:5月24日 18:15-18:30

結晶成長過程の解明に向けた三次元干渉計の開発 Development of 3-D interferometer for crystal growth

村山 健太^{1*}, 塚本 勝男¹

Kenta Murayama^{1*}, Katsuo Tsukamoto¹

¹ 東北大学大学院理学研究科

¹ Graduate School of Science, Tohoku Unive

To understand the mechanism of crystal growth in solution, it is very important to know the concentration field around the growing crystal, especially, around the crystal-solution interface. Growth mechanism changes as the supersaturation increases. The solute concentration near the crystal-liquid interface, however, is smaller than that of the bulk solution because the crystal grows by incorporating solute in the solution. Local concentration distribution in the crystal interface can cause instability of the form on the crystal surface, it is important to determine the concrete concentration distribution in the crystal interface to discuss the mechanism of the crystal growth. Therefore, to discuss the relation between the crystal growth mechanism and growth rate of the crystal, it is necessary to measure the concentration around the crystal-liquid interface, not of the bulk.

There were many previous researches of measurement of the concentration field, but many of them were two-dimensional (2-D) observations, namely, only from one direction. However, the information obtained by the 2-D observations is integrated along the direction of the observation, so the local information, e.g., concentration around the crystal-liquid interface, is not obtained.

To solve the problem on the 2-D observation, a method of computer tomography (CT) has been adopted by some authors. By using the CT method, one can reconstruct the information of the three-dimensional concentration field around the growing crystal based on 2-D observations obtained from several directions (3-D observation). Previous works of 3-D observations revealed the three-dimensional structure of solute convection around the growing crystal. However, there is quite a few observations of the concentration field around the crystal-solution interface.

In the present study, we carry out 3-D observation to measure the three-dimensional concentration field very close to the crystal-liquid interface growing in solution quantitatively. We newly develop two types of optics; microscopic Mach-Zehnder interferometer.

For quantitative 3-D measurement of concentration field, we developed 3-D microscopic Mach-Zehnder interferometer. 3-D observations by using our newly developed microscopic Mach-Zehnder interferometer can provide us the detailed information of concentration field around a growing crystal with high magnification and high sensitivity.

For the application of the 3-D observation by using our Mach-Zehnder interferometer, we measured the concentration field around protein crystal growing in solution. The growth rate of the protein crystal is quite low, so the decrease of concentration in solution should be much smaller. The interference fringes obtained are straight, but curved slightly only in a very narrow area close to crystal surface. In spite of the very small movements of the interference fringes, we successfully reconstructed the 3-D concentration field around the growing protein crystal. From the reconstructed image, we identified two low concentration regions on the vicinity of the crystal surface. These positions corresponded to the positions of spiral growth centers, which were observed by the confocal laser scanning microscope just after the growth experiment. The 3-D reconstruction of the concentration field around a protein crystal growing in solution was performed for the first time in this work.

This is the first time to confirm the correlation between the position of spiral growth center on the growing crystal surface and the low concentration region obtained by the 3-D reconstruction. The 3-D observation system we developed in this study is a powerful tool to obtain the experimental data concerning the interaction between the concentration field and the layer-by-layer growth mechanism on faceted crystal surface. It is expected that we can deepen the understanding of the layer-by-layer growth theory based on the result of the quantitative 3-D observation.

キーワード: 結晶成長, 干渉測定, 三次元観察

MIS020-P01

会場: コンベンションホール

時間: 5月24日 10:30-13:00

ゲーサイト表面のドメイン構造と欠陥の生成機構 Formation mechanism of domain structure and defect of goethite surface

越後 拓也^{1*}, 八田珠郎¹, 根本清子¹, 滝沢茂²
Takuya Echigo^{1*}, Tamao Hatta¹, Seiko Nemoto¹, Shigeru Takizawa²

¹ 国際農林水産業研究センター, ² 筑波大学

¹JIRCAS, ²University of Tsukuba

Goethite (alpha-FeOOH) is one of the most common iron (oxyhydr)oxide minerals in surface environment of Earth and has huge specific surface area due to the small particle size. The surface of goethite plays an important role in many chemical reactions, e.g., adsorption, dissolution and precipitation, and thus their mechanism and kinetics are studied in detail using synthetic goethite. However goethite occurring in natural environment shows wide range of crystallinity (Kuhnel et al., 1975) and it is known that many properties, e.g. *a*-dimension of the unit cell and OH bending mode, are affected by the crystallinity (Schwertmann et al., 1985). Goethite with low crystallinity shows multidomain structure and weak hydrogen bonds owing to the -OH defects in the crystal structure and those characteristics accelerate the dissolution and adsorption rates (Strauss et al., 1997). In this study, we investigate the surface morphology and the ratio of surface hydroxyl group to oxygen, [-OH]/([-O] + [-OH]), of goethite with varying crystallinity and discuss the formation mechanism of multidomain structure and OH defects.

Goethite in this study was synthesized using ferric nitrate (Fe(NO₃)₃·9H₂O) and potassium hydroxide (KOH) as starting materials, according to Schwertmann et al. (1985). The dark brown precipitate, which is amorphous ferric oxide called ferrihydrite, was aged for 70 days at 4 °C (G-04), 30 days at 30 °C (G-30), 10 days at 50 °C (G-50) and 3 days at 70 °C (G-70). All products were washed with pure water, dried in nitrogen atmosphere and identified as goethite by powder XRD analysis. The morphology of these goethite were observed using AFM and specific surface area were measured with 11-points BET method. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was employed to analyze the ratio of surface hydroxyl groups to surface oxygen.

AFM observations revealed that all goethites have acicular morphology, however, goethite aged at high temperature has larger particle size (> 1000 nm), higher aspect ratio and monodomain structure. On the other hand, goethite aged at low temperature has smaller particle size (< 200 nm), lower aspect ratio and multidomain structure. This observation well agrees with TEM observation by Schwertmann et al. (1985). XPS analysis revealed that the ratio of surface hydroxyl group to oxygen, [-OH]/([-O] + [-OH]), was higher for the goethite aged at higher temperature.

Transformation of ferrihydrite into goethite proceeds in three stages (Cornell et al., 1989; Yuwono et al.): (1) crystallization of goethite nanoparticles from ferrihydrite nanoparticles, (2) oriented attachment of goethite nanocrystals and (3) development of crystal morphology by aging. In aging at high temperature, ferrihydrite nanoparticles crystallize rapidly and completely, and thus oriented attachment occurs without misalignments. As a result, goethite aged at high temperature has monodomain structure and high aspect ratio. On the other hand, in lower temperature, ferrihydrite crystallizes into goethite nanoparticles slowly and incompletely, hence aggregation of the goethite nanoparticles has many misalignments. The multidomain structure, OH defects and low aspect ratio of goethite aged at low temperature arise from the misalignments within the aggregate of nanoparticles as a precursor of aged goethite.

キーワード: 結晶性, 結晶形態, 粒径, 原子間力顕微鏡, X線光電子分光
Keywords: crystallinity, crystal morphology, particle size, AFM, XPS

MIS020-P02

会場: コンベンションホール

時間: 5月24日 10:30-13:00

DNA ナノ構造体形成実験とその結晶成長学的考察 DNA nano-structure formation and the interpretation based on crystal growth theory

上野 雄也¹, 三浦 均^{1*}, 浜田省吾², 村田智³, 塚本 勝男¹

Yuya Ueno¹, Hitoshi Miura^{1*}, Shogo Hamada², Satoshi Murata³, Katsuo Tsukamoto¹

¹ 東北大・理, ² 東工大・工, ³ 東北大・工

¹Tohoku University, ²Tokyo Institute of Technology, ³Tohoku University

The DNA molecule is now attracting attention as a new self-assemble material. The reason why DNA is used for self-assembly is that DNA molecule has calculation capability. Many nanostructures have been produced using DNA, for example, DNA tile (Winfree and Seeman, 1998). DNA tile is a complex molecule, which is composed of some single strand DNA (ssDNA). Each tile has some sticky ends (a part of some exposed bases). The complementary sticky end spontaneously makes hydrogen bond and grow to large ordered structure (DNA tile crystal) as the solution cools down. This process is termed as self-assembly, in other words, crystallization. Although DNA tile has potential as computer, there are some problems. The most important matter is presence of error (misfit crystallization). In order to reduce this error, many types of DNA tiles have been designed. However, it is difficult to completely prevent the assemble error. For synthesis of DNA tile crystal without the assemble error, we carried out experimental study of DNA tile formation and interpreted the result based on crystal growth theory.

First, we chose T-motif as DNA tile, which is able to grow on the electrically-charged Mica surface like two dimensional crystal, and measured its growth rate using DNA origami as a seed crystal with atomic force microscopy. The growth rate of T-motif crystal on Mica substrate was about 4.30 [monomers/minute].

In the second experiment, we observed T-motif crystals synthesized on the Mica surface for various conditions (temperature and concentration). We found that the nucleation temperature of the T-motif crystal was about 41.5 [deg. C.], which did not depend on the concentration significantly in a range of 2~10 [nM]. From this result, we assumed that the T-motif crystal growth can be considered to be melt growth. In order to understand the growth mechanism, we calculated the step free energy β [J/m] and melting point T_m [deg. C.] under the assumption that the number density of crystals on the Mica surface is proportional to the two-dimensional nucleation rate. When the melting point is assumed to be 50 [deg. C.], the calculated step free energy was about 4.21×10^{-13} [J/m]. The calculated step free energy of T-motif crystal is similar to that of Lysozyme crystal (8.9×10^{-13} [J/m]).

We also observed the morphological change of T-motif crystals depending on the growth condition. In the highest supersaturation condition in this study (T-motif concentration is 10 [nM] and temperature is 38 [deg. C.]), the morphology of the T-motif crystal was similar to dendrite crystal. In other cases, the morphology was found to be polygonal shape. The reason why the T-motif crystal becomes dendritic in the highest supersaturation condition is considered to relate to the thermal stability of the sticky end binding. In low supersaturation, many T-motif units bind only at a site with two sticky ends. In contrast, in the highest supersaturation, the T-motif unit can bind to anywhere. We calculated the difference of Gibbs free energy in two conditions; one match bond of sticky end or two matches. We found that when the driving force exceeded the critical point, the T-motif crystal has possibility to be formed as dendrite. Using the critical driving force, we calculated the temperature at which the T-motif dendrite crystal was formed. In this calculation, the temperature of dendrite formation is 41.8 [deg. C.] when the melting point is assumed to be 50 [deg. C.]. On the other hand, experimental result shows that T-motif dendrite form in 38 [deg. C.]. The inconsistency between the theory and the experiments should be resolved in the future, however, our study is an important first step to describe the growth mechanism of the T-motif crystal based on the theory of crystal growth from melt phase.

キーワード: DNA タイル, 結晶成長

Keywords: DNA tile, Crystal growth

MIS020-P03

会場: コンベンションホール

時間: 5月24日 10:30-13:00

リン酸第8カルシウムのモルフォロジー形成時における中間生成物の役割 The morphological relationship of octacalcium phosphate and its precursor: the role of intermediate phase

杉浦 悠紀^{1*}, 小沼一雄², 木村勇気¹, 三浦均¹, 塚本勝男¹

Yuki Sugiura^{1*}, Kazuo Onuma², Yuki Kimura¹, Hitoshi Miura¹, Katsuo Tsukamoto¹

¹ 東北大学大学院理学研究科地学専攻, ² 産業技術総合研究所人間福祉医工学分野

¹ Department of Science, Tohoku University, ² Human life technology, AIST

Octacalcium phosphate (OCP) is the precursor of hydroxyapatite (HAP) which is main component of human tissue. HAP crystals which form through OCP are pseudomorph of OCP. Thus, the investigation of OCP morphological decision is connected with the later phase, HAP morphological decision. In around neutral pH solution, amorphous calcium phosphate (ACP) is precipitated as an initial solid phase at supersaturated calcium phosphate solution. Wherein, we investigated the formation process of characteristic morphology of OCP from ACP in solution.

We prepared 1 mol/L CaCl₂ and 0.5 mol/L KH₂PO₄ solutions which were also buffered by tris amino methane, and 0.15 mol/L tris amino methane-HCl buffer solution. These three solutions were gently blended without stirring to observe the morphological connection between initial phase and later phase through the materials evolution of calcium phosphates precipitations in solution by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray diffraction (XRD). (The total concentration is Ca = 0.075 mol/L, PO₄ = 0.045 mol/L, tris amino methane = 0.015 mol/L, 32 °C, initial pH = 7.7) Immediately after blending, white indeterminate precipitates were emerged and formed gel-like structure which was maintained for 40 minutes after blending. The solution pH was gradually decreasing around 4 until 40 minutes later. In FE-SEM and TEM observation, the gel-like structure was consisted of sphere-like ACP particles with 100 nm in diameter and ACP spherulites with 3-20 micro meter in diameter. In proceeding time, fiber-like beta-tri calcium phosphate crystals (TCP) were emerged in gel-like structure and ACP sphere particles were vanished. 3 minutes later, ACP spherulites transformed through TCP like phase. 6-12 minute later, the TCP like phase spherulites transformed spherulites which composed of both of single OCP crystal and TCP polycrystals. TEM dark field image showed OCP and TCP domains were mingled. Finally, the spherulites transformed into single OCP crystals with maintain their whole spheritic morphology until 40 minutes later. These observations suggested that OCP is pseudomorph of ACP. In below 7 pH solution, it suggested that through TCP like phase, morphology of OCP crystals was maintaining initial phase morphology, ACP.

キーワード: リン酸第8カルシウム, モルフォロジー, 前駆体, 相転移, 仮晶

Keywords: octacalcium phosphate, morphology, precursor, phase transition, pseudomorph

MIS020-P04

会場: コンベンションホール

時間: 5月24日 10:30-13:00

二酸化炭素固定化に向けた水酸化カルシウム結晶の溶解・成長速度測定 In situ measurement of dissolution and growth velocities of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for CO_2 trapping

大島 嘉文^{1*}, 塚本 勝男¹, 三浦 均¹, 木村 勇気¹, 佐藤 久夫²
Yoshifumi Oshima^{1*}, Katsuo Tsukamoto¹, Hitoshi Miura¹, Yuki Kimura¹, Hisao Satoh²

¹ 東北大学理学研究科地学専攻, ² 三菱マテリアル株式会社

¹Tohoku university, ²Naka Energy Research Laboratory, Mitsubishi

昨今地球温暖化問題が取りざたされる中、対策技術として CCS(Carbon dioxide Capture and Storage) が注目を浴びている。CCS は二酸化炭素を回収後、地中や海中に貯蔵・固定する技術を指すが、その固定法の 1 つに鉱物固定が挙げられる。これは二酸化炭素をカルサイトなどの地球上で安定な鉱物として地中や海中に固定化するもので、二酸化炭素の長期間の安定貯蔵が期待されている。カルサイトを生成する 1 つの反応として、水酸化カルシウム結晶に炭酸イオンを含む溶液を反応させ、カルサイトを生成するという方法がすでに考えられている (Lackner et al., 1995)。しかし水酸化カルシウム結晶がカルサイトに置換・成長する速度は分かっておらず、またこの反応の出発物質である水酸化カルシウム結晶の成長・溶解速度も分かっていない。そこで本研究はカルサイト化による二酸化炭素固定の速度を解明するために、反応に関わる重要な物質である水酸化カルシウムの (001) 面の成長・溶解速度を その場 観察によって求めることを目的とした。

面成長・溶解速度測定には位相シフト干渉計を用いた。位相シフト干渉計は垂直分解能 $w/(2n \times 255) \text{ nm}$ ($w = 532 \text{ nm}$, $n = 1.333$) を持ち、 nm/s の成長・溶解速度を測定することができる。0.25 M CaCl_2 溶液, 0.50 M NaOH 溶液, 2.0 M NaCl 溶液と純水を混ぜ合わせることで、過飽和度を -0.46~0.29 の範囲で変化させながら、水酸化カルシウム結晶 (001) 面の結晶成長・溶解速度を測定した。

面成長速度の過飽和度依存性より、本実験で採用した過飽和度の範囲における水酸化カルシウム結晶の成長様式は多核成長であることが推測された。多核成長時に形成される二次元核の縁の単位長さ当たりのステップエッジエネルギー $= 1.093 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ を初めて求めることができた。この値は、先行研究 (Teng et al., 2000) で得られたカルサイト (10-14) 面の面成長速度から求めたステップエッジエネルギーよりも小さい。これはカルサイト (10-14) 面よりも低い過飽和度領域において多核成長をする理由であると考えられる。

さらに、鉱物による二酸化炭素固定メカニズムの解明に向けて、水酸化カルシウム結晶の面溶解速度の測定結果に基づき、水酸化カルシウム結晶とカルサイト共存系において、水酸化イオン濃度、炭酸イオン濃度一定の条件のもとで Ca イオン濃度 (過飽和度) を変化させた時の、水酸化カルシウム結晶の溶解挙動について推測することができた。共存系では、上の条件のもと、水酸化カルシウム結晶、カルサイトに対してどのような過飽和度条件を想定しても、つまりカルサイトにとって未飽和な条件を設定しても水酸化カルシウム結晶の溶解に伴う、 Ca イオンの供給によって、カルサイトがいずれは成長に転じるということを推測できた。つまり、共存系であれば二酸化炭素は必ずカルサイトとして固定されると予想される。

本研究では水酸化カルシウム結晶の (001) 面成長・溶解速度の過飽和度依存性を測定することに初めて成功し、多核成長時の二次元核形成におけるステップエッジエネルギーを求めることができた。また、水酸化カルシウム-カルサイト結晶共存系においては、どのような過飽和度条件であっても、いずれはカルサイトが成長することが推測できた。以上の結果から、水酸化カルシウム結晶を用いた二酸化炭素の固定化は十分に可能であり、今後の CCS での鉱物固定では、水酸化カルシウム結晶は重要な物質の 1 つであることが結論付けられた。

キーワード: 水酸化カルシウム, 炭酸カルシウム, 鉱物固定, 多核成長

Keywords: calcium hydroxide, calcium carbonate, mineral trapping, multi-nucleation

Japan Geoscience Union Meeting 2011

(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



MIS020-P05

会場: コンベンションホール

時間: 5月24日 10:30-13:00

二酸化炭素固定化に向けた結晶成長研究 Carbon Sequestration

塚本 勝男^{1*}

Katsuo Tsukamoto^{1*}

¹ 東北大学大学院理学研究科

¹ Gra. School of Science

空気中の炭酸ガス固定化

キーワード: 炭酸ガス固定, 結晶成長, 溶解

Keywords: Carbon Sequestration, Crystal Growth, Dissolution