

陸生甲殻類オカダンゴムシの外骨格における炭酸カルシウムの結晶学的解析 Crystallographic analyses of exoskeletal calcium carbonate in *Armadillidium vulgare* (Crustacea, Isopoda)

横尾 直樹^{1*}, 磯部雅子¹, 鈴木 道生¹, 長澤寛道², 小暮 敏博¹

YOKOO, Naoki^{1*}, Masako Isobe¹, SUZUKI, Michio¹, Hiromichi Nagasawa², KOGURE, Toshihiro¹

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学, ² 東京大学大学院農学生命科学研究科

¹Earth & Planetary Science, Univ. Tokyo, ²Agricultural & Life Sciences, Univ. Tokyo

炭酸カルシウム (CaCO₃) は、軟体動物や節足動物、棘皮動物など非常に多くの生物で見られる代表的な生体鉱物として盛んに研究が行われている。従来、生体鉱物としての炭酸カルシウム結晶は過飽和の溶液から析出しているものと考えられてきた。しかしながら近年では、一部の種においてその前駆体として非晶質炭酸カルシウム (ACC) が存在し、ACC から結晶に転移することが示唆されている。しかしながら、前駆体としての ACC の存在を明確に示した例はあまり見られない。本研究では、先行研究より ACC を前駆体とした結晶性炭酸カルシウム (カルサイト) が含まれると考えられるオカダンゴムシ *Armadillidium vulgare* を対象とし、その結晶学的特徴について X 線回折 (XRD)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、電子後方散乱回折 (EBSD)、透過型電子顕微鏡 (TEM) などを用いて調べた。TEM 試料作製は集束イオンビーム装置 (FIB) で作製した。

FIB-TEM の観察結果から、オカダンゴムシの外皮 (exocuticle) の最外層 (distal layer) は厚さ約 0.5 μm、幅数 μm の板状のカルサイト単結晶で形成されていることが確認された。SEM-EBSD を用いて最外層のカルサイトを外皮表面から解析したところ、表面に見られる鱗片状の領域が一つの単結晶であることが示唆された。また、カルサイトの c 軸は概ね頭部 - 尾部の方向に配向しているが、ほぼ外皮表面に平行なものから 50° 程度立っているものも存在しており、結晶方位は完全に制御されていない可能性が示された。一方その下部の厚さ 5 μm 程度の遷移層 (transition zone) には細粒なものから最大で直径 0.5 μm 程度の紡錘状結晶が形成されており、電子回折パターンからカルサイトであることが確認された。このカルサイトは、最外層のものとは明らかに形態や特徴が異なっており、これは形成過程の違いに起因すると考えられる。そしてその下部の内皮 (endocuticle) では、電子回折パターンや元素分析の結果からカルサイトではなく ACC が存在することが示唆された。TEM での X 線組成分析の結果、最外層のカルサイトにはリン (P) などの ACC の安定化要因とされる元素が全く含まれなかったが、遷移層ではリンの存在が確認され、ACC が含まれる内皮では、かなりのリンが検出された。これらの結果から、外皮最外層のカルサイトは体液から有機基質上に直接結晶が析出したものであり、外皮遷移層のカルシウムは ACC から結晶成長したものであることが考えられる。また内皮では ACC の安定化につながる元素を十分保持しているため、カルサイトへの転移が起こらないと考えられる。

キーワード: カルサイト, 非晶質炭酸カルシウム, SEM-EBSD, FIB-TEM, 相転移

Keywords: calcite, ACC, SEM-EBSD, FIB-TEM, phase transition

非晶質炭酸カルシウムの圧力誘起結晶化

Pressure-induced crystallization of amorphous calcium carbonate

丸山 浩司^{1*}, 吉野 徹², 鍵 裕之¹, 奈良 雅之³

MARUYAMA, Koji^{1*}, YOSHINO, Toru², KAGI, Hiroyuki¹, Masayuki Nara³

¹ 東京大学大学院地殻化学実験施設, ² 東京都立産業技術研究センター, ³ 東京医科歯科大学教養部化学

¹Geochemical Research Center, Univ. Tokyo, ²TIRI, ³College of Liberal Arts and Science, TMDU

非晶質炭酸カルシウム (ACC) は、 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ という化学式で表されるように非化学量論的な水分子を持つ。ACC は高過飽和度の水溶液から炭酸カルシウムが析出する際生じる。しかし、ACC は準安定相であり、炭酸カルシウムの中で最も溶解度が高いため、水溶液中や湿度の高い環境下ではカルサイト、アラゴナイト、ファーテライトのような結晶相の炭酸カルシウムへ容易に変化することが知られている。自然界では、ACC は生体が作り出す鉱物であるバイオミネラル中にも存在する。バイオミネラリゼーションでは、ACC を前駆体として結晶化することで、多形および方位を揃えた複雑な形状の結晶を作り出すことができると考えられている。ACC の結晶化のメカニズムを理解することは、未だよく理解されていない ACC の諸性質やバイオミネラルの形成メカニズムの解明に繋がることが期待される。加熱による ACC の結晶化はすでに知られている (e.g. Koga et al., 1998)。一方、圧力下における ACC の挙動は未解明である。一般に、圧力によってアモルファス物質の構造変化や結晶化は知られており、ACC も圧力に大きく応答することが予想される。そこで本研究では、ACC の圧力応答を調べるため、加圧実験を行った。

ACC の合成は、次の手順で行った。0.1 M の塩化カルシウム水溶液および 0.1 M の炭酸ナトリウム水溶液を調製し、氷浴中で十分に冷やした。これらの水溶液を混合後、ただちに吸引る過を行い、氷浴したアセトンで洗浄した。その後、ダイヤフラムポンプ (到達圧力 10^2 Pa) を用いて 1 日真空乾燥することで ACC が得られた。得られた ACC は、粉末 XRD によってアモルファスであることを確認し、熱分析を測定することで含水量を算出した。ACC の加圧実験には、ペレッターおよび油圧式ミニプレスを用いた。0.08 ~ 0.8 GPa の範囲でそれぞれ 10 分間加圧し、大気圧に回収した。得られたサンプルは、粉末 XRD により、定性的な評価を行った。

熱分析の結果から算出すると、ACC の含水量を表す n の値は 1.5 であることが確認された ($\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$)。この ACC とその加圧したサンプルの XRD パターンを比較すると、加圧前はアモルファス特有のブロードなパターンであったが、0.24 GPa 以上の圧力でカルサイトおよびファーテライトへと結晶化していることが確認できた。この結晶化圧力は、これまでに報告されたアモルファスシリコンやアモルファス金属などの結晶化圧力とは 1 桁以上小さいことから、そのような物質とは異なる機構で結晶化していると考えられる。

また、ACC の含水量によって、圧力応答が変化することが予想されるため、含水量の異なる ACC を合成し、圧力応答を比較した。含水量の異なる ACC は、ACC ($n = 1.5$) をターボ分子ポンプ (到達圧力 10^{-3} Pa) によってさらに 1 日真空乾燥することで合成した。熱分析によって含水量を算出すると、 $n = 0.6$ という値が得られた。この ACC ($n = 0.6$) とその加圧したサンプルの XRD パターンから、0.64 GPa で結晶化していることが分かった。これは ACC ($n = 1.5$) の結晶化圧力とは有意に高い値である。これらの結果は、ACC に含まれている水が、ACC の圧力誘起結晶化に重要な役割を果たしていることを示唆している。

キーワード: 非晶質炭酸カルシウム, 圧力誘起結晶化

Keywords: amorphous calcium carbonate, pressure-induced crystallization

X線回折による生物起源アラゴナイト中双晶密度の定量評価 Quantitative XRD analysis of {110} twin density in biotic aragonites

鈴木 道生¹, 金 恵真¹, 向井 広樹¹, 長澤 寛道⁴, 小暮 敏博^{1*}

SUZUKI, Michio¹, Hye-jin Kim¹, Hiroki Mukai¹, Hiromichi Nagasawa⁴, KOGURE, Toshihiro^{1*}

¹ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ² 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ³ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻, ⁴ 東京大学大学院農学生命科学研究科, ⁵ 東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ³Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ⁴Graduate School of Agricultural and Life Sciences, the University of Tokyo, ⁵Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo

{110} twin densities in biotic aragonite have been estimated quantitatively from the peak widths of specific reflections in powder X-ray diffraction (XRD) patterns, as well as direct confirmation of the twins using transmission electron microscopy (TEM). Influence of the twin density on the peak widths in the XRD pattern was simulated using DIFFaX program, regarding (110) twin as interstratification of two types of aragonite unit layers with mirrored relationship. The simulation suggested that the twin density can be estimated from the difference of the peak widths between 111 and 021, or between 221 and 211 reflections.

Biotic aragonite in the crossed-lamellar microstructure (three species) and nacreous microstructure (four species) of molluscan shells, fish otoliths (two species), and a coral were investigated. The XRD analyses indicated that aragonite crystals in the crossed-lamellar microstructure of the three species contain high density of the twins, which is consistent with the TEM examination. On the other hand, aragonite in the nacre of the four species showed almost no difference of the peak widths between the paired reflections, indicating low twin densities. The results for the fish otoliths were varied between the species. Such variation of the twin density in biotic aragonites may reflect different schemes of crystal growth in biomineralization.

Keywords: {110} twin, aragonite, biomineralization, DIFFaX, TEM, X-ray diffraction

貝殻の方解石中に存在する有機高分子の結晶成長への影響

Influence of intracrystalline organic macromolecules in shells on the crystal growth of calcite

奥村 大河^{1*}, 鈴木 道生¹, 長澤 寛道², 小暮 敏博¹

OKUMURA, Taiga^{1*}, SUZUKI, Michio¹, Hiromichi Nagasawa², KOGURE, Toshihiro¹

¹ 東京大学 大学院理学系研究科 地球惑星科学専攻, ² 東京大学 大学院農学生命科学研究科 応用生命化学専攻

¹Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo, ²Graduate School of Agricultural and Life Sciences, The University of Tokyo

生体鉱物は無機的に形成された鉱物に比べ、その形態や構造が精巧に制御されていることが多い。その要因には、無機物質とともに生体鉱物を構成している有機基質が重要な役割を担っていることが示唆されている。特に最近では、結晶中に含まれるタンパク質や多糖といった有機高分子が注目され、盛んに研究が行われている。そのような結晶内有機高分子は分子量から考えると大きさが数～数十 nm と非常に小さく、ナノスケールでの研究が必要である。

これまで我々は、精巧に制御された生体鉱物の典型である軟体動物の貝殻について調べてきた。特に、方解石 (calcite; CaCO_3) の柱状結晶の集合体で構成された稜柱層と呼ばれる微細構造において、結晶内有機高分子の分布やその微細構造との関連を、透過型電子顕微鏡 (TEM) や電子線エネルギー損失分光分析 (EELS)、粉末 X 線回折 (XRD) などを用いて明らかにした。これらの観察、分析において結晶内有機高分子を可視化することにより、貝の種によって有機高分子の結晶中での分布が異なり、結晶の微細構造や性質に与える影響も異なることを示した。アコヤガイ (*Pinctada fucata*) では結晶内有機高分子は不均一に分布し、それらが集中した部分には小角粒界が形成され、また局所的な結晶格子の歪みが導入される。一方、タイラギ (*Atrina pectinata*) の場合は有機高分子が均一に分布し、結晶には小角粒界や格子歪みがほとんど存在しない。これらの違いは有機高分子の活性の違いによるものではないかと考え、それぞれの稜柱層をエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) で脱灰することによって得られた抽出液を用いて、*in vitro* 炭酸カルシウム結晶合成実験を行った。これにより得られた結晶を TEM や EELS を用いて調べると、やはりアコヤガイとタイラギから抽出してきた有機高分子は、方解石中に異なった状態で存在していることが明らかになった。また EDTA 可溶性抽出液を分子生物学的手法 (アミノ酸組成分析など) を用いて調べることで、それぞれの有機高分子の特徴と結晶との相互作用を考察した。

キーワード: 有機高分子, 方解石, 生体鉱物, 透過型電子顕微鏡

Keywords: organic macromolecules, calcite, biomineral, TEM

炭酸カルシウムカルサイト表面への有機分子吸着ダイナミクス：分子動力学研究 Dynamics of organic molecule adsorption on calcium carbonate calcite surface: a molecular dynamics study

灘 浩樹^{1*}

NADA, Hiroki^{1*}

¹ 産業技術総合研究所環境管理技術研究部門

¹EMTECH, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

生体内における炭酸カルシウムの結晶成長は、高分子やタンパク質、ペプチドなどの有機分子により制御されている。その成長制御機構を明らかにすることは、バイオミネラリゼーション機構を理解する上でも、また結晶モルフォロジー制御技術や新規有機/無機複合材料開発の基礎としても極めて重要である。しかしながら、結晶表面上の水分子や有機分子の吸着構造や動的性質を実験的に詳しく解析するのは難しい。このため、成長制御機構に対する我々の理解はまだ乏しいのが現状である。

我々は最近、炭酸カルシウムの結晶成長機構および不純物によるその成長制御機構を明らかにするための計算科学研究を開始した。その一つとして、炭酸カルシウムカルサイト表面上の水の構造とアスパラギン酸 (ASP) 吸着構造を調べる分子動力学 (MD) シミュレーション研究を行っている。講演では、そのシミュレーション結果を中心に述べる。

シミュレーションは、カルサイトの (104) 面と (110) 面に対して実施した。Ca²⁺ および CO₃²⁻ イオンと水分子に働く相互作用は、電荷間クーロンポテンシャルと原子・イオン間近接相互作用を仮定したシンプルなモデルを用いて計算した。ASP に働く相互作用は、CHARMM 力場パラメータを用いて計算した。シミュレーションの温度は 298 K とした。

シミュレーションの結果、(104) 面上には水分子の秩序配列層が形成されることがわかった。しかし、(110) 面上ではそのような秩序配列層は形成されなかった。また、(104) 面上の水の秩序配列層の形成は ASP の吸着構造にも大きく影響することがわかった。(104) 面上では、ASP が表面に直接吸着するのではなく、水の秩序構造層を一層挟んで吸着していた。吸着の自由エネルギーを詳しく解析したところ、複数の準安定吸着構造が存在することもわかってきた。詳細は講演で述べる。

本研究は文部科学省科学研究費補助金新学術領域研究「融合マテリアル」(領域 No. 2206、課題 No. 22107004) の支援を受けて実施している。

キーワード: バイオミネラリゼーション, コンピューターシミュレーション, 結晶成長, 表面界面, カルサイト, アスパラギン酸

Keywords: biomineralization, computer simulation, crystal growth, surface and interface, calcite, aspartic acid

コア-シェル型有機/金属ハイブリッドナノ結晶の作製と光学特性 Preparation of Core-Shell Type Organic/Metal Hybridized Nanocrystals and Their Optical Properties

及川 英俊^{1*}

OIKAWA, Hidetoshi^{1*}

¹ 東北大学 多元物質科学研究所

¹Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

Organic nanocrystals (NCs) are in the mesoscopic phase between a single molecule and the corresponding bulk crystals, and are expected to exhibit peculiar optical properties, depending on crystal size and shape. Well-defined, i.e., size- and shape-controlled, organic NCs could be prepared successfully from π -conjugated organic and polymer compounds by developing the reprecipitation method. Interestingly, organic NCs exhibited the size-dependence of linear optical properties (extinction and fluorescent emission spectra), which is speculated to be caused not by so-called quantum size effect in semiconductor quantum dots but by thermal softening of nanocrystal lattice, due to increase in specific surface area with decreasing crystal size. Namely, the effective π -conjugation length would decrease, owing to disordered and strained nanocrystal lattice, and then the band gap (or HOMO-LUMO gap) would widen with decreasing crystal size.

In this presentation, recent progress on hybridized organic NCs and ordered array structure of encapsulated organic NCs will be introduced in detail for optically functional materials toward next-generation organic device application. In other word, hybridization is one of the main and important objectives in current material science. Our attention is now focused on core-shell type hybridized organic NCs, which seem to be the best suited nanostructure for the occurrence of novel optoelectronic properties and photonic function induced by core-shell interface interaction. Polydiacetylene (PDA) NCs (core) and Ag nanoparticles (NPs) (shell) hybridized NCs could be fabricated reproducibly by the development of visible-light-driven photocatalytic reduction method. PDA is one of the most promising candidates in organic nonlinear optical (NLO) materials, which shows the large third-order NLO susceptibility and highly speed of optical response in femto-second order. Actually, the value of the susceptibility from PDA NCs (core) has been multiplied evidently, due to the enhancement effect of optically electric field induced by localized surface plasmon resonance from Ag NPs (shell). The present reduction process could proceed easily, being independent of core size and shape, when the redox potential of metal ion (or metal complex) should be located between conduction band and valence band in π -conjugated polymer such as PDA. So some various hybridized NCs could be produced in the similar manner, for example, rod-like and fibrous PDA NCs, polyalkylthiophene NPs as a core material, and Pt NPs and Au NPs as a shell material. But, the subsequent chemical reduction process was performed at the same time, when Au NPs (shell) is prepared.

On the other hand, it should be necessary to arrange and integrate organic NCs, including hybridized ones, on a substrate so as to receive and transmit input- and output-information signals by electronically and/or optically accessing to organic devices. So, encapsulations of organic NCs, patterned substrate, and tapered cell method have been employed suitably to fabricate and control ordered array structure of organic NCs on a substrate. First, mono-dispersed polystyrene microsphere (PSMS) was used as a model of encapsulated (and hybridized) NCs, and some beautiful ordered array structure could be formed on the patterned substrate by optimizing the size of PSMS and pattern design. Especially, so-called Kagome Structure composed of PSMSs could be fabricated for the first time, which structure is said to provide the confinement effect of light propagation and a kind of photonic crystals. In addition, it has become possible to build-up the order array structure consisted of encapsulated semiconductor NPs and PDA NCs produced by emulsion polymerization process for optoelectronics and photonics devices application.

Finally, the future scope in the relevant fields of optoelectronics and photonics will be discussed in brief.

キーワード: 有機ナノ結晶, ハイブリッドナノ結晶, 再沈法, 非線形光学特性, 局在型表面プラズモン共鳴, 可視光応答型光触媒還元法

Keywords: Organic Nanocrystal, Hybridized Nanocrystal, Reprecipitation Method, Nonlinear Optical Property, Localized Surface Plasmon Resonance, Visible-Light-Driven Photocatalytic Reduction Method

電荷誘起結晶化によるコロイド結晶成長 Crystal Growth in Colloids Due to Charge Induced Crystallization

山中 淳平^{1*}

YAMANAKA, Junpei^{1*}

¹ 名古屋市立大学大学院 薬学研究科

¹Nagoya City University, Graduate School of Pharmaceutical Sciences

はじめに

荷電したコロイド微粒子の分散液において、粒子間に十分強い静電相互作用が働くとき、コロイド粒子は bcc または fcc 格子状に規則配列して結晶状構造を形成する [1]。静電相互作用は長距離に及ぶため、荷電コロイド結晶は一般に非最密充填型で、粒子間の距離は粒径の数倍にも達する。本講演では、pH により表面電荷数が調節可能なシリカコロイドの電荷誘起結晶化、およびこれに基づく pH 勾配・温度勾配下での一方向結晶成長について報告する。

電荷誘起結晶化 [2]

シリカ粒子表面には弱酸性のシラノール基 (Si-OH) が存在するが、pH が増すとシラノール基の解離度が増加するため、粒子の表面電荷数は大きくなる。適切な条件下では、pH 増加により粒子間の静電相互作用が十分強くなり、シリカコロイドが結晶化することを見出した。粒径約 100nm の荷電シリカ粒子希薄分散液 (2% 体積%) を対象とし、強塩基 NaOH を添加することで電荷数を調整し、電荷数・粒子濃度・イオン強度をパラメーターとする荷電コロイド系の結晶化相図を決定した。

塩基拡散による結晶成長 [3]

シリカコロイドに半透膜介して塩基 (弱塩基ピリジンなど) を拡散させると、電荷誘起結晶化により、コロイド結晶が一方向に成長することを見出した。本手法により、3 次元的に cm サイズの単結晶も構築可能であった。結晶成長曲線はシリカとピリジンの吸着平衡を考慮した拡散方程式により、よく説明できた。

加熱による結晶成長 [4]

コロイド系の結晶化に対する温度の影響は一般に小さいが、昇温により解離度が増加する塩基 (ピリジンなど) をシリカコロイドに添加した系では、加熱による電荷誘起結晶化によってコロイド結晶が生成する。また、このコロイド系に対して温度勾配を設けることで、一方向結晶成長も可能であった。本手法は、原子系の単結晶育成 (Bridgman 法など) で用いられる温度勾配下での一方向凝固を、コロイド系に適用したものである。さらに、ベルチェ素子等を用いてコロイド結晶を局所的に冷却・融解し、かつ冷却帯を移動させることで、帯域融解法も適用できた。これにより、mm サイズの微結晶を出発物質として、cm サイズの大型結晶を作成できた。

参考文献

- [1] 山中淳平・豊玉彰子、日本結晶成長学会誌 36, 76 (2009).
- [2] J.Yamanaka, H.Yoshida, T.Koga, N.Ise, T.Hashimoto, Phys. Rev. Lett. 80, 5806 (1998).
- [3] J.Yamanaka, M.Murai, Y.Iwayama, M.Yonese, K.Ito, T.Sawada, J. Am. Chem. Soc. 126, 7156 (2004); M. Murai et al., Langmuir 23, 7510 (2007).
- [4] A. Toyotama, J. Yamanaka, M. Yonese, T.Sawada, F.Uchida, J. Am. Chem.Soc. 129, 3044 (2007); Langmuir 25, 589 (2009); A. Toyotama, J.Yamanaka, Langmuir 27, 1569 (2011).

キーワード: コロイド, 荷電コロイド粒子, コロイド結晶, 結晶成長, 固液界面, シリカ粒子

Keywords: colloid, charged colloidal particle, colloidal crystal, crystal growth, solid liquid interface, silica particle

分子動力学計算を用いた塩の溶解度と結晶成長の観察

Molecular Dynamics Study of Aqueous solutions: solubility calculation and crystallization process

小林 和弥^{1*}, 梁云峰¹, 松岡俊文¹

KOBAYASHI, Kazuya^{1*}, LIANG, Yunfeng¹, MATSUOKA, Toshifumi¹

¹ 京都大学工学研究科

¹ Kyoto University, Faculty of Engineering

水溶液の性質は化学、生物学そして地質学において基礎となっている。水溶液が高温高压状態にさらされたとき、水溶液は一般の液体の状態とは性質の異なった超臨界状態となることが一般的に知られている。しかしながら実験室での超臨界状態の観察は困難となっている。分子動力学計算はこのような高温高压状態を自由に制御できるため、超臨界状態の再現に有効だと考えられる。水溶液の性質として重要な物性値として溶解度が挙げられるが、分子動力学計算を用いて溶解度を計算することができる。分子動力学計算を用いた塩の溶解度計算には二つのアプローチが提案されている。ひとつは熱力学的なアプローチを用いた自由エネルギー計算である。自由エネルギー計算は計算コストが少ない代わりにエネルギー以外の情報を得ることが難しい。もうひとつが運動学的アプローチである直接計算である。直接計算は溶液と固体の塩を共存させた系を用いる計算方法で、結晶化や溶解現象の過程を観察することができる。しかしながら、現段階では二つの計算方法についての知見が不足している。そこで、最初に我々は常温常圧状態において二つの計算方法を検証し、二つが良い一致を示していることを確認した。これは超臨界状態の溶解度を求めることだけでなく計算化学の分野においても大きな貢献である。超臨界状態での水溶液の挙動計算は現在進行中である。

キーワード: 塩化ナトリウム, 溶解度, 結晶, 分子動力学, 超臨界水溶液, 結晶界面

Keywords: sodium chloride, solubility, crystallization, molecular dynamics, supercritical solution, interface of solid

人工水晶単結晶の成長速度と表面自由エネルギー密度 Growth rate and specific surface free energy of synthesized quartz single crystal

高橋 慶維子^{1*}, 鈴木 孝臣¹

TAKAHASHI, Keiko^{1*}, SUZUKI, Takaomi¹

¹ 信州大学工学部

¹Faculty of Engineering, Shinshu University

人工水晶単結晶の表面自由エネルギー密度を水およびフォルムアミド液滴の接触角から実験的に求め、結晶のモルフォロジーとの比較を行った。結晶面の成長速度は表面自由エネルギー密度の関数であることが認められた。また表面自由エネルギー密度の分布から負のステップ自由エネルギーの存在が示唆された。結晶表面でのステップ長を厳密に測定することでステップ自由エネルギー密度を詳細に検討する。

キーワード: 結晶成長, 結晶表面, 自由エネルギー

Keywords: crystal growth, crystal surface, free energy

無容器浮遊法を用いた過冷却液体からの結晶成長その場観察

In-situ observation of crystal growth from undercooled liquids using containerless technique

渡邊 匡人^{1*}

WATANABE, Masahito^{1*}

¹ 学習院大学理学部

¹Gakushuin Univ.

無容器浮遊法と高エネルギー X 線回折法を組み合わせ、合金や酸化物などの過冷却液体からの結晶成長の様子をその場観察した。この手法では、過冷却液体から最終相へたどりつくまでの様々な相変化を直接観察することができ、液体構造と結晶構造の関係を議論し過冷却液体からの結晶成長メカニズムを議論する。

キーワード: 結晶成長, 過冷却液体, 浮遊法

Keywords: crystal growth, supercooled liquids, levitation technique