空気中における方解石(10 $\bar{1}$ 4)表面のAFM観察とその構造解析

金 民先・島田恵理子・伊熊泰郎

神奈川工科大学工学部, 243-0292 神奈川県厚木市下荻野 1030

Observation of Calcite (10 $\bar{1}$ 4) Surface by AFM in Air and Surface Structure Analysis

Minxian JIN, Eriko SHIMADA and Yasuro IKUMA

Faculty of Engineering, Kanagawa Institute of Technology, 1030, Shimoogino, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0292

Natural calcite single crystal from Chihuahua Mexico was treated at 873 K for 1.5 h in a furnace and cooled in air. Thirty minutes later it began to cleave spontaneously by residual thermal stress along (10 $\bar{1}$ 4) plane in a desiccator. An atomic force microscope (AFM) was used to observe the cleaved (10 $\bar{1}$ 4) surface structure in air. Atomic scale AFM images were obtained for the first time in air, which show the periodicity of regular atomic arrangement of (10 $\bar{1}$ 4) surface. The lateral linear dimensions of surface parameters from AFM images show a general agreement with those obtained from X-ray diffraction measurement for bulk material. It was found that there was 0.06 nm difference in height of alternating oxygen atom rows in the AFM images. The difference was considered due to reconstruction of calcite surface structure under the balance of atomic interaction on the surface in which half of [CO₃]²⁻ rotated by 35.4±5.2° around the C-O bond axis lying in the (10 $\bar{1}$ 4) surface to reach a small slope with respect to the (10 $\bar{1}$ 4) surface.

[Received March 1, 1999; Accepted August 23, 1999]

Key-words: Calcite, Cleavage, Surface analysis, Carbonate rotation, AFM

1. 緒 言

方解石は地球表面上に普遍的に存在している鉱物で、地下水と方解石の表面反応、鉱物の溶解や生成に深くかわり、水資源の水質などを左右するので、方解石の表面結晶構造を詳しく知ることは地質学の点から重要である。また、地球上の二酸化炭素の大部分がCaCO₃として固定されているので、地球環境保全の立場からも方解石の構造を知ることは重要である。方解石には203 kPaのCO₂中、1260 Kで相変態があって、1260 K以下では結晶構造と格子定数はほぼ変化しないことが知られている^{1),2)}。この方解石は(10 $\bar{1}$ 4)面に沿ってへき開しやすい性質を持っているので、へき開によってフレッシュな(10 $\bar{1}$ 4)表面を得て、純水中でその表面をAFM観察する研究を行ったことがOhnesorgeとBinnig³⁾、RichlinとHenderson⁴⁾、Rainaら⁵⁾により報告されている。彼らは純水中での方解石の(10 $\bar{1}$ 4)へき開面の原子レベルのイメージを得て、平面に関する情報((10 $\bar{1}$ 4)面のパラメーター a と b)を測定した。その結果はX線回折による結晶構造解析結果とほぼ一致すると報告されている。しかし、彼らは試料表面の垂直方向に関する原子レベルの情報について述べていない。StippとHochella⁶⁾は方解石の(10 $\bar{1}$ 4)面の表面数層をLEEDで調べ、LEED写真の点列の明るさの違いから[CO₃]²⁻がある程度回転していると推測した。また、de LeeuwとParker⁷⁾はシミュレーションによって方解石の(10 $\bar{1}$ 4)表面構造を研究し、(10 $\bar{1}$ 4)表面の[CO₃]²⁻は回転してほぼ(10 $\bar{1}$ 4)表面に平行になる傾向があると報告している。このように、方解石の(10 $\bar{1}$ 4)表面における[CO₃]²⁻の回転を実証する明確な実験結果はまだ報告されていないので、方解石の(10 $\bar{1}$ 4)表面を詳細に研究する必要があると考えられる。

AFMは高い垂直分解能を持つ走査プローブ顕微鏡(SPM)であり、空気中、液体中あるいは真空中で<1~50 nmの範囲まで、試料の電気伝導性によらず、その表面にアクセスするために、ほかの測定手段で観察できない試料にも有効である³⁾。また、AFMにはSEMやTEMと違って、垂直分解能が特に高いという特徴がある。このAFMの高い垂直分解能を用いる

と、材料表面の高さのわずかな変化を測定し、その表面を立体的に分析できるので、AFMは材料表面の研究によく使われている。

いままでに得られた方解石(10 $\bar{1}$ 4)へき開面のAFMイメージはすべて液体中で観察されたものである。空気中での(10 $\bar{1}$ 4)表面の原子レベルのAFMイメージがまだ得られていないので、空気中でAFM測定を行うことは意義がある。著者らは、人工的に力を加えて結晶を割るというへき開作業⁸⁾によらずに方解石を割る方法を最近見いだした。その方法は、加熱と放冷によって(10 $\bar{1}$ 4)面に沿って方解石試料を割る方法である。本研究では、その(10 $\bar{1}$ 4)表面を空気中でAFM観察して、表面構造を調べることを目的とした。更に、結晶面構造のパラメーター a と b を解析するとともに、AFMイメージから(10 $\bar{1}$ 4)表面における[CO₃]²⁻の配置状態についても詳しく解析した。

2. 結晶構造

方解石は六方晶系、 $R\bar{3}C$ 空間群の結晶である。本研究で用いた方解石試料の表面の面指数は六方晶系の(10 $\bar{1}$ 4)面である。分かりやすくするために、平面正三角形[CO₃]²⁻のCを立方晶CaOのOの位置に置くと、対角線方向に押しつぶされたCaCO₃菱面体格子になる^{9),10)}。菱面体格子の定数は $a=0.642$ nm, $\alpha=101.92^\circ$ で、菱面は六方晶の(10 $\bar{1}$ 4)面に相当する。このCaCO₃菱面体格子を図1に示す。[CO₃]²⁻を構成する平面は菱面体格子の(111)面と平行である。(111)面と(10 $\bar{1}$ 4)面の角度 θ は44.63°である¹⁰⁾。[CO₃]²⁻は三回転にのるので3本のC-O結合は等価である。(111)面に平行な一つの面内(例えばJKLMNP面)の[CO₃]²⁻は同じ並び方で、隣の平面内(例えばGHI面)の[CO₃]²⁻はJKLMNP面の[CO₃]²⁻を面内で60°回転した方向に並んでいる。このような[CO₃]²⁻の並び方を図2に示す。[CO₃]²⁻の3本のC-O結合のうち、1本は(10 $\bar{1}$ 4)面内にあるが、他の2本はそれぞれ(10 $\bar{1}$ 4)面の上と下に飛び出している。AFMを用いて(10 $\bar{1}$ 4)表面を観察すると、上に飛び出している酸素が目立つので、図3のように見え

Fig. 1. CaCO_3 face-centered rhombohedral unit cell ($Z=4$). Faces are equivalent $(10\bar{1}4)$ planes. G-P denotes the sites of carbonates.

Fig. 2. Structure of top $(10\bar{1}4)$ plane observed from X-X direction of Fig. 1. This shows the arrangement of $[\text{CO}_3]^{2-}$ planes.

ると考えられる。

3. 実験方法

本実験で使った方解石はメキシコ Chihuahua 産の六方晶系の上質天然透明方解石である。この方解石は $\alpha = 101.92^\circ$ の菱面体の形状をしていた。まず、その菱面体の方解石をカッターで菱面（六方晶の $(10\bar{1}4)$ 面に相当する）に沿って小さな試料

Fig. 3. Structure of $(10\bar{1}4)$ plane observed from Z-Z direction of Fig. 2 with surface parameters $a=0.499$ nm, $b=0.808$ nm. A and B denote $\bullet$, F denotes $\blacklozenge$.

に切り出した。その試料をふた付きの白金のつばに入れて、873 K になっている電気炉中に 3600 K/min の速度で入れて、1.5 h 熱処理した。その後電気炉から試料を 3600 K/min の速度で取り出して空気中で約 5 min 放冷し、デシケーターに置いた。約 30 min 後試料はデシケーター内で $(10\bar{1}4)$ 面に沿って割れた。AFM 観察はへき開の直後～24 h の間に行って、原子レベルのイメージを得た。この AFM イメージを立体的に詳しく解析することにより、 $(10\bar{1}4)$ 表面の結晶構造に関するデータを求めた。なお、AFM で観察した試料表面を X 線回折の振動写真法で調べた結果、 $(10\bar{1}4)$ 表面であることが確認された。

本実験で使用した AFM 装置は 20 μm スキャナー付きの SEIKO SPA300 で、平面分解能が 0.2 nm、垂直分解能が 0.01 nm である。試料表面の観察は AFM 原子間力 10×10^{-9} N で行われた。

4. 結果と考察

本実験で使用した試料は方解石の $(10\bar{1}4)$ 面を人工的にへき開したものではなく、加熱と冷却で生じた応力によって $(10\bar{1}4)$ 面に沿ってマイクロ破壊が起き、それが遅いスピードで広がって試料が割れたため、熱歪みが少ないと考えられる。このような $(10\bar{1}4)$ 表面を空気中で AFM 観察した。20 μm スキャナーを用いて原子間力 10×10^{-9} N, BIAS 0.00 V で観察し、非常に安定な空気中での原子レベルのイメージを得ることに成功した。割れた直後～24 h 後の試料の AFM イメージはほぼ同じであったので、代表的なものとして、24 h 後得た AFM イメージの一つを図 4 (a) に示す。この図では点列（例えば $I'-I'$ と $II'-II'$ 列）が規則的に並んでいることが認められ、結晶面原子の周期的な並びを明瞭に示している。図 3 で

Fig. 4. AFM image of Calcite (10 $\bar{1}$ 4) plane observed in air (a), and its enlarged image (b). Scanned sizes of (a) and (b) are 4.7 nm $\times$ 4.7 nm and 3.5 nm $\times$ 3.5 nm, respectively.

示したように、(10 $\bar{1}$ 4)面では酸素が飛び出ているので、I'-I'列とII'-II'列は酸素の列と見なせる。図4(a)を図3と比べると、図4(a)のI'-I'列とII'-II'列の酸素は図3のI-I列とII-II列の黒い酸素に相当し、測定結果(図4(a))はX線回折で求められた原子の周期的な並びかた(図3)と一致することが分かる。図4(a)の一部を拡大した図4(b)では、Ca²⁺も認識できる。更に、AFMイメージを解析し、パラメーター a と b を求めた結果は $a=0.47\sim0.57$ nm, $b=0.73\sim0.87$ nm, 平均 $a=0.54\pm0.03$ nm, $b=0.83\pm0.03$ nmとなった。OhnesorgeとBinnig³⁾がAFMで測定したパラメーターは $|a|=0.49\sim0.52$ nm, $|b|=0.79\sim0.85$ nm, RichlinとHenderson⁴⁾は $a=0.48$ nm, $b=0.74$ nm, Rainaら⁵⁾は $a=0.498\pm0.018$ nm, $b=0.892\pm0.106$ nmであると報告している。X線回折からのデータは $a=0.499$ nm, $b=0.808$ nmなので、本実験の結果はこれらと

大体一致することが分かった。これは(10 $\bar{1}$ 4)表面の観察された範囲の平面に関する構造が結晶内部の構造とほぼ同じであることを示している。

つぎに、AFMの高い垂直分解能を利用することで、AFMイメージから垂直方向に関する情報の解析を行った。図4(a)での点の明るさを比較すると、酸素の列には2種類あり、I'-I'列はII'-II'列より明るい。これはI'-I'列の酸素とII'-II'列の酸素の高さが若干違うことを示している。他のすべての酸素についてAFMイメージを調べたところ、同様のことが確認された。割れた試料をすぐに観察したものと24h後に観察したAFMイメージにも同様に一列おきに酸素の高さの違いが見られた。OhnesorgeとBinnig³⁾, RichlinとHenderson⁴⁾, Rainaら⁵⁾はこのような高さの違いについて言及しなかったが、彼らを得たAFMイメージを詳細に調べると、酸素の列の明るさが1列おきに微妙に違うことが判明した。酸素の高さの違いを分かりやすくするために、図4(b)の明るい酸素(A)と少し暗い酸素(B)を結ぶ線に沿った高さを図5(a)に示す。このような図からI'-I'列とII'-II'列の高さの違い h が平均 0.06 ± 0.01 nmであると求めた。一方、X線回折データを元にして作られた結晶格子内部構造を示している図3では、酸素の列(例えばI-I列とII-II列で、これらは図4(a)のI'-I'列とII'-II'列に相当する)の高さは同じである。本実験では、原子間力 10×10^{-9} Nで試料の表面をいくつかの方向にスキャンしても同様のAFMイメージが得られたので、AFMのチップと試料の間の原子間力による試料表面の破壊や変形はなかったと考えられる。

図5(a)において酸素の高さが違うことは(10 $\bar{1}$ 4)表面の構造が微妙に変化したことによると考えた。StippとHochella⁶⁾は方解石(10 $\bar{1}$ 4)面の表面数層の a と b をLEEDで測定し、 a と b の統計値はX線回折の a と b と良く一致すると報告しているが、彼らもLEED写真の点列の明るさの違いから $[\text{CO}_3]^{2-}$ がある程度回転したと推測している。RichlinとHenderson⁴⁾, Rainaら⁵⁾はAFMイメージから測定した a や b がX線回折のパラメーター(a や b)と若干違うことも $[\text{CO}_3]^{2-}$ の回転による結果と推測しているが、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ の回転を直接測定したのではない。本実験で得た酸素列の $h=0.06\pm0.01$ nmの高さの違いは $[\text{CO}_3]^{2-}$ の回転の最も有力な証拠だと考えられる。更に、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ の回転を詳しく解析するために、図4(b)の明るい酸素(A)とCa²⁺(F)、少し暗い酸素(B)とCa²⁺(F)の高さ h_0 と h' を図5(b)と(c)に示す。AFMで原子像が得られた場合、チップと試料との相互作用には元素による違いは生じないと考えられるので、このような図からI'-I'列とCa²⁺列、II'-II'列とCa²⁺列の高さの違いの平均値をそれぞれ $h_0=0.11\pm0.01$ nmと $h'=0.05\pm0.01$ nmと求めた。

方解石の結晶構造は図1に示されている菱面体格子である。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ の3本の等価なC-O結合は一つの平面内に120°の間隔で存在している。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ の平面は菱面体格子の(111)面と平行で、1本のC-O結合が(10 $\bar{1}$ 4)面内にある。結晶の表面は内部とつながっているが、厳密な方解石結晶構造から表面が生成する場合、その表面ではエネルギーバランスを取る傾向があると考えられる。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ が菱面体格子の菱面にある1本のC-O結合を回転軸として回転すれば、Ca²⁺イオンと $[\text{CO}_3]^{2-}$ イオンの相対的位置が変わらず、 $[\text{CO}_3]^{2-}$ の対称性も変化しないで 0.06 ± 0.01 nmの高さの違いが生じると考えられる。理論的な方解石結晶構造では、Ca-Oの距離 $d_{\text{Ca-O}}$ は0.2356 nm, O²⁻イオンの半径 R_{O} は0.1356 nm, Ca²⁺イオンの半径 R_{Ca} は0.10 nm, C-O共有結合の長さ $d_{\text{C-O}}$ は0.1283 nmで

Fig. 5. Difference in heights between spots in Fig. 4(b). (a) h between A and B, (b) h_0 between A and F and (c) h' between B and F.

ある^{9)~13)}. $[\text{CO}_3]^{2-}$ 面と $(10\bar{1}4)$ 面の角度 θ は 44.63° であることを用いると、図 2 に示すように $(10\bar{1}4)$ 面の上に飛び出している O^{2-} イオンは Ca^{2+} イオンより

$$d_{\text{C-O}} \times \sin(60^\circ) \times \sin \theta + (R_0 - R_{\text{Ca}}) = 0.113 \text{ nm}$$

高いことになる。図 5(b) 中の A 点と F 点の高さの違いの平均は $0.11 \pm 0.01 \text{ nm}$ で、これは理論値の 0.113 nm に良く一致する。このことは図 4(a) 中の明るい点列 (例えば $\text{I}'\text{-I}'$ 列) は位置を変えていないことを表している。しかし、図 5(c) の B 点と F 点の高さの違いの平均は $0.05 \pm 0.01 \text{ nm}$ で、これは理論値の 0.113 nm に比べると約 0.06 nm 違う。このことは図 4(a) 中の暗い点列 (例えば $\text{II}'\text{-II}'$ 列) が位置を変えたことを示している。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ が回転しても $[\text{CO}_3]^{2-}$ の正三角形構造が変化しないと仮定すると、図 6 に示されているように $[\text{CO}_3]^{2-}$ の正三角形は $(10\bar{1}4)$ 面内にある C-O 結合を回転軸

Fig. 6. Structural contrasts of (a) normal $(10\bar{1}4)$ plane observed from Y-Y direction of Fig. 2, $\theta = 44.63^\circ$, and (b) $(10\bar{1}4)$ surface in which half of $[\text{CO}_3]^{2-}$ rotated by $35.4 \pm 5.2^\circ$ alternately. Notation is given in Fig. 2.

として $\Delta\theta$ の角度回転をしたと考えられる。このようにすると $\text{II}'\text{-II}'$ 列の酸素を下げることで、高さの違いから回転した角度 $\Delta\theta$ を算出することができる。

C-O 結合距離 ($d_{\text{C-O}}$), O^{2-} イオン半径 (R_0), 3 本の C-O 結合の角度 (120°), $[\text{CO}_3]^{2-}$ 面と $(10\bar{1}4)$ 面の角度 (θ) を用いると、 $\text{II}'\text{-II}'$ 列酸素の回転した角度 $\Delta\theta$ と酸素列の高さの違い h には次の関係が成立する。

$$[d_{\text{C-O}} \times \sin(60^\circ) \times \sin \theta + R_0] - [d_{\text{C-O}} \times \sin(60^\circ) \times \sin(\theta - \Delta\theta) + R_0] = h$$

この式に $d_{\text{C-O}}$, θ , R_0 , h の値を代入して $\Delta\theta$ を求めると、 $\Delta\theta = 35.4 \pm 5.2^\circ$ となる。つまり、回転角度は $35.4 \pm 5.2^\circ$ で、 R_0 には依存しない。この状態を図 6(b) に示す。この $[\text{CO}_3]^{2-}$ の回転によって、 $\text{II}'\text{-II}'$ 列の酸素が下がったが、 $\text{I}'\text{-I}'$ 列の酸素はそのままなので、これらに高さ $h = 0.06 \pm 0.01 \text{ nm}$ の違いが現れたと説明できる。de Leeuw と Parker⁷⁾ はシミュレーションを用いて方解石の $(10\bar{1}4)$ 表面構造を解析して、 $(10\bar{1}4)$ 表面の $[\text{CO}_3]^{2-}$ は回転してほぼ $(10\bar{1}4)$ 表面に平行になる傾向があると報告している。本実験の観察によると、半分の $[\text{CO}_3]^{2-}$ が回転しないで残りの半分の $35.4 \pm 5.2^\circ$ 回転して、高さの違い ($0.06 \pm 0.01 \text{ nm}$) が現れた。このように表面の半分の $[\text{CO}_3]^{2-}$ だけが回転した理由は次のように考えられる。露出した $(10\bar{1}4)$ 面がバルクの方解石結晶構造を保っているとすると、その構造は図 6(a) のようになっている。つまり、 $(10\bar{1}4)$ 面から上に出た酸素はすべて同じ高さである。この上に出た酸素は負の電荷を帯びており、一方、 Ca^{2+} , C, 一部の酸素で構成する面 (面内層) は相対的に正の電荷を帯びている。負の電荷をもつ上に出た酸素はへき開により結合相手が減少するため、正の電荷を帯びた面内層に引きつけられるが、 Ca^{2+} と $[\text{CO}_3]^{2-}$ の相対的位置を維持するためには $[\text{CO}_3]^{2-}$ は回転しなければならない。しかし、ここで表面のすべての $[\text{CO}_3]^{2-}$ が回転すると、図 3 で示した I 列の白い酸素 (面より下にある酸素) と II 列の黒い酸素 (面より上に出た酸素)

が互いに接近しすぎて斥力が発生するので、引力と斥力のつりあう位置をとるべく、半分の $[\text{CO}_3]^{2-}$ が回転したものと考えられる。また、空気中でこのような(10 $\bar{1}$ 4)表面のAFM観察は空気中からの吸着水分により影響されていないので、方解石(10 $\bar{1}$ 4)表面の周期的な並びを示す原子レベルのAFMイメージが空気中で得られ、(10 $\bar{1}$ 4)表面における $[\text{CO}_3]^{2-}$ の回転が明確に現れたと考えられる。

5. 結 論

天然方解石を873 Kで1.5 h熱処理して放冷し、試料の熱膨張と収縮による残留応力によって(10 $\bar{1}$ 4)面に沿って割った。その(10 $\bar{1}$ 4)表面をAFMを用いて観察して、表面構造を解析し以下の結論が得られた。

(1) 方解石の(10 $\bar{1}$ 4)表面を空気中でAFM観察し、はじめて空気中での原子レベルのイメージを得ることに成功した。(10 $\bar{1}$ 4)表面のパラメーター a と b を測定した結果、観察された範囲内の(平面に関する)表面構造は結晶内部とほぼ同じことが分かった。

(2) 文献9)に報告されている方解石のX線回折結果では、(10 $\bar{1}$ 4)面から上に飛び出している $[\text{CO}_3]^{2-}$ の酸素の高さは同一であるが、本実験で測定した(10 $\bar{1}$ 4)表面ではこれらの酸素には2種類あり、それらには 0.06 ± 0.01 nmの高さの違いがあった。これは $[\text{CO}_3]^{2-}$ が回転しているためと考察し、(10 $\bar{1}$ 4)表面の半分の $[\text{CO}_3]^{2-}$ がこの面内にあるC-O結合を回転軸として $35.4 \pm 5.2^\circ$ 回転していることが分かった。このような $[\text{CO}_3]^{2-}$ の回転は表面のエネルギーバランスを取るためと考えられる。

(3) 表面の $[\text{CO}_3]^{2-}$ が半分だけ回転したのは(10 $\bar{1}$ 4)面の

上に出ている酸素と面内層との静電的な引力と、回転のために近づいた酸素同士の斥力とのバランスによると考えられる。

謝 辞 この研究を遂行するに際してご指導、討議していただいた神奈川工科大学・伊藤徹三教授、井川博行教授に深く感謝致します。

文 献

- 1) M. T. Dove and B. M. Powell, *Phys. Chem. Minerals*, **16**, 503-07 (1989).
- 2) S. A. Markgraf and R. J. Reeder, *Am. Mineral.*, **70**, 590-600 (1985).
- 3) F. Ohnesorge and G. Binnig, *Science*, **260**, 1451-56 (1993).
- 4) A. L. Richlin and G. S. Henderson, *Am. Mineral.*, **77**, 904-10 (1992).
- 5) G. Raina, R. W. Gaultie, S. K. Sharma and C. E. Helsley, *Ferro. Lett.*, **17**, 65-72 (1994).
- 6) S. L. Stipp and M. F. Hochella, Jr., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1723-36 (1991).
- 7) N. H. de Leeuw and S. C. Parker, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 2914-22 (1998).
- 8) H. Yokota and S. Kinoshita, *J. Precision Eng. Jpn. Soc.*, **31**[10], 10-17 (1965) [in Japanese].
- 9) R. Kiriya, "Kozoumukikagaku," Kyoritsuzensho (1978) pp. 107-09 [in Japanese].
桐山良一, "構造無機化学", 共立全書 (1978) pp. 107-09.
- 10) B. Mason and L. G. Berry, "Element of Mineralogy," Freeman and Company, San Francisco, Calif. (1968) pp. 330-37.
- 11) H. Chessin and W. C. Hamilton, *Acta Cryst.*, **18**, 689-93 (1965).
- 12) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B25**, 925 (1969).
- 13) R. D. Shannon and C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B26**, 1046 (1970).