

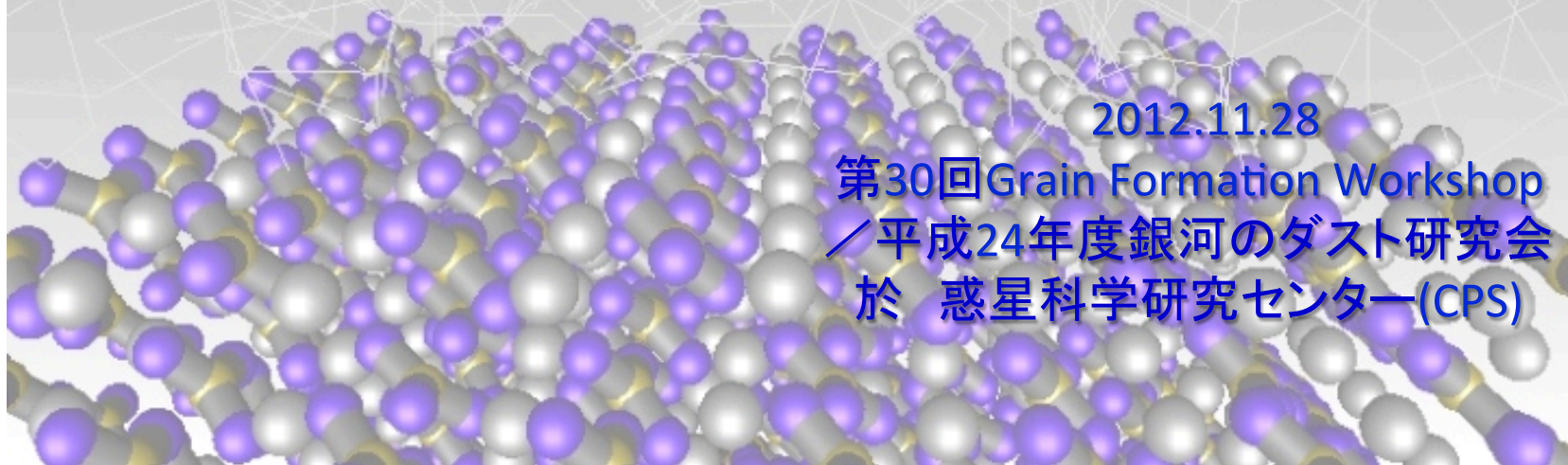


# 炭酸カルシウム結晶化の分子制御： 分子間相互作用から予測するメカニズム

灘 浩樹(産業技術総合研究所)

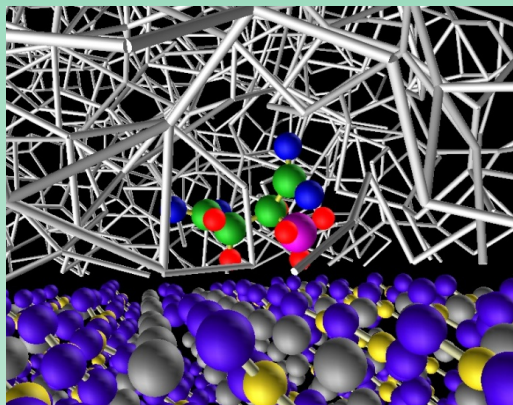
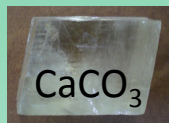
2012.11.28

第30回Grain Formation Workshop  
／平成24年度銀河のダスト研究会  
於 惑星科学研究センター(CPS)

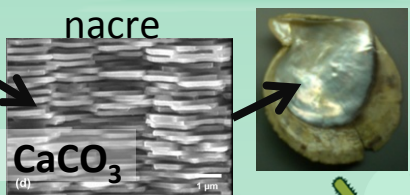


# はじめに：自然界における有機-無機相互作用と結晶成長

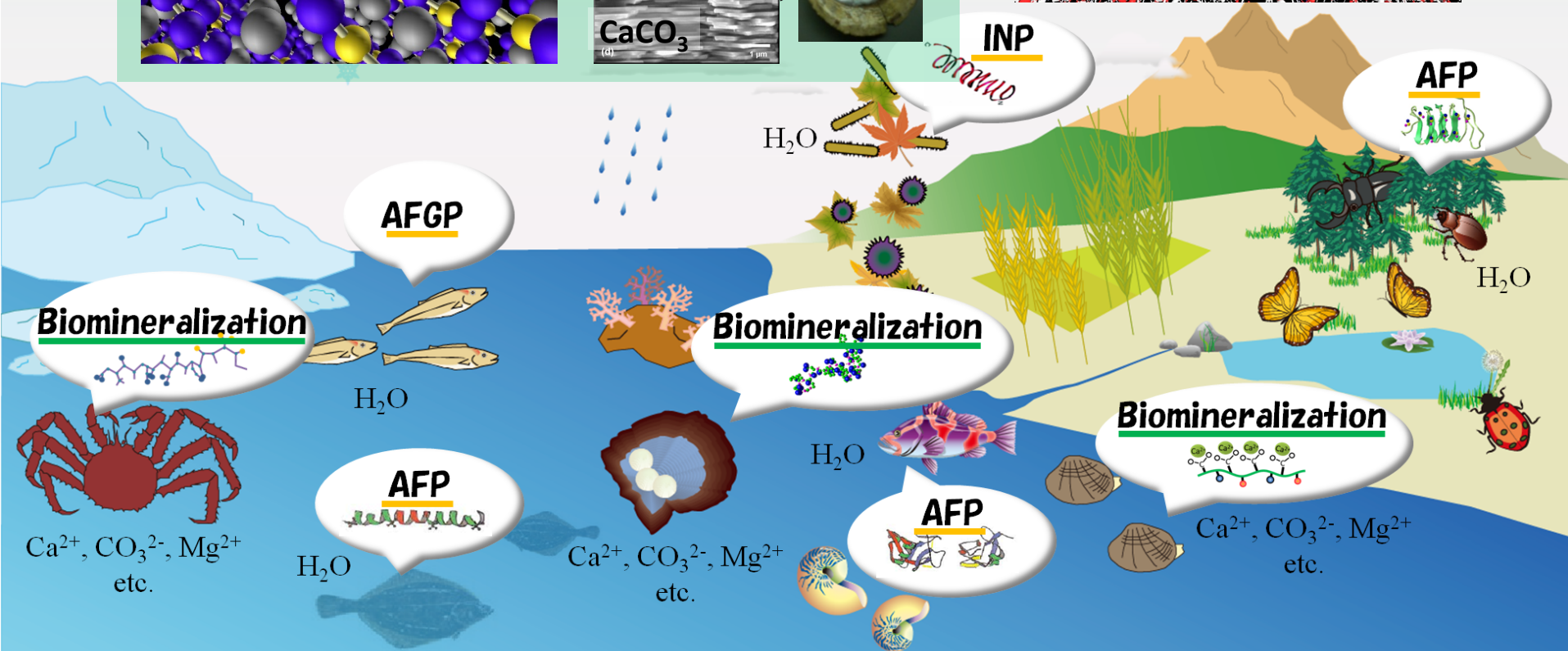
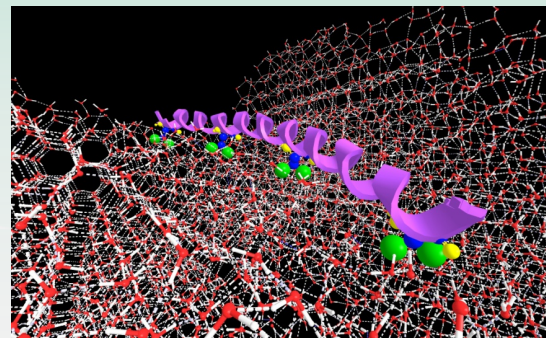
生物による鉱物の結晶成長：  
Biomineralization



ペプチドなど有機分子が  
 $\text{CaCO}_3$ 無機結晶成長を  
巧みに制御



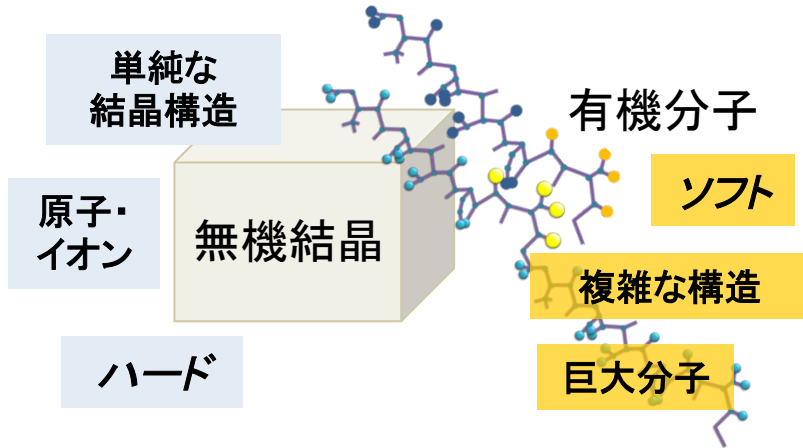
不凍タンパク質：  
Ice growth control





# はじめに: 有機-無機複合結晶: “材料”としての性質

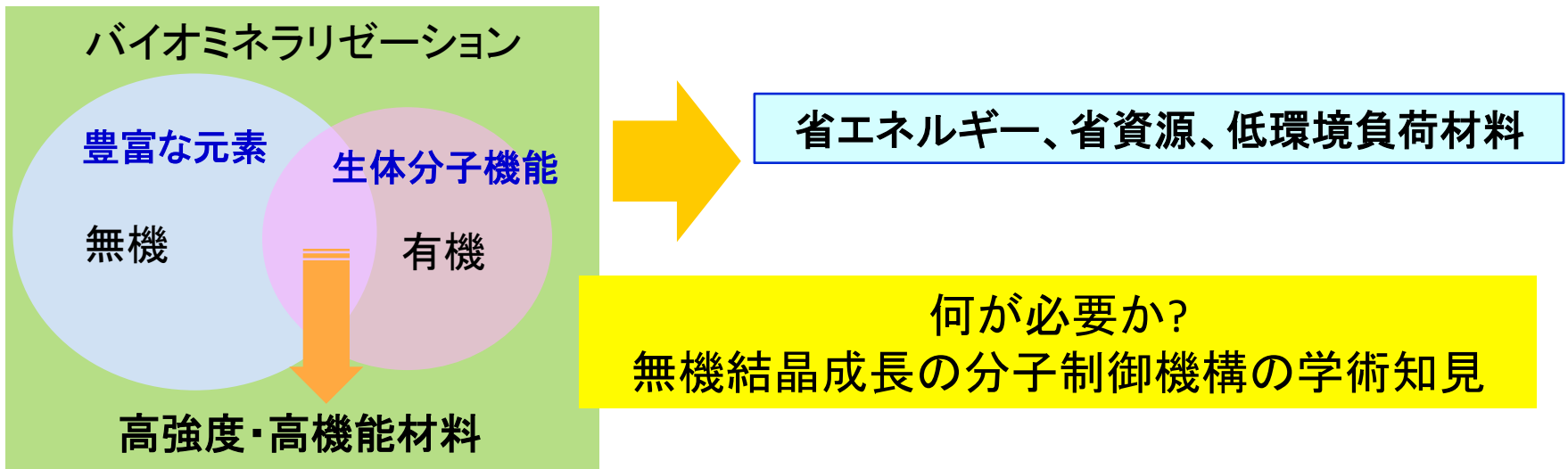
バイオミネラル: 有機/無機複合体



例:  $\text{CaCO}_3$ 、リン酸塩など

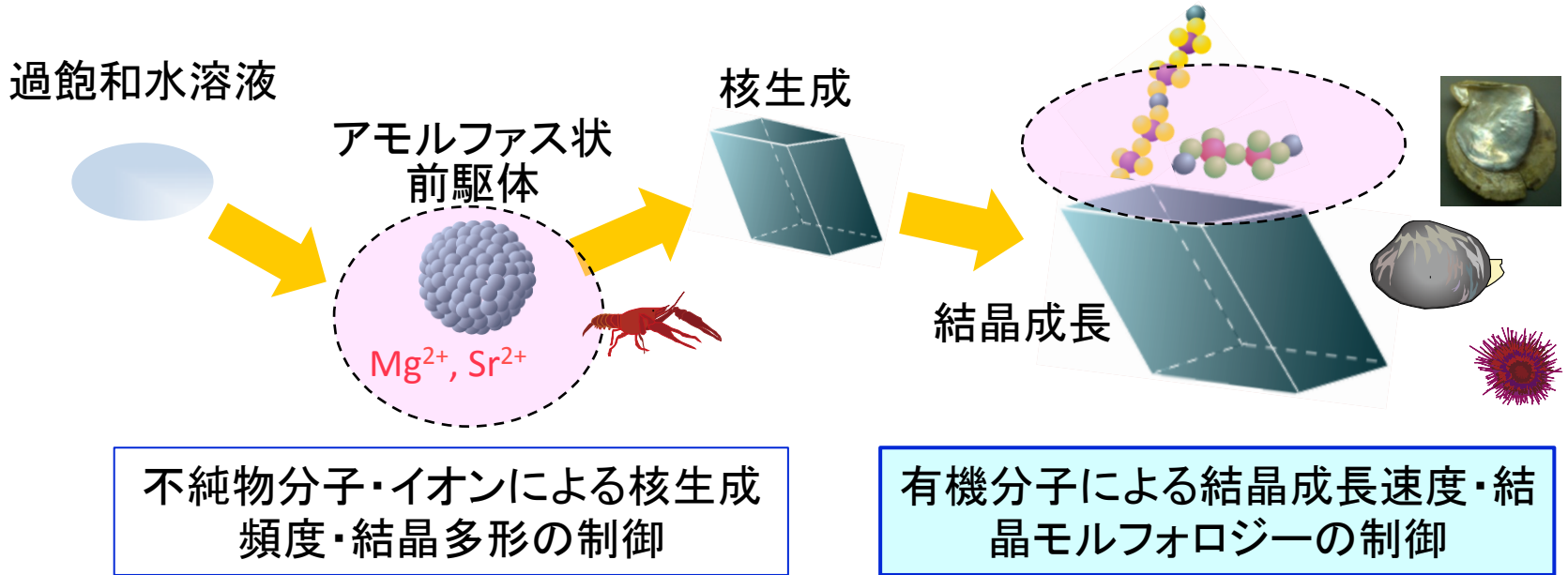


## 次世代材料合成技術への応用



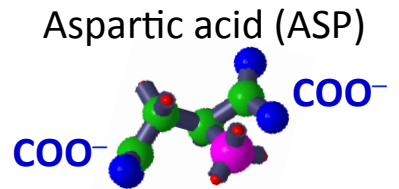
# 研究の目的

無機(炭酸塩)結晶成長の分子制御機構の定性的な理解



⇒ 計算科学によるアプローチ

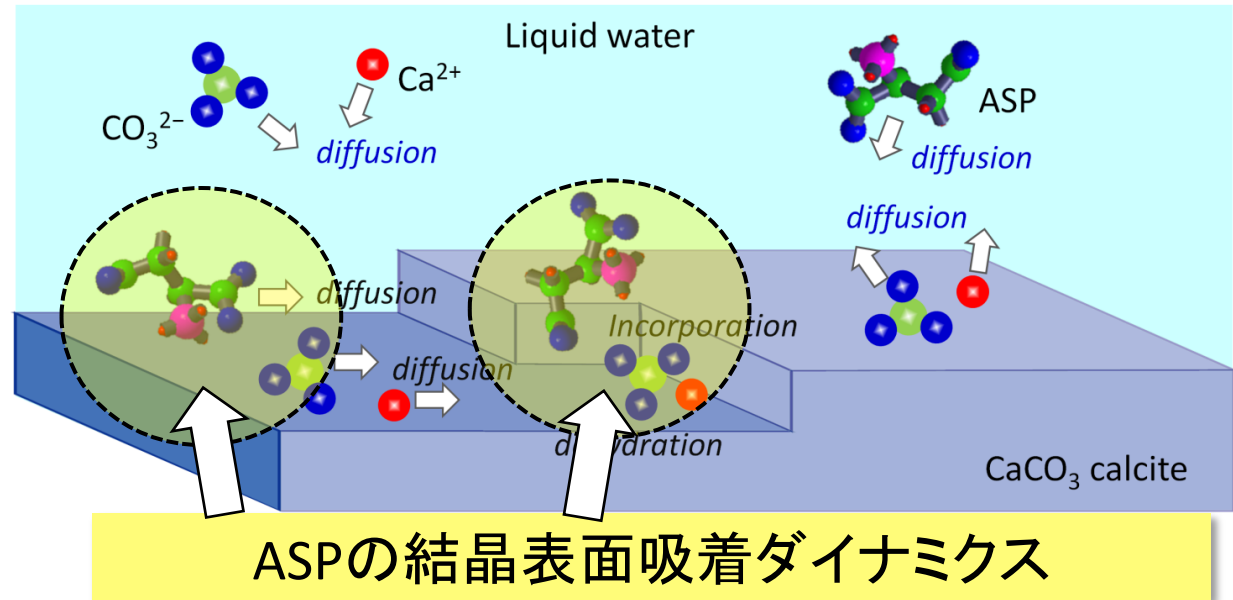
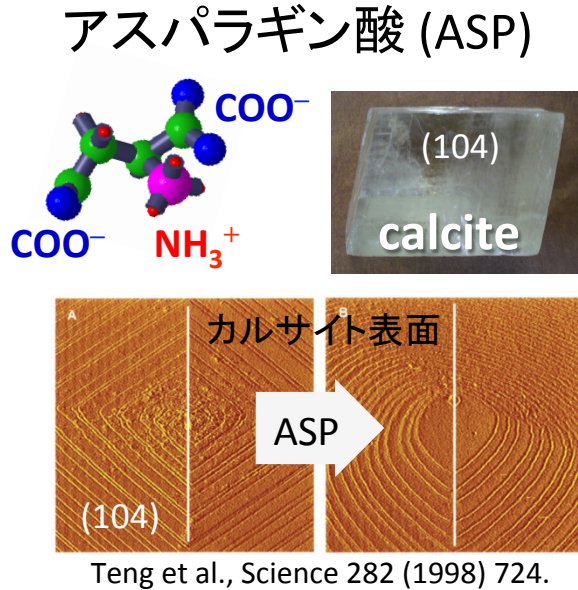
トピックス:  
 $CaCO_3$  カルサイト結晶表面上における  
アスパラギン酸の吸着ダイナミクス





# 研究の目的

ターゲット：炭酸カルシウムカルサイト結晶（無機）とアスパラギン酸（有機）

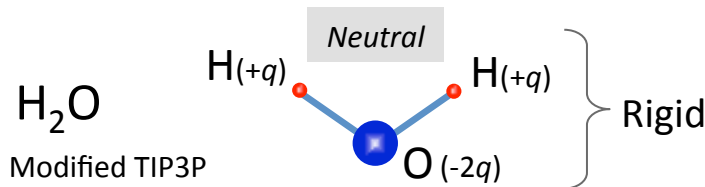
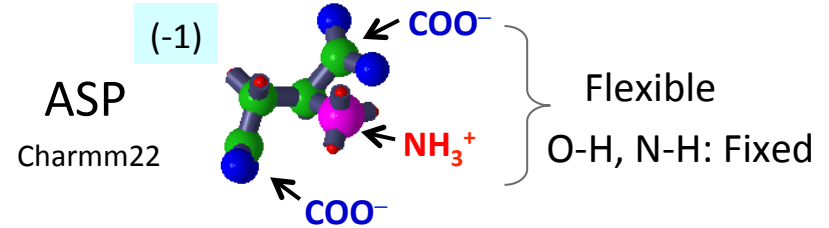
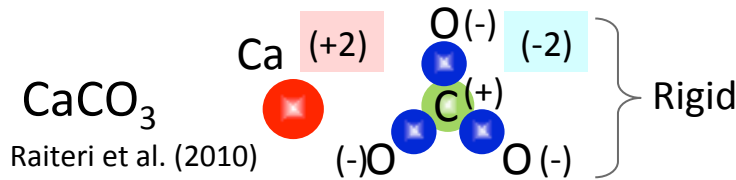


本研究トピックスにおける注目ポイント

ASPの表面吸着構造やダイナミクスは、“水”の影響をどの程度受けているか？

# 分子動力学 (MD) シミュレーション

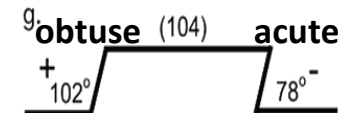
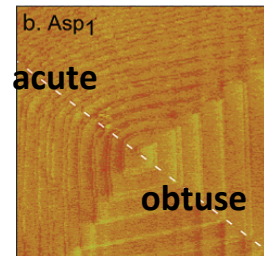
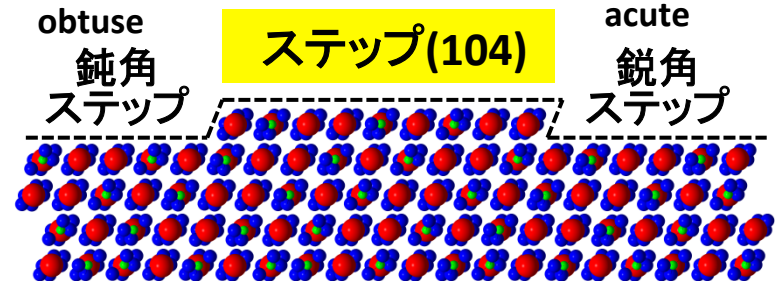
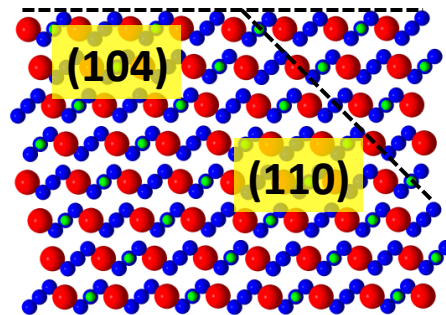
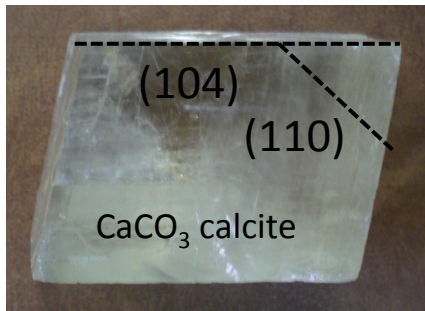
## イオン・分子ポテンシャルモデル



クーロン相互作用 + 近接相互作用

## シミュレーションする表面

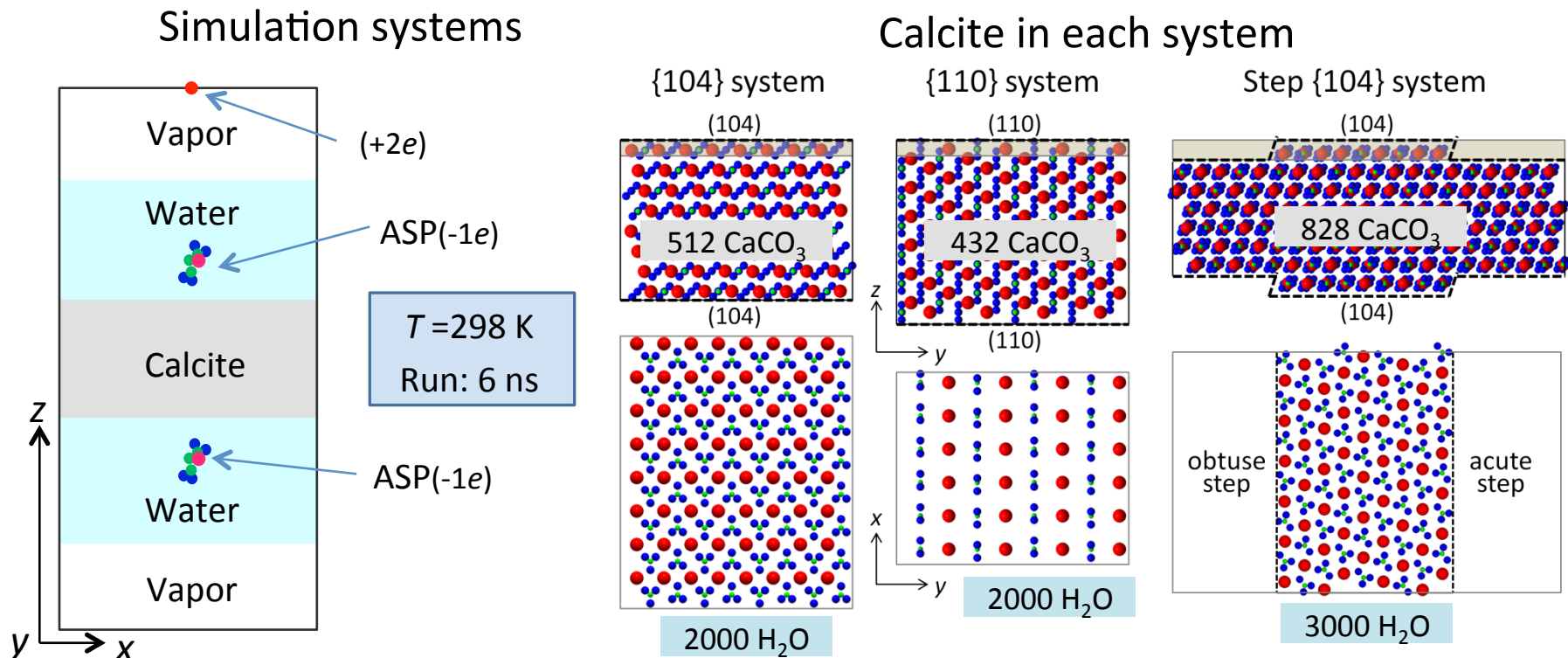
平坦(104)面、平坦(110)面、ステップ(104)面



Elhadj et al., Cryst. Growth & Des. 6, 197 (2006)

# 分子動力学 (MD) シミュレーション

## シミュレーション系と条件

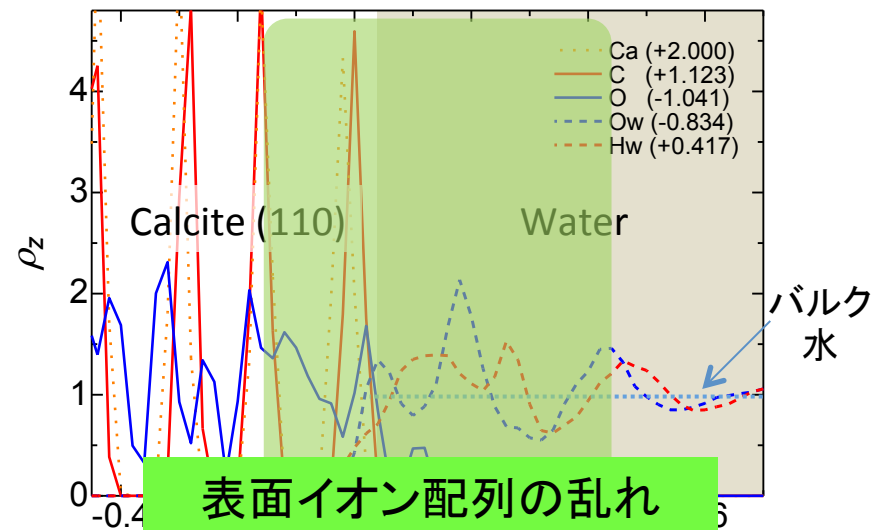
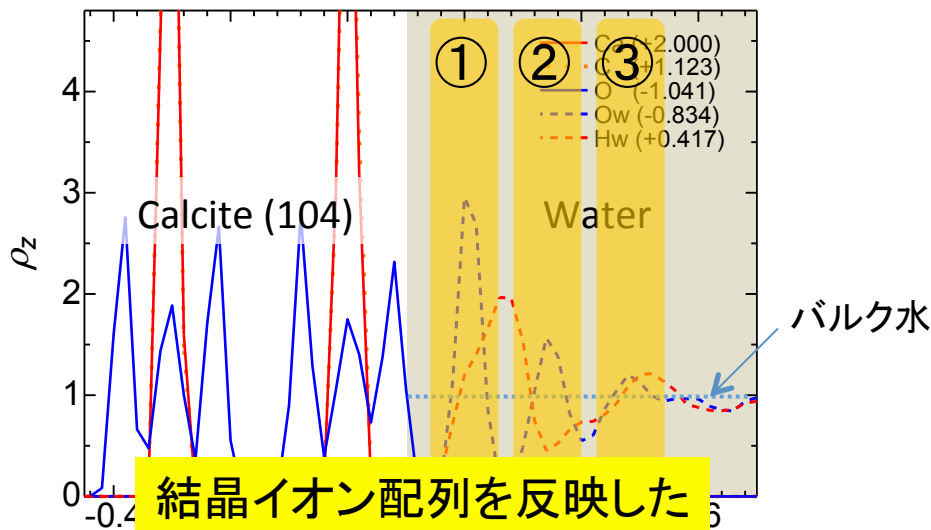
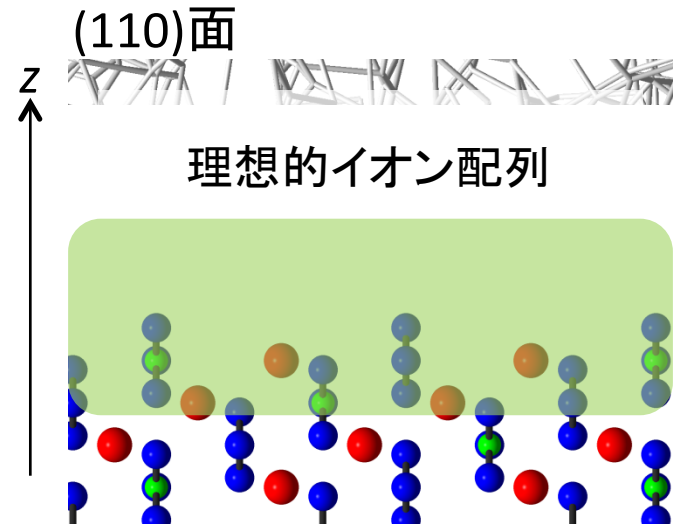
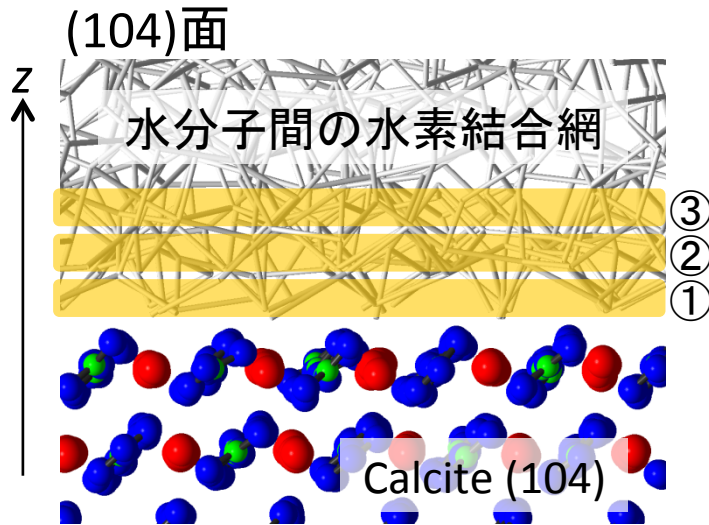


## 実施したシミュレーションと解析ポイント

1. カルサイト、水 ⇒ 解析: 表面水の構造
2. カルサイト、水、ASP ⇒ 解析: ASPの吸着構造とダイナミクス



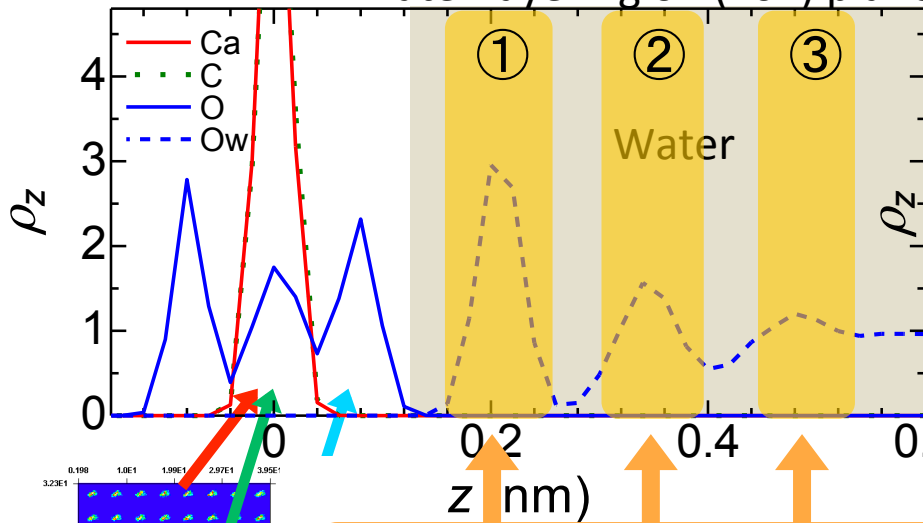
# 結果:カルサイト表面上の水の構造



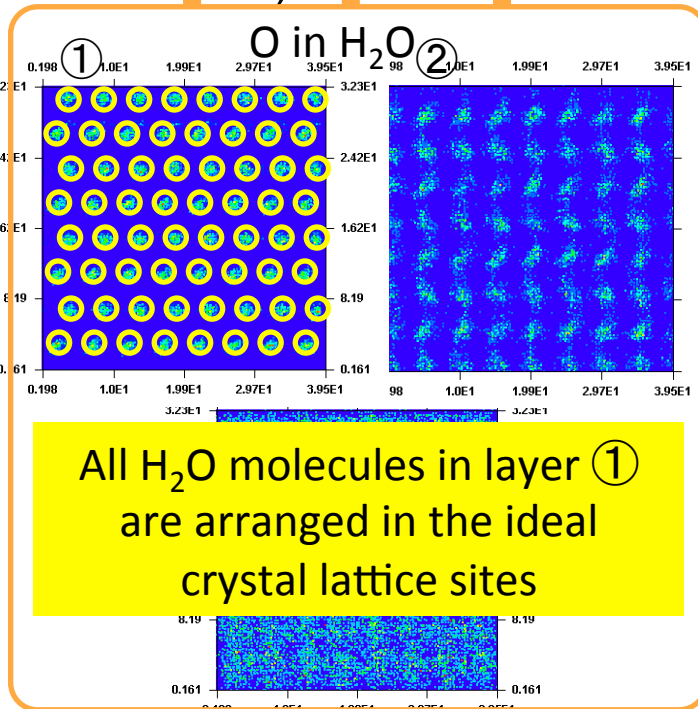
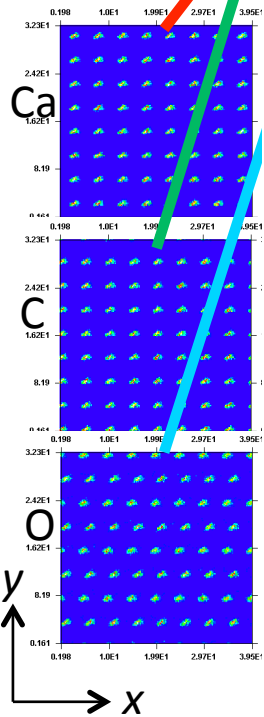
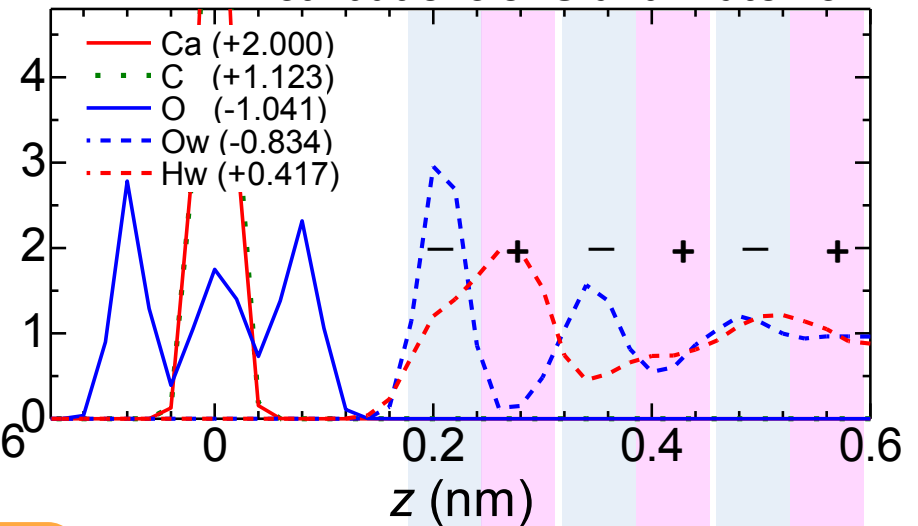
水の構造に強い異方性. (104)面上では水分子が秩序配列化.

# 結果:カルサイト表面上の水の構造

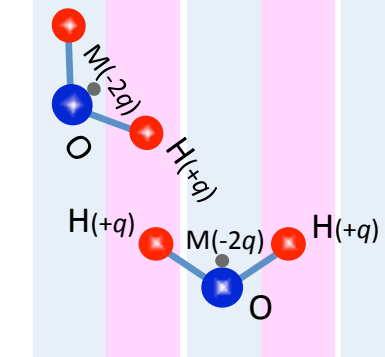
Water layering on (104) plane



Distributions of O and H atoms



All H<sub>2</sub>O molecules in layer ① are arranged in the ideal crystal lattice sites



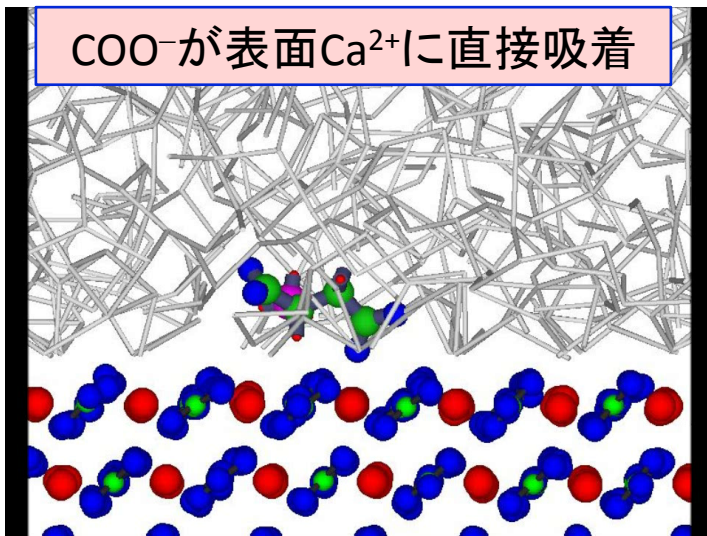
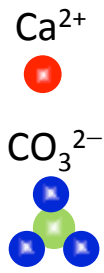
Ordering of orientations of H<sub>2</sub>O molecules on the surface

# 結果：結晶表面へのASP吸着 (104)面

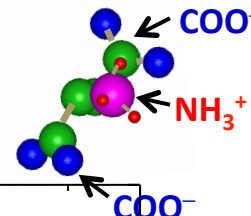
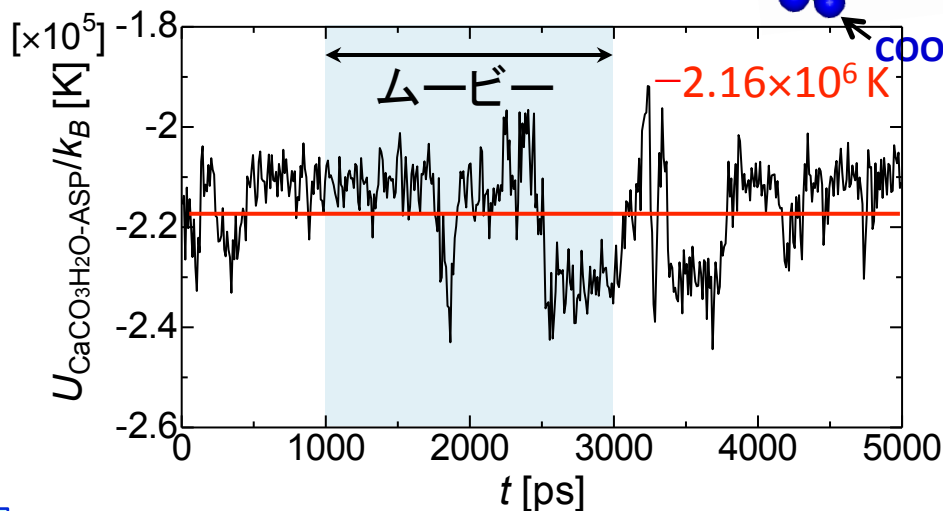
## (104)面吸着ダイナミクス

例1)

COO<sup>-</sup>が表面Ca<sup>2+</sup>に直接吸着

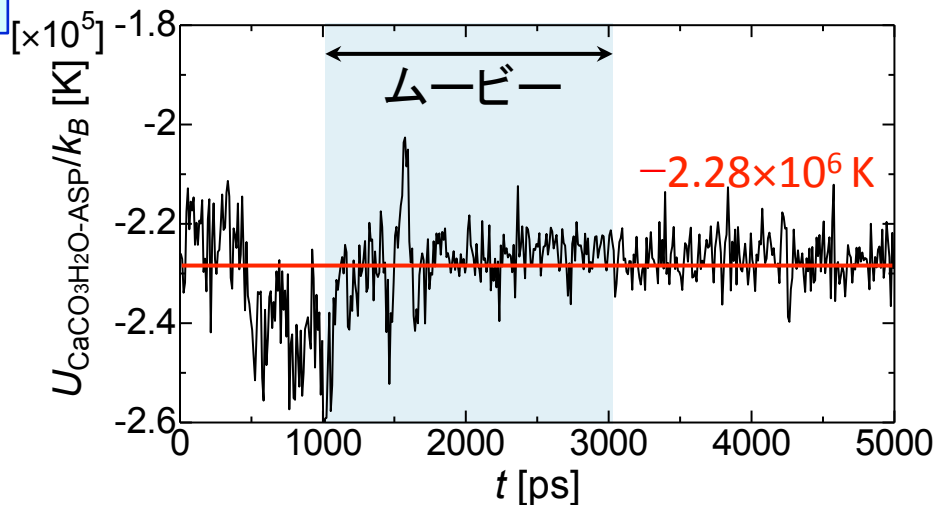
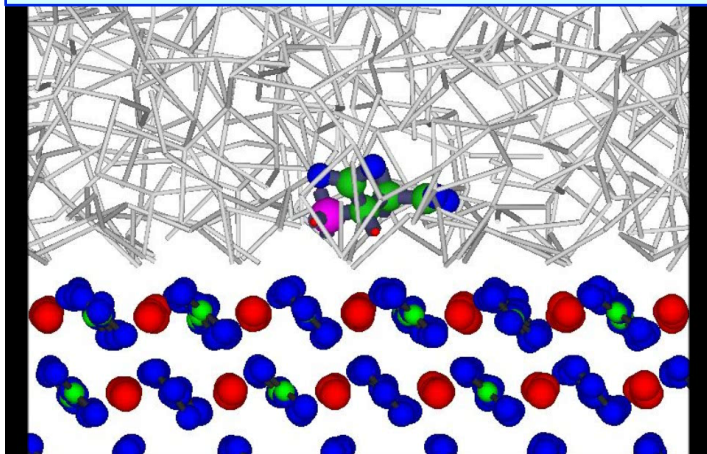


## ASPのポテンシャルエネルギー



例2)

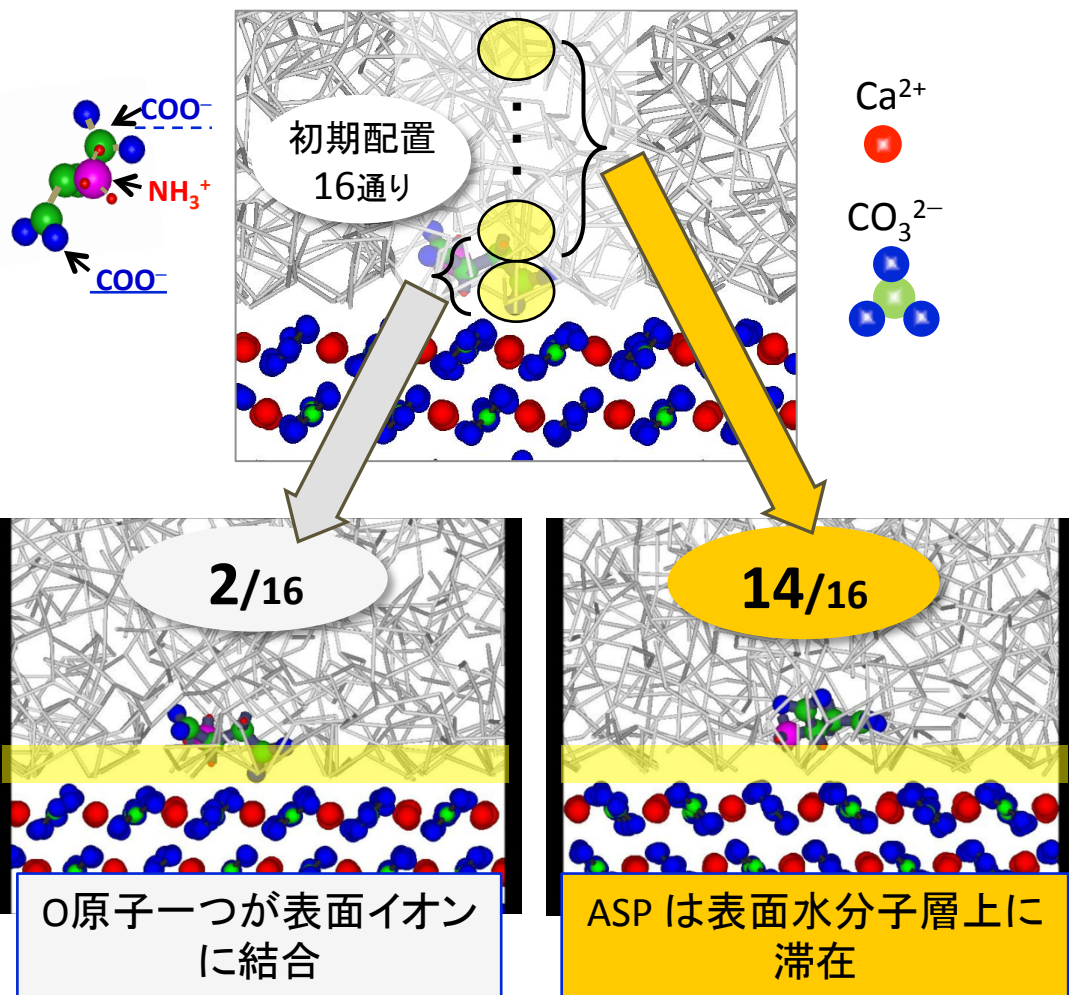
水分子秩序配列層を挟んで吸着





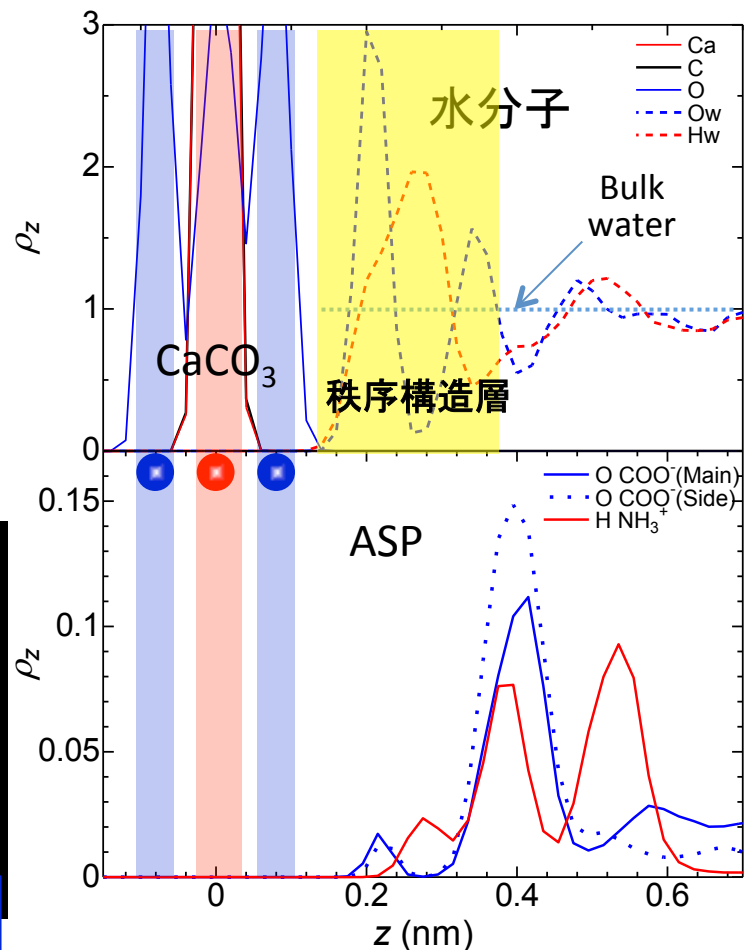
# 結果：結晶表面へのASP吸着 (104)面

## ASP吸着構造と水の水素結合網



二種類の熱力学的に安定な吸着構造  
“直接吸着”と“間接吸着”

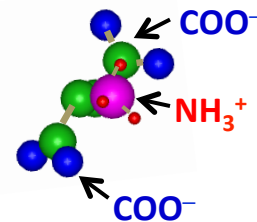
## イオン・原子の存在頻度分布



水分子秩序層がつくる  
直接吸着－間接吸着間転移の  
エネルギー障壁

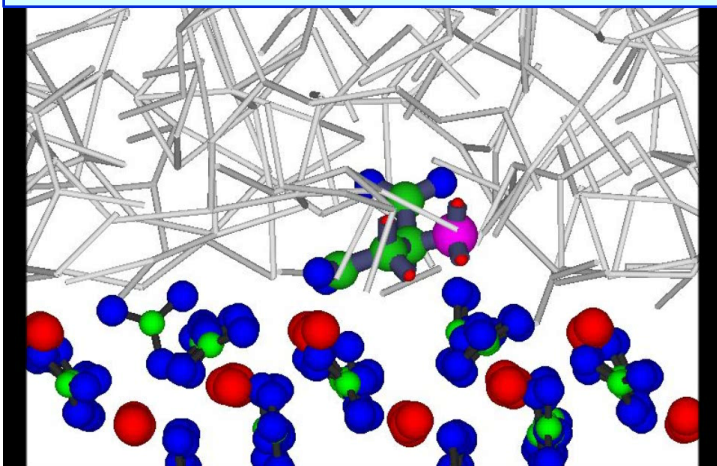
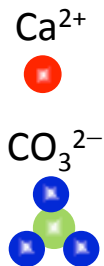
# 結果：結晶表面へのASP吸着 (110)面

## (110)面吸着ダイナミクス

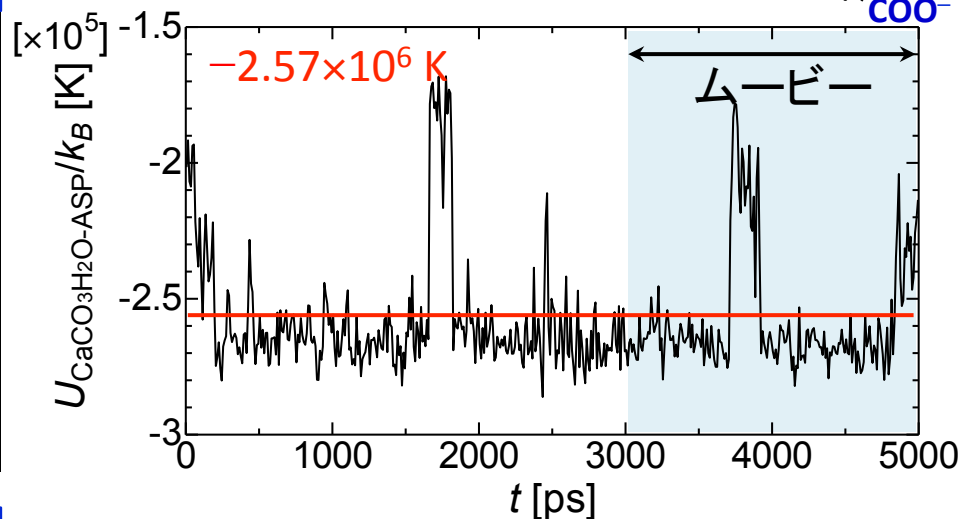


例1)

COO<sup>-</sup>が表面Ca<sup>2+</sup>に直接吸着

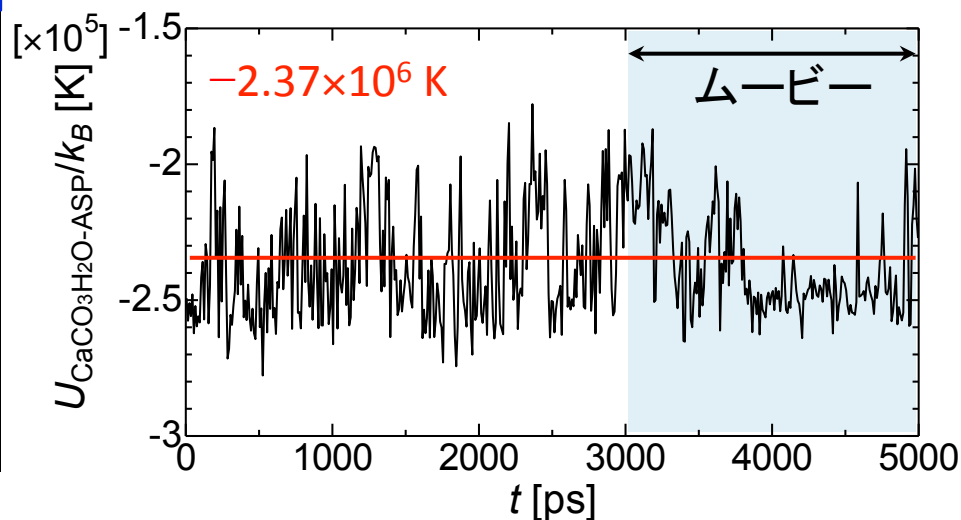
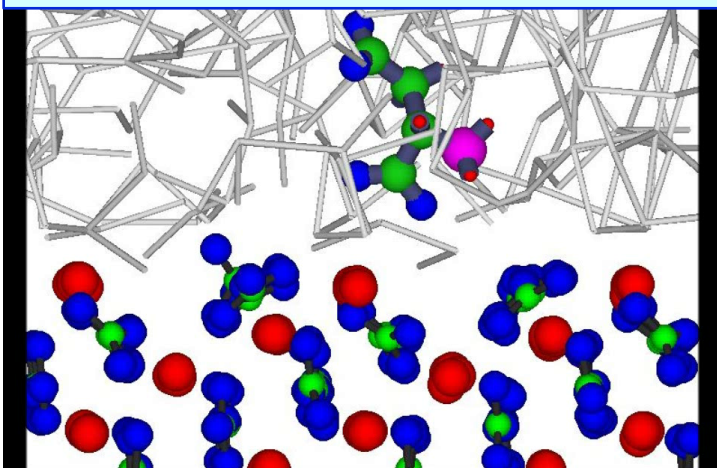


## ASPのポテンシャルエネルギー



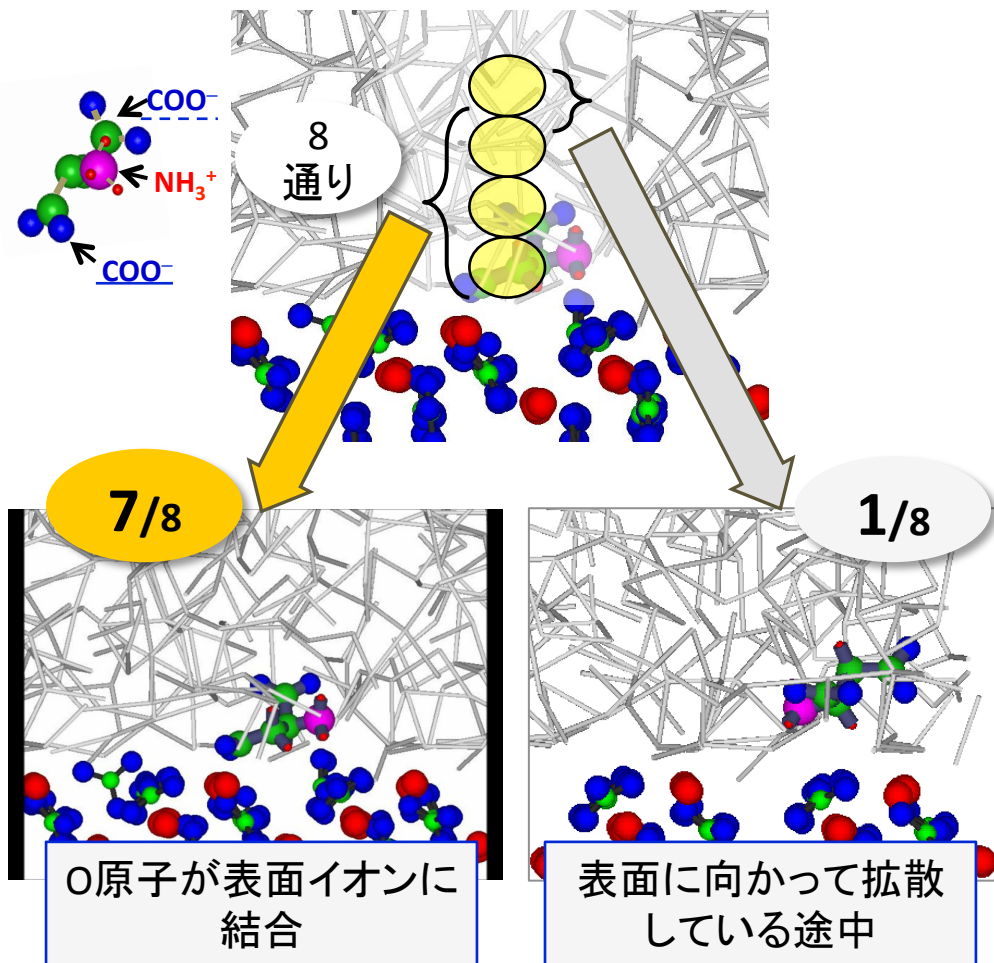
例2)

COO<sup>-</sup>が表面Ca<sup>2+</sup>に直接吸着



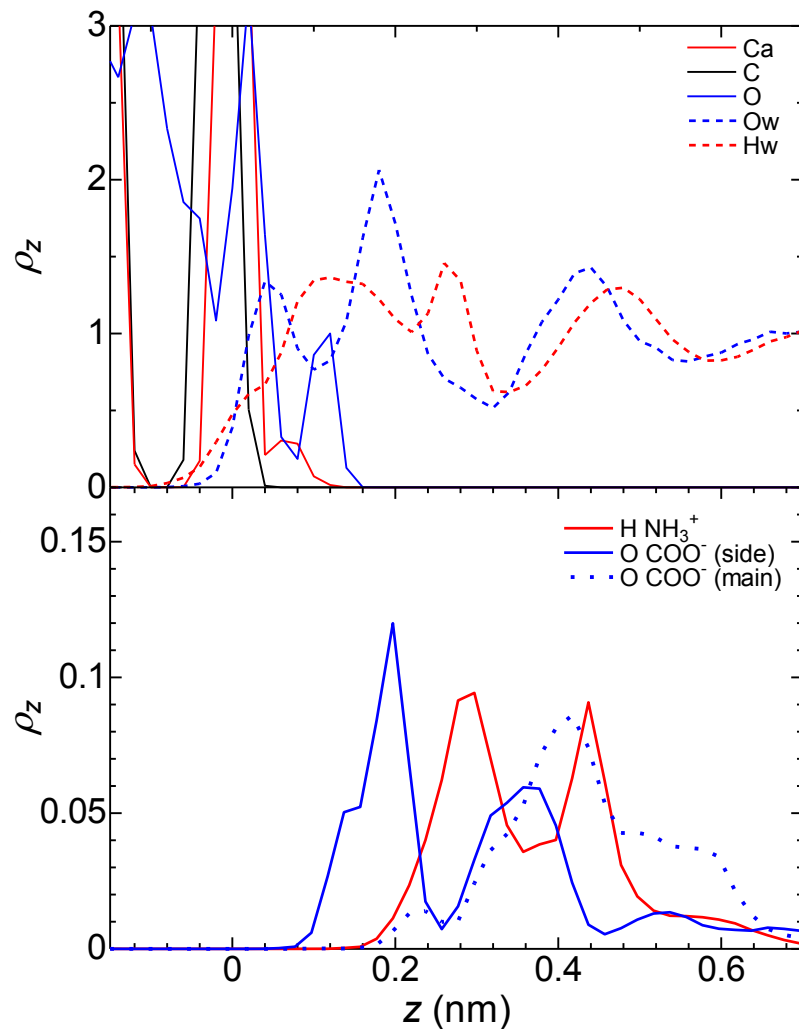
# 結果：結晶表面へのASP吸着 (110)面

ASP吸着構造と水の水素結合網



表面に直接吸着する構造が安定

イオン・原子の存在頻度分布



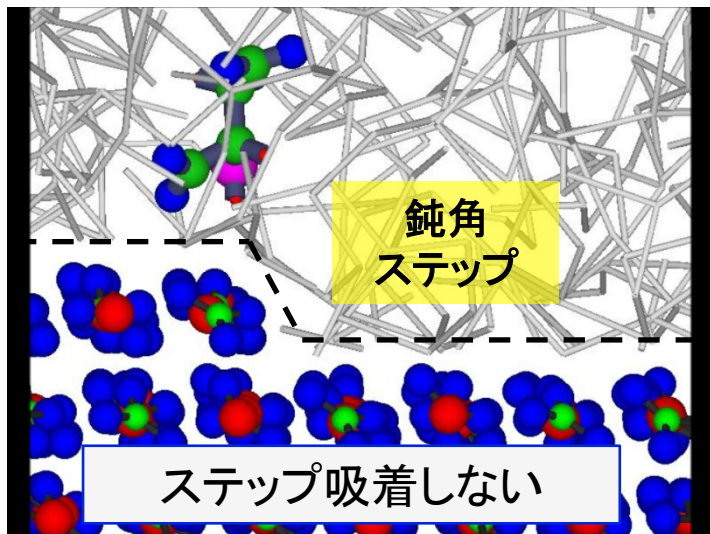
表面吸着へのエネルギー障壁なし



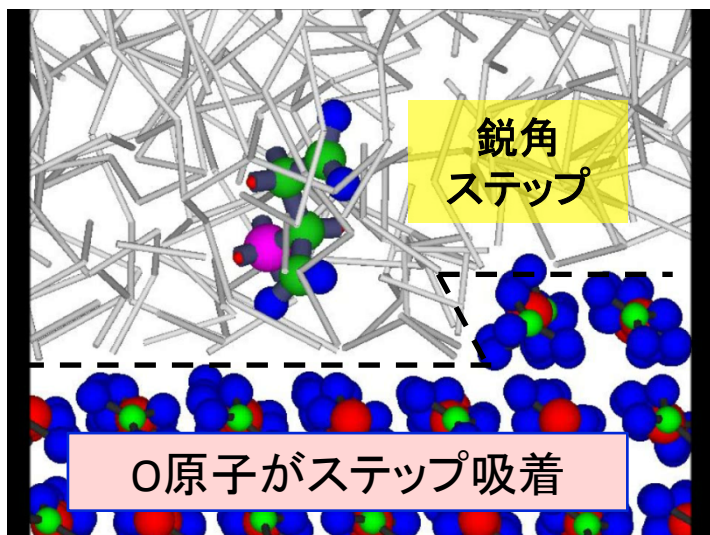
# 結果：結晶表面へのASP吸着 ステップ(104)面

ASP吸着構造と水の水素結合網

6  
/6

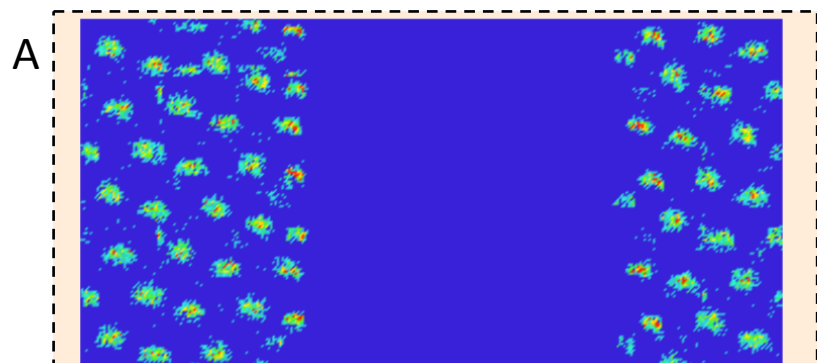
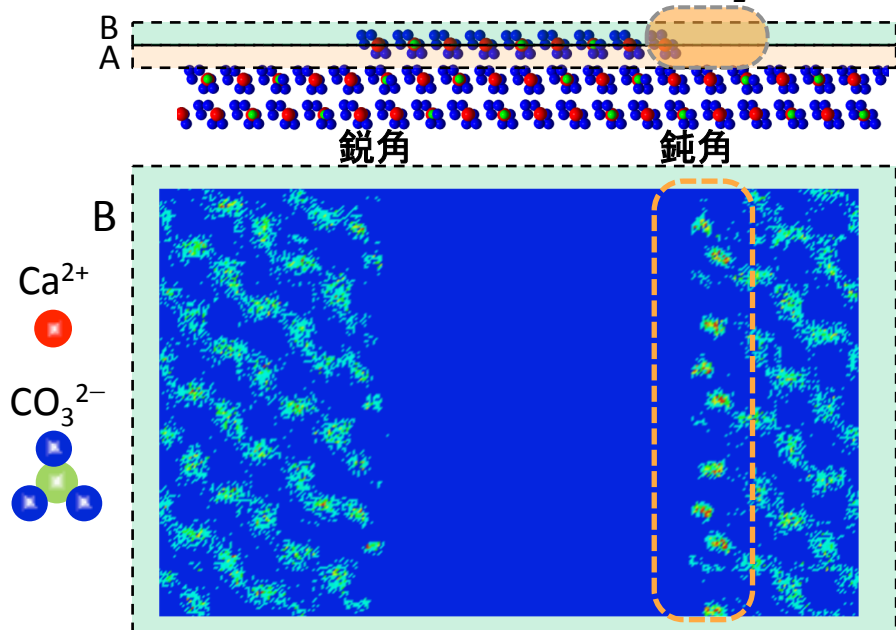


4  
/6



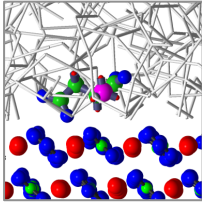
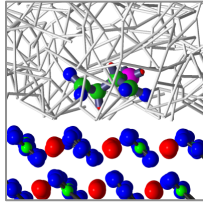
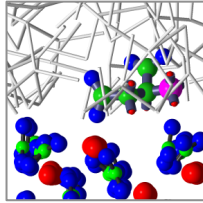
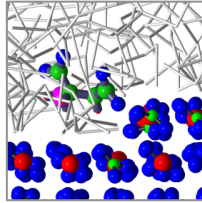
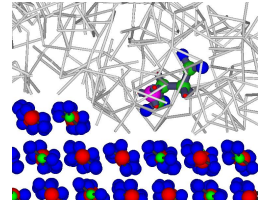
ステップエッジ周辺の水の構造

Existence probability distribution of  $H_2O$  molecules



鈍角ステップ周辺：水の水素結合網の秩序構造化  
⇒エネルギー障壁

# シミュレーション結果のまとめ

	平坦{104}面		平坦{110}面	ステップ{104}面 鈍角ステップ   鋭角ステップ	
安定吸着構造					
	直接吸着	間接吸着	直接吸着	直接吸着	? (吸着観察なし)
ダイナミクス	水分子秩序層による直接吸着⇔間接吸着間転移のエネルギー障壁が存在		エネルギー障壁がなく、容易に吸着	エネルギー障壁がなく、容易に吸着	水分子秩序構造によるエネルギー障壁が存在

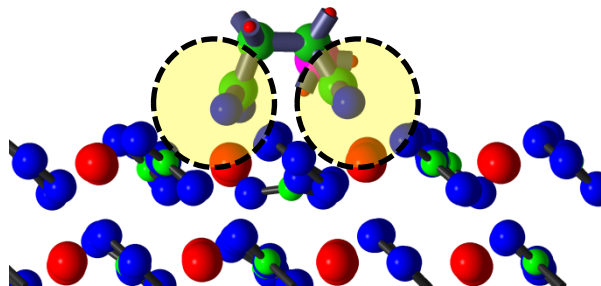
## 議論

1. 水がある場合とない場合で吸着構造は違うか？
2. 何故、吸着は熱力学的に安定か？
3. 実験との比較

# 議論 1: 水がある場合とない場合で吸着構造は違うか？

例) 平坦 {104} 面

“水なし”表面

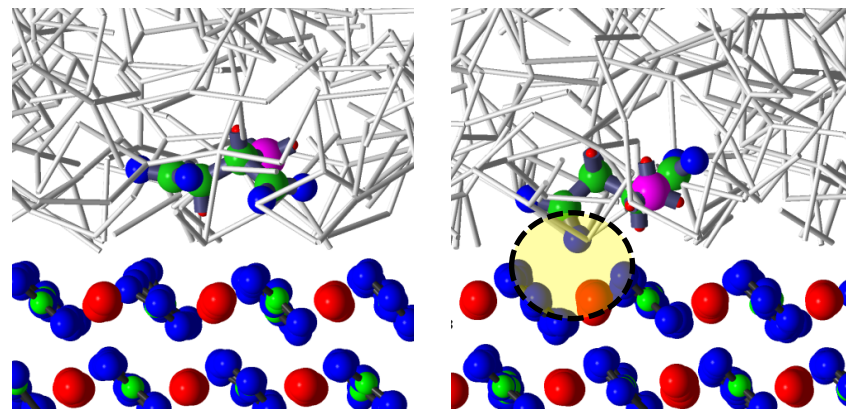


ASP全体が表面に接近、  
O原子の多くが表面 $\text{Ca}^{2+}$ イオン  
と結合



表面との相互作用ポテンシャル  
を極力低くする

“水和”表面



ASP原子は  
表面イオンと  
結合しない

O原子一つだけが  
表面 $\text{Ca}^{2+}$ イオン  
と結合



水なしの場合とは異なる

ASP吸着構造は、表面との相互作用ポテンシャルでは  
決まらない

# 議論 2: 何故、吸着は熱力学的に安定か？

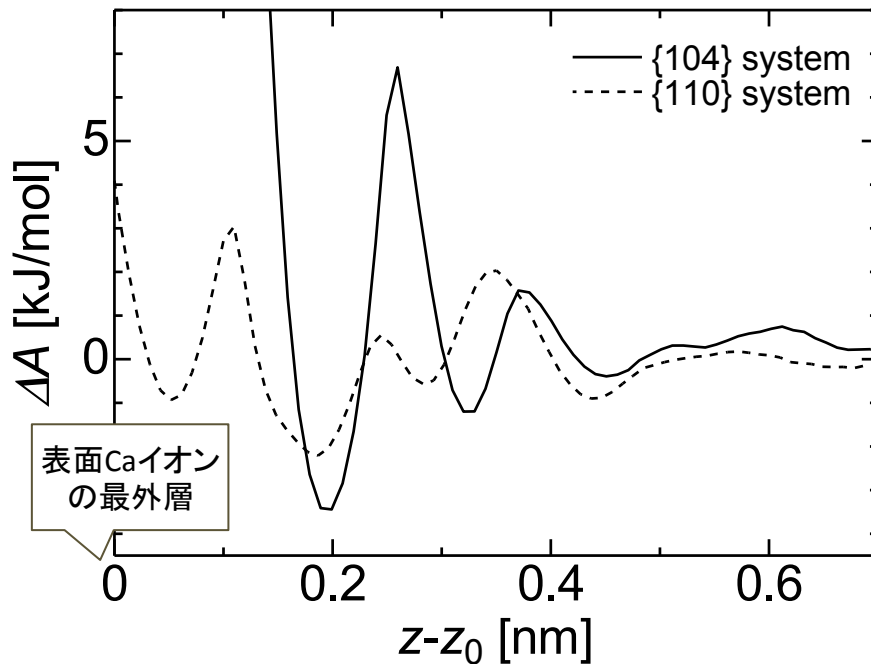
## ・吸着エネルギー ( $\Delta U$ ) の計算

$$\Delta U = U_{\text{tot}} - (U_{\text{cal+wat}} + U_{\text{ASP+wat}} - U_{\text{wat}})$$

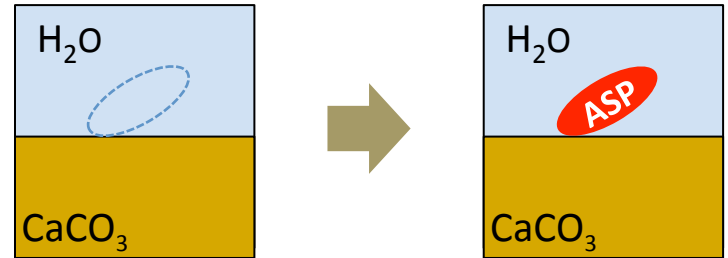
	$\Delta U$ [kJ/mol]
平坦 {104}	1.3E+03
平坦 {110}	1.3E+03
ステップ {104}	1.0E+03

$\Delta U$  は“正”  
⇒自由エネルギーによる検討が必要

## ・水分子の過剰Helmholtz自由エネルギー ( $\Delta A$ ) 分布



ASPの表面吸着  
⇒表面水分子の排除



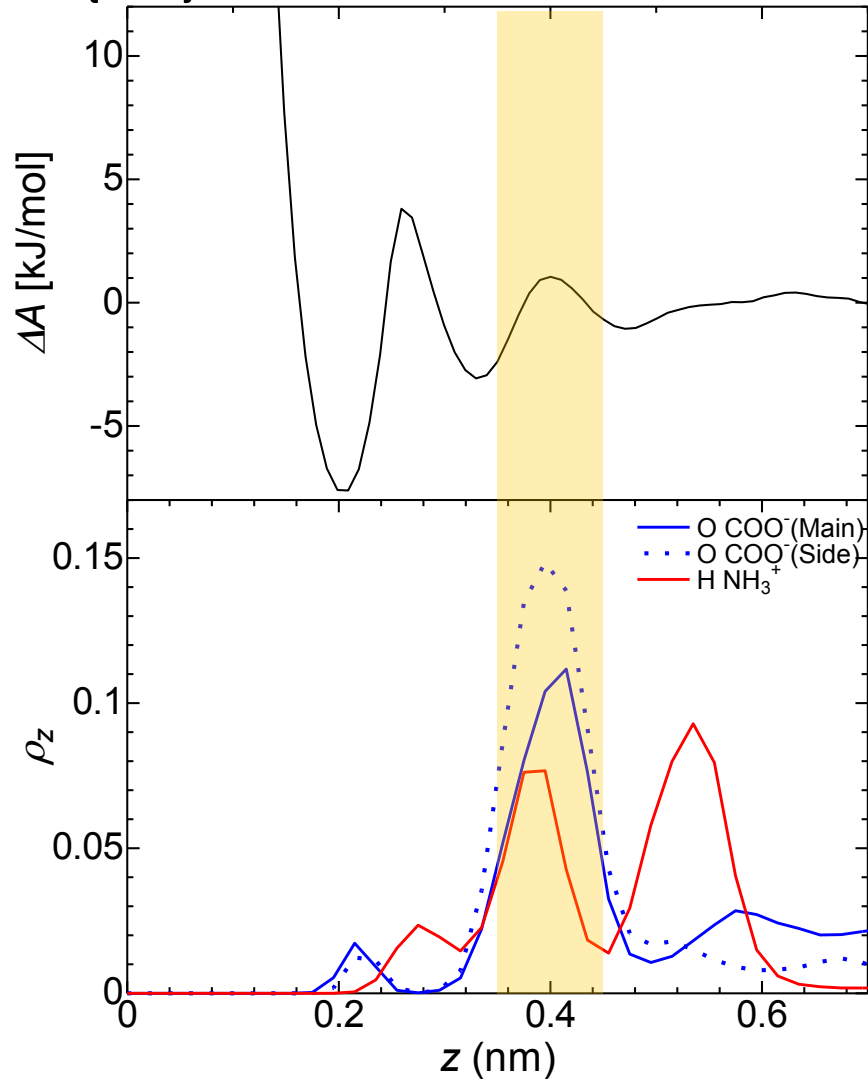
排除される水分子の化学ポテンシャル:  
低い⇒系全体の自由エネルギー増加  
高い⇒系全体の自由エネルギー減少

吸着によりどの水分子が排除されるか？ ⇒安定吸着を理解するポイント

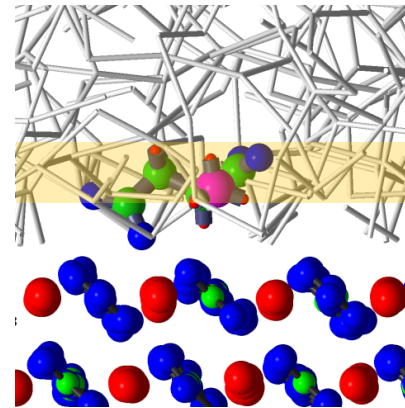


# 議論 2: 何故、吸着は熱力学的に安定か？

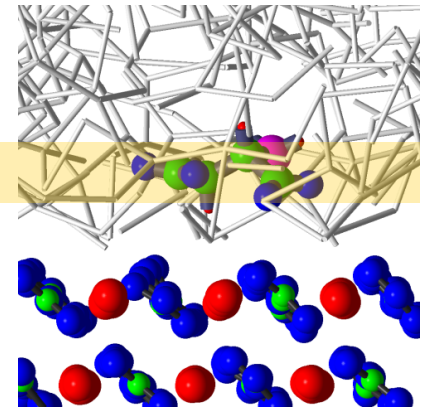
例: {104}面



直接吸着



間接吸着



化学ポテンシャルの高い水分子が多く  
排除される位置にASP官能基が配置

⇒系全体の自由エネルギー減少

その他の効果

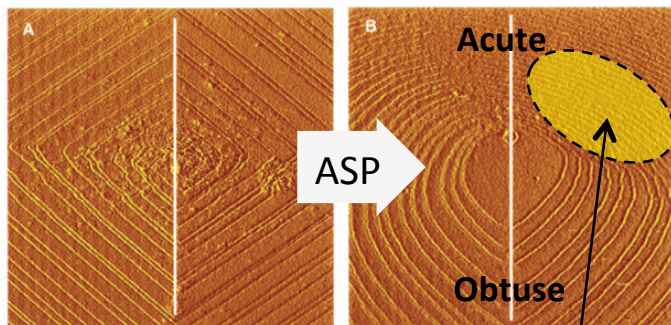
表面付近: 水分子配列が下地結晶により強く支配されている

⇒疎水性水和構造形成によるエントロピーのロス避けられる

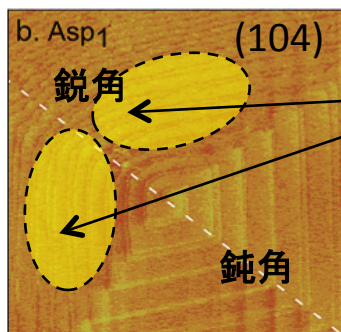
水が吸着の熱力学的安定性に大きく寄与しているに違いない

# 議論 3: 実験との比較

## AFM 実験観察



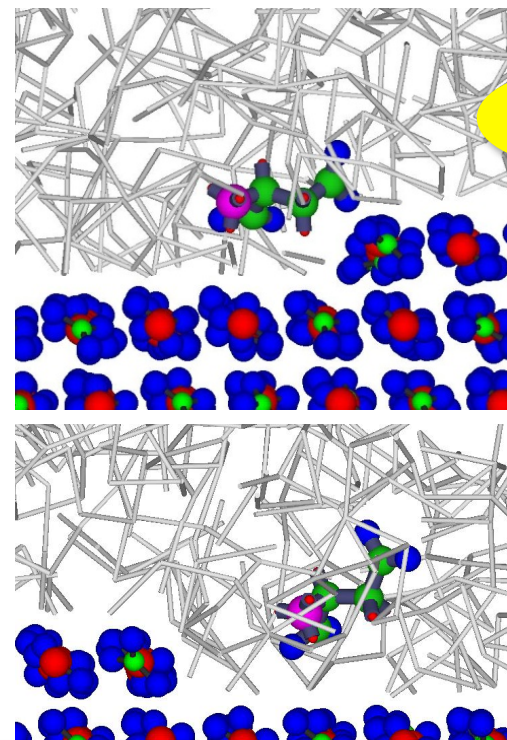
Teng et al., Science 282 (1998) 724.



**“Roughening”  
(= ASP binding ??)**

Elhadj et al., Cryst. Growth & Des. 6, 197 (2006)

## 本MD シミュレーション



吸着

鋭角

鈍角

一致

スペキュレーション:  
ASP は鋭角ステップエッジに  
選択的に吸着??

スペキュレーション:  
“ポテンシャルエネル  
ギー”の違いを反映

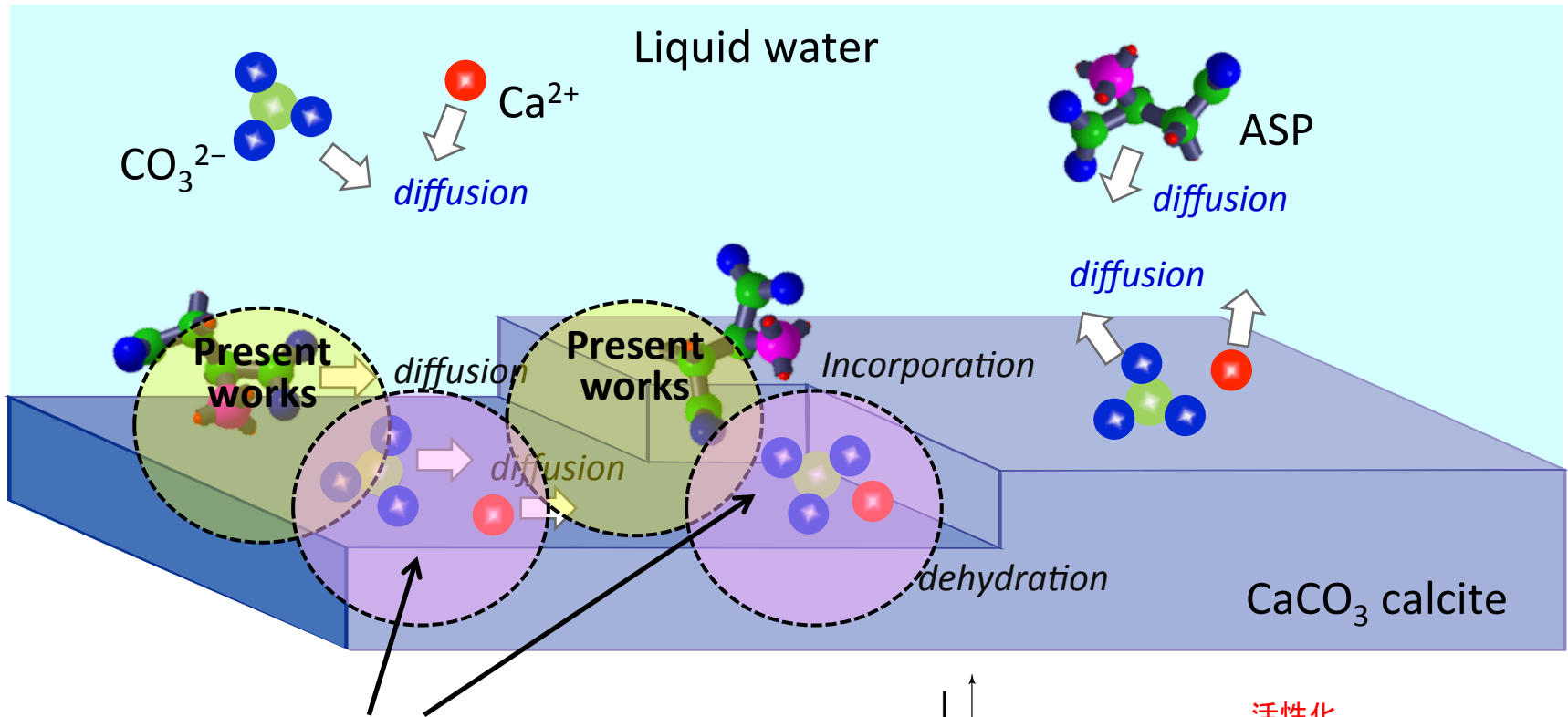
← サポート

← × —

直接証拠:  
ASPは鋭角ステップエッジに  
のみ吸着

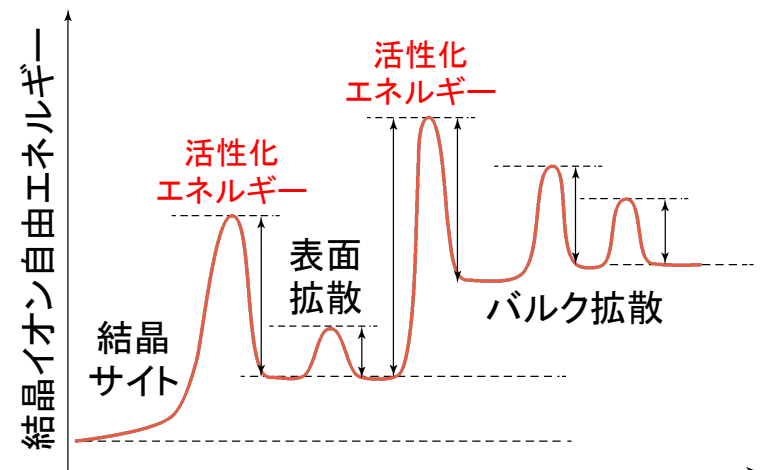
シミュレーション解析:  
“水の構造”の違い (and/or 吸着の  
自由エネルギーの違い) を反映

# 今後の課題



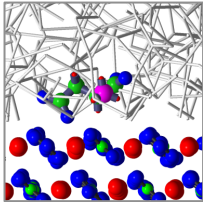
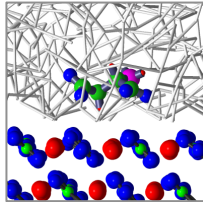
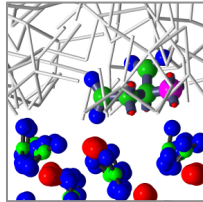
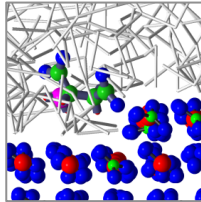
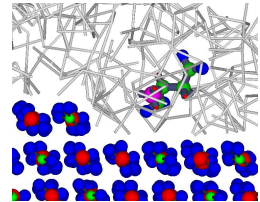
## Future works:

1. 結晶イオンの挙動
2. ASPによる結晶イオン取り込み制御
3. 活性化エネルギーの定量化  
など



# おわりに

アスパラギン酸-カルサイト表面系のMDシミュレーションを実施した。

	平坦{104}面		平坦{110}面	ステップ{104}面 鈍角ステップ      鋭角ステップ	
安定吸着構造	 直接吸着	 間接吸着	 直接吸着	 直接吸着	 ? 吸着しなかった
ダイナミクス	水分子秩序層による直接吸着⇔間接吸着間転移のエネルギー障壁が存在		エネルギー障壁がなく、容易に吸着	エネルギー障壁がなく、容易に吸着	水分子秩序構造によるエネルギー障壁が存在

結論は、以下の通りである。

- ① ASPの吸着構造とダイナミクスは、水の影響をととても強く受けている。
- ② ASPの安定吸着は、表面との相互作用ポテンシャルが支配しているのではない。
- ③ 吸着は、分子の種類を変えるだけでなく溶媒の性質制御によっても可能と思われる。