

総説

方解石の高温相 —100年にわたる謎を解く—

石澤伸夫

名古屋工業大学先進セラミックス研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

High-Temperature Phase of Calcite — A Hundred-Year Old Mystery Has Been Solved —

Nobuo ISHIZAWA

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071

Received September 30, 2013; E-mail: ishizawa@nitech.ac.jp

Since Boeke's finding of a reversible phase transition of calcite (CaCO_3) at around 1243 K (H. E. Boeke, *Neues Jahrb. Mineral.*, **1912**, *1*, 91), and the following W. L. Bragg's structure determination of the room temperature phase I (W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London.*, **1914**, *A89*, 468), the high temperature phase V in calcite has been a long-held mystery over a hundred years. In this article in Japanese, the history of investigating the structural evolution of calcite at elevated temperatures is first mentioned briefly, and then, the structure of Phase V, finally determined by the *in-situ* single-crystal X-ray diffraction at temperatures between 1240 and 1275 K in a 0.4 MPa CO_2 atmosphere (N. Ishizawa, H. Setoguchi, K. Yanagisawa, *Sci. Rep.*, **2013**, *3*, 2832), is reviewed. The importance of the use of probability density function in describing the behaviour of carbonate groups is stressed, because the three oxygen atoms of the carbonate group are supposedly running around the central carbon along the undulated circular orbital in Phase V, like "Tigers turned into butter" (H. Bannerman, "*The Story of Little Black Sambo*", Grand Richards, London UK, **1899**).

Key Words: Calcite, CaCO_3 , High-Temperature Phase, Probability Density Function, Umbrella Inversion, Carbonate Group

1. はじめに

方解石 (calcite) は炭酸カルシウム (CaCO_3) の多形の一つである。方解石の構造を世界で初めて決定したのは、1912年にX線回折の教科書にてでくる $2d\sin\theta = \lambda$ というブラッグの式 (d は結晶面の間隔, θ は結晶面と X 線がなす角度, λ は X 線の波長) を発見し、1915年にノーベル賞を同時受賞したブラッグ父子のうちの、子の W. L. Bragg である。論文は "The Analysis of Crystals by the X-ray Spectrometer" という題目で1913年11月13日に Proc. R. Soc. Lond. A に投稿され、父の W. H. Bragg が審査し、同月27日に受理されている[1]。この論文には方解石だけではなく、閃亜鉛鉱 [sphalerite, $(\text{Zn,Fe})\text{S}$]、蛍石 (fluorite, CaF_2)、黄鉄鉱 (pyrite, FeS_2)、チリ硝石 (nitratine, NaNO_3)、苦灰石 [dolomite, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]、菱マンガン鉱 (rhodochrosite, MnCO_3)、菱鉄鉱 (siderite, FeCO_3) など、多くの基本的無機化合物の構造がほぼ完全に決定されており、無機結晶の構造に関する記念碑的論文といってよい。この時、W. L. Bragg は23歳であった。

ところで、方解石の構造が決定される1年前の1912年に、つまり、およそ結晶中の原子配列という概念そのものが殆ど知られていなかったといってよい時代に、H. E. Boeke は方解石が高温で相転移することを報告している[2]。なお、Boeke (1881-1918) はオランダ出身で、1908年にドイツのライプツィヒ大学鉱物学の教授に就任している。学術文献のデジタルライブラリーである JSTOR のアーカイブには、この論文の梗概として次のような記載がある。

「1600 °C、150 気圧まで到達できる装置を開発した。この装置では、方解石単結晶は二酸化炭素を含まない雰囲気中で1280 °C で分解せずに融解した。炭酸カルシウムと酸化カルシウムの混合融液は、1218 °C で重量比 $\text{CaCO}_3 : \text{CaO} = 91 : 9$

の共晶物として中間相を経ることなく結晶化した。970 ± 5 °C に転化点 (inversion point) があり、この温度以下で方解石が安定相である」(H. E. Boeke, "Die Schmelzerscheinungen und die umkehrbare Umwandlung des Calciumcarbonats"[2])

方解石の高温相の謎は、今から101年前に発表されたこの論文に端を発している。この間、多くの研究が積み重ねられ、また、押し崩されてきた。あるものはこのような相転移はないと主張し、あるものは確かにあると反論し、混沌としたまま今日に至った。なお、日本におけるこの分野の先駆的研究の一つだけ挙げるとすると、X線による結晶研究の先達としても知られる寺田寅彦に教えを受けた坪井忠二が1927年、25歳の時に出版した、"On the Effect of Temperature upon the Crystal Structure of Calcite"と題する研究論文である[3]。

方解石の高温相に名前を付けたのは Mirwald (1976) である[4]。彼は電気伝導測定および示差熱分析法によって方解石の高温相転移を調べ、W. L. Bragg の決めた方解石 (空間群 $R\bar{3}c$) を I 相、Boeke の見出した高温相を V 相と名付けた。II, III および IV がとんでいるのは次の理由による。まず、Mirwald の報告の前に、方解石の高圧相として II 相、および III 相の存在が Bridgman (1938) によって報告されていたからであり[5]、次に、これは Mirwald 自身の研究成果であるが、I 相を加熱していくと、Boeke の発見した V 相に到達する少し前のおよそ 800 °C から中間相が現れるとし、これを IV 相と名付けたからである。Mirwald の推定した方解石の温度圧力相図は後に Carlson (1980) によってまとめられている (Fig.1)[6]。しかし、この IV 相を疑問視する研究もその後多く現れた。

方解石の高温相に関する過去の膨大な研究の蓄積を網羅的に述べることは筆者には不可能であるし、また、本稿の読者にとっても有益であるとは思えない。ここではごく少数のエ

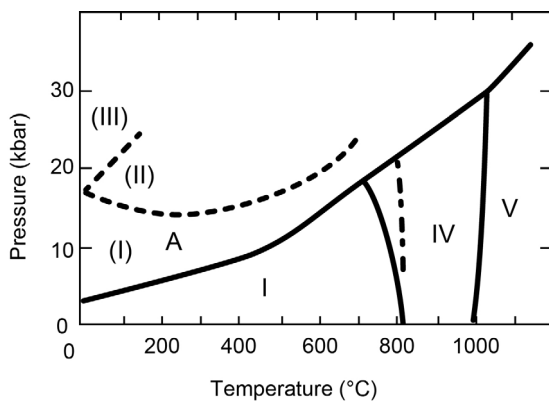


Fig.1 Phase relations in the unary system CaCO_3 after Carlson[6]. Dashed lines represent metastable equilibria. 'A' aragonite, 'I' through 'V' calcite polymorphs.

ポック的(と筆者が考える)研究を紹介するに止める。

構造解析を専門とする者にとって、Markgraf と Reeder (1985)による方解石と菱苦土石(magnesite, MgCO_3)の高温構造研究は初期の研究の一つの頂点をなしている[7]。彼らは現在にも通じる四軸型回折計を用いた単結晶 X線回折実験を室温から 800 °C(菱苦土石に対しては 500 °C)まで行い、軸長の温度依存性、結合長の温度変化などの詳細なデータを提出した。また、後段で詳述する TLS 解析を CO_3 基に適用し、C-O 結合長の温度依存性を正しく求めた(普通の構造解析のやり方では C-O 結合長は昇温とともに短くなるという奇妙な結果が出やすい。3.11 節参照)。そして彼らの結論は「この温度範囲に相転移は見られなかった」というものだった。相転移は、たとえ Mirwald のいう IV 相にしても、800 °C 以上からしか現れないのだから、これは無論、方解石の高温相転移を否定するものではない。しかし Markgraf と Reeder の論文を読むと、彼らの本来の目的は IV 相および V 相を解明することであったが、800 °C を超えると脱炭酸が進行して結晶が壊れてしまい、実験が事実上不可能になってしまったことが分かる。論文の行間には落胆の気持ちが漂っていた。発表当時にこの論文を目にした(筆者も含め)多くの結晶研究者は、あの高度な実験技術をもつ Markgraf と Reeder のグループでさえ相転移をつかまえないのだから、似たような方法で方解石の相転移を調べるのはもう無理だろうと思わせるに十分であった。

しかし、ケンブリッジ大学を中心とした研究グループはあきらめなかった。彼らは 80 年代半ばから 00 年代半ばまで、あるものは中性子回折で、あるものは X 線で、あるものは計算機シミュレーション(主として分子動力学法)で、という具合にそれぞれの専門家を配備して研究を分担し、方解石の相転移を執拗に調べた。特に、方解石の禁制反射位置近傍の散漫散乱の消長に関する精細な再実験及び理論的研究、そして相転移機構についての秀逸な理論は他の追従を許さないものだった。その頂点に立つ論文が 2005 年に Dove らによって出版された“Neutron powder diffraction study of the orientational order-disorder phase transition in calcite, CaCO_3 ”[8]であろう。この研究において、彼らは方解石結晶粉末を炭酸ガスとともにバナジウム容器に密閉封入し、高温粉末中性子回折実験を行い、1200 K 近傍での回折データを取得することに成功した。なお、この温度以上では高温炭酸ガスがバナジウム容器を腐食し、実験が危険になったため中止したと記されている。リ

ートベルト法などによる彼らの解析結果は膨大だが、最終結論だけに絞ると、V 相の空間群と目される $R\bar{3}m$ を仮定した精密化はできなかったとある。また、Mirwald の予想した IV 相の存在についても否定的な見解を述べている。その後、彼らのグループは方解石に関する論文を(筆者の知る限り)書いていない。

2005 年の Dove らの論文の結論をこのように記すと、あまりはかばかしい結果を得たものではなかったように感じられるかもしれない。確かにそうかもしれない。しかし、筆者はこの論文を読み直すたびにある種の感慨が湧く。特に、1189 K(この温度は実際よりもやや低く見積もられているように思う)の測定結果から得られたフーリエ合成図(同論文[8], p.498, Fig.5)は胸を打つ。なぜなら、ここには「高温相である V 相の酸素の正しい核密度分布」が見えているからである。おそらく、これは、正しい答えを知った者にしか見えないものなのであろう。この研究で決着はついていた筈だ、と今振り返って思う。

その後、方解石の高温構造を放射光粉末 X線回折法で調べた実験などがあちこちのグループから報告され、そのリートベルト解析が CO_3 基の配列に関する秩序・無秩序モデルで解析されている。格子定数の変化などは極めて正確であるが、基本的にこの構造モデルは IV 相のものであって、そのさらに高温にある V 相のものではない。粉末回折で多用されるリートベルト法の基本となっている考え方、すなわち、「結晶構造は、空間群によって指定された特定の Wyckoff 席を特定原子が占有することによって出来上がっている」という考え方は、V 相の理解を拒む一歩少なくとも損ねるものであるように思う。このことは 3.11 節でもう少し具体的に述べる。

前置きがすっかり長くなってしまった。本稿の第一の目的は、最近、我々が高温単結晶 X線回折法を用いて明らかにした方解石の高温相 V、および室温相 I と高温相 V の間にある中間相 IV に関する原著論文[9]を日本語で解説することにある。第二の目的は、炭酸ガスが結晶固体から出ていく様子、方解石の高温での構造的変遷から説明しようと試みることにある。原始の地球は大気中の炭酸ガス分圧が高く、海水に溶解した炭酸ガスは地殻から溶出した Ca イオンと反応し、炭酸カルシウム(CaCO_3)として固化された。一方、炭酸カルシウム資源の利用は、熱分解時に全重量の 44 %を温室効果ガスの一つである CO_2 として排出するため、地球環境に深刻な負荷を与えていると言われている。炭酸ガスの固体への吸脱着機構と循環プロセスは地球資源環境問題に重要な関わりをもつ。しかし、いささか驚くべきことに、このありふれた炭酸カルシウムの高温における状態変化さえもが、まだよくわかっていないのが現状である。本稿がその解決に少しでも役立てば幸いである。

なお、方解石の V 相は、後で述べるように 0.4 MPa の炭酸ガス雰囲気中では、1240 K から 1275 K のたった 35 K の間でしか安定に存在しない。こんなに狭い、しかも極端な条件においてのみ存在するものを調べて何の役にたつのだろうかと思う人もいるかもしれない。確かに、地球表面では特殊かもしれないが、例えば金星の大気中の炭酸ガス濃度は 95 %、金星表面の大気圧は~9 MPa、温度は~740 K と推定されている[10]。この環境では、金星表面における方解石の常温常圧相は V 相からそれほど隔たったものではない。金星の大気を改質し、高い高度(なるべく地球表面に似た大気)の温度・圧力)に人間の暮らすことのできる空間を作ろうとする考えもあると聞く(たとえば[11])。多様な環境下における炭酸ガスの固体からの脱離に関与する炭酸基の結晶中の振舞を微視的に理解することもまた意義のあることと思う。

2. 実験

2.1 結晶の合成

研究に用いた方解石単結晶は高知大学水熱化学実験所において水熱法で合成された。原著論文の共同研究者である高知大学柳澤和道教授とそのグループは、市販の炭酸カルシウム粉末(5.00 g)をpH 7.5に調整した5 M硝酸アンモニウム水溶液 1050 mLと共に1.4 Lのテフロン容器にいれ、オートクレーブにて145 °Cまで加熱し、250 rpmで攪拌しながら7 h保持後、2.5 °C・h⁻¹で徐冷して本結晶を得ている。

2.2 高温回折実験

単結晶 X 線回折実験には実験室系光源(Mo K α)を用い、二次元の電荷結合素子検出器を備えた χ 軸固定型回折計を使用した。入射 X 線は 0.3 ϕ のキャピラリコリメータを用いて集光した。通常の単結晶回折実験は、ガラスキャピラリ先端に接着剤で取り付けられた 0.1 mm 程度の大きさの単結晶試料を用いて行われる(Fig.2 左)。高温実験は、この結晶に加熱した窒素ガス、あるいは空気を吹き付けて(すなわち開放系で行われることが多い。このようにして実験をすると、方解石はおおよそ 500 °C 前後で脱炭酸を開始し、結晶の形状を保持したまま酸化カルシウム(CaO)の微粉末集合体に変化するので摂氏千度付近で起きると予想されている相転移は観察できない。

方解石の熱分解反応($\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$)に関する平衡炭酸ガス分圧と温度の関係は既に知られている[12]。Fig.3 に示すように、もし 1270 K で相転移があるとすると、その時の平衡炭酸ガス分圧は約 4 気圧であるから、開放系の実験で相転移を観察することは不可能である。そこで、炭酸ガス雰囲気下で結晶試料をシリカガラスキャピラリに挿入し、キャピラリの両端を溶封した。溶封されたキャピラリ内の体積から、1270 K における炭酸ガス分圧を理想気体状態方程式によって見積もると約 4.2 気圧となり、結晶は熱分解することなく相転移を起こすと予想された。

また結晶とシリカガラスの熱膨張の差を利用して、無機セメントなどの高温用接着剤を用いずに結晶をシリカガラスキャピラリ内に固定する方法を提案した(Fig.2 右)。このようにして、脱炭酸の直前に起きる相転移と構造変化をついに観測することができた。実験した温度範囲は室温から約 1300 K の範囲である。実験結果を示す数値資料は膨大なので、原著論文の補遺表(Table S1-S4)および結晶学的情報ファイル(CIF)を参照されたい[9]。

解析には Jana2006[13]を主として使用した。3.7~3.8 節で説明する確率密度関数の計算やポテンシャル計算には Mathematica(Wolfram Research)を主として用いた。確率密度関数の等数値曲面の表示や各種結晶構造図の作成には Vesta [14]および Diamond(Crystal Impact GbR)を用いた。

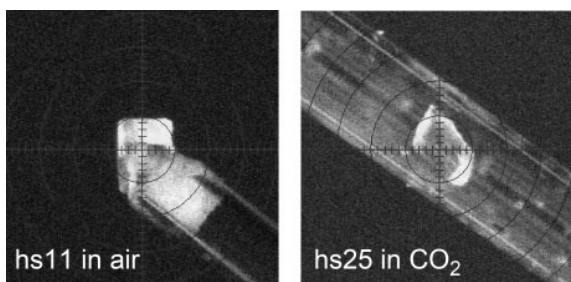


Fig.2 Calcite crystal hs11 mounted in an air atmosphere with ceramic adhesive (left), and hs25 (right) sealed in the silica glass capillary under a CO₂ atmosphere without adhesive[9]. The scale increment is 20 μm / graduation.

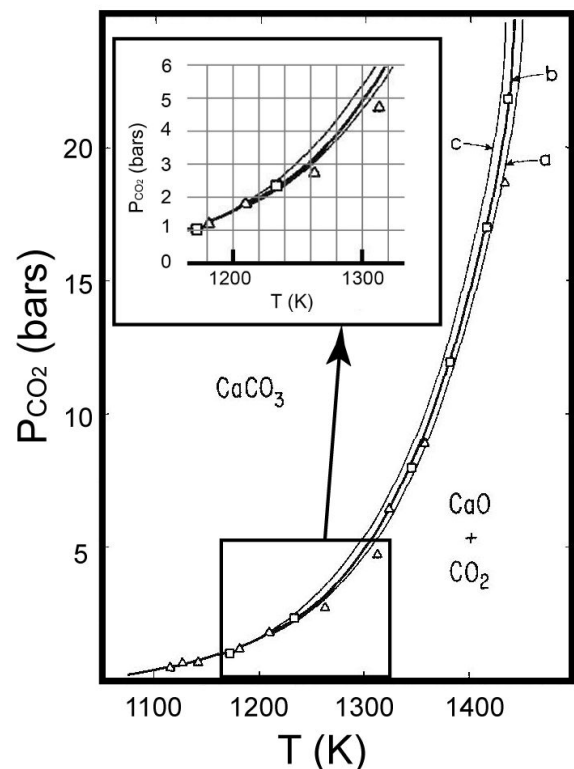


Fig.3 Temperature-pressure diagram of the decomposition of CaCO₃ into CaO and CO₂ after Jacobs et al.[12].

3. 結果

3.1 回折像

Fig.4に $hk0$ および $hk1$ 逆格子面の回折像の温度変化を示す。回折斑点の一部は、I相(菱面体晶系, $a \sim 4.99 \text{ \AA}$, $c \sim 17.1 \text{ \AA}$, 空間群 $R\bar{3}c$)の六方格子で指数をつけている。 $1/20$ や $2/0$ といった非整数の値をとる逆格子点近傍に散漫な回折強度が昇温とともに現れ、次第に強くなる。一方で、坪井忠二が1927年に最初に見出したように[3], l が奇数となる逆格子点の回折強度は昇温とともに次第に弱くなり、1275 K で完全に消失する。しかし、この1275 K においても $1/20$ などの散漫散乱はまだ矢印で示すように存在しており、これらは相転移を契機として出現・消去する類のものではないことを示唆している。

1275 K における hkl (l 奇数) 反射の消滅は室温相(I相)の c 軸が半分になったことを意味する。 c 軸映面は消え、空間群は $R\bar{3}m$ になる。これが高温相 V である。1275 K から次第に徐冷すると、回折強度はほぼ完全に可逆的に変化し、右端の図に示すように 294 K で、I 相になっていることが分かる。なお IV 相は後述するように I 相と空間群が同一なので、回折図形からは区別できない。

3.2 格子定数

格子定数の変化を Fig.5 に示す。昇温とともに a 軸は収縮し、 c 軸は膨張する。縦軸の目盛の間隔に留意すると、 a 軸の収縮は極めて小さいが、 c 軸の膨張は桁違いに大きいことが分かる。 a 軸の収縮する理由をポアソン比から説明する研究もある[15]。放射光粉末 X 線で測定された格子定数の変化[16]を比較のために併せて示す。両者は比較的良い一致を示すが、放射光で測定したデータの a 軸長は高温でややばらつく。実際は a 軸長だけでなく、 c 軸長もばらついているのだが、縦軸の目盛間隔が違うので、見えにくくなっている。

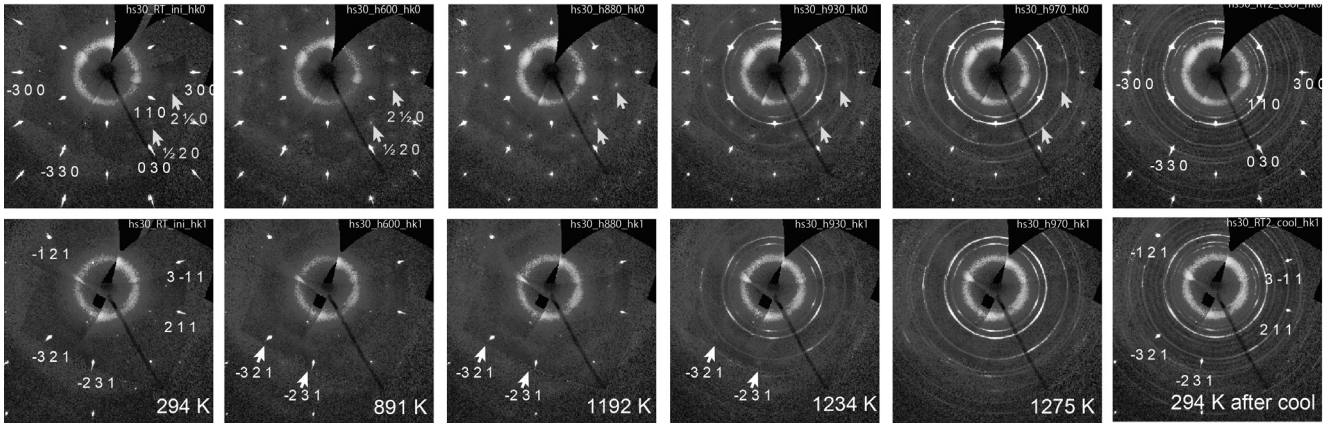


Fig.4 Selected reciprocal sections of calcite upon heating and cooling[9]. The $hk0$ (top) and $hk1$ (bottom) reciprocal sections of calcite (hs30) in the hexagonal setting, reconstructed from the two dimensional frame data at temperatures of 294 and 891 K (Phase I), 1192 and 1234 K (Phase IV) and 1275 K (Phase V) attained upon heating, and 294 K (Phase I) after cooling. Several Bragg spots are indexed based on the $R\bar{3}c$ unit cell. Several diffuse spots are also indexed, for example, $2\frac{1}{2}0$, with grey arrows.

格子定数の変化の様子から、I、IV および V 相を識別できる。I 相では a 軸長の変化の二階微分係数が正であり、 a 軸長は減衰しながら徐々に一定値に近づく。IV 相では二階微分係数が負であり、 a 軸長は昇温とともに急激に短くなる。V 相ではほぼ一定の a 軸長を示すが、温度範囲が狭いので、正確なところはよくわからない。 c 軸長は a 軸長ほど顕著ではないが、I 相から IV 相領域へ移行すると c 軸長の伸びが大きくなり、V 相領域に入ると、再び緩和する。

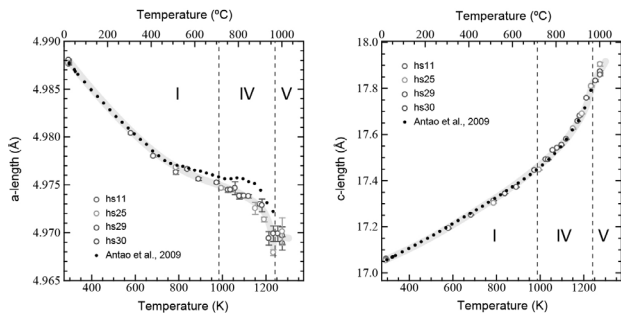


Fig.5 Cell dimensions along a (left) and c (right) as a function of temperature [9]. Data were taken from the hs11, 25, 29 and 30 datasets and those reported by Antao *et al.*[16].

3.3 転移点

方解石の高温相転移が三重臨界点をもつならば、相転移点を T_c とすると、転移の秩序変数は $(T_c - T)^{1/4}$ に比例するはずである[17]。転移点で消失する hkl (l 奇数) 反射の結晶構造因子を秩序変数に比例するとし、その 4 乗を温度に対してプロットすると Fig.6 のようになった。これから IV-V 相転移点を 1240 K と推定した。I-IV 相転移点については 3.8 節を参照されたい。

3.4 V 相の安定領域と脱炭酸

V 相の安定領域は今回の実験条件では 1240 K から 1275 K の 35 K 程度の狭い範囲である。炭酸ガス分圧がもっと高ければ、より高温まで安定に存在するであろう。しかし、結晶は IV あるいは V 相の安定領域にあっても、脱炭酸現象はわずかながら進行する。Fig.7 に示すように、1213 K (IV 相)、

1234 K (IV 相)、および 1275 K (V 相) の状態において、時間と温度とともに脱炭酸がゆっくり進行し、酸化カルシウムの

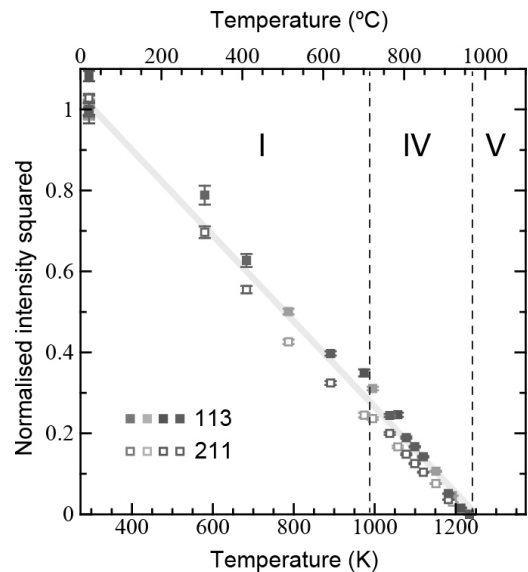


Fig.6 The fourth power of the normalised observed structure factor for hkl reflections with $l = \text{odd}$, 113 (filled marks) and 211 (open marks), as a function of temperature[9]. The starting room temperature values were used for normalization for each series. The thin straight line shows a linear fitting for the 113 reflection data.

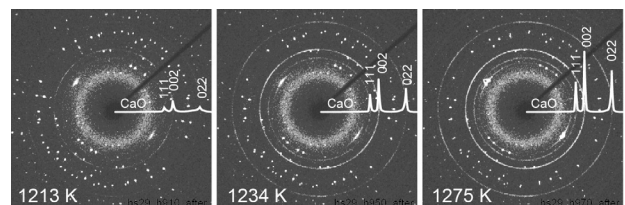


Fig.7 Progressive decarbonation at elevated temperatures towards completion [9]. Diffraction photos were taken every after the ~ 4 h intensity measurement at 1213, 1234 and 1275 K. A schematic powder pattern of CaO with the first 3 peaks at low angles is overlaid.

粉末デバイリングの強度が徐々に強くなる。空气中 1300 K で 6 h 保持した結晶の加熱前後の写真を Fig.8 に示す。加熱後は脱炭酸が完全に進行して酸化カルシウムのみになっているが、結晶の外形はほぼそのまま保たれ、100 nm 程度の気孔が結晶全体にわたって成長している。なお、高温回折実験終了後の酸化カルシウム多孔体結晶のデバイリングは緻密かつ滑らかで、特定の結晶方位に配向する様子を示していなかった。多くの気孔は結晶の表面から内部までつながる開気孔で、炭酸ガスの流出経路として成長した可能性を示唆していた。

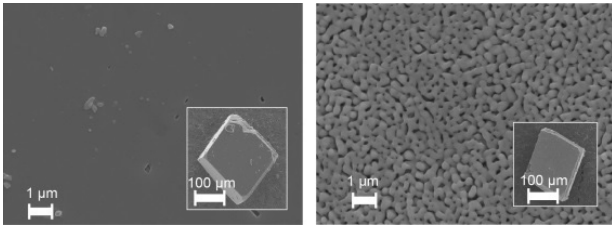


Fig.8 Typical SEM photographs of crystals before (left) and after (right) the heat treatment in a muffle furnace at 1300 K for 6 h in an air atmosphere[9]. The composition of the former is CaCO_3 , whereas the latter is CaO . The two crystals in the insets are not identical.

3.5 I相の構造

I相の構造、すなわち W. L. Bragg が 1914 年に発表した構造は、菱面体晶系、空間群 $R\bar{3}c$ である。カルシウム(Ca1)が単位胞の原点(0, 0, 0)にあり、炭素(C1)が c 軸上の $z = 1/4$ となる位置(0, 0, 1/4)、酸素(O1)が Wyckoff 記号で 18e と呼ばれる位置($x, 0, 1/4$)に存在する。この x 座標の値はおよそ 0.26 である。単位胞の構造は Fig.9 左に示すように、Ca のみからなる平面と、 CO_3 基からなる平面とが交互に c 軸に垂直に積

み重なる。その積層様式は菱面体格子をなす。 CO_3 基をまとめて一つの「球」と考えると、Ca とこの「 CO_3 の球」は岩塩型の配置をとり、その立方格子を $[111]$ 方向に押しつぶして菱面体に変形したものと見做すことができる。つぶれる理由は、 CO_3 基は「球」とするにはあまりにも平たくつぶれているからである。実際、C と O を結ぶ 3 本の結合は c 軸に垂直な平面上で共鳴している[18,19]。

相転移を考えるうえで重要となるこの構造の要点は、酸素の配置である。Fig.9 左の I 相(787 K)では結晶学的に等価な O1 席の酸素を反転関係で区別し、黒と白の二色で色分けして示している。この二つは、黒い原子変位回転楕円体を平行移動して白い原子変位回転楕円体に重ねることができないことから容易に識別される。こうすると、 CO_3 基には黒い酸素からなるものと、白い酸素からなるものの二種類あり、これらはその酸素三角形の向きが炭素を中心に c 面で反転していることがわかる(炭素の周りの 180° 回転ではないことに注意)。反転関係に注意すると、先の説明の「Ca のみからなる平面、 CO_3 基からなる面が交互に積層する」は、「Ca のみからなる平面、黒酸素 CO_3 基のみからなる平面、Ca のみからなる平面、白酸素 CO_3 基のみからなる平面がこの順で互層する」と言い換えられる。このため、方解石の I 相は、通常菱面体に歪んだ岩塩型格子の c 軸を 2 倍にとる超構造となっている。よく知られている I 相の構造を少しくだしく説明したのは、反転関係にあるこの二種類の酸素の識別が IV 相への相転移を理解するうえで要となっているからである。

3.6 IV相の構造

I相から IV相への可逆的相転移は約 985 K で起きる(3.8 節参照)。I相では黒酸素 CO_3 基と白酸素 CO_3 基の完全な規則配列が存在している。IV相ではこれが乱れ、黒酸素 CO_3 で構成されていた c 軸に垂直な CO_3 面に、白酸素 CO_3 基が少し混じり、またその逆にすべて白酸素 CO_3 面に黒酸素 CO_3 基が

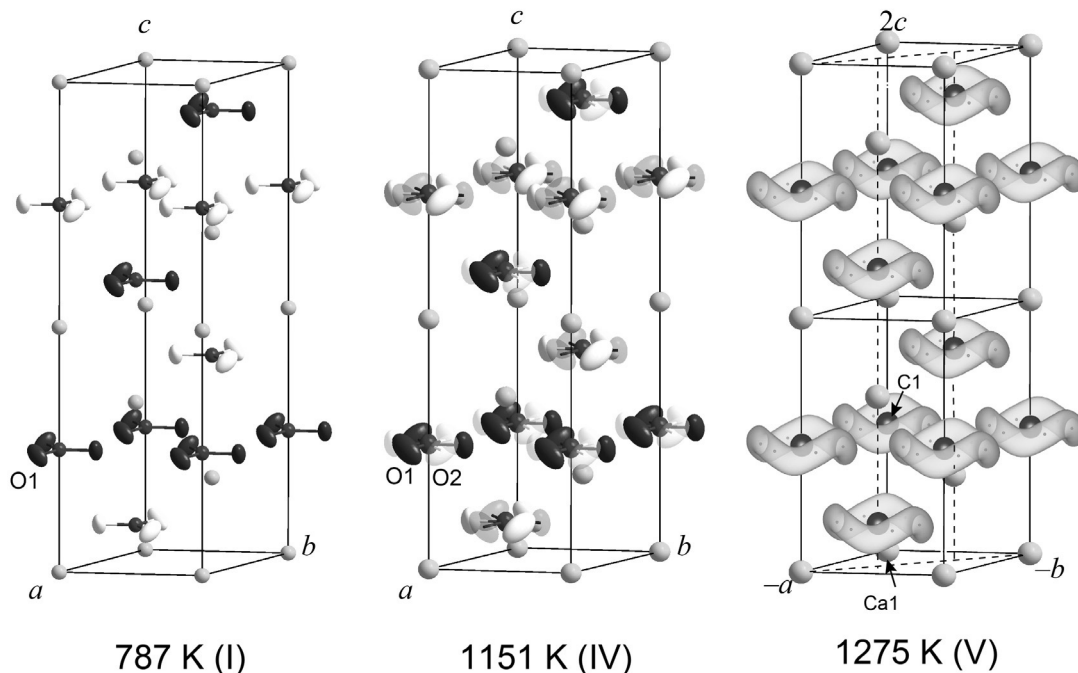


Fig.9 Structures of calcite: Phase I at 787 K (left), Phase IV at 1151 K (middle), and Phase V at 1275 K (right)[9]. The atomic displacement parameter ellipsoids are drawn at the 50 % probability level. The O atoms in Phase V are represented by the 50 % probability isosurface of the joint probability density function. Two unit cells along the c axis are drawn for Phase V in the orientation, $\mathbf{a}_v = -\mathbf{a}$ and $\mathbf{b}_v = -\mathbf{b}$, so that Phase V has an atom arrangement similar to those of Phases I and IV. This makes up for the change in the obverse-reverse relationships caused by the halving of the $R\bar{3}c$ unit cell along the c axis.

混じる。Fig.9 中の IV 相(1151 K)では、この少し混じった CO₃ 基を白と黒の中間色で示している。これは、例えば、黒酸素 CO₃ 面に、別の面の白酸素 CO₃ 基が飛び込んでくるわけではなく、黒酸素 CO₃ 基が確率的に 60°回転するとともに原子の振動方向を変えることによって結果的に反転し、白酸素 CO₃ 基となったものであろう。我々は特定の CO₃ に目印をつけてその動きを見ているわけではないので、CO₃ 基の動的振舞を説明するにあたっては、最も短い距離の移動が支配的多数であろうと仮定している。なお、黒い位置から白い位置へジャンプするのに必要な酸素の活性化エネルギーは 0.1~0.4 eV と推定される(3.8 節参照)。

この CO₃ 基の乱れた配置状態が IV 相を特徴づけている。IV 相の空間群は I 相と同じく R3c で、単位胞の大きさも c 軸が少し伸びた程度でそれほど大きな変化はない。I 相から IV 相への変化は、CO₃ 基の配置に関する秩序相から部分的無秩序相への転移であると考えることができる。IV 相の安定な温度領域は 985 K から 1240 K である(3.3 および 3.8 節参照)。985 K で CO₃ の反転が始まり、昇温とともに徐々に反転する確率が上がり、1240 K で「ほぼ」50%に達する。なお、50%に達すると、CO₃ の向きが反転したものと反転しないものが半々になるので、この状態を「完全に無秩序になった状態」と表現する。では 1240 K 以上では(すなわち V 相では)、この「完全に無秩序になった状態」が実現しているのだろうか？

答えは否である。「無秩序」という言葉の解釈次第では必ずしも的外れではないが、少なくとも、黒酸素 CO₃ 基と白酸素 CO₃ 基とが等確率で存在し、それ以外に存在しないという描像は間違いである。しかし、これを説明する前に、少し回り道をしたい。

3.7 確率密度関数

一般に回折波の振幅は散乱体密度のフーリエ変換で表される[20]。散乱体密度極大の動的分布に依存する項は原子変位因子と呼ばれ、確率密度関数(Probability density function; Pdf)のフーリエ変換として次式で与えられる。

$$T(\mathbf{h}) = \int_{-\infty}^{\infty} Pdf(\mathbf{u}) \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) d\mathbf{u} \quad (1)$$

ここで、 \mathbf{h} は散乱ベクトル、 \mathbf{u} は散乱体密度中心の位置ベクトルである。確率密度関数(Pdf)を表現するための展開関数にはいろいろあるが、一番簡易なモデルは Gauss 関数を用いる調和振動近似である。通常の構造解析ではこの調和振動近似がもちいられる。しかし、V 相の酸素の振舞はこのモデルでは説明できない。本研究では酸素原子にたいして非調和振動近似を用い、その展開関数として 3 次の Gram-Charlier 級数を用いた。

$$Pdf(\mathbf{u}) = \left\{ 1 + \frac{1}{3!} c^{ijk} (w_i w_j w_k - w_i s_{jk} - w_j s_{ki} - w_k s_{ij}) \right\} \cdot \sqrt{\frac{\det((s_{ij})^{-1})}{(2\pi)^3}} \exp\left(-\frac{1}{2} \mathbf{u}^t (s_{ij})^{-1} \mathbf{u}\right) \quad (2)$$

$$w_i = \{(s_{ij})\mathbf{u}\}_i \quad (3)$$

$$s_{ij} = U_{ij} a_i^* a_j^* \quad (4)$$

ここで、 a_i は単位胞の各辺の長さ、 c^{ijk} は 3 次の展開係数であり、 U_{ij} は、調和振動近似で得られる原子変位因子の U 表現とよばれる 3 行 3 列の分散共分散行列の係数、 (s_{ij}) は、 s_{ij} の行列表現である。

このようにして求めた各原子の確率密度関数をつなぎ合わせて得られた CO₃ 基の結合確率密度関数(joint-probability density function[21])を Fig.10 に示す。この図は密度分布を三つの等数値密度面に分け、これらを重ねて表示したもので、外側の透明に近い色の等密度面はその内側に 90%の O が存在することを示し、その内側の面はさらにその内側に 50%の酸素が存在することを示し、一番内側の濃い色の等密度面はさらにその内側に 10%の酸素が存在することを示している。左端の 2 枚の絵は、I 相の 294 K、および 891 K における CO₃ 基であり、3 個の酸素分子がそれぞれ独立に、CO₃ の平面から少し斜めの方向に分布している様子がわかる。次の三つの絵は IV 相のもので、低温側の 1182 K では確率密度分布の裾(白い等密度面)がわずかに重なり、一部の酸素が O2 と記された位置にも確率的に存在することを示す。O2 位置における確率密度関数の重なりは昇温とともに上昇し、O1 席と O2 席の識別は難しくなる。高温側の 1234 K では最も内側の高等値領域にかろうじてむらがあり、炭素の周りの酸素の分布が様ではないことがわかる。1275 K は V 相である。酸素の分布は炭素の周りに完全に一様である。I 相のように O1 付近にのみ存在するとか、IV 相のように O1 と O2 付近にのみ存在するとか、そういう「酸素位置の秩序性」は失われる。酸素が最も高い確率で存在するところは、特定の点ではなく、炭素の周りに「うねった円軌道」(undulated circular orbital)を描く。

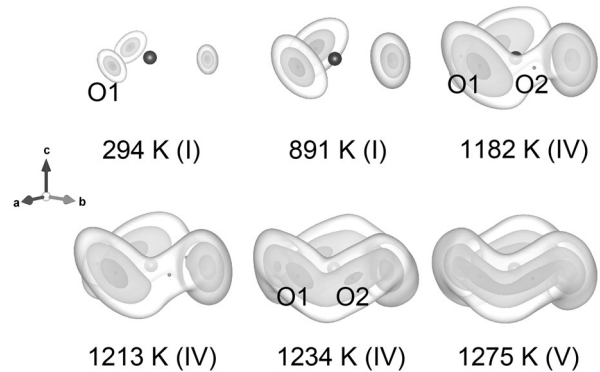


Fig.10 The isosurface plots of the joint probability density function of O atoms around carbon[9]. Data plotted are at 294 and 891 K for Phase I, 1182, 1213, and 1234 K for Phase IV, and 1275 K for Phase V. All data are calculated from the sample hs30, except for those at 1213 K from hs29. The isosurface levels are top 10 %, 50 % and 90 % probabilities from inside. The crystallographic \mathbf{a} and \mathbf{b} directions of the axis label are reversed in Phase V, as explained in the caption of Fig.9.

3.8 有効一体ポテンシャルと酸素の活性化エネルギー

散乱体の確率密度分布はボルツマン統計を仮定することで有効一粒子ポテンシャルに変換することができる[20,21]。

$$V_{\text{eff}} = -k_B T \ln \left(\frac{Pdf(\mathbf{u})}{Pdf(\mathbf{u}_0)} \right) \quad (5)$$

ここで k_B はボルツマン定数、 \mathbf{u}_0 は零ベクトルである。3.7 節の結合確率密度関数から上式によって求めた CO₃ 基の 891 K (I 相) および 1153 K (IV 相) のポテンシャル曲面を Fig.11 に示す。I 相では各原子に独立した深いポテンシャルがそれぞれ与えられ、各席間を隔てるエネルギー障壁は高くそびえた

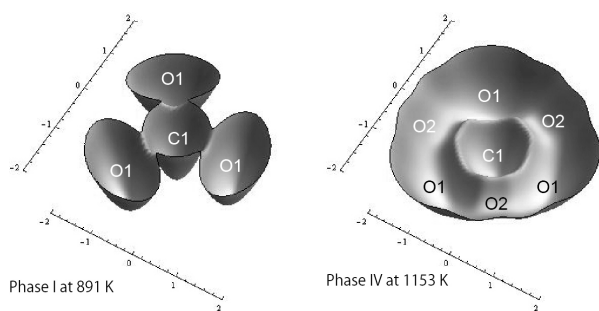


Fig.11 Potential surface of the 4 Å × 4 Å square section (carbon at its centre) for Phase I at 891 K (left) and that for Phase IV at 1153 K (right)[9]. The depth profiles are plotted in the range 0-0.7 eV.

っている。しかし、IV相ではその障壁がぐっと下がり、障壁の稜がなだらかになって小さな凹みが出現し、酸素が存在できるようになる。これがO2席である。

I相およびIV相のCO₃基の3個の酸素原子は、炭素を中心とした円環を3等分するように存在する。隣接するO原子(たとえばO1とその左隣あるいは右隣のO1)間のポテンシャルをその円環に沿った距離の関数として示したのがFig.12である。I相ではエネルギー障壁が1.0~1.2 eVと高く、酸素のホッピングは難しいが、IV相では0.4 eVから0.1 eV程度まで低下するので、熱活性化過程に基づく酸素のホッピングが可能になる。活性化エネルギーの温度依存性をFig.13に示す。I相とIV相の間には活性化エネルギーの変化に明瞭な段差があり、これは974 Kと995 Kの実験データの間で観測されたので、この中間温度すなわち985 KをI-IV相転移点とした。IV相における反転したCO₃基の割合をFig.13に重ねて示す。この割合は低温側(~1000 K)では極めて小さく、緩慢であるが、昇温とともに大きく上昇し、IV-V相転移点である1240 K直前でほぼ50%に達する。I相ではCO₃基の配置に秩序性があることからc軸を2倍にとるR3c構造が正しかった。O1席にいた酸素がO2席に一部移行して部分的無秩序構造をとるIV相も、その移行割合が50%以下であるうちはc軸が2倍のR3c構造で正しい。しかし、酸素の移行量が50%に達すると、R3c構造の下半分(0 ≤ z < 1/2)と、上半分(1/2 ≤ z < 1)は完全に重なる。c軸長は半分となり、c映進面が消えるかわりに「平均的」あるいは「巨視的」鏡映面が現れ、空間群はR3mとなる。これがV相の構造である、という考えは容易に想像されるものであり、事実、今まで多くの研究者に留保なく受け入れられてきた。しかし、これはV相の真の構造ではない。

3.9 V相の構造

V相においては、CaとCの格子がしっかりと組みあがっているのに対し、Oのなす副格子が溶融している(sublattice melting[22])のが特徴である。「溶融」という言葉を使うと、酸素は結晶内のどこへでも「流れて」いってしまいそうだが、実際には、先に述べたように、炭素の周りのうねった円軌道(undulated circular orbital)に沿って「流れる」だけである。しかもこれは閉軌道である。こういった「溶融」状況を表現する科学用語はないかと調べてみると、前段階溶融(premelting[22])とか、拘束溶融(constrained melting[23])とか、局所溶融(local melting[24])とか、いろいろ関連する用語はあるが、どれも少し違うように思われる。Fig.14に示すように、このうねった軌道は、炭素とCaを結ぶ直線を見事に避けてとおる

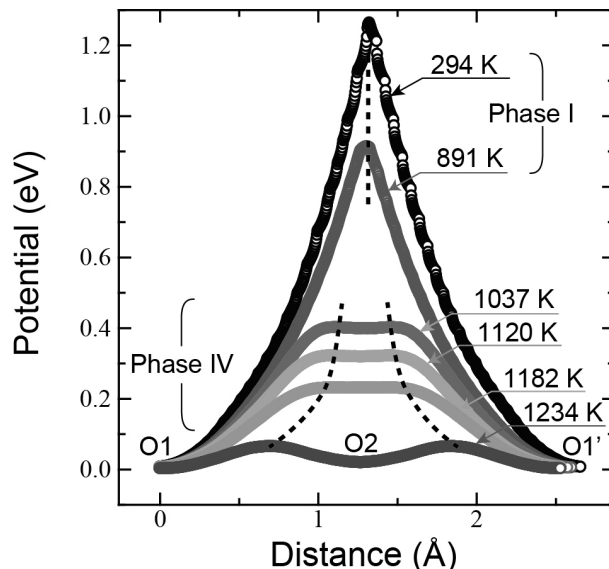


Fig.12 Potential curves at selected temperatures along the arc O1-O2-O1 in Fig.11[9]. Dashed lines indicate the expected traces of potential maxima in Phases I and IV.

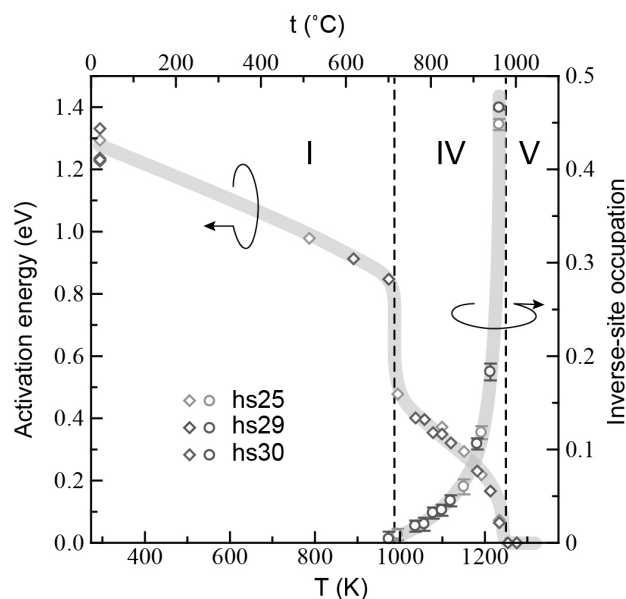


Fig.13 The activation energy (eV) of the O atom along the O circle about carbon and the population of the inverse site (O2) in Phase IV as a function of temperature[9].

軌道である。酸素にとっては、帰属するCO₃基の周囲のCaさえなければ、炭素の周りで円軌道を描く方がエネルギー的には具合がよいはずである。しかしこの円軌道はCa-Oの異常に短い距離を随所に生む。Caと酸素との電子雲反撥は、円軌道に沿った経路ポテンシャルをここで大きく持ち上げる。これがI相ではCO₃基が秩序配列し、IV相でも部分的な秩序を保つ理由でもある。V相においては、CO₃基の秩序性は失われ、炭素を周回する軌道に沿って等確率に分布するが、その軌道はCaと酸素間の電子雲反撥を避けるために、波打っている。

このうねった軌道に沿ったポテンシャルをFig.14の挿入図に示す。障害となるエネルギー障壁の高さを計算すると高々

0.004 eV で、これは同図に示した誤差(esu)がおよそ 0.003 eV であることを考慮すると、全く無視できる高さである。すなわち酸素は、このうねった軌道上を、活性化エネルギーを全く必要とせずに動くことができる。軌道上のどの位置でも存在確率がほぼ同じということは、酸素はこの軌道上を「自由に回転している」可能性が高い。もちろんこの軌道上には 3 個の酸素があり、これらは中心の炭素との結合を維持しているはずなので、3 個の酸素がバラバラには動けない。つまり、CO₃ 基の対称性(I および IV 相では 321)を「ほぼ」保ったまま自由回転をしていると考えられる。ここで、「ほぼ」と断った理由については 3.12 節を参照されたい。

3.10 「球」モデルで表現された V 相

V 相の酸素を、 $R\bar{3}m$ の特定の Wyckoff 位置において精密化しようとするのは難しい。具体的に言うと、原子変位因子に非調和項を導入しない限り、観測された構造因子と計算値の一致具合はきわめて悪い。我々はこの「うねった軌道」を通る、いくつかの Wyckoff 席に原子を置いて計算を行った。その三つのモデルを Fig.14 に示す。

第一のモデル 18g は $R\bar{3}m$ の 18g という Wyckoff 席に 50 % の確率で酸素を置いている。50 %にする理由は図を見るとわかるように、一つのうねった軌道中に 18g の等価位置が 6 個含まれ、酸素の数は合計 3 個だからである。この 18g モデルは、 c 軸に垂直な平面に CO₃ 基(より正確には、酸素が半分欠損した CO₆ 基)が存在するという点で、先に述べた IV 相 ($R\bar{3}c$)の「究極」50%確率モデルと構造的には同一である。もう一つのモデルは 18h で、酸素を置いた 18h という Wyckoff 席の占有率は 50 %である。18g と 18h モデルの違いは大きい。前者は酸素がすべて炭素と同一平面上にあるのに対し、後者では z 座標が可変で、軌道の c 軸方向のうねりの上下の頂点に位置している。もう一つの 36i モデルは酸素を一般位置(36i)に置くモデルで、一つのうねった軌道中に 12 個の等価位置があり、各位置に 25 %の確率で酸素が存在する。

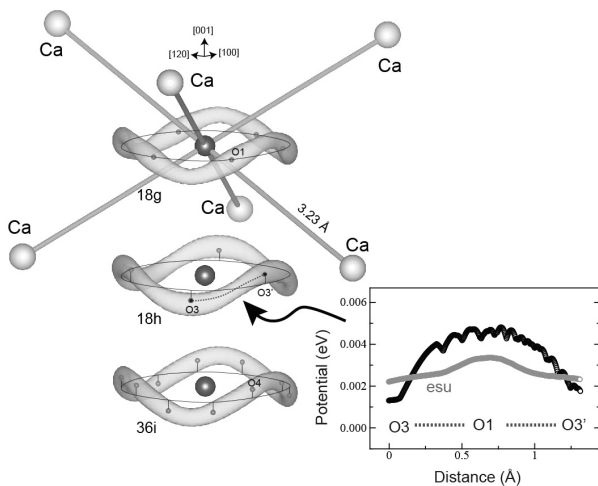


Fig.14 The 10 % isosurface of the joint probability density function of O atoms about carbon in the models 18g, 18h and 36i for Phase V at 1275 K (hs30)[9]. The six Ca atoms surrounding the CO₃ group at 3.23 Å are also drawn in the model 18g. The inset shows changes in potential energy (eV) along the dashed line in the undulated circular orbital with estimated standard uncertainties (esu).

これらのモデルを用いて等方性原子変位因子を仮定した構造の精密化をすると、R 因子はいずれも論外に悪い。異方性原子変位因子を仮定すると、R 因子は向上するが、その原子変位因子から原子変位回転楕円体を描くと、楕円体の主軸の長短比が常識はずれに大きくなり、思わず吹き出してしまうほど不恰好になる。このような調和振動近似の原子変位因子を用いる限り、「うねった軌道」上の酸素の確率密度関数を表現できない。

ところが、原子変位に非調和項を導入したとたんに、最小二乗法による収束は極めてよくなる。いずれのモデルでも R 因子はほぼ 2 %程度に等しく収束する(わずかな差は主として精密化に用いた変数の総数の違いによる)。つまりどのモデルも等しく正しい。最初はこの現象に当惑した。我々の多くは、経験的に、選択肢のある問題の解は一つでなければならない、異なるトンネルの出口から見える風景は各々違っていなければならない、と信じているからである。全く違う位置に酸素を置いた各モデルから最終的に得られた非調和原子変位因子を逆フーリエ変換し、CO₃ 基の結合確率密度関数を図示すると Fig.14 のようになる。種々検討した結果、非調和振動解析法を用いると、「うねった軌道」上のどこに酸素を置いても、結局それ(ら)はこの軌道に沿って引き伸ばされ、結合確率密度の等数値曲面はほぼ同一になることがわかった。

3.11 「球」モデルの限界

我々は結晶構造を理解しようとするとき、原子を「球」で、結合を「棒」で置き換えた模型を作ったり、心にイメージしたりする。結晶構造を描くソフトウェアは、単位胞の大きさはどれほどか、どんな空間群か、結晶を構成する原子がどの Wyckoff 席にあるか、もしその席の座標が可変な値をとるならばその値は具体的にいくつか、その席の占有率はいかほどか、などとこれらの値の入力を促す。これに慣れてしまうと、こういう明示的な値が得られないものはまるで結晶ではないかのような偏見を抱きやすい。最小二乗法による構造の精密化というプロセスにおいて、我々は原子をしばしば「球」と仮定する。原子の散乱因子に対しても一般論にはそうであるし、原子変位因子に対してもそう仮定する(あるいはそう仮定せざるを得ない)場合がある。前者はさておき、後者はかなり問題で、しばしば間違えた構造を正当化する結果に陥る。あるいは正しい答えが出ているのにそれを見逃してしまうことすらある。

また、たとえ異方性原子変位因子を用いても、結晶中に異なった化学結合形態が共存する場合は、一部の原子の原子座標が不自然な値になり、結合距離が正しく求まらない場合がある。方解石もその一つで、結合している原子間の変数相関を考慮しない通常の最小二乗法では炭素と酸素の間の結合距離は短めの値になる。またこの傾向は、高温で原子変位が大きくなるにつれて甚だしくなる。これを解決する方法の一つは TLS 解析と呼ばれるもので、分子を構成する原子の変位変数を独立に動かさず、代わりに分子の対称性を考慮し、分子全体の並進(Translation)、回転(Libration)および、ねじの動き(Screw、正確には並進テンソルと回転テンソルの相関係数)を変数としてもちいる[20]。その結果は例えば Fig.15 に如実に示される。TLS 補正を行わない場合は、C-O 結合距離が昇温とともに小さくなるのに対し、TLS 補正を行うと、昇温とともに緩やかに増加する。なお、後者が正しい結果であることは、他の手法を用いた結合距離の推定結果からも担保されている[25]。

普通の最小二乗法では、先の構造描画ソフトで述べたように、原子を各々勝手に動く独立な「球」で近似する。これに対し TLS 補正を組み込んだ最小二乗法では、原子を「球」で、一部の結合を「棒」で、すなわち構造を「球と棒」モデルで近似する。これがより正しい近似になる場合もあれば、精度の低い近似になる場合もある。方解石の I 相と IV 相では TLS 補正がきわめて有効に機能した。しかし一般的には、むしろ、たばく質の構造解析のように、TLS 補正は多数の原子の変数の総数を減らすための一つの技術としてもちいられる場合の方が多い。I 相および IV 相ではうまく機能したこの TLS 補正も、V 相ではいささか怪しい (Fig.15)。これは、V 相における酸素の原子変位の大きさが、TLS 補正の限界値を超えていることもあるが、より根本的には、副格子溶融という V 相の構造の特殊性が、通常の「球」モデルはもとより、TLS が前提とする「球と棒」モデルをも超越していることによるのであろう。

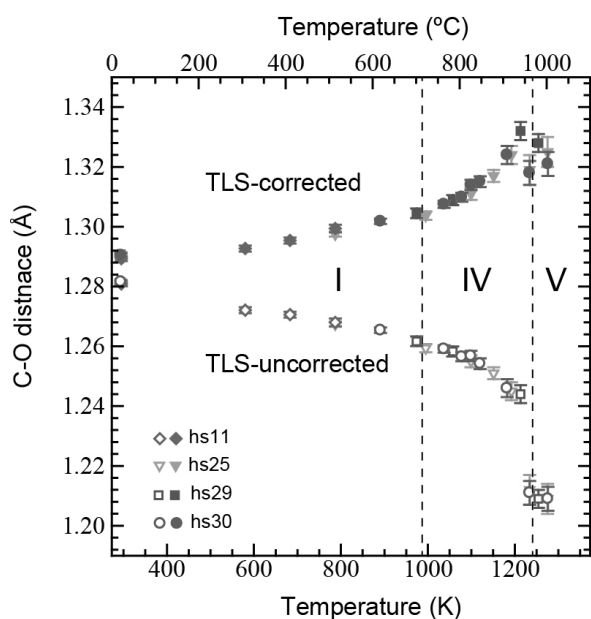


Fig.15 TLS-corrected (filled marks) and uncorrected (open marks) intramolecular C-O bond distance as a function of temperature[9].

3.12 傘反転

炭素を取り囲む酸素の軌道のうねりは 1275 K において c 軸方向に最大 $\pm 0.18(1)$ Å である。これは C-O 結合の (001) 面からの傾き角が $\pm 7.7^\circ$ に相当する。うねりの周期は 120° なので、軌道上の 3 個の酸素が炭素を通る c 軸に平行な軸の周りで正確に 120° 離れているならば、これらの酸素はすべて同じ z 座標を保ちつつうねる。もし炭素がこの回転軸の中心に固定されているとすると、 CO_3 基の形は Fig.16 のように、傘のようになる。酸素が 60° 回転すると、この傘の向きは反転する。一つの酸素が炭素の周りを 1 回りする間に 3 回の山と 3 回の谷を通るので、傘反転 (umbrella inversion[26]) は合計 6 回起きる。一方で、もし炭素が酸素の動きに合わせて c 軸方向に上下するならば、傘のような形をとらず、 CO_3 基は平面性を保ったまま回転しながら $\pm 0.18(1)$ Å の範囲を上下する。

傘となるか、あるいは平面を保つかの差は原子変位因子の c 軸方向の大きさと軌道のうねりの最大値を比較すれば見当がつくはずである。Fig.17 に炭素および酸素の原子変位回転楕円体の主値 U^1 , U^2 , U^3 (小さいものから大きいものへの順) の温度依存性を示す。炭素の回転楕円体は対称性から U^1

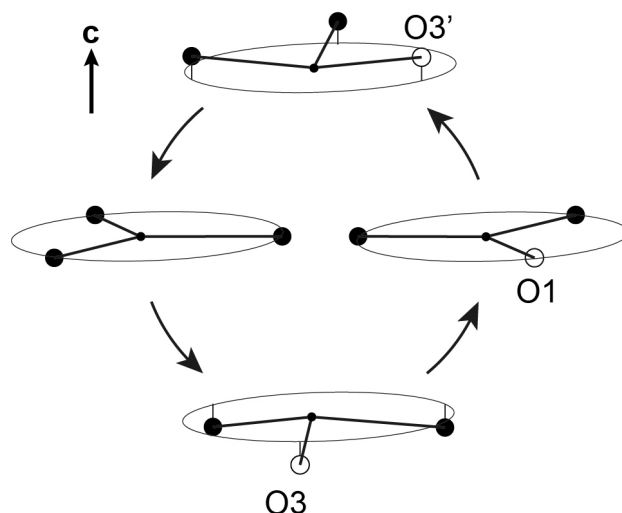


Fig.16 Schematic representation of changes in the out-of-plane bends of the CO_3 group in Phase V during the assumed rotation of O atoms along the undulated circular orbital[9]. The O and C atoms are depicted by large and small circles, respectively. The labels O3, O1 and O3' correspond to those in Fig.14.

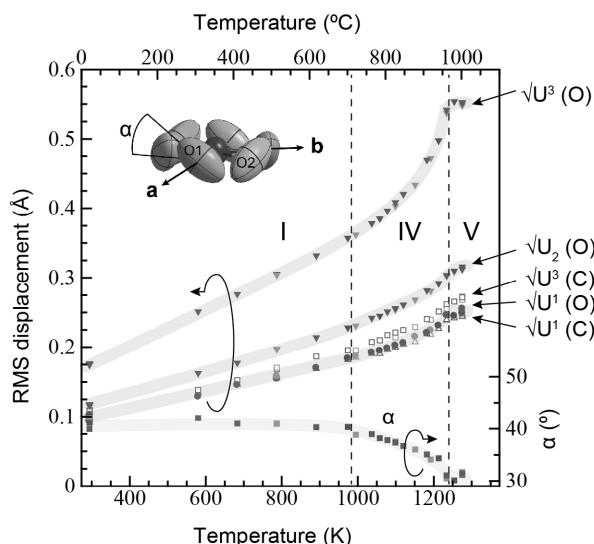


Fig. 17 RMS eigenvalues, $\sqrt{U^1}$, $\sqrt{U^2}$ and $\sqrt{U^3}$ in increasing order, along the principal axes of the harmonic atomic displacement parameter ellipsoids for the C (open marks) and O (filled marks) atoms [9]. $U^1(\text{C}) = U^2(\text{C})$ by symmetry. The direction of $U^1(\text{O})$ lies along the C-O bond direction, and that of $U^3(\text{O})$ on the plane perpendicular to the C-O bond. The tilt angle α of the $U^3(\text{O})$ direction from the basal plane (see inset) is also plotted.

$= U^2$ で、これらは c 軸に垂直な面内にあり、 U^3 は c 軸方向にある。一方、酸素の U^1 は CO_3 基の動径方向 (C-O 方向) にあり、 U^2 と U^3 はこれに垂直で、軌道の接平面上にある。 U^3 と CO_3 面との角 α は昇温とともに少しずつ小さくなる。また、酸素に比べて炭素の主値の温度依存性は比較的穏やかである。なお、非等方性原子変位因子の c 軸方向の成分を調べると、炭素の $\sqrt{U^{33}}$ は 1275 K で $0.27(1)$ Å、酸素の $\sqrt{U^{33}}$ は $0.34(2)$ Å である。これに先に述べたうねりの最大振幅 0.18 Å を加味すると、酸素の c 軸方向への変位は炭素のそれを約 2 倍程度上回っている。従って CO_3 基は平面回転をしながら上下している

のではなく、回転しながら傘反転を繰り返していると推定された。

強固に結ばれている平面 CO₃ 基は、傘変形をするだけでも相当なエネルギーを必要とすると考えられるが、これに加えてその反転を繰り返すのはさらに大変なことであろう。これが CO₃ 基の分解の前駆現象となっている可能性が高い。つまり、V 相はその構造的な本質として、来るべき分解への予兆を内包している。

4. おわりに

炭酸カルシウムの代表的多形のひとつである方解石 (calcite) の高温における構造の変化を原著論文[9]に沿って概説した。炭素は正三角形型にとりかこむ 3 個の酸素の中心にあって電子を一部共有し、共有結合性の強い [CO₃]²⁻ 陰イオン基をつくり、Ca²⁺ とともに歪んだ岩塩型の充填をしている。室温相である I 相では、この CO₃ 基が c 軸に垂直なひとつの面内ですべて同じ方向を向いている。c 軸方向に隣接する CO₃ 面の CO₃ 基はこの逆で、反対向きに揃っている。

温度を上げていくと、一部の CO₃ 基の向きが反転し、隣接する CO₃ 面の CO₃ 基の向きと同じになる。すなわち CO₃ 基の無秩序化が進行する。これが IV 相である。この無秩序化は、炭素の周りの 3 個の酸素を通る円環に沿ったポテンシャル障壁の高さが昇温とともに徐々に減少することに起因した熱活性化過程による酸素 3 個の共同ホッピング現象と解され、基本的には Ising 模型での取り扱いが可能である。酸素の原子変位楕円体の第三主軸 u^3 (最も長い主軸) は円環に沿って約 40° 傾いているが、酸素の平衡位置は炭素を含む c 軸に垂直な平面上にあり、CO₃ 基の平面性は(時間平均的には)保持されている。

しかし、さらに昇温すると、酸素はこの平面から c 軸方向に変位をもつ「うねった円軌道」(undulated circular orbital) に等確率に分布するようになる。これが V 相である。c 軸は I 相や IV 相の半分になり、空間群は $R\bar{3}c$ から $R\bar{3}m$ に変化する。V 相における酸素は、もはや特定の Wyckoff 席にじっとしておらず、一つ一つの酸素位置を特定することはできない。3 個の酸素が炭素からおおよそ 1.3 Å ほど離れたうねった円軌道上を等確率に分布している様子は、数匹のトラが、木の周りをぐるぐる回り続け、ついに融けてバターになったという、子供の時に読み聞かされた英国の童話を追想させる[27]。Boeke によって 1912 年に提出された方解石の高温相の謎は百余年後にしてようやく解かれたと思う。

本稿では脱炭酸現象そのものについてはあまり触れなかった。CO₃ 基における結合の共鳴状態と、「うねった円軌道」上の等確率分布を考えると、実際には 3 個の酸素は 120° 離れて連動して回転していると考えられる。この酸素三角形は常に c 軸に垂直で、軌道のうねりが -c 軸方向に最大になったときは炭素を頂点とした傘のようになり、うねりが +c 軸方向に最大になったときはその傘が反転する。傘反転は炭酸基の化学結合を励起状態に引き上げ、これが脱炭酸あるいは熔融に至らせる原因となることは想像に難くない。逆に言えば、傘反転の臨界条件を解明できれば、脱炭酸するか、熔融するかが理論的に予測できよう。拘束された場における CO₃ 基の回転と傘反転現象に関する理論的取扱いの進展が待たれる。

謝辞

高温回折実験は原著論文の共同研究者である瀬戸口隼氏(実験当時は名古屋工業大学工学部環境材料工学科 4 年生)によって行われた。結晶合成は後藤田智美氏(実験当時は高知

大学理学部修士課程 2 年生)はじめ同水熱化学実験所の諸氏によって行われた。本稿は原著論文の共同研究者である高知大学理学部附属水熱化学実験所の柳澤和道教授に校閲していただいた。王俊氏(当時は名古屋工業大学大学院博士課程在籍、現在は中国内モンゴル工業大学准教授)および坂倉輝俊氏(当時は名古屋工業大学大学院博士課程在籍、現在は東北大学多元物質科学研究所助教)には本研究の初期段階において種々の技術的支援を頂いた。チェコ共和国科学アカデミーの Dr. Vaclav Petricek 氏には計算ソフトウェアの更新についてご協力いただいた。本研究は日本学術振興会科学研究費助成事業(22360272)に基づいて行われた。なお、日本フラックス成長研究会の第 7 回発表会における本件に関する我々の発表[28]は、空気あるいは窒素気流雰囲気での実験のため高温で脱炭酸が結晶相転移に先行し、いささか落胆していた時期に行われたが、同会会員の皆様からの批評や励ましの言葉に勇気づけられ、その一月後に実験がようやく成功したことを申し添えます。

References

- 1) W. L. Bragg, *Proc. R. Soc. London A*, **1914**, 89, 468.
- 2) H. E. Boeke, *Neues Jahrb. Mineral.*, **1912**, 1, 91.
- 3) C. Tsuboi, *Proc. Imperial Acad.*, **1927**, 3, 17.
- 4) P. W. Mirwald, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **1976**, 59, 33.
- 5) P. W. Bridgman, *Amer. J. Sci.*, **1938**, 237, 7.
- 6) W. D. Carlson, *Amer. Mineral.*, **1980**, 65, 1252.
- 7) S. A. Markgraf, R. J. Reeder, *Amer. Mineral.*, **1985**, 70, 590.
- 8) M. T. Dove, I. P. Swainson, B. M. Powell, D. C. Tennant, *Phys. Chem. Minerals*, **2005**, 32, 493.
- 9) N. Ishizawa, H. Setoguchi, K. Yanagisawa, *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 2832.
- 10) A. T. Basilevsky, J. W. Head, *Rep. Prog. Phys.*, **2003**, 66, 1699.
- 11) C. Sagan, *Science*, **1961**, 133, 849.
- 12) G. K. Jacobs, D. M. Kerrick, K. M. Krupka, *Phys. Chem. Min.*, **1981**, 7, 55.
- 13) V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, *Jana2006, Structure Determination Software Programs*, Institute of Physics, Prague, Czech Republic, **2006**.
- 14) K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **2011**, 44, 1272.
- 15) V. Ramachandran, R. Srinivasan, *J. Phys. Chem. Solids*, **1972**, 33, 1921.
- 16) S. M. Antao, I. Hassan, W. H. Mulder, P. L. Lee, B. H. Toby, *Phys. Chem. Minerals*, **2009**, 36, 159.
- 17) M. T. Dove, B. M. Powell, *Phys. Chem. Minerals*, **1989**, 16, 503.
- 18) E. N. Maslen, V. A. Streltsov, N. R. Streltsova, *Acta Cryst.*, **1993**, B49, 636.
- 19) Y. V. Nelyubina, K. A. Lyssenko, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 12633.
- 20) B. T. M. Willis, A. W. Pryor, "Thermal vibrations in crystallography", Cambridge University Press, London, **1975**.
- 21) U. H. Zucker, H. Schulz, *Acta Cryst.*, **1982**, A38, 563.
- 22) N. Hainovsky, J. Maier, *Solid State Ionics*, **1995**, 76, 199.
- 23) F. L. Tan, *Intern. Comm. Heat Mass Transfer*, **2008**, 35, 466.
- 24) V. A. Solov'ev, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2013**, 2013, 375.
- 25) P. Gillet, C. Biellmann, B. Reynard, P. McMillan, *Phys. Chem. Minerals*, **1993**, 20, 1.
- 26) D. C. Ghosh, J. Jana, R. Biswas, *Intern. J. Quant. Chem.*, **2000**, 80, 1.
- 27) H. Bannerman, "The Story of Little Black Sambo", Grant Richards, London UK, **1899**.
- 28) N. Ishizawa, H. Setoguchi, K. Ninomiya, T. Gotoda, K. Yanagisawa, *J. Flux Growth*, **2012**, 7, 126.