氏　　名	河目直之（かわめなおゆき）
学位(専攻分野)	博　士（人間・環境学）
学位記番号	人　博　第　363　号
学位授与の日付	平成19年3月23日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	人間・環境学研究科文化・地域環境学専攻
学位論文題目	X-ray analysis of a new super-structure of natural mordenite and structure determination of two synthetic crystals （天然モルデナイトの新しい超構造のX線解析と二種の合成結晶の構造決定）
論文調査委員	（主査）教授 玉田　攻　　教授 田村　類　　教授 阪上雅昭

論文内容の要旨

本学位申請論文は，単結晶X線回折法を利用して，天然鉱物の超構造の解明と，二種の合成結晶の結晶構造解析を行ったものである。

第1章は導入部であり，本論文を理解する上での基礎となる，単結晶X線構造解析に関する概論から始まる。それに続いて，第2章に関連したゼオライトと，その一種であるモルデナイトに関する概論をまとめている。最後に，本研究で用いた単結晶X線回折計に関する説明と，第2章から第3章の各研究の，位置づけに関することが述べられている。

第2章は本論文の中核であり，多孔質の含水アルミノ珪酸塩であるゼオライトの一種，モルデナイトの超構造に関する研究の報告である。モルデナイトの結晶構造に関しては，過去にも多くの研究が行われてきた。しかしこれまでに，超構造の報告は無かった。今回，アイダホのChallis Valley産天然モルデナイトの単結晶のX線写真を，CCD回折計で測定した結果，層線の中間に微弱な反射が観測されたことにより，この結晶が超構造を持つことが，初めて明らかになった。さらに，シンチレーションポイントカウンター付き回折計により，超構造反射の精密強度測定を行ったところ，超構造では晶系が通常の斜方晶系から，単斜晶系に低下していることが明らかになり，その単位格子の大きさは基本格子の二倍であった。さらに，超構造反射と散漫散乱反射の回折強度分布が特徴的なことから，この天然モルデナイトは，c軸方向にc/2ずれる一次元積層欠陥が規則的に起こっているドメインと，不規則的に起こっているドメインから成ることが示唆された。前者が超構造のドメインであり，隣り合う二つの基本格子の間で積層欠陥が交互に起こることによって，規則的な配列を作っていることが示唆された。また本研究では，10種類の他産地の天然モルデナイトと，著者が水熱合成した一種類の合成モルデナイトについても超構造反射の有無が調べられたが，いずれのものからも超構造は観測されなかった。

第3章では，二つの合成結晶の結晶解析が述べられている。第一の研究は，1次元量子スピンギャップ系化合物の候補として磁性分野において注目されている，有機磁性体pentafluorophenyl nitronyl nitroxideの重水素化物（D-F_5PNN）の単結晶構造解析を，常温でCCD回折計を用いて行ったものである。構造相転移とともに超構造の出現が期待されたが，構造解析の結果，この結晶は重水素化していない結晶（F_5PNN）と比べて，格子定数や原子座標に若干の違いがあるものの，結晶構造は基本的に同じであることが確認された。

第二の研究は，bis（2,3,5-triphenyltetrazolium）tetrathiocyanocobaltate（Ⅱ）錯体（$(C_{19}H_{15}N_4)_2Co(NCS)_4$ 青色結晶）の構造解析を，CCD回折計にて行ったものである。構造解析の結果，結晶学的に非等価な二種の$(C_{19}H_{15}N_4)_2Co(NCS)_4$錯体ユニットが存在していることが判明した。その二種が四つずつ，計八つの錯体ユニットが，b軸方向に方位を変えながら配列することによって，b軸の長い（b=49.7Å）単位格子を形成している。これは超構造ではないが，擬似超構造ともいうべき配列をしている特異な構造である。また，Co（Ⅱ）イオンの配位子は，二種のユニット中で，共にCoイオンからN-C-Sの順で四面体的配位していることが，明らかになった。さらに，この構造解析の結果を，別の類縁錯体である2,3,5-triphenyltetrazolium dichloro(1,3,5-triphenylformazanato)cobaltate（Ⅱ）錯体（橙色結晶）の構造と比

較した結果，格子定数・空間群・Co（Ⅱ）イオンの配位環境が大きく異なっていることも明らかになった。Co（Ⅱ）イオンの配位環境の違いは，結晶の呈する色の違いにも対応すると考えられる。

第4章では，以上のX線回折法による研究について結論が述べられている。第2章の研究では，Challis産天然モルデナイトにおける超構造の存在がはじめて明らかにされた。また，結晶のドメイン構造と超構造のモデルが提出された。今回調べた他の11種の試料には超構造反射が観測されなかったことから，モルデナイトにおいては，超構造は地質学的に限られた存在をしていることが明らかになった。第3章の研究では超構造は見出されなかったが，それぞれ合成結晶の構造解析に成功した。本研究での構造解析の成功により，磁性と構造との関係を議論する上で基礎となる情報を提供することが出来た。

以上の様に，本申請論文では，特性の異なる二種類のX線回折計を対象や目的に応じて使い分けることによって，天然鉱物の超構造の解明と，二種の合成結晶の結晶構造解析に成功している。

論文審査の結果の要旨

結晶によるX線の回折現象が，1912年にラウエにより発見された。それ以来，ブラッグ父子などにより精力的に結晶のX線解析が行なわれてきた。結晶構造が結晶の性質を決めるため，構造の決定はほとんどあらゆる物質科学の基礎として，現在に至るまで広く実施されてきている。現在では装置の改良により，回折強度と回折位置が早く正確に測定ができるようになり，また，解析における計算力と，これを実行する計算プログラムも良く整備された。それにより，より複雑な構造をも解くことができるようになり，また，精密な解析が可能になってきている。しかし，構造解析が自動的にできるわけではなく，X線結晶解析法を充分に習得した者にのみ許される，特権であることには変わりない。本研究はこの流れの延長線上にあり，申請者はこれらの条件を備えた上で，鉱物のなかで多孔質物質として，イオン交換などの多くの応用が行われている，ゼオライトの一種のモルデナイトについて，これを適用して初めて超構造を発見している。また，超構造と関係すると考えられ，磁性体として研究が進められている二種の合成結晶について構造決定に成功した。

第1章の緒言に続き，第2章ではモルデナイトの超構造について論究されている。マイアーは1961年にアイダホのChallis Valley産のモルデナイトについて，初めて結晶構造の決定に成功した。それ以来，多数の研究者が，この結晶構造について研究を行ってきた。またこのゼオライトは，積層欠陥を反映する散漫散乱を示した。分子篩やイオン交換の性能の高いlarge-portと，その性能が小さいsmall-portのモルデナイトが知られており，この性質との関係で，この基本構造と構造欠陥について特に多くの議論がなされてきた。今回，多くの研究者が用いてきたChallis産のモルデナイトについて超構造を発見したことは画期的な事柄であり，これまでの研究者が見落としてきたものを，初めて報告したものである。また単に超構造の回折反射点を見出しただけでなく，この構造が二倍の単位格子をもち，斜方晶系から単斜晶系に対称が下がっていることを見抜いたことは特筆に値する。また，この超構造についてのモデルを提案している。今後この超構造が，large-port及びsmall-portモルデナイトの議論に多大の影響を与えることは必至であり，結晶構造より導かれる特異な性質について，何らかの糸口を与えるものである。

第3章では，超構造が期待される二つの合成結晶について，構造を解析している。重水素化したpentafluorophenyl nitronyl nitroxide単結晶は，ハイゼンベルグの量子低次元スピンギャップ系の研究対象として，磁性の分野で興味あるものである。また構造相転移に伴い超構造が現れることも期待された。重水素化していない結晶については，すでに解かれていたが，中性子線回折実験の前に，重水素化したものについて構造を調べる必要があった。その結果，基本的には重水素化していない結晶と同じ構造をもつことが分かった。これは，一見無価値に見えるが，次の段階に進むについて重要な情報である。

つぎに，Coを含む磁性体として，その呈する色とともに興味がもたれている，bis(2,3,5-triphenyltetrazolium)tetrathiocyanocobaltate（Ⅱ）錯体結晶値（$((C_{19}H_{15}N_4)_2Co(NCS)_4)$）の構造決定について報告している。今回，単結晶X線回折法により，初めてこの結晶の構造決定に成功した。その結果，上記分子8個が，b軸に沿って交互に方位を変えて配列する，擬似超構造ともいうべき特異な構造をしていることを見出している。また，磁性や色の起源となるCo（Ⅱ）イオンは，二種の非等価な四面体的四配位席にあることが判明した。このことは，測定された諸物性が二種のコバルト席からの重なりから生じることを示しており，今後のこの物質の研究に基礎を与えるものである。

以上のように，本学位申請論文では，申請者がX線単結晶解析法を用いて，天然の結晶であるゼオライト鉱物について，

注意深く高度な解析を行った。その結果，超構造を発見したことは画期的な事柄である。また，二種の合成結晶について，構造決定を報告している。本研究科は自然環境と人間環境の調和をめざしており，この研究成果は環境を形成する物質に構造的基礎を与えている。これは環境を保全するための基礎的研究を行う，文化・地域環境学専攻環境保全発展論講座の趣旨に沿うものであり，高く評価される。

よって本論文は，博士（人間・環境学）の学位論文として価値あるものと認める。平成19年１月18日，論文内容とそれに関連した事項について諮問を行った結果，合格と認めた。