

# 博士論文

単結晶 X 線回折法によるチャバサイトの結晶学的研究：  
吸着化学種の動的プロセスと Cs 交換特性に与える結晶化学的要因

(Single-crystal X-ray diffraction study of chabazite:  
dynamic process of adsorbed chemical species and crystal-chemical factors for  
Cs-exchange property)

2025 年 3 月

河田 尚美

山口大学大学院創成科学研究科

# 目次

第一章 序論.....	1
1.1 緒言.....	2
1.2 ゼオライト(沸石)の構造特性.....	3
1.3 単結晶 X 線構造解析.....	6
1.4 本研究の目的.....	14
第二章 天然 Ca チャバサイトのその場高温単結晶 X 線構造解析: 脱水と陽イオン移動のプロセスの解明.....	20
2.1 緒言.....	21
2.2 実験と解析.....	22
2.3 結果と考察.....	24
第三章 Cs 交換チャバサイトの単結晶 X 線回折法による構造研究: その優れた Cs 交換能力に対する結晶化学的要因.....	47
3.1 緒言.....	48
3.2 実験と解析.....	49
3.3 結果と考察.....	53
第四章 Cs 交換チャバサイトのその場高温単結晶 X 線構造解析: 脱水に伴う Cs イオン移動のプロセスの解明.....	79
4.1 緒言.....	80
4.2 実験と解析.....	80
4.3 結果と考察.....	82
第五章 総括.....	114
5.1 緒言.....	115
5.2 各章の結論.....	115
5.3 各章で得られた結果の比較.....	117
5.4 チャバサイトと他のゼオライトの比較.....	118

# 第一章

## 序論

## 1.1 緒言

2011年3月11日に発生した東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故で生じた多量の放射性物質を含む汚染水は、事故から13年以上が経過した現在でも毎日約150トンずつ発生し、敷地内に設置されたタンクに貯蔵されている汚染水量は100万トンを越えており、深刻な問題となっている。汚染水に含まれる放射性核種のうちで特に問題となるのは、原発事故による放出量が多く半減期が長い $^{137}\text{Cs}$  (30.1年)と $^{90}\text{Sr}$  (28.8年)である。福島第一原発において、まず、放射性元素の中でもCsとSrを除去するため「SARRY」と「KURION」と呼ばれる放射性物質吸着装置に通され、その後、淡水化装置を経て、残りの多核種汚染物質除去装置「ALPS」を使用して浄化処理が行われている。ゼオライトを含むマイクロポーラス結晶が吸着剤として、その浄化処理に用いられている。マイクロポーラス結晶とは、フレームワーク構造中に大きな細孔をもつ多孔性の化合物群のことであり、細孔内には水分子や交換性陽イオンが占有している (Figure 1-1)。そのイオン交換特性を利用して、SARRYではCs交換 (吸着) 剤としてチャバサイト (交換能選択性:  $\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}, \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$ ) やCST型多孔性チタン珪酸塩 (交換能選択性:  $\text{Cs} > \text{Sr}$ ) が、KURIONではCs交換剤としてハーシュライトとSr交換剤として多孔性チタン珪酸塩が使用されている [1, 2]。現在まで、これら放射性核種除去装置を用いて、汚染水に含まれる放射性物質が懸命に除去されてきた。最近、放射性物質含有量を国の排出基準を下回る程度に浄化した「ALPS処理水 (処理済み水)」を海洋放出し始めたが、そのような「ALPS処理水」は処理を施した汚染水のうちの30%に過ぎない。処理を施した汚染水のうち70%は、いまだ国の排出基準を上回る放射性物質を含む「処理途上水」であると報告されており、2025年現在でも汚染水処理問題は未だ大きな問題を抱えている [3]。

現在もなお増え続ける汚染水や処理途上水に対応するためには、さらに高効率にCsとSrを回収・除去するためのイオン交換剤の探索・開発が切望されている。また、そのようなCs・Sr交換剤の探索・開発は、福島第一原発のような惨事が将来発生した場合に、早急な対応を可能にするためにも不可欠である。福島第一原発で実際に使用されているチャバサイトなどのゼオライト化合物やゼオライト類似構造をもつCST型多孔性チタン珪酸塩のように (例えば [1, 2])、イオン半径が大きな $\text{Cs}^+$ と $\text{Sr}^{2+}$ を回収・除去するためのイオン交換剤として、それらを多量に固定化することが期待できる細孔サイズの比較的大きなマイクロポーラス結晶を候補に挙げるができるであろう。交換性陽イオンと隣接する化学種 (水分子やフレー

ムワーク構造中の酸素など)との相互作用がイオン交換特性に大きく関与していると考えられることから、細孔内の水分子・交換性陽イオンの結晶学的配置とイオン交換特性との関係を明らかにすることは高性能なイオン交換剤を開発するための重要な指針となりうる。

結晶中の原子の結晶学的配置を明らかにするためには、原子の三次元的長距離秩序構造が決定可能な X 線回折法を用いた結晶構造解析、いわゆる X 線構造解析が有効な手法である。しかしながら、後述するように、ゼオライトなどマイクロポーラス結晶中の水分子と交換性陽イオンの細孔内での分布状態と X 線構造解析の原理的特性から、細孔内での両者の結晶学的配置の決定は難しく、多くのマイクロポーラス結晶において、それら配置の統一的理解は得られていないのが現状である。そのような高い難易度にもかかわらず、我々のグループは、これまで培ってきた単結晶 X 線構造解析技術を駆使し、不確かであった天然 Ca チャバサイトの細孔内における水分子と交換性陽イオンの合理的な結晶学的配置の決定に成功した [4]。

本章では、序論として、優れた吸着能力・イオン交換能力をもつゼオライト化合物の一般的な結晶構造的特徴を概観するとともに、本研究で取り上げる主要な研究対象物質であり、放射性 Cs 除去剤として実際に福島第一原発で使用されているチャバサイト (菱沸石) の結晶構造とその決定に関する問題点について言及する。その上で、本研究を遂行するために必要な基礎知識として、単結晶 X 線構造解析の原理とこの手法による構造研究の有意性について示すとともに、我々のグループが決定に成功した Ca チャバサイトの室温における細孔内の水分子と交換性陽イオンの構造情報 [4] について述べる。以上の背景を踏まえて、本研究の目的と意義を明らかにする。

## 1.2 ゼオライト (沸石) の構造特性

### 1.2.1 一般的な構造記載

ゼオライト (沸石) とは、狭義には、 $\text{Na}^+$ や $\text{Ca}^{2+}$ 等を含む多孔質含水アルミノ珪酸塩の総称であり、天然には熱水鉱床等で産する [5]。その一般式は、 $M_{xm}[\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_2(x+y)] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $m$ : 交換性陽イオン  $M$  の価数) と表される。その結晶構造は、 $\text{Si}/\text{AlO}_4$ 四面体がすべての頂点を共有して結合した三次元フレームワーク構造を形成し、そのフレームワーク構造中にナノスケールの細孔をもつのが特徴である。細孔内には、一般的に他の陽イオンと交換可能な陽イオン (交換性陽イオン) や水分子が分布している。ここで、これら三者 (フレームワーク・交換

性陽イオン・水分子) の特徴について概説する。

### ① フレームワーク

フレームワーク構造は、Si/AIO<sub>4</sub>四面体どうしの頂点共有による結合様式によって 255 種類に分類されている。これらは、国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association) によって、アルファベット大文字 3 個からなるフレームワークコードが与えられている。例えば、A 型ゼオライトに対して LTA、モルデナイト型に対して MOR、ヒューランダイト型に対して HEU、チャバサイト型に対して CHA、スティルバイト型に対して STI などと表記される。その代表的なフレームワーク構造の例を Figure 1-1 に示す。フレームワーク構造中の細孔は、組成によりある程度の変動はあるが、その構造タイプに応じて固有な大きさをもつ。フレームワーク中の SiO<sub>4</sub> 四面体は局所的に電気的中性を保っているが、AlO<sub>4</sub> 四面体においては Al 原子 1 つに対して電子が 1 つ余計に分布する。そのため、フレームワーク構造は Al の数だけ負に帯電している。

### ② 交換性陽イオン

フレームワーク構造の負電荷を補償するため、細孔内には陽イオンが取り込まれている。これは交換性陽イオンと呼ばれ、それと比較して通常はかなり大きな細孔内で静電相互作用によってフレームワークと緩く結合している。そのため、条件を整えば結晶外の他の陽イオンと容易に交換可能である。一般式  $M_{x/m}[Al_xSi_yO_{2(x+y)}] \cdot nH_2O$  ( $m$ : 交換性陽イオン  $M$  の価数) のゼオライトにおいて、 $q$  価の陽イオン  $Q$  がイオン交換した場合、 $q$  個の  $M$  イオンが  $m$  個の  $Q$  イオンと置き換わることになる。仮に、フレームワーク構造が SiO<sub>4</sub> 四面体のみで形成している場合、フレームワーク構造は電荷バランスが保たれているので、細孔内に交換性陽イオンは分布しないことになる。

### ③ 水分子

細孔内での水分子は、交換性陽イオンに配位して結合している場合とフレームワーク酸素と水素結合している場合がある。もちろん、両者の結合によって細孔内に吸着されている場合もあれば、そのどちらか一方の結合によって吸着されているものもある。これらの結合は双極子が関与した静電相互作用なので比較的弱く、外環境の変化 (温度、湿度、圧力) に応じて比較的容易に吸脱着する。

上記のように、フレームワーク構造が「多孔質」であり、その構造タイプに応じた大きさの細孔をもつこと、交換性陽イオンの「イオン交換」が可能であること、水分子の「吸脱着」が可能であること、これら3つがゼオライトの代表的な特性である。これらの特性を活かして、様々な機能性材料として応用されている。例えば、多孔質性を利用した材料としては、分子篩、石油の流動接触分解触媒や気体分離材料等、イオン交換特性を利用した材料としては、放射性元素除去剤や洗剤のビルダー等、水分子の吸脱着特性を利用した材料としては、水分子の吸脱着に伴う熱収支を利用したヒートポンプの熱交換剤 [6]、アルコールの脱水剤や断滅窓の除湿剤等、ゼオライトは広く実用材料として応用されている。

### 1.2.2 チャバサイト (菱沸石) の結晶構造

ここでは、本研究で取り上げる天然ゼオライトの一種であるチャバサイト (菱沸石) の組成は、一般式  $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8)\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  と単純化できる。交換性陽イオンである  $\text{Ca}^{2+}$  イオンの一部がしばしば  $\text{Na}^+$  イオンと  $\text{K}^+$  イオンによって置換された組成で結晶化し、この陽イオン置換により、電荷バランスを維持するために実際には  $\text{Si}/\text{Al}$  比が 2 以上の組成をとることになる。チャバサイトのフレームワーク構造は Dent and Smith [7] によって初めて決定され、その構造は空間群  $R\bar{3}m$  に属し、大小の 2 種類の細孔の組み合わせで表現できる (Figure 1-2)。一般に、フレームワーク構造は、酸素を介して隣接した  $\text{Si}/\text{Al}$  を線分で繋ぎ、その線分上に位置する酸素原子を省略して図示することが多い。Figure 1-2 も、そのような表記法で図示している。その表記法で図示してできた多角形を「員環」と呼び、例えば、その多角形が八角形であれば八員環という。幾つかの員環で形成された多面体がフレームワーク構造の構成単位となり、フレームワーク構造は幾つかの構成単位の組合せで構築されることになる。その構成単位は、例えば  $[4^{12}6^28^6]$  などと表記される。この場合、構成単位が、12 個の四員環、2 個の六員環、6 個の八員環から構成された多面体であることを示している。チャバサイトの場合、 $[4^{12}6^28^6]$  が大きい細孔に相当し、 $[4^66^2]$  が小さい細孔に相当する。この小細孔  $[4^66^2]$  は D6R (Double 6 Ring) とも呼ばれる。大細孔どうしは八員環窓と四員環窓を介して接しているが、小細孔どうしは接していない。大細孔と小細孔は六員環窓と四員環窓を介して接している。一つの大細孔に注目すると、隣接する 8 個の小細孔と 6 個の大細孔に囲まれている。単位格子の中には小細孔と大細孔が一つずつ含まれている。これらの細孔内に分布する化学種をフレームワーク外化学種と

呼ぶことがあり、チャバサイトなど天然ゼオライトでは、通常交換性陽イオンと水分子がそれにあたる。一般に、フレームワーク外化学種は、結晶学的に区別された（非等価な）複数の占有席を占め、1 よりもかなり低い占有率で各占有席の等価位置を統計分布（部分占有）している。このような場合、個々の化学種の結晶学的配置の決定が非常に困難となる。なぜなら、それら化学種の電子密度ピークへの割り当てを誤っても、席占有率と原子変位パラメータとの間に強い相関があるため、両パラメータでうまく電子密度分布をフィットしてしまうので、各電子密度ピークに対してどの化学種を割り当てればよいか、判断が大変難しいからである。そのためチャバサイトのフレームワーク外化学種の配置に関する統一的理解は長い間得られていなかった [8–12]。しかし、Nakatsuka et al. (2007) [4] は単結晶 X 線回折法を用いて、水和天然 Ca チャバサイトにおいて、5 個の部分占有した水分子席 (OW1–OW5) と 4 個の部分占有した交換性陽イオン席 (Ca1–Ca4) の合理的な結晶学的配置の決定に成功した。その結果、大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]には Ca1, Ca2, Ca3, OW1, OW2, OW3, OW4, OW5 席が、小細孔[4<sup>6</sup>6<sup>2</sup>]には Ca4 席が分布していることを明らかにした。それらの等価位置の配置を Figure 1-3 に、酸素の配置を Figure 1-4 に示す。この研究において、Nakatsuka et al. (2007) [4] は、交換性陽イオンと水分子の配位環境や可能な水素結合状態など重要な結晶化学的知見を明らかにしたが、本研究における成果との比較において、その必要情報については、第二章以降で、その都度言及することにする。

## 1.3 単結晶 X 線構造解析

### 1.3.1 単結晶 X 線構造解析の概要と選択理由

結晶における原子の長距離秩序配列に関する情報を得る手法として最も汎用性が高いのは X 線回折法による結晶構造解析 (X 線構造解析) である。1912 年にラウエらが結晶による X 線の回折現象を発見し、1914 年にブラッグ父子が岩塩の結晶構造の決定に成功して以来、現在では 100 万件を超える結晶の構造が明らかとなっている。X 線構造解析には、単結晶試料を用いた単結晶法と粉末試料を用いた粉末法がある。詳細は専門書に委ねるが、粉末法では、方位がランダムな多結晶を測定試料に用いることから、測定の際に回折線の三次元的な位置情報が失われ、回折角だけの一次元情報しか得られないので、回折角の近い回折線は重なってしまい、回折強度測定や指数付けの精度は低くなる。これに対して、単結晶法では、一般には

回折点が重なることなく三次元的に分布するため、指数付けはもちろん広範囲にわたる多数の回折線の強度をそれぞれ高精度に測定できる。これが単結晶法の最大のメリットである。ただ、粉末試料に比べ単結晶の合成が困難な場合が多いことや、双晶の場合は解析が困難であり、さらに吸収効果や消衰効果の影響を受けやすいなどのデメリットもあるが、これらを克服できれば、単結晶法の方が粉末法よりも遥かに高精密で多くの構造情報の獲得が可能である。特にゼオライトのような格子定数が大きく反射数の多い結晶では、回折線の重畳が激しくなり、粉末法での構造解析精度はかなり低くなる。最近、電子線回折による結晶構造解析は2024年現在、汎用機の市販化によって注目されている重要な構造分析手法の1つである。しかし、電子をプローブに用いることから、試料を真空下に置く必要があり、さらに電子線照射により熱が加わることから、温度・圧力・湿度などの外界条件に大きく影響して水分子の吸脱着が生じるゼオライトの水分子位置の決定を目的とする本研究には不向きである。加えて、市販化された装置は現在のところ極めて高額（約2億円）であり、その使用は現実的に困難と言わざるを得ない。また、電子による散乱現象が起源のX線回折法とは対照的に、中性子回折法による単結晶構造解析は原子核による散乱現象を起源とするため、水素など軽原子の位置決定を得意とし、その点においてはゼオライト中の水分子位置の決定を目的とする本研究に有利ではあるが、その一方で、回折強度測定には大きな単結晶試料（500 μm以上）が求められる。陽イオン交換は陽イオンの固体内拡散によって起こるので、実験室レベルでのタイムスケールにおいて、中性子回折法で必要とされる大きさをもつ単結晶粒の内部全体に亘って組成的に均一にイオン交換を完了させることは極めて困難である。これらの理由のから、本研究では単結晶X線構造解析を研究手法として選択した。

### 1.3.2 単結晶X線構造解析の概略

X線回折とは、電磁波の一種であるX線が結晶内の電子によって散乱される現象であり、その回折角度から結晶の格子定数が、回折強度比から単位格子内の電子密度分布が計算できる。実際には、測定した回折強度データ  $I(hkl)$  から構造因子  $F(hkl)$  という物理量を求め、それを逆フーリエ変換することで、電子密度分布  $\rho(xyz)$  が求まる。この逆フーリエ変換操作のことをフーリエ合成という。そのようにして求めた電子密度ピークの最大のところを原子位置として原子の三次元的長距離秩序配列を決める。さらに電子密度ピークの高さや広がりには、原子の席占有率や熱振動の情報が含まれている。これらの構造情報を求めることが、X線結晶構

造解析の一般的な流れである。すなわち、X線結晶構造解析とは、実測した回折強度から電子密度を求める方法に他ならない。このようにして得られた電子密度分布は、単位格子あたりの“時間的・空間的な平均情報”であることに注意が必要である。最終的には、原子の位置座標・席占有率・熱振動に関する構造情報を定量的に求めるために、最小二乗法による構造精密化という構造パラメータを最適化するプロセスを経て解析を終える。これが単結晶構造解析の一連の流れである。この構造解析を高精度に行うためには、回折強度を精密に測定することはもちろんのこと、回折強度に悪影響を及ぼす諸要因に対して適切に補正することが必要である。次のセクションでは、この補正に関する記述を含めて、さらに詳細に単結晶 X 線構造解析の原理について述べていく。

### 1.3.4 単結晶 X 線構造解析の原理

#### (1) 構造因子

結晶に X 線を照射して下記のブラッグの回折条件 (式①) を満足するとき、回折現象が生じる。

$$2d \sin \theta = \lambda \quad \dots \textcircled{1}$$

ここで、 $\lambda$ は X 線波長、 $d$ は格子面間隔、 $\theta$ は反射角 (ブラッグ角) である。これは結晶による X 線の回折は入射 X 線に対して連続的には起こらず、この条件を満たすときに限って生じることを意味している。回折 X 線強度はその方向に散乱される X 線の振幅の二乗に比例しており、この X 線の散乱振幅を構造因子  $F(hkl)$  と呼ぶ。単位格子中の  $j$  番目の原子における原子散乱因子を  $f_j$  とし、その原子の位置座標を  $(x_j, y_j, z_j)$  とすると、構造因子は  $F(hkl) = \sum_j^N f_j \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \dots \textcircled{2}$  と表される。ここで、 $N$  は単位格子中に含まれる原子数である。原子散乱因子とは電子 1 個による X 線の散乱能のことで、各原子について  $(\sin\theta)/\lambda$  の関数として理論値が求められている [13]。また、回折強度は次の補正により構造因子  $|F(hkl)|$  に変換される。

$$|F(hkl)| = \sqrt{\frac{I(hkl)}{KLP}} \quad \dots \textcircled{3}$$

$$LP = \frac{\cos^2 2\theta + \cos 2\theta_M}{\sin 2\theta} \quad \dots \textcircled{4}$$

ここで、 $I(hkl)$ は観測された  $hkl$  反射の回折強度、 $K$ はスケール因子、 $L$ はローレンツ因子、 $P$ は偏光因子、 $\theta_M$ はモノクロメータの角度である。 $L$ と $P$ を一括りにして、 $LP$ をローレンツ偏光因子と呼ぶこともある。 $L$ は用いた回折装置の光学系に依存するので、装置の種類によって $LP$ 因子の式が異なる。式④には、本研究で用いた4軸回折計の場合を一例として示した。これらの補正に加えて、試料の状況に応じて消衰効果・吸収効果・異常分散効果などに対する強度補正を行う必要がある。また、X線照射の影響などによって測定中に試料が損傷するような場合には、損傷に対する強度補正を行う必要もある。上記の補正因子は構造情報に関係しない因子である。ところが一方で、後述する席占有率や原子変位パラメータは構造情報と関係して回折強度に影響を与える因子である。ここで、構造解析で通常行われる構造情報に関係しない強度補正因子として吸収補正・消衰補正・異常分散補正について、構造情報に関する因子として席占有率と原子変位パラメータについて以下に簡単に述べる。

## (2) 回折強度に対する補正因子

### • 吸収補正

暑さ  $l$  mm の結晶に強度  $I_0$  の X 線が入射したときに、その透過後の X 線強度  $I_t$  は次式⑥で表せる。

$$I_t = I_0 \exp(-\mu l) \quad \dots \textcircled{6}$$

ここで、 $\mu$  は X 線の吸収係数であり、次式⑦で計算される。

$$\mu = d \sum (\mu/\rho)_m P_m \quad \dots \textcircled{7}$$

ここで、 $d$  は結晶の密度、 $(\mu/\rho)_m$  は構成元素  $m$  の質量吸収係数、 $P_m$  は構成元素  $m$  の質量%である。結晶による吸収は、同じ反射でもその入射方向で吸収強度が異なり、特に試料を球状に加工するなどしていない場合には、結晶内で X 線が通過する距離に差が生じるため吸収効果が等しくならない。そこで、結晶内のある点までの入射 X 線の行路を  $r_p$ 、回折 X 線の行路を  $r_d$  とすると、結晶内を通過した回折 X 線の強度  $I_t$  は、吸収の全くなかった場合の  $I_0$  に対して、次式⑧と⑨によって与えられ、 $A$  を透過因子と呼ぶ。

$$I_t = A I_0 \quad \dots \textcircled{8}$$

$$A = \exp[-\mu(r_p + r_d)] dv \quad \dots \textcircled{9}$$

実用的にはこの逆数  $A^* = 1/A$  を用いて、式⑧を  $I_0 = A^* I_t$  と書き換える方が便利であり、この係数  $A^*$  のことを吸収因子と呼ぶ。

## • 消衰補正

消衰効果は、一次および二次消衰効果に分類される [14, 15]。前者は、シリコン単結晶等のように結晶性が非常に良い場合に起こる動力学的な現象で、入射および回折 X 線の干渉に起因する。一度回折された X 線が同じ結晶内で再度回折されて、入射 X 線方向に戻された場合、一回の回折につき位相が  $\pi/2$  ずれる。入射 X 線と干渉する際には合計  $\pi$  のずれが生じて入射 X 線が弱められるために起こる回折強度の減衰効果である。後者は、結晶をモザイクブロックの集合体とみなした場合、入射 X 線が結晶内を通過する際に、Bragg 条件を満たすモザイクブロックによって散乱されて内部に進むほど強度が減衰することによる。すなわち、そのモザイクブロックによって散乱されて強度が減衰した透過 X 線が内部に進み、再度同じ方位をもつ (Bragg 条件を満たす) モザイクブロックに遭遇すると、またそのモザイクブロックによって回折が起ることによって透過 X 線の強度がさらに減衰し、その繰り返しによって本来の回折強度よりも減衰することになる。各モザイクブロックを半径  $r_a$  の球とみなすことにすると、二次消衰効果はさらに次の 2 種類に分類される。

$$\text{タイプ I} : r_a / \lambda g \gg 1$$

$$\text{タイプ II} : r_a / \lambda g \ll 1$$

ここで、 $g$  は消衰補正因子である。タイプ I は、モザイクブロックの半径が大きい、あるいは、比較的方位が不揃いの場合に対応し、二次消衰効果の大きさはモザイクブロックの角度分布で決定される。タイプ II は、モザイクブロックの半径が小さい、あるいは、比較的方位が揃っている場合に対応し、二次消衰効果の大きさはモザイクブロックの大きさで決定される。等方性二次消衰効果に対する強度補正には、最小二乗法による構造精密化の際に  $g$  または  $r_a$  を可変パラメータとして導入し、これらを最適化することによって補正する。消衰補正の理論式は、上記の Becker & Coppens [14, 15] の方法など幾つかの研究者によって提唱されているが、解析ソフト SHELX では  $F_c$  に式⑤の因子を乗じる形 (そのような形になっていない???) で消衰効果に対する補正を行う [16]。ここで、 $K$  はスケール因子、 $E$  は消衰パラメータである。

$$K \left( 1 + \frac{0.001 |F_c|^2 \lambda^3 E}{\sin 2\theta} \right)^{-1/4} \dots \textcircled{5}$$

## • 異常分散補正

一般に、同一原子の原子散乱因子は、 $(\sin \theta)\lambda$  の関数として表せば波長に無関係に同じ形となる。しかし、厳密には原子中のある準位の電子と X 線との間の相互作用のために散乱が起こるときに位相差を生じる。このような現象を異常分散と呼び、異常分散効果を補正した後の原子散乱因子  $f$  は、下式⑩の形で表される。

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad \dots \textcircled{10}$$

ここで、 $f_0$  はトムソン散乱項と呼ばれる異常分散効果を考慮していない原子散乱因子である。 $\Delta f'$  と  $\Delta f''$  は異常分散項と呼ばれる異常分散効果に対する補正項であり、これらは波長に依存する。異常分散項と質量吸収係数との間には極めて強い相関があるため、異常分散項を考慮する場合には吸収補正に対しても十分な配慮する必要がある。

## • 席占有率

一つの結晶学的原子席を複数種類の原子が占有している場合、各原子種がその原子席を占有している比率を席占有率という。ここでは簡単のため、2 種類の原子 A および原子 B がそれぞれ席占有率  $p$  および  $1-p$  の比率で占有しているとき、その原子席からの原子散乱因子  $f$  は次式⑪で表される。

$$f = pf_A + (1-p)f_B \quad \dots \textcircled{11}$$

ここで、 $f_A$  および  $f_B$  はそれぞれ原子 A および原子 B の原子散乱因子である。

## • 原子変位パラメータ

ここまでは、原子の熱振動を考慮せずに話を進めてきたが、実際には原子はそれぞれの平均位置を中心として熱振動をしている。熱振動の結果として、原子の中心位置は常に動いており、結晶構造解析で得られる座標は、時間的な平均位置となる。また電子密度  $\rho$  も熱振動による変位を平均化したものとみなされ、原子散乱因子  $f^T$  は以下のように減衰する。

$$f^T = Tf \quad \dots \textcircled{12}$$

$f$  は原子変位がない場合の原子散乱因子である。 $T$  は Debye-Waller 因子と呼ばれ、熱振動による原子の平均変位から導かれるもので、この変位がどの方向でも同じであると仮定すると、

$$T = \exp[-B(\sin \theta/\lambda)^2] \quad \dots \textcircled{13}$$

その変位が異方的であるとすると、

$$T = \exp[-(h^2\beta^{11} + k^2\beta^{22} + l^2\beta^{33} + 2hk\beta^{12} + 2lh\beta^{13} + 2kl\beta^{23})] \quad \dots \textcircled{14}$$

と表される。式⑬の  $B$  を等方性原子変位パラメータと呼び、式⑭の  $\beta^{ij}$  を異方性原子変位パラメータと呼ぶ。ここで、 $B = 8\pi^2\overline{u^2}$  の関係があり、 $\overline{u^2}$  は反射面に垂直な方向の熱振動による平均二乗変位である。また、異方性原子変位パラメータの数値だけでは直感的に変位がわかりにくいので、それと対応する平均的な等方性原子変位パラメータを次式⑮で計算した等価原子変位パラメータ  $B_{\text{eq}}$  として併記するのが一般的である。

$$B^{\text{eq}} = (4/3) \sum_i \sum_j \beta^{ij} a_i a_j \quad \dots \textcircled{15}$$

なお近年では、式⑬～⑮で表した  $B$  型原子変位パラメータよりもむしろ、それらに対応する次式⑯～⑰で表した  $U$  型原子変位パラメータが用いられる場合が多い。これは、 $U$  型原子変位パラメータは直接原子の平均二乗変位そのもの表しており、物理的意味があるためである。 $U$  は等方的な熱振動している場合の原子の平均二乗変位に相当し、 $U^{11}$ 、 $U^{22}$ 、 $U^{33}$  は異方的な熱振動をしている場合における  $a$  軸、 $b$  軸、 $c$  軸方向それぞれの原子の平均二乗変位に相当する。

$$T = \exp[-8\pi^2 U (\sin \theta / \lambda)^2] \quad \dots \textcircled{16}$$

$$T = \exp[-2\pi^2 (h^2 a^{*2} U^{11} + k^2 b^{*2} U^{22} + l^2 c^{*2} U^{33} + 2hka^* b^* U^{12} + 2lha^* c^* U^{13} + 2klb^* c^* U^{23})] \quad \dots \textcircled{17}$$

$$U^{\text{eq}} = (1/3) \sum_i \sum_j U^{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j \quad \dots \textcircled{18}$$

### (3) フーリエ合成と構造精密化

上で述べたように、X線構造解析から得られた結晶構造とは電子密度分布  $\rho(xyz)$  に他ならない。この電子密度分布が、結晶内部で単位格子に対応する三次元周期分布を持つことから、次式⑱で表されるフーリエ級数として表現できることがブラッグによって示された。

$$\rho(xyz) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp\{-2\pi i(hx + ky + lz)\} \quad \dots \textcircled{19}$$

この計算を使って電子密度  $\rho$  を求めることをフーリエ合成と呼ぶ。実験からは  $|F(hkl)|$  のみが求められるが、 $F(hkl) = |F(hkl)| \exp(i\alpha)$  とすれば、初期位相解析によって求められた位相  $\alpha$  を用いて、 $F(hkl)$  の初期値を求めることができる。

フーリエ合成によって電子密度が決定できれば、この結果を基にして可能な構造モデルを

組み立てられる。その際、式②の構造因子に構造モデルに対応する可変パラメータを組み込むことによって、構造モデルに対応する構造因子の計算値 $F_c(hkl)$ が計算できる。それが構造因子の実測値 $F_o(hkl)$ と最も一致するように、最小二乗法によってその可変パラメータを最適化する。これを構造精密化という。ここでは、簡単のため、一つの原子席を原子Aと原子Bがそれぞれ席占有率 $p$ および $1-p$ の比率で占有している結晶を考えた場合、原子位置座標 $xyz$ 、席占有率 $p$ 、Debye-Waller因子 $T$ を考慮すれば、構造因子は式⑳のように表せる。最小関数 $D$ が最小になるように、スケール因子 $K$ とともに $x, y, z, p$ およびDebye-Waller因子 $T$ の各項の係数である原子変位パラメータ $U$ あるいは $U_{ij}$  (式⑬と⑭) を最適化する。その他、消衰補正を行う場合には、例えば式⑤に与えられた消衰パラメータも式⑳に組み込み最適化する。

$$F_c(hkl) = \sum_j^N T_j \{p_j f_{A_j} + (1-p_j) f_{B_j}\} \exp\{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\} \quad \dots \textcircled{20}$$

$$D = \sum_j^N w_j (|F_o| - |KF_c|)_j^2 \quad \dots \textcircled{21}$$

ここで、重み $w$ として一般に $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$ が用いられる。

得られた結晶構造は、 $F_o(hkl)$ と $F_c(hkl)$ の一致度がよく、得られた構造が、物理的・化学的性質と矛盾していないことを確認する必要がある。構造精密化の確からしさは、次式で定義される $R$ 因子（信頼度因子）および $wR$ 因子（重み付き $R$ 因子）で評価される。

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}, \quad wR = \sqrt{\frac{\sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum w |F_o|^2}}$$

ここで、一般に重み $w$ として $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$ が用いられる。 $R$ 因子が10%程度であればその構造は大体正しいと言えるが、精密構造解析では1%台にまで到達させるのが目標となる。SHELX など一部の解析ソフトでは、構造精密化を $F(hkl)^2$ に関して行うが、この場合の構造精密化の確からしさの評価を次式で行う。

$$R(F^2) = \sqrt{\frac{\sum (|F_o|^2 - |F_c|^2)^2}{\sum |F_o|^2}}$$

#### (4) 差フーリエ法：精密な構造情報を得る

一方で、構造精密化の際に構造モデルすなわち構造因子 $F_c(hkl)$ に組み込まなかった、あるいは組み込めなかった重要な構造情報もある。例えば、水素原子など電子数の少ない軽原子の

構造情報や結合電子のような電子軌道に関する情報などがそれにあたる。そのような情報を得る有効な方法として差フーリエ法がある。これは、次式②に示すように、実測の構造因子  $F_o(hkl)$  と構造モデルから計算した構造因子  $F_c(hkl)$  の差を係数とした逆フーリエ変換を行い、実測の電子密度  $\rho_o(xyz)$  と構造モデルから計算した電子密度  $\rho_c(xyz)$  との差を求める方法であり、この操作のことを差フーリエ合成という。

$$\rho_o(xyz) - \rho_c(xyz) = (1/V) \sum_h \sum_k \sum_l \{F_o(hkl) - F_c(hkl)\} \exp\{-2\pi i(hx - ky - lz)\} \quad \dots \textcircled{2}$$

すなわち、構造モデルの実際の構造からのずれを、電子密度分布の残差（差電子密度分布）として求める方法である。その概念図を Figure 1-5 に示す。この図のような差電子密度分布から、水素など電子数の少ない軽元素位置の決定や結合電子などの電子軌道情報など構造モデルに含めなかった原子や電子の重要情報の獲得のほか、熱振動モデルの改善など、より精密な構造モデルの構築に役立てることができる。

本研究において、ゼオライトの細孔内の水分子と交換性陽イオンの位置決定は差フーリエ法に基づいている。すなわち、既知のフレームワーク構造を初期構造モデル（細孔内の水分子と交換性陽イオンを含めない構造モデル）として、差フーリエ合成を行い、求めた差電子密度を手掛かりとして、両者の結晶学的配置の決定に成功している。このように、差フーリエ法が第二章以降に示すゼオライトの構造研究に多大な威力を発揮している。

## 1.4 本研究の目的

すでに述べたように、イオン交換特性をはじめとするゼオライトの様々な特性は、交換性陽イオンと隣接化学種（水分子・フレームワーク原子）との原子間相互作用（静電的な引力・反発力、水素結合等）と密接に関係している。その原子間相互作用に関する知見を得るためには、細孔内で生じるダイナミックな脱水プロセスの詳細を明らかにすることが有効な手段の一つである。また、チャバサイトは優れた Cs 交換特性をもつことが知られている。それ故、チャバサイトにおける  $Cs^+$  や  $Sr^{2+}$  のイオン交換特性やそれら陽イオンの占有位置など Cs・Sr 交換チャバサイトの構造特性を明らかにし、Cs・Sr 交換特性に対するチャバサイト型フレームワーク構造と他のフレームワーク構造との比較によって相違点を明らかにすることは、高効率な放射性元素除去剤として優れた Cs・Sr 交換能力をもつための結晶化学的要因を明らかにす

るために必要であり、高効率な Cs・Sr 交換剤の探索・開発にとって重要な課題である。この研究遂行のためには、三次元的長距離秩序構造の情報が必要であり、その情報獲得には、上述したように、単結晶 X 線構造解析による精密な構造研究が不可欠であるのは言うまでもない。

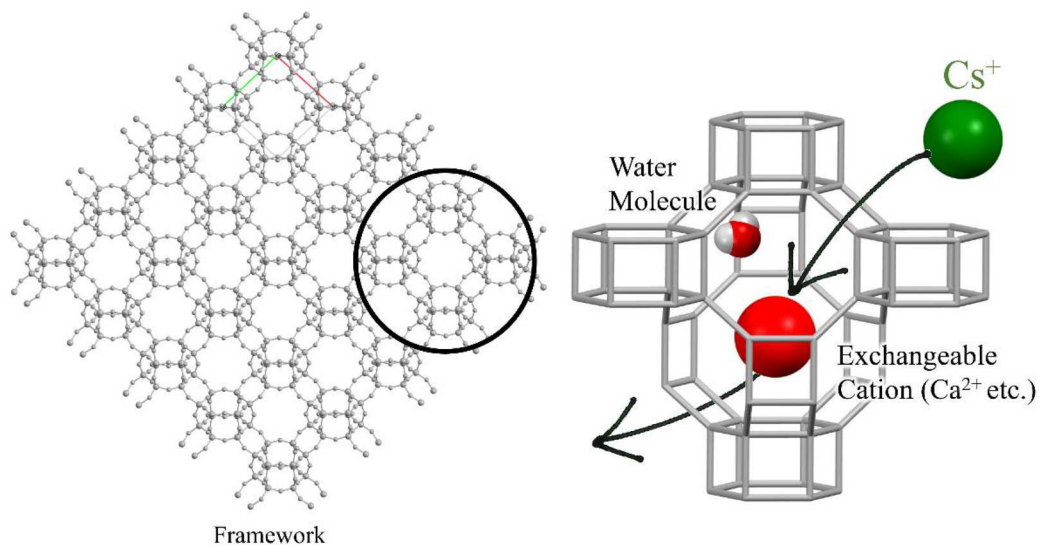
そこで本研究では、放射性元素除去剤の探索・開発の一助とするために、チャバサイトの Cs 交換特性と単結晶 X 線結晶構造解析から求めた構造特性との関係から、高効率な放射性元素除去剤としての結晶化学的要因を解明することを目的とした。本博士論文は、この目的に対する研究成果をまとめたものであり、全五章から構成されている。各章で行った検討内容を以下に記す。

第二章では、天然 Ca チャバサイトの高温単結晶 X 線構造解析による高温その場観察から、脱水とそれに伴う陽イオン移動プロセスおよびフレームワーク構造の変化を明らかにし、Ca チャバサイトの原子間相互作用に関する知見を得る。

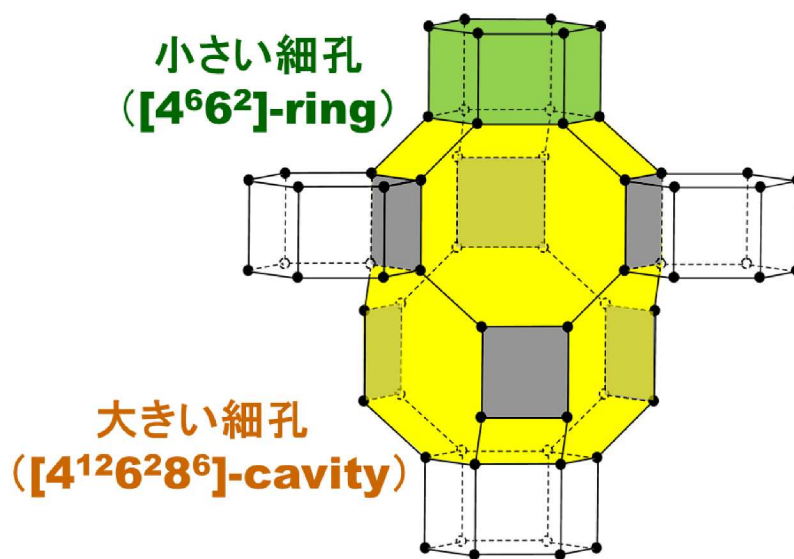
第三章では、天然 Ca チャバサイト単結晶を Cs 交換処理し、処理前後での単結晶 X 線結晶構造解析を行うことで、Cs の席選択性とその分布状態に注目をもって Cs 交換処理前後におけるフレームワーク外化学種の結晶学的配置の相違を明らかにするとともに、結晶化学的観点から Cs 交換プロセスとその優れた交換特性発現のメカニズムを検討する。

第四章では、Cs 交換チャバサイトについて第二章と同様に加熱実験を行いその脱水過程での挙動を単結晶 X 線構造解析により明らかにし、交換前後での違いを議論する。

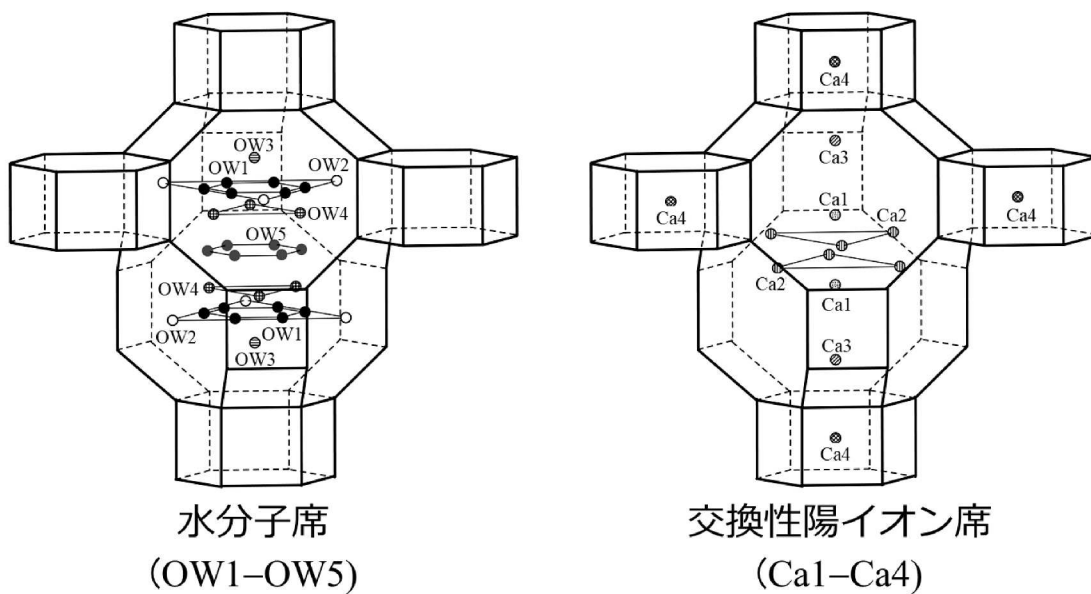
第五章では各章の結論を要約する。では、これらを総括し、チャバサイトがなぜ優れた Cs 交換剤として機能するのか、その特性発現のメカニズムについて総合的に議論をする。



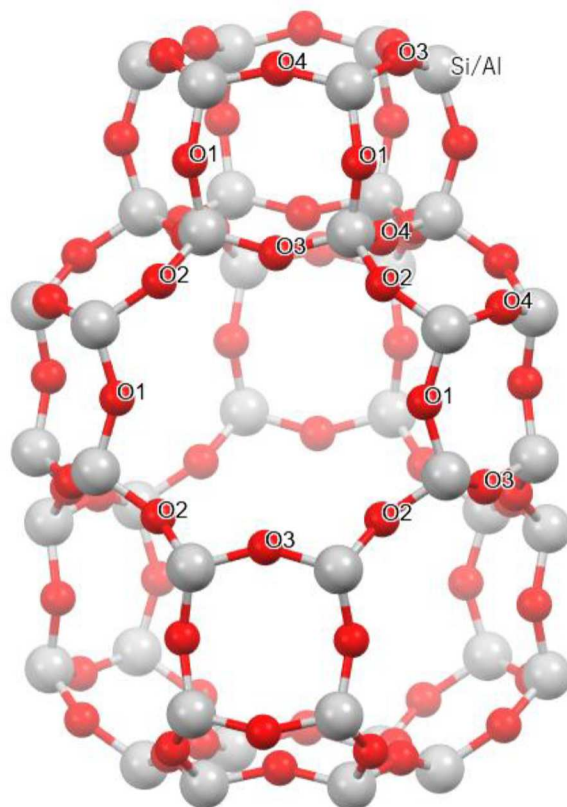
**Figure 1-1.** Example of microporous crystal structure. The framework structure has cavity containing water molecules and exchangeable cations.



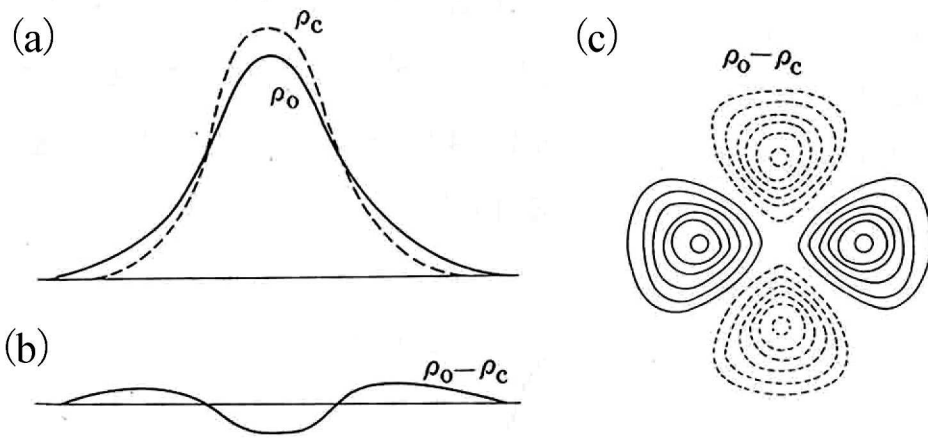
**Figure 1-2.** Framework structure drawn by linking Si/Al positions denoted with circles. Shaded quadrilaterals represent the 4-rings attaching the [4<sup>6</sup>6<sup>2</sup>]-rings, four of which are shown in the figure.



**Figure 1-3.** Configurations of equivalent positions in the extraframework sites (OW1-OW5, Ca1-Ca4) at RT reported by Nakatsuka et al. [4].



**Figure 1-4.** Representative equivalent positions of framework oxygens denoted with red balls.



**Figure 1-5.** Schematic diagram of difference electron density distribution

## 参考文献

- [1] 三村均, 山岸功, ゼオライト, Vol. 31, No. 4, 2014
- [2] 松倉実, ゼオライト, Vol. 35, No. 2, 2018
- [3] 東京電力: 処理水ポータルサイト,  
<https://www.tepco.co.jp/decommission/progress/watertreatment/index-j.html>
- [4] A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama, T. Mizota, *Microporous Mesoporous Mater.* 102 (2007) 188–195.
- [5] 森本信男, 砂川一郎, 都城秋穂, 「鋳物学」, 岩波書店, 1975
- [6] T. Mizota, Y. Kashiwagi, T. Komeda, K. Hashiguchi, K. Fujiwara, N. Nakayama, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* 30 (2005) 457–460.
- [7] L.S. Dent, J.V. Smith, *Nature* 181 (1958) 1794.
- [8] J.V. Smith, F. Rinaldi, L.S.D. Glasser, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 45–53.
- [9] A. Alberti, E. Galli, G. Vezzalini, E. Passaglia, P.F. Zanazzi, *Zeolites* 2 (1982) 303–309.
- [10] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, P.C. Chiaramonti, *Acta Crystallogr.* B38 (1982) 602–605
- [11] I.K. Butikova, Yu.F. Shepelev, Yu.I. Smolin, *Kristallografiya* 38 (1993) 68–72.
- [12] E. Passaglia, O. Ferro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1729–1735.
- [13] A.J.C. Wilson (Ed.), *International Tables for Crystallography, C*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [14] P.J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 129–147.
- [15] P.J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 148–153.
- [16] 大場茂、植草秀裕著、「X線結晶構造解析入門」、化学同人、2014年

## 第二章

天然 Ca チャバサイトのその場高温単結晶 X 線構造解析：  
脱水と陽イオン移動のプロセスの解明

## 2.1 緒言

第一章で述べたとおり、ゼオライト（沸石）は分子篩、触媒、吸着剤、イオン交換剤、熱交換剤としての優れた機能性から様々な用途に広く応用されている。特にチャバサイト（菱沸石）〔理想組成： $\text{Ca}_2(\text{Al}_4\text{Si}_8)\text{O}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 〕は、その高いCs交換能力 [1] を利用して、東日本大震災で崩壊した福島第一原発で蓄積し続ける放射性汚染水の処理剤として用いられ [2]、注目を集めている。これらの特性は、フレームワーク原子・水分子・交換性陽イオンとの間の相互作用と密接に関係している。したがって、フレームワーク外（細孔中）の水分子と交換性陽イオンの結晶学的配置を明らかにすることは非常に重要である。

チャバサイトのアルミノ珪酸塩フレームワーク構造は、1.2.2 で述べたとおり、単位格子あたり 1 個の小細孔と 1 個の大細孔から構成されている (Figure 2-1)。大細孔のそれぞれは、八員環窓を共有して隣接する 6 個の大細孔と接続している。 $\text{Ca}^{2+}\cdot\text{Na}^+\cdot\text{K}^+$  のような交換性陽イオンと水分子は、これらの細孔（大細孔と小細孔）内に取り込まれている。これらの交換性陽イオンと水分子の結晶学的配置の決定は 1.2.2 で述べた理由により困難であったが、我々の先行研究である Nakatsuka et al. (2007) [3] において、 $(\text{Ca}_{1.57}\text{Na}_{0.49})(\text{Al}_{3.39}\text{Si}_{8.55})\text{O}_{24}\cdot 12.47\text{H}_2\text{O}$  という組成をもつ天然チャバサイトの単結晶 X 構造解析から、その合理的な結晶学的配置の決定に成功していた。その結果、部分占有した 5 個の水分子席 (OW1–OW5) と部分占有した 4 個の交換性陽イオン席 (Ca1–Ca4) の存在が明らかとなった。その後、 $(\text{Ca}_{1.1}\text{Na}_{0.4}\text{K}_{0.7})(\text{Si}_{8.6}\text{Al}_{3.4})\text{O}_{24}\cdot 14.4\text{H}_2\text{O}$  という組成をもつ天然 Ca チャバサイトにおいて、Zema et al. [10] は、室温における上記占有席のうちほとんどが存在することを確認し、加熱に伴う脱水と陽イオン移動のプロセスを調査した。しかしながら、完全脱水した試料で見出された交換性陽イオン席は他のいくつかの研究者らによって報告されたもの [10–12] と若干異なっていた。水分子の脱水プロセス、交換性陽イオンの移動プロセス、これらプロセスに伴うフレームワーク構造の変化との関係を完全に理解することは、チャバサイト中の水分子・交換性陽イオン・フレームワーク原子との間の相互作用を考える上で不可欠である。この知見の獲得は、イオン交換特性や熱交換特性のような化学結合力に関係した特性を理解するために極めて重要である。

そこで本章では、天然 Ca チャバサイトにおいて、その場高温単結晶 X 線構造解析を行い、得られた新たな知見を含む構造データに基づいて、チャバサイトの脱水と陽イオン移動のプロセスおよびこれらプロセスに伴うフレームワーク構造の変化を明らかにし、それらの挙動

について合理的説明を与えることを目的とした。

## 2.2 実験と解析

### 2.2.1 化学分析

試料には静岡県小室産の天然チャバサイトの単結晶を用いた。Nakatsuka et al. (2007) [3] において、この試料の陽イオン比と室温での含水量を、それぞれ原子吸光光度計 (Hitachi Z-5310) と熱重量分析計 (MAC Science TG-DTA2000S) を用いて測定し、その組成式は  $(\text{Ca}_{1.57}\text{Na}_{0.49})(\text{Al}_{3.39}\text{Si}_{8.55})\text{O}_{24} \cdot 12.47\text{H}_2\text{O}$  と報告した。本章ではそれと同一の熱重量分析計を用いて、高温における各温度での含水量と脱水プロセスを調べた。試料中の Na の原子吸光分析は、Na に対する干渉効果を避けるために、干渉抑制剤として KCl を分析溶液中に加えることによつて行った。KCl 試薬には、高純度のものでさえ必ず微量の Na が含まれている。試料中の Na の分析結果は、検量線から見積もられた過剰の Na 量を取り除いて補正されているが、干渉抑制剤の利用が Na の分析値に幾分大きな不確定さを生じた可能性がある。その可能性を考慮すると、上記の  $(\text{Ca}_{1.57}\text{Na}_{0.49})(\text{Al}_{3.39}\text{Si}_{8.55})\text{O}_{24} \cdot 12.47\text{H}_2\text{O}$  という化学組成は、電荷バランスが 7% 程度ずれた結果となっているが、その誤差内で電荷バランスを維持していると考えてよい。

### 2.2.2 単結晶 X 線回折強度測定

単結晶 X 線回折強度測定は、60 kV・250 mA の出力条件のもと、グラファイトモノクロメータで単色化した  $\text{MoK}\alpha$  線 ( $\lambda=0.71069 \text{ \AA}$ ) を備えた 4 軸型 X 線回折計 (Rigaku AFC-7R) を用いて、100, 200, 250 °C の各温度で行われた。測定に選んだ単結晶の一つを直径 0.24 mm の球状に整形し、シリカガラスキャピラリーの先端に接着して 100 °C での測定に用いた。しかしながら、この測定の後、残念なことに結晶がキャピラリーから脱落し紛失したため、直径 0.20 mm の球状に整形した異なる結晶を 200 および 250 °C での測定に用いた。結晶の加熱は、ヒーター加熱した高温の窒素ガスを直接結晶に吹付けることによつて行われた。データ収集に先駆け、サンプル位置に正確にセットした K タイプ熱電対を用いてサンプル温度をキャリブレーションした。データ収集の間の温度変動は、 $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$  以内に保たれた。100, 200, 250 °C での格子定数は、 $40^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$  の範囲内にあるそれぞれ 22, 18, 20 個の反射の  $2\theta$  値から最小

二乗法によって決定された。

$0.02 \leq (\sin\theta)/\lambda \leq 0.904$  に相当する  $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  ( $0 \leq h, k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$ ) の範囲内にある反射の X 線回折強度データが、 $\omega$ -2 $\theta$  スキャンにより各温度で収集された。100, 200, 250 °C の各温度において、それぞれ総計 5337, 5369, 5342 個の反射の回折強度データが測定された。回折強度データは、ローレンツ偏光因子および球を仮定した吸収効果に対して補正された。これらの補正の後、強度データはラウエ対称  $\bar{3}m$  での等価反射について平均され、その結果、100, 200, 250 °C においてそれぞれ 1850, 1833, 1818 個の独立反射を得た。これらのうち、 $|F_o| \geq 3\sigma(|F_o|)$  の精度をもって観測された 1074, 919, 1041 個の反射が、それぞれ 100, 200, 250 °C での構造精密化に用いられた。等価反射の一致度 ( $R_{int}$ ) は、100 °C において 0.0161, 200 °C において 0.0445, 250 °C において 0.0311 であった。

### 2.2.3 結晶構造精密化

構造精密化は、完全マトリックス最小二乗法プログラム RADY [13] を用いて、最小関数  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  を最小化することによって行われた。ここで、重みは  $w = 1/\sigma^2(|F_o|)$  を用いた。構造精密化において、 $Al^{3+}$  と  $Si^{4+}$  の原子散乱因子 [14] がアルミノ珪酸塩フレームワークの陽イオンに対して、 $O^{2-}$  の原子散乱因子 [15] がフレームワーク及び水分子の酸素原子に対して用いられた。 $Ca^{2+}$  と  $Na^+$  の原子散乱因子も文献 [14] から得られたが、原子吸光分析で求めた  $Ca^{2+}/Na^+$  比に基づいて平均化した原子散乱因子 [ $0.762f(Ca^{2+}) + 0.238f(Na^+)$ ] が交換性陽イオンに対して用いられた。各原子散乱因子に対する異常分散項は文献 [14] の値を採用した。差フーリエ法が水分子の酸素原子と交換性陽イオンの位置決定に用いられたが、水素原子の低い X 線散乱能のため、水分子中の水素原子の位置は決定されなかった。アルミノ珪酸塩フレームワークの  $Al^{3+}$  と  $Si^{4+}$  の席占有率は原子吸光分析から求めた値で固定された。構造精密化に含めたすべての原子占有席に対して、異方性変位モデルが原子変位パラメータに適用された。構造精密化計算の間、二次消衰効果に対して幾つかの補正モデルが適用され、Type I [16, 17] の等方性消衰補正が最適なフィットを示した。構造解析の詳細な手順は、我々の過去の論文 [3] で述べられている。最終的な構造精密化は、100 °C において  $R = 0.0393$  および  $wR = 0.0240$ , 200 °C において  $R = 0.0436$  および  $wR = 0.0294$ , 250 °C において  $R = 0.0374$  および  $wR = 0.0244$  に収斂した。さらに、我々の既報の室温構造 [3] が、本章における高温での構造精密化のように、席占有率間で束縛条件を全く施さない構造モデルで再解析され、その結果、信

頼度因子は  $R = 0.0275$  および  $wR = 0.0265$  に達した。各温度での最終的な結晶学的データ・測定条件・構造精密化情報を Table 2-1 にまとめた。精密化した各原子の席占有率 (SOF)、原子位置パラメータ、等価原子変位パラメータを Table 2-2 に、異方性原子変位パラメータを Table 2-3 に与えている。抜粋した原子間距離を Table 2-4 に示している。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 各温度での含水量

測定した各温度 (100, 200, 250 °C) における結晶中の含水量を乾燥窒素ガス気流中での TG 分析によって見積もった。TG 測定において、室温から 800 °C まで昇温する間、50 °C 毎の各温度で数時間温度を保持したが、その各保持温度において、試料の重量減少がなくなり重量が一定になるまで測定を行った。その保持温度うち、450 °C までの結果を Figure 2-2 に示す。乾燥窒素ガス吹付下で行った単結晶 X 線構造解析で精密化した席占有率から各温度での交換性陽イオンの量および含水量を求めたが、それらはそれぞれ原子吸光分析および乾燥窒素雰囲気下での TG 分析から求めた値とほぼ一致している (Table 2-5)。このことは、本結晶構造解析から得られた化学組成は妥当な結果であることを示している。

昇温に伴って格子定数 ( $a$ ,  $\alpha$ ) および単位格子体積 ( $V$ ) は減少する (Figure 2-3)。加熱にもかかわらず単位格子体積が減少するのは、明らかに脱水に起因していることを示している。

### 2.3.2 高温での交換性陽イオンと水分子の占有席とそれらの配位環境

Nakatsuka et al. (2007) [3] は、室温 (23 °C) での単結晶 X 線構造解析から、5 個の部分占有した水分子席 (OW1–OW5) と 4 個の部分占有した交換性陽イオン席 (Ca1–Ca4) が、水和 Ca チャバサイト  $(\text{Ca}_{1.57}\text{Na}_{0.49})(\text{Al}_{3.39}\text{Si}_{8.55})\text{O}_{24} \cdot 12.47\text{H}_2\text{O}$  において存在していることを見出した。OW1, OW3, OW4, OW5, Ca1, Ca2, Ca3 席は大細孔  $[4^{12}6^28^6]$  の内部に存在するが、一方、OW2 席は大細孔  $[4^{12}6^28^6]$  の八員環窓の中心に位置し、Ca4 席は小細孔  $[4^66^2]$  の中心に位置している。

室温におけるこれらフレームワーク外占有席 (水分子席と交換性陽イオン席) の等価位置の配置を Figure 2-4 に示す。Nakatsuka et al. (2007) [3] は、室温における交換性陽イオンは、水分

子とフレームワーク酸素原子の両方あるいはそのどちらか一方によって最大限に配位された場合、以下の配位環境下にあることを示した。

- Ca1 イオンは、OW1 および OW5 席の占有率の最大許容量が 0.5 であるため、3 個の OW1 水分子と 3 個の OW5 水分子によって配位されている。これは、OW1 および OW5 席のそれぞれにおいて、ある等価位置が占有されている場合、非常に短い距離しか離れていないその最近接等価位置は、水分子中の O<sup>2-</sup>イオン間の静電斥力のため、同時占有され得ないからである。
- Ca2 イオンは、3 個のフレームワーク酸素原子 (2 個の O2, 1 個の O3) と 4 個の水分子によって 7 配位される。水分子の配位の仕方には 2 通り考えられる：(ケース 1) 1 個の OW2 と 3 個の OW4 水分子による配位；(ケース 2) 1 個の OW1, 1 個の OW2, 2 個の OW4 水分子による配位。
- Ca3 イオンは、3 個の O4 フレームワーク酸素原子と 3 個の OW1 水分子によって八面体配位 (6 配位) される。
- Ca4 イオンは、6 個の O4 フレームワーク酸素原子によって八面体配位されるが、室温において 0.064(11)という無視しうるほど低い席占有率をもっているにすぎない。

ここで、我々の先行研究 [3] では言及されなかった知見について述べておく。Ca1…OW3 距離は結合距離として見かけ上合理的に思えるけれども、Ca1 イオンは OW3 水分子によって配位されている可能性はないと考えるのが妥当であろう。これは次の理由に基づいている：

(1) Ca1 イオンを完全に配位するのに十分な量の OW1 および OW5 水分子がある；(2) OW1 および OW3 席は、OW1…OW3 距離 [2.33(3) Å] (Table 2-4) が非常に短いため、水分子によって同時に占有され得ない；(3) Ca1 イオンへの OW1 および OW5 水分子の配位は、より多くの配位子を得るために、OW3 水分子の配位よりも好まれるはずである。結果として、OW3 水分子は交換性陽イオンとまったく結合していないことになる。Nakatsuka et al. (2007) [3] の後、Ca4 席を除くこれらフレームワーク外原子の占有席の存在は、Zema et al. [10] によって研究された Ca チャバサイト [(Ca<sub>1.1</sub>Na<sub>0.4</sub>K<sub>0.7</sub>)(Al<sub>3.4</sub>Si<sub>8.6</sub>)O<sub>24</sub>·14.4H<sub>2</sub>O] の室温構造においても確認

された。

本研究において、100 °C での差電子密度分布 (Figure 2-5a) は、室温で見出されたフレームワーク外原子の占有席のうち、OW1, OW4, Ca3 席の存在を確認したが、残りの占有席 (OW2, OW3, OW5, Ca1, Ca2, Ca4) は存在しないことを示した。代わりに、新たな水分子席 OW2' が観測されたが、それは大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]の八員環窓の中心から僅かにシフトしているにすぎないので、OW2 席と本質的には同一であると考えられる。Zema et al. [10] は、彼らが調査した温度範囲 (室温 ≤ T ≤ 600 °C) において OW2' 席の存在を報告しなかったが、代わりに 100 ≤ T ≤ 175 °C の温度範囲で Ca3 席が席分裂していることを報告した。この席分裂は、Ca<sup>2+</sup>イオンや Na<sup>+</sup>イオンよりもかなり大きな K<sup>+</sup>イオンの導入によって生じる原子の位置的乱れ (位置的ディスオーダー) によって特徴づけられるが、K<sup>+</sup>イオンを含まない本研究の Ca チャバサイトでは見られなかった。200 (Figure 2-5b) および 250 °C の残差電子密度分布 (Figure 2-5c) から、新たな交換性陽イオン席 Ca5 とともに、OW3, Ca3, Ca4 席の存在が確認された。完全脱水した Ca チャバサイトの単結晶 X 線回折による構造研究の幾つかは交換性陽イオン席として Ca3 および Ca4 席のみを報告してきたけれども、本研究において 200 °C 以上の温度で確認された 3 つの交換性陽イオン席 (Ca3, Ca4, Ca5) の存在は、Zema et al. [10] が研究した多量に脱水あるいは完全脱水した Ca チャバサイトにおいても報告された。一方、本研究で確認された 200 °C 以上での OW3 席の存在は、Ca チャバサイトの脱水プロセスにおいて最後まで残存している水分子席は OW2 席のみであると報告した Zema et al. [10] の結果と一致していない。しかし、OW3 位置で差電子密度ピークが明らかに観測されることと精密化した席占有率から求めた含水量が妥当な値 (TG 分析値とほぼ一致した値) を示すことから判断して、本試料における OW3 席の存在の妥当性は明らかである。本研究で見出された各温度におけるフレームワーク外原子の占有席における等価位置の配置を、精密化した原子位置パラメータに基づいて、Figure 2-6 に示す。

100 °C では、OW1 席の席占有率に対する最大許容量は 0.5 であるはずである。これは、室温構造の場合と同様、各 OW1 位置がその最近接および第二近接の等価位置からそれぞれ OW1…OW1 = 1.45(8) および 1.79(8) Å という非常に短い距離しか離れておらず、これらの距離にある等価位置を同時に占有できないためである。実際、100 °C における OW1 席の占有率は、精密化の結果、Table 2-2 に示すように 0.5 未満となっている。各 OW1 位置は、最近接および第二近接の OW4 位置からそれぞれ OW1…OW4 = 1.00(6) および 2.35(5) Å という非常に短い距離に位置している。これらのことを考慮すると、最大に配位された Ca3 イオンは、3 個の

O4 フレームワーク酸素原子 [Ca3–O4=2.432(2) Å] と 3 個の水分子 (3 個の OW1 水分子もしくは 3 個の OW4 水分子) [Ca3–OW1=2.48(3) Å, Ca3–OW4=2.25(3) Å] によって 6 配位される。1 個の OW1 および 1 個の OW4 水分子が OW1…OW4 = 3.32(5) Å という距離にある位置を占有する場合には、Ca3 イオンは両水分子によって同時に配位される。一般に、水素結合に関係した O…O 距離は、およそ 2.4–3.2 Å の範囲内にある。Table 2-4 に示すように、100°C において、この範囲内にある OW…O および OW…OW 距離は、OW1…O3 [= 3.12 (3) Å] , OW1…O4 [=3.19(4) Å] , OW2'…O1 [=3.21(19) Å] , OW4…O4 [=2.87(3) Å] , OW1…OW1 [=2.81(5) Å] , OW1…OW2' [=3.08(19) Å] , OW2'…OW4 [=3.05(19) Å] , OW4…OW4 [=3.11(6) Å] である。OW4…O4 と OW1…OW1 を除くこれらの距離は、水素結合を形成するための上限に近く、このことは、それらの距離で形成される水素結合は非常に弱いことを示している。

200 および 250 °C において、水分子と交換性陽イオンの配位環境は本質的に同じである。最大に配位された Ca3 イオンは 3 個の O4 フレームワーク酸素原子 [200 °C において Ca3–O4 = 2.409(4) Å, 250 °C において Ca3–O4 = 2.412(13) Å] と 1 個の OW3 水分子によって 4 配位される [200 °C において Ca3–OW3 = 2.02(2) Å, 250 °C において Ca3–OW3 = 2.27(3) Å] 。OW3 水分子は、どのフレームワーク酸素原子とも水素結合していない。Ca4 イオンは、6 個の O4 フレームワーク酸素原子によって八面体配位されており、室温での場合と対照的に、Ca4 席の席占有率は非常に高い [200 °C において 0.824(5), 250 °C において 0.982(4) ] 。室温における Ca3 位置のそれぞれは、最近接 Ca4 位置から十分な距離 [Ca3…Ca4 = 3.140(16) Å] 離れているけれども、高温での距離はかなり短くなる [200 °C において Ca3…Ca4 = 2.619(4) Å, 250 °C において Ca3…Ca4 = 2.560(12) Å] 。このように、高温において、交換性陽イオン間の静電斥力のため、交換性陽イオンが Ca3 および Ca4 位置の両者を同時に占有しそうにない。Ca5 席は単位格子当たり 6 個の等価位置をもつ。その等価位置のそれぞれは、隣接する単位格子内に含まれている最近接等価位置のすぐ近くに位置している [200 °C において Ca5…Ca5 = 1.86(2) Å, 250 °C において Ca5…Ca5 = 2.048(16) Å] 。似た状況は、100 °C において非常に短い最近接 OW2'…OW2' 距離 [= 1.1(4) Å] をもつ OW2' 席でも観察される。このように、Ca5 および OW2' 席の占有率の最大許容量は 0.5 であるはずであり、実際、精密化した両席の占有率はこの最大許容量よりも低くなっている (Table 2-2) 。

### 2.3.3 脱水および陽イオン移動のプロセス

席占有率から計算した組成式単位あたり (pfu) の各 OW 席における水分子数  $[n(\text{OW})]$  および各 Ca 席における交換性陽イオン数  $[n(\text{Ca})]$  の温度依存性を Figure 2-7 に示す。OW3 および OW5 水分子の脱離は 100 °C ですでに完了しているが、一方 OW1 水分子の約 70%, OW2/OW2' 水分子のほぼ 100%, OW4 水分子の約 20% はまだこの温度で残ったままである。250 °C までの加熱に伴い、これらの水分子は完全に脱離したが、一方新たな観察として、100 °C まで OW3 席の水分子量が減少していたが、増加に転じた。これら OW 席の水分子量の変化に伴って、Ca 席の陽イオン量も変化している。室温では、Ca4 席の占有率は無視し得るほど低いので、交換性陽イオンは本質的に Ca1, Ca2, Ca3 の 3 つの席のみを占有すると考えてよい。100 °C までの加熱に伴い、Ca1 および Ca2 席の陽イオン量は完全になくなり、代わりに Ca3 席の陽イオン量  $n(\text{Ca3})$  は 0.359(32) (室温) から 1.867(7) (100 °C) へ急激に増加した [これは、席占有率  $\text{SOF}(\text{Ca3})$  の 0.179(16) (室温) から 0.933(4) (100 °C) への増加に対応している]。このように、100 °C での交換性陽イオンの占有席は、ほぼ最大に占有された Ca3 席のみであったことになる。しかしながら、250 °C までさらに加熱すると、Ca3 席の陽イオン量  $n(\text{Ca3})$  は、1.867(7) (100 °C) から 0.154(8) (250 °C) へ急激に減少した [これは、席占有率  $\text{SOF}(\text{Ca3})$  の 0.933(4) (100 °C) から 0.077(4) (250 °C) への減少に対応している]。これに呼応して、急激な陽イオン量の増加が Ca4 および Ca5 席において同時に観察された。特に、 $n(\text{Ca4})$  は 250 °C における 0.982(4) まで増加し、これは Ca4 席のほぼ最大占有率 [ $\text{SOF}(\text{Ca4}) = 0.982(4)$ ] に相当する。このように、OW2/OW2' および OW3 席を除くフレームワーク外占有席に対する占有率の温度依存性は、Zema [10] によって報告された結果に似た傾向を示した。

本研究で得られた席占有率の結果に基づいて、脱水および陽イオン移動のプロセスを表した概略図を Figure 2-8 に示す。室温での OW3 水分子は、どの交換性陽イオンにも結合せずに、O4 フレームワーク酸素原子と OW4 水分子に水素結合している可能性があり [ $\text{OW3}\cdots\text{O4} = 3.058(9) \text{ \AA}$ ,  $\text{OW3}\cdots\text{OW4} = 2.90(2) \text{ \AA}$ ] (Table 2-4)、それらのすべては 100 °C までの加熱に伴って脱離する (Figure 2-8a)。同時に、OW5 水分子のすべても、OW1 水分子の一部および OW4 水分子の大部分とともに脱離する。結果として、OW1 および OW5 水分子と結合している Ca1 イオンと、OW4 水分子に結合している Ca2 イオンは、同時に多量の配位子を失う。Ca1 および Ca2 イオンのそのような不安定性のため、それらはより多くの配位子に囲まれた隣接 Ca3

席に移動するようになる。このように、Ca3 席は 100 °C でほぼ満杯に占有されることになる (Table 2-2)。100 °C での OW2' 水分子は、交換性陽イオンとはまったく結合せず、O1 フレームワーク酸素原子と 2 種類の水分子 (OW1, OW4) に水素結合していると考えられるが [OW2'...O1 = 3.21(19) Å, OW2'...OW1 = 3.08(19) Å, OW2'...OW4 = 3.05(19) Å] (Table 2-4)、250 °C までのさらなる加熱に伴って、それらのすべてが脱離する (Figure 2-8b)。同時に、残存する OW1 水分子と OW4 水分子も完全に脱離する。結果として、100 °C では OW1 および OW4 水分子の両方あるいはどちらか一方と結合している Ca3 イオンの大部分は、さらなる加熱に伴って、多量の配位子を失うことによって隣接する Ca4 および Ca5 席へ移動する。100–250 °C の温度範囲において脱離した水分子の一部は OW3 席へ移動し、その結果、残存する Ca3 イオンと結合する。

回折法によって決定された原子変位パラメータ (ADP) は、原子の位置的乱れに起因する静的変位と原子の熱振動に起因する動的変位の両方の寄与を含む。したがって、原子の位置的乱れが存在すると、ADP は大きく見積もられてしまう。本研究において、100 °C における OW2' 席の ADP と 200 および 250 °C における OW3 席の ADP は、異常に巨大な値に収斂した [ $U^{eq}(OW2') = 2.452(19) \text{ \AA}^2$  (100 °C);  $U^{eq}(OW3) = 1.250(4) \text{ \AA}^2$  (200 °C),  $1.026(9) \text{ \AA}^2$  (250 °C)]。同様の事例は、ゼオライトのようなマイクロポーラス結晶中のフレームワーク外化学種において頻繁に観察されてきた。OW2' 水分子は 100 °C と 200 °C の間のある温度で完全に脱離する (Figure 2-8a)。200 および 250 °C で残存している水分子は OW3 席にのみ存在しており、それらの脱離が TG で観測されたより高温での重量減少をもたらしていると考えられる (Figure 2-2)。したがって、上記で観測された異常に巨大な ADP は、100 °C での OW2' 水分子と 200 °C 以上での OW3 水分子が、それぞれ脱離直前および脱離途中の流体に近い状態にあることを示唆している。

#### 2.3.4 フレームワーク原子間の結合長における温度依存性

Si/Al イオンは、4 個のフレームワーク酸素原子 (O1, O2, O3, O4) によって四面体配位されている。Figure 2-9 は、これら Si/Al–O 結合距離の温度依存性を示している。Si/Al–O 結合距離の平均値は調査された温度範囲において有意な温度依存性を示さないが、個々の Si/Al–O 結合距離は温度とともに有意に変化する。室温における個々の Si/Al–O 結合距離は非常に近く、1.6337(9)から 1.6441(5)の範囲内にあるが、250 °C における結合距離は 1.6075(7)

から 1.6854(15)Å までの広い範囲にわたって分布している。これらの変化に似た傾向は、Zema et al. [10] においても観察された。

100 °C までの加熱に伴い、Ca1 および Ca2 イオンが Ca3 席へ移動することによって、交換性陽イオンのすべてが O4 フレームワーク酸素原子に結合するようになる。結果として、熱膨張効果に加えて、O4 フレームワーク酸素原子周りの結合原子価の Ca3-O4 結合への部分的な分配が、Si/Al-O4 結合の急激な伸長をもたらす。ところが一方、温度の上昇にも関わらず、Si/Al-O2 結合と Si/Al-O3 結合は短くなっていく。これは、O2 フレームワーク酸素原子周りの結合原子価の Si/Al-O2 結合への分配および O3 フレームワーク酸素原子周りの結合原子価の Si/Al-O3 結合への分配が、それぞれ Ca2-O2 結合および Ca2-O3 結合の消失の結果として、増加するためである。100 °C までの加熱に伴って結合距離が短縮するという現象は、Si/Al-O1 結合においても観測される。100 °C まで O1 フレームワーク酸素原子ほどの交換性陽イオンとも結合していないにも関わらず、このような熱膨張効果に反する現象が観察されるのは、Si/Al イオン周りの結合原子価の和を Si/Al の平均価数へ調整させるために生じている可能性がある。

250 °C までのさらなる加熱に伴い、交換性陽イオンの幾つかは、Ca3 から Ca5 席への移動によって、O3 フレームワーク酸素原子と結合する。また、それらは O1 および O2 フレームワーク酸素原子にも結合している可能性がある。なぜなら、Ca5-O1 および Ca5-O2 平均距離 (Table 2-4) は、イオン半径から期待される距離 (例えば、配位数 CN=6 の場合: 2.4 Å [18]) よりもかなり長い、Ca5 席の占有率がかなり低い (Table 2-2) ことによる見かけ上の距離として見なされうるからである。結果として、室温-100 °C の温度範囲で観測される Si/Al-O1 結合距離の減少は、100-250 °C の温度範囲において増加に転じる。Si/Al-O2 と Si/Al-O3 結合距離も減少からほぼ変化のない状態 (すなわち、相対的な増加) に転じる。これらは O1, O2, O3 フレームワーク酸素原子周りの結合原子価が、それぞれ Ca5-O1, Ca5-O2, Ca5-O3 結合に部分的に分配されることに起因する。Si/Al-O4 結合に分配される Si/Al イオン周りの結合原子価は Si/Al-O1, Si/Al-O2, Si/Al-O3 結合への分配が減少する結果として増加するはずであるが、Si/Al-O4 結合距離は急激に増加し続けている。このように、Si/Al-O1, Si/Al-O2, Si/Al-O3 結合距離の温度依存性は、水分子の脱離に伴う交換性陽イオンの移動に密接に関係している結合原子価効果によってもたらされる。ところが一方、Si/Al-O4 結合距離の変化は、そのような結合原子価効果よりもむしろ熱膨張効果によって支配されている。

**Table 2-1.** Summary of crystallographic data, data-collection and refinement parameters.

	RT*	100 °C	200 °C	250 °C
Cell setting	rhombohedral	rhombohedral	rhombohedral	rhombohedral
Space group	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
$a$ (Å)	9.3943(8)	9.372(2)	9.316(2)	9.285(2)
$\alpha$ (°)	94.369(7)	93.29(1)	91.70(1)	91.13(2)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	821.5(1)	819.0(4)	807.5(6)	800.0(6)
Crystal size (mm, diameter)	0.16	0.24	0.20	0.20
Radiation used	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Diffractionmeter	Rigaku AFC-7R	Rigaku AFC-7R	Rigaku AFC-7R	Rigaku AFC-7R
Monochromator	graphite	graphite	graphite	graphite
Scan type	$\omega$ - $2\theta$	$\omega$ - $2\theta$	$\omega$ - $2\theta$	$\omega$ - $2\theta$
$2\theta_{\max}$ (°)	80	80	80	80
Range of $h, k, l$	$0 \leq k \leq 16$ $-16 \leq h, l \leq 16$	$0 \leq h, k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$	$0 \leq h, k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$	$0 \leq h, k \leq 16$ $-16 \leq l \leq 16$
No. of measured reflections	10574	5337	5369	5342
No. of independent reflections after averaging equivalent reflections	1922	1850	1833	1818
$R_{\text{int}}$	0.0302	0.0161	0.0445	0.0311
No. of observed independent reflections using refinements [ $F_o > 3\sigma(F_o)$ ]	1255	1074	919	1041
$R$	0.0275	0.0393	0.0436	0.0374
wR	0.0265	0.0240	0.0294	0.0244
Weighting scheme	$1/\sigma^2( F_o )$	$1/\sigma^2( F_o )$	$1/\sigma^2( F_o )$	$1/\sigma^2( F_o )$

\* Re-refinement results of the RT-structure reported in Nakatsuka et al. [10]

**Table 2-2.** Refined site occupancy factors (SOFs), positional and equivalent isotropic displacement parameters ( $U^{\text{eq}}$ ).

Site	W.p. <sup>§</sup>	RT*					100 °C				
		SOF	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	SOF	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Si/Al	12 <i>i</i>	0.716/0.284	0.10461(3)	0.33313(3)	0.87654(3)	0.01232(3)	0.716/0.284	0.10091(5)	0.33083(5)	0.87083(5)	0.01954(6)
O1	6 <i>f</i>	1.0	0.26123(12)	-0.26123	0	0.03608(11)	1.0	0.26759(15)	-0.26759	0	0.04884(18)
O2	6 <i>g</i>	1.0	0.15196(11)	-0.15196	0.5	0.02856(9)	1.0	0.13833(15)	-0.13833	0.5	0.04225(15)
O3	6 <i>h</i>	1.0	0.25350(12)	0.25350	0.89241(20)	0.03475(13)	1.0	0.24733(14)	0.24733	0.89050(25)	0.05567(22)
O4	6 <i>h</i>	1.0	0.02601(14)	0.02601	0.32391(18)	0.03307(11)	1.0	0.02063(14)	0.02063	0.29839(21)	0.04699(18)
OW1	12 <i>i</i>	0.334(15)	0.808(2)	0.672(3)	0.518(3)	0.327(7)	0.236(15)	0.817(3)	0.686(5)	0.579(3)	0.214(7)
OW2	3 <i>e</i>	0.756(15)	0.5	0.5	0	0.1247(14)	—	—	—	—	—
OW2'	6 <i>h</i>	—	—	—	—	—	0.391(23)	0.491(19)	0.491	0.055(20)	2.452(19)
OW3	2 <i>c</i>	0.559(28)	0.2543(10)	0.2543	0.2543	0.0768(4)	—	—	—	—	—
OW4	6 <i>h</i>	0.465(37)	0.313(4)	0.313	0.562(2)	0.371(5)	0.089(29)	0.224(4)	0.224	0.451(3)	0.049(3)
OW5	6 <i>g</i>	0.381(19)	0.3647(10)	-0.3647	0.5	0.385(6)	—	—	—	—	—
Ca1	2 <i>c</i>	0.331(5)	0.4071(3)	0.4071	0.4071	0.06874(14)	—	—	—	—	—
Ca2	6 <i>h</i>	0.148(4)	0.5830(3)	0.5830	0.2315(6)	0.0494(5)	—	—	—	—	—
Ca3	2 <i>c</i>	0.179(16)	0.2096(18)	0.2096	0.2096	0.0622(6)	0.933(4)	0.18311(9)	0.18311	0.18311	0.05620(5)
Ca4	1 <i>a</i>	0.064(11)	0	0	0	0.168(3)	—	—	—	—	—
Ca5	6 <i>h</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

\* Re-refinement results of the RT-structure reported in Nakatsuka et al. [10]

§ Wyckoff position

**Table 2-2.** (Continued) Refined site occupancy factors (SOFs), positional and equivalent isotropic displacement parameters ( $U^{\text{eq}}$ ).

Site	W.p. <sup>§</sup>	200 °C					250 °C				
		SOF	x	y	z	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	SOF	x	y	z	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Si/Al	12i	0.716/0.284	0.09393(8)	0.32930(7)	0.86171(7)	0.02342(9)	0.716/0.284	0.09224(6)	0.32948(6)	0.85869(6)	0.02061(6)
O1	6f	1.0	0.28553(21)	-0.28553	0	0.04337(22)	1.0	0.29083(16)	-0.29083	0	0.03762(16)
O2	6g	1.0	0.12308(21)	-0.12308	0.5	0.04727(22)	1.0	0.12161(17)	-0.12161	0.5	0.04208(16)
O3	6h	1.0	0.24343(17)	0.24343	0.87010(27)	0.04603(24)	1.0	0.24253(14)	0.24253	0.86429(22)	0.04122(19)
O4	6h	1.0	-0.00104(18)	-0.00104	0.26671(27)	0.04276(22)	1.0	-0.00655(14)	-0.00655	0.26309(20)	0.03327(15)
OW1	12i	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OW2	3e	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OW2'	6h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OW3	2c	0.447(28)	0.296(2)	0.296	0.296	1.250(4)	0.407(34)	0.307(3)	0.307	0.307	1.026(9)
OW4	6h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OW5	6g	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca1	2c	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca2	6h	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca3	2c	0.263(5)	0.1673(4)	0.1673	0.1673	0.05536(22)	0.077(4)	0.1624(14)	0.1624	0.1624	0.0496(6)
Ca4	1a	0.824(5)	0	0	0	0.02642(5)	0.982(4)	0	0	0	0.02389(4)
Ca5	6h	0.106(4)	0.4293(13)	0.4293	-0.0202(21)	0.183(3)	0.131(3)	0.4213(9)	0.4213	-0.0082(16)	0.194(2)

<sup>†</sup> Re-refinement results of the RT-structure reported in Nakatsuka et al. [10]<sup>§</sup> Wyckoff position

**Table 2-3.** Refined anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ).

Site	RT*					
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Si/Al	0.01124(11)	0.00958(12)	0.01592(13)	0.00102(8)	0.00117(9)	-0.00055(8)
O1	0.0308(5)	0.0308	0.0415(9)	-0.0028(6)	-0.0107(4)	-0.0107
O2	0.0357(5)	0.0357	0.0150(5)	0.0076(6)	0.0023(4)	0.0023
O3	0.0228(4)	0.0228	0.0596(11)	0.0084(5)	0.0034(5)	0.0034
O4	0.0314(5)	0.0314	0.0389(8)	0.0131(6)	0.0057(5)	0.0057
OW1	0.24(2)	0.43(4)	0.27(2)	-0.26(3)	0.05(1)	-0.01(2)
OW2	0.105(9)	0.129(8)	0.129	-0.044(5)	-0.044	0.044(8)
OW3	0.073(4)	0.073	0.073	-0.018(4)	-0.018	-0.018
OW4	0.52(5)	0.52	0.10(2)	0.01(4)	0.14(2)	0.14
OW5	0.40(4)	0.40	0.33(3)	0.35(4)	-0.19(3)	-0.19
Ca1	0.066(2)	0.066	0.066	-0.014(1)	-0.014	-0.014
Ca2	0.041(2)	0.041	0.065(4)	-0.017(2)	0.008(1)	0.008
Ca3	0.065(7)	0.065	0.065	0.024(5)	0.024	0.024
Ca4	0.16(4)	0.16	0.16	-0.04(2)	-0.04	-0.04
100 °C						
Si/Al	0.0178(2)	0.0140(2)	0.0261(3)	0.0008(2)	-0.0008(2)	-0.0019(2)
O1	0.0440(8)	0.0440	0.0540(13)	0.0029(11)	-0.0162(8)	-0.0162
O2	0.0512(9)	0.0512	0.0231(10)	-0.0060(12)	0.0012(6)	0.0012
O3	0.0333(7)	0.0333	0.0996(19)	0.0041(10)	-0.0010(9)	-0.0010
O4	0.0475(8)	0.0475	0.0462(13)	0.0143(11)	-0.0016(8)	-0.0016
OW1	0.13(1)	0.25(4)	0.24(3)	-0.08(2)	0.04(1)	-0.17(3)
OW2*	1.33(4)	1.33	4.60(19)	-0.50(7)	0.08(8)	0.08
OW4	0.059(17)	0.059	0.025(19)	0.029(18)	-0.025(10)	-0.025
Ca3	0.0565(6)	0.0565	0.0565	0.0063(4)	0.0063	0.0063
200 °C						
Si/Al	0.0242(3)	0.0181(3)	0.0277(4)	-0.0004(3)	-0.0006(3)	-0.0019(3)
O1	0.0446(10)	0.0446	0.0399(16)	-0.0058(14)	-0.0042(9)	-0.0042
O2	0.0525(11)	0.0525	0.0362(15)	-0.0003(15)	-0.0021(9)	-0.0021
O3	0.0389(10)	0.0389	0.0593(19)	0.0028(14)	-0.0073(10)	-0.0073
O4	0.0431(10)	0.0431	0.0428(17)	0.0079(13)	0.0040(9)	0.0040
OW3	1.22(6)	1.22	1.22	-0.49(2)	-0.49	-0.49
Ca3	0.056(3)	0.056	0.056	0.006(2)	0.006	0.006
Ca4	0.0268(7)	0.0268	0.0268	0.0074(6)	0.0074	0.0074
Ca5	0.189(16)	0.189	0.162(21)	-0.061(18)	-0.047(10)	-0.047
250 °C						
Si/Al	0.0216(3)	0.0145(3)	0.0256(3)	-0.0006(2)	-0.0002(2)	-0.0018(2)
O1	0.0375(8)	0.0375	0.0374(13)	-0.0035(11)	-0.0037(7)	-0.0037
O2	0.0489(9)	0.0489	0.0283(11)	0.0051(12)	-0.0036(7)	-0.0036
O3	0.0364(8)	0.0364	0.0505(15)	0.0039(11)	-0.0040(8)	-0.0040
O4	0.0360(7)	0.0360	0.0279(12)	0.0059(10)	-0.0011(7)	-0.0011
OW3	1.02(11)	1.02	1.02	-0.14(6)	-0.14	-0.14
Ca3	0.050(7)	0.050	0.050	0.020(6)	0.020	0.020
Ca4	0.0242(4)	0.0242	0.0242	0.0095(4)	0.0095	0.0095
Ca5	0.159(10)	0.159	0.254(20)	-0.017(10)	-0.092(9)	-0.092

\* Re-refinement results of the RT-structure reported in Nakatsuka et al. [10]

**Table 2-4.** Selected interatomic distances (Å) of about 3.2 Å or less.

RT*					
Si/Al–O1	1.6337(9)	Ca3–O4	2.686(17) × 3	OW3···O4	3.058(9) × 3
Si/Al–O2	1.6441(5)	Ca3–OW1	2.74(3) × 6	OW3···OW1	2.33(3) × 6
Si/Al–O3	1.6380(12)	Ca3–OW3	0.669(18)	OW3···OW4	2.90(2) × 3
Si/Al–O4	1.6405(14)	Ca4–O4	3.0238(17) × 6	OW4···OW1	1.33(4) × 2
Ca1–OW1	2.28(2) × 6	OW1···O1	3.19(2)	OW4···OW1	3.01(4) × 2
Ca1–OW3	2.289(9)	OW1···OW1	1.87(5)	OW4···OW3	2.90(2)
Ca1–OW4	1.99(3) × 3	OW1···OW1	2.13(5)	OW4···OW5	1.86(4) × 2
Ca1–OW5	2.327(10) × 6	OW1···OW2	2.52(2)	OW4···OW5	3.14(4) × 2
Ca2–O2	2.803(4) × 2	OW1···OW3	2.33 (3)	OW5···O2	2.931(10)
Ca2–O3	2.501(4)	OW1···OW4	1.33 (4)	OW5···OW1	2.49(2) × 2
Ca2–OW1	2.50(3) × 2	OW1···OW4	3.01 (4)	OW5···OW1	3.11(2) × 2
Ca2–OW2	2.310(5)	OW1···OW5	2.49(2)	OW5···OW1	3.19(3) × 2
Ca2–OW4	2.23(3)	OW1···OW5	3.11 (2)	OW5···OW4	1.86(4) × 2
Ca2–OW4	2.71(4) × 2	OW1···OW5	3.19(3)	OW5···OW4	3.14(4) × 2
Ca2–OW5	1.590(10) × 2	OW2···O3	3.1963(12) × 2	OW5···OW5	1.865(14) × 2
Ca3–O3	3.093(17) × 3	OW2···OW1	2.52(2) × 4	Ca3···Ca4	3.140(16)
100 °C					
Si/Al–O1	1.6233(12)	OW1···O3	3.12(3)	OW2'···O1	3.21(19) × 2
Si/Al–O2	1.6123(6)	OW1···O4	3.19(4)	OW2'···OW1	2.19(19) × 2
Si/Al–O3	1.6249(15)	OW1···OW1	1.45(8)	OW2'···OW1	3.08(19) × 2
Si/Al–O4	1.6654(15)	OW1···OW1	1.79(8)	OW2'···OW2'	1.1(4)
Ca3–O3	2.930(2) × 3	OW1···OW1	2.81(5) × 2	OW2'···OW4	3.05(19) × 2
Ca3–O4	2.4324(18) × 3	OW1···OW1	3.24(5)	OW4···O4	2.87(3)
Ca3–OW1	2.48(3) × 6	OW1···OW2'	2.19(19)	OW4···OW1	1.00(6) × 2
Ca3–OW4	2.52(3) × 3	OW1···OW2'	3.08(19)	OW4···OW1	2.35(5) × 2
		OW1···OW4	1.00(6)	OW4···OW2'	3.05(19) × 2
		OW1···OW4	2.35(5)	OW4···OW4	3.11(6) × 2
200 °C					
Si/Al–O1	1.6395(18)	Ca3–O4	2.409(4) × 3	Ca5–O3	2.579(13)
Si/Al–O2	1.6068(8)	Ca3–OW3	2.02(2)	Ca3···Ca4	2.619(4)
Si/Al–O3	1.6278(18)	Ca4–O4	2.485(3) × 6	Ca4···Ca3	2.619(4) × 2
Si/Al–O4	1.6848(20)	Ca5–O1	3.014(12) × 2	Ca5···Ca5	1.86(2)
Ca3–O3	2.979(5) × 3	Ca5–O2	3.079(13) × 2		
250 °C					
Si/Al–O1	1.6465(15)	Ca3–O4	2.412(13) × 3	Ca5–O3	2.578(10)
Si/Al–O2	1.6075(7)	Ca3–OW3	2.27(3)	Ca3···Ca4	2.560(12)
Si/Al–O3	1.6263(15)	Ca4–O4	2.447(2) × 6	Ca4···Ca3	2.560(12) × 2
Si/Al–O4	1.6854(15)	Ca5–O1	2.957(8) × 2	Ca5···Ca5	2.048(16)
Ca3–O3	2.985(13) × 3	Ca5–O2	3.063(9) × 2		

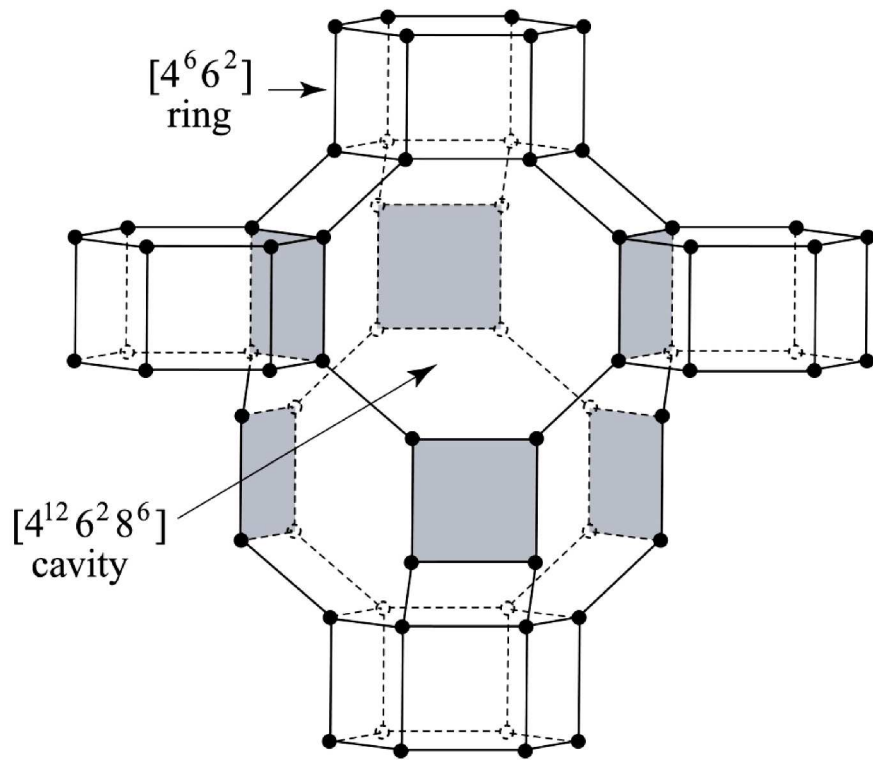
\* Calculated from the re-refinement results

**Table 2-5.** Comparison of total numbers of water molecules [ $\Sigma n(\text{OW})$ ] and exchangeable cations [ $\Sigma n(\text{Ca})$ ] per formula unit from the refined SOFs with those from TG and AAS.

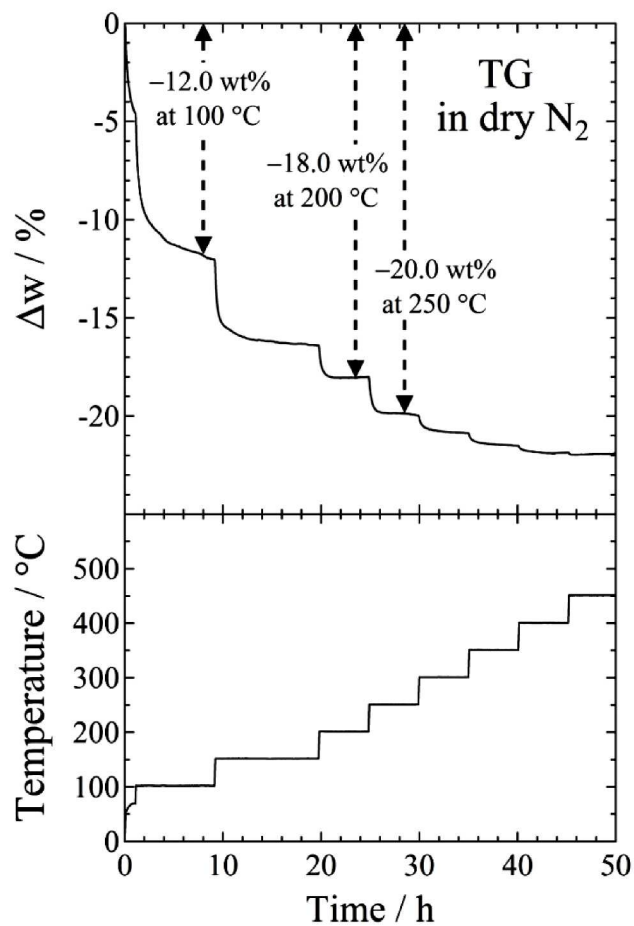
	RT	100 °C	200 °C	250 °C
<b>From the refined SOFs</b>				
$\Sigma n(\text{OW})$	12.46*	5.72	0.89	0.81
$\Sigma n(\text{Ca})$	1.97*	1.87	1.99	1.92
<b>From TG and AAS</b>				
$\Sigma n(\text{OW})$	12.47 <sup>§</sup>	5.71	2.33	1.21
$\Sigma n(\text{Ca})$	2.06 <sup>§</sup>	2.06 <sup>§</sup>	2.06 <sup>§</sup>	2.06 <sup>§</sup>

\* Calculated from the re-refinement results

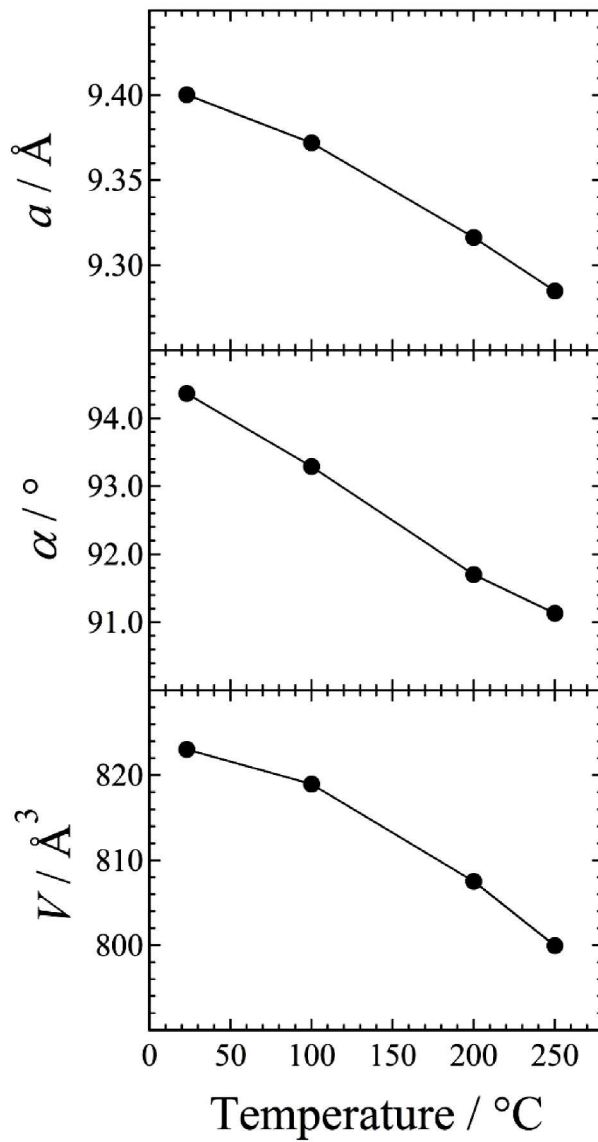
<sup>§</sup> From Nakatsuka et al. [10]



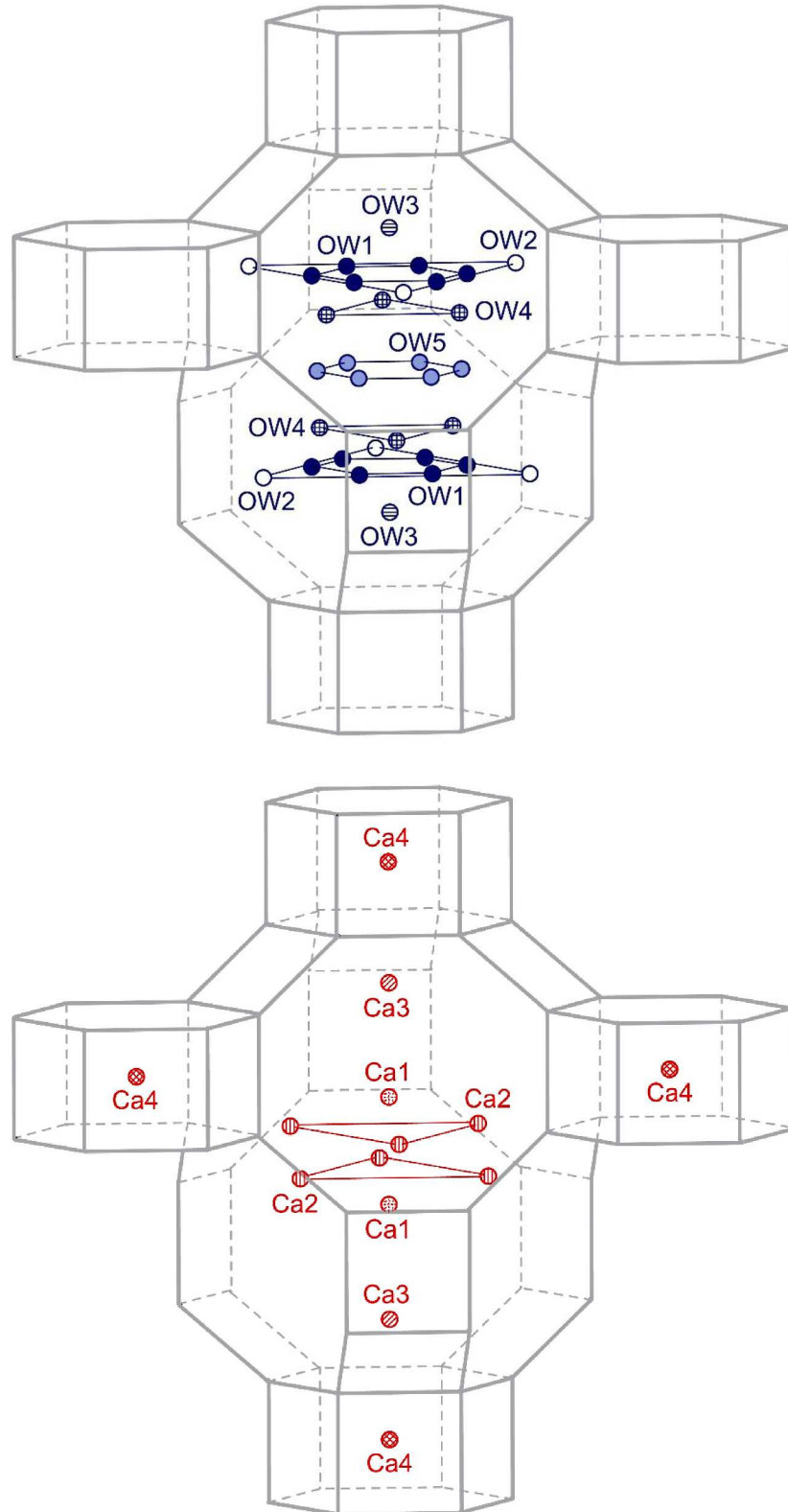
**Figure 2-1.** Framework structure drawn by linking Si/Al positions denoted with circles. Shaded quadrilaterals represent the 4-rings attaching the  $[4^6 6^2]$ -rings, four of which are shown in the figure.



**Figure 2-2.** TG curve measured under a continuous flow of dry N<sub>2</sub> gas. The temperatures were held for several hours at intervals of 50 °C until the weight losses became unchanged at each of holding temperatures.



**Figure 2-3.** Temperature dependence of the unit-cell parameters ( $a$ ,  $\alpha$ ) and volume ( $V$ ).

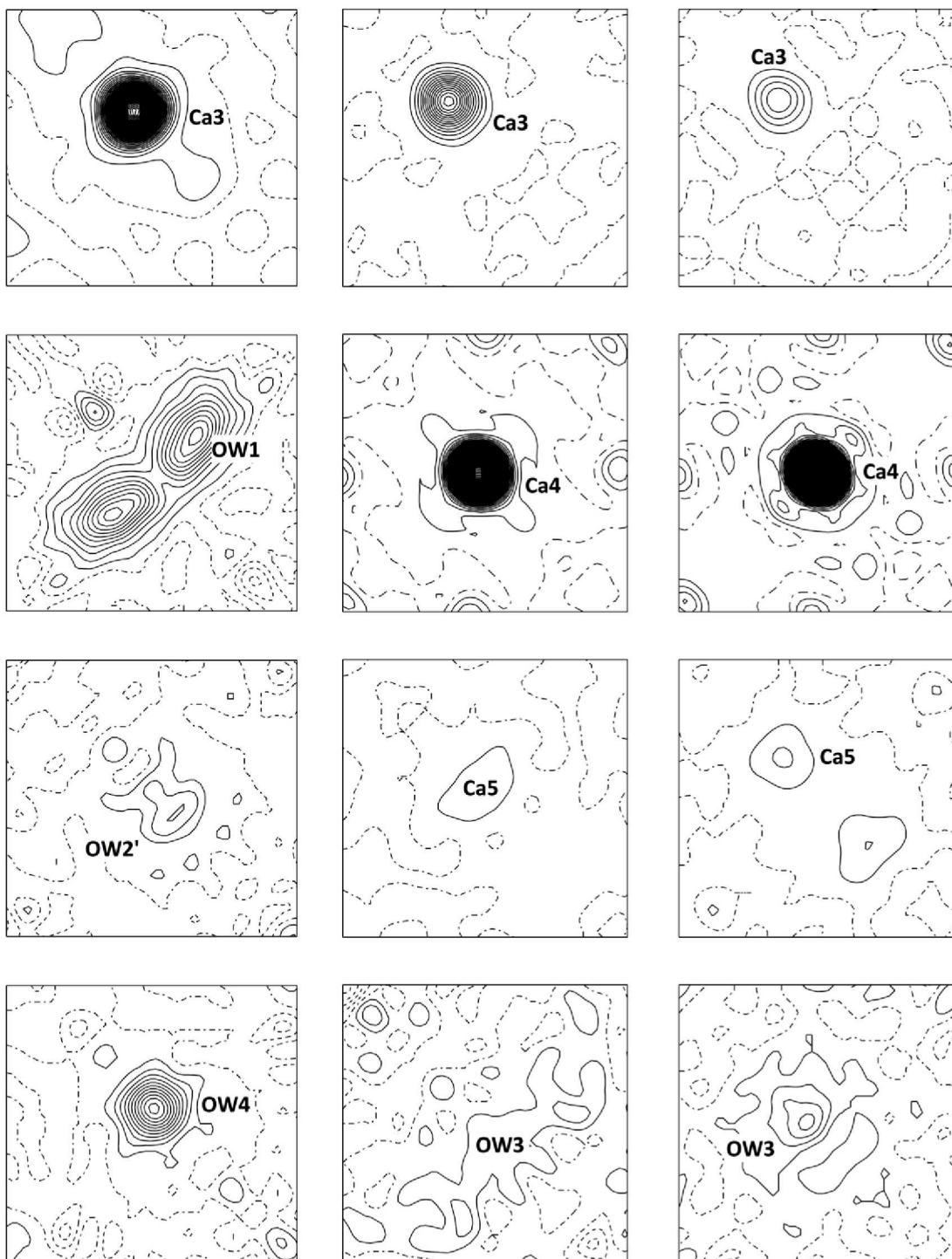


**Figure 2-4.** Configurations of equivalent positions in the extraframework sites (OW1–OW5, Ca1–Ca4) at RT reported by Nakatsuka et al. [10].

(a) 100 °C

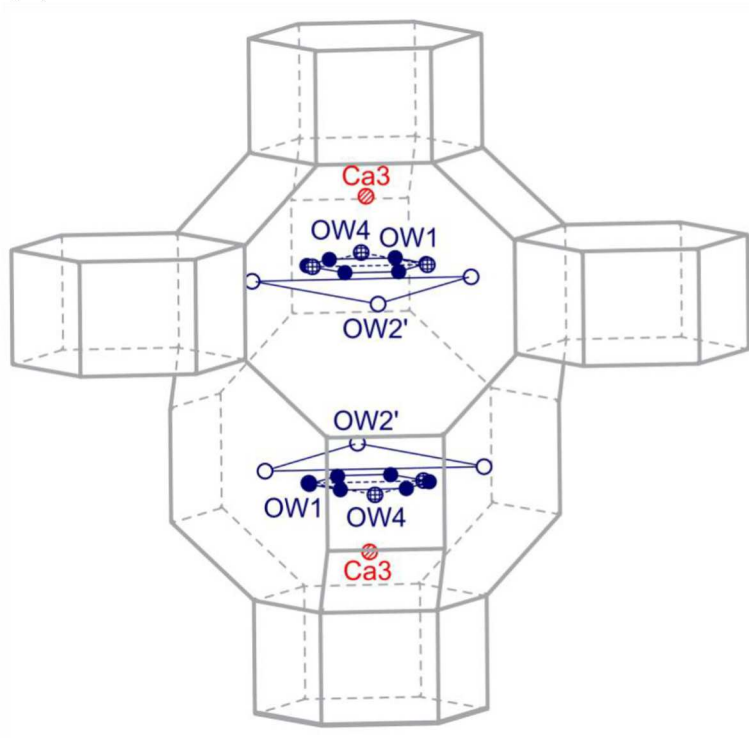
(b) 200 °C

(c) 250 °C

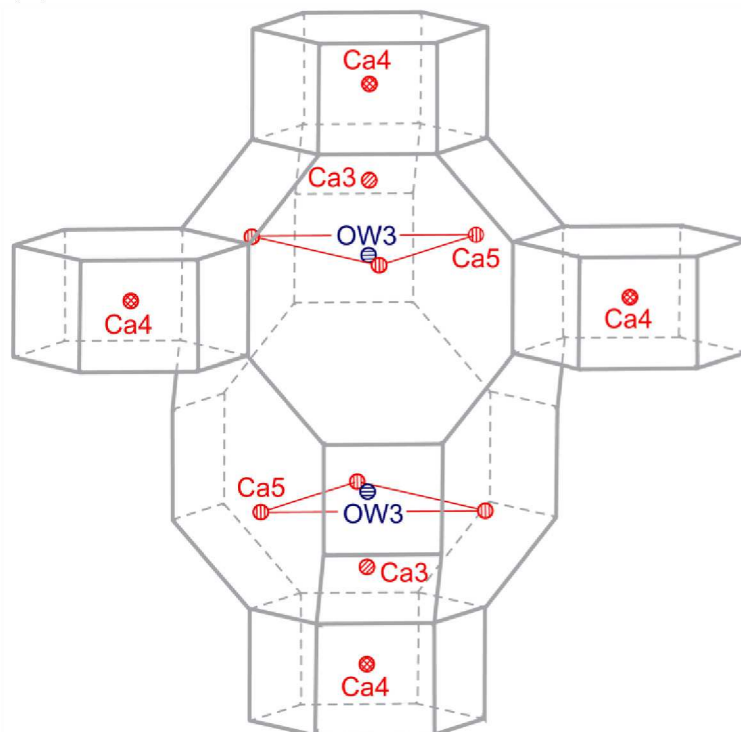


**Figure 2-5.** Residual electron density distributions around the extraframework sites detected at (a) 100, (b) 200 and (c) 250 °C. The contour intervals are  $0.5 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  for the distribution maps around Ca sites and  $0.1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  for the distribution maps around OW sites. Positive contours are solid lines.

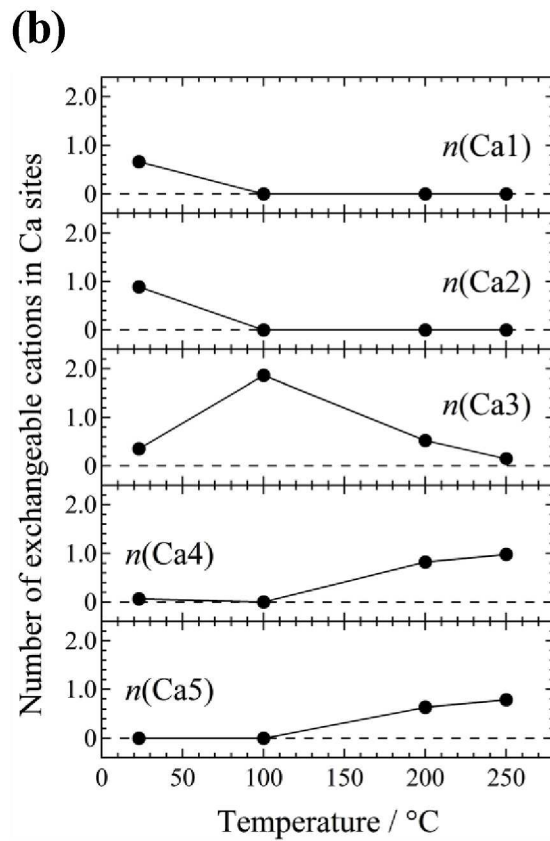
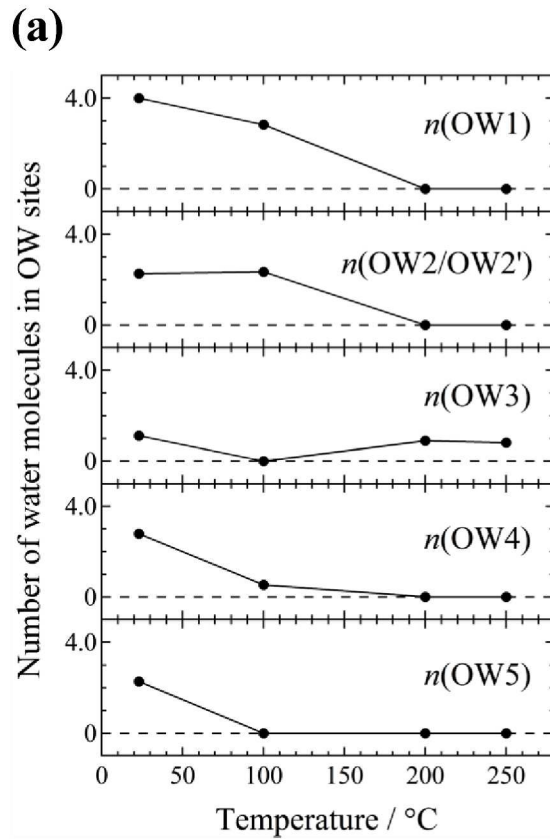
(a) 100 °C



(b) 200 and 250 °C

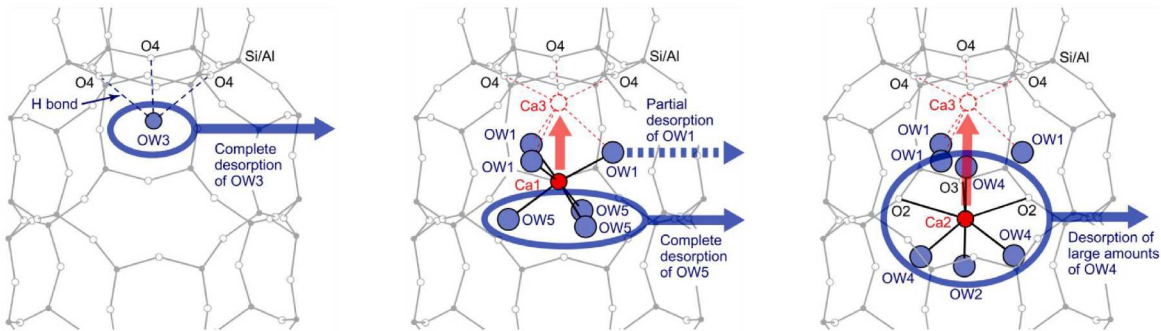


**Figure 2-6.** Configurations of equivalent positions in the extraframework sites at (a) 100 °C and at (b) 200 and 250 °C.

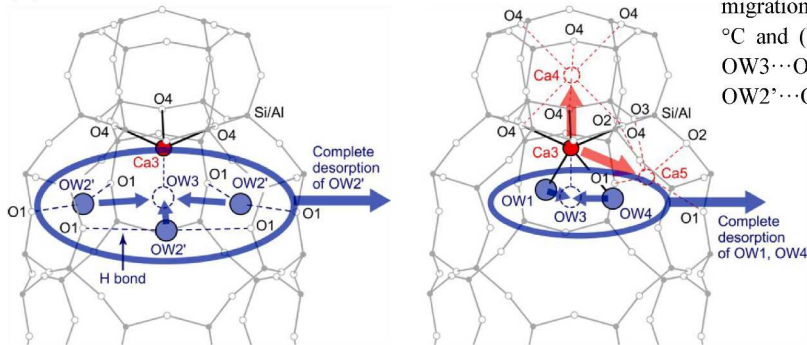


**Figure 2-7.** Temperature dependence of the numbers of (a) water molecules in OW sites [ $n(\text{OW})$ ] and (b) exchangeable cations in Ca site [ $n(\text{Ca})$ ] per formula unit (pfu) calculated from SOFs.

**(a) RT–100 °C**



**(b) 100–250 °C**



**Figure 2-8.** Schematic view of the dehydration and cation migration processes in the temperature ranges of (a) RT–100 °C and (b) 100–250 °C. The hydrogen bonds expected in OW3···OW4 separation in (a) and OW2'···OW1 and OW2'···OW4 separations in (b) are not denoted in the figure.

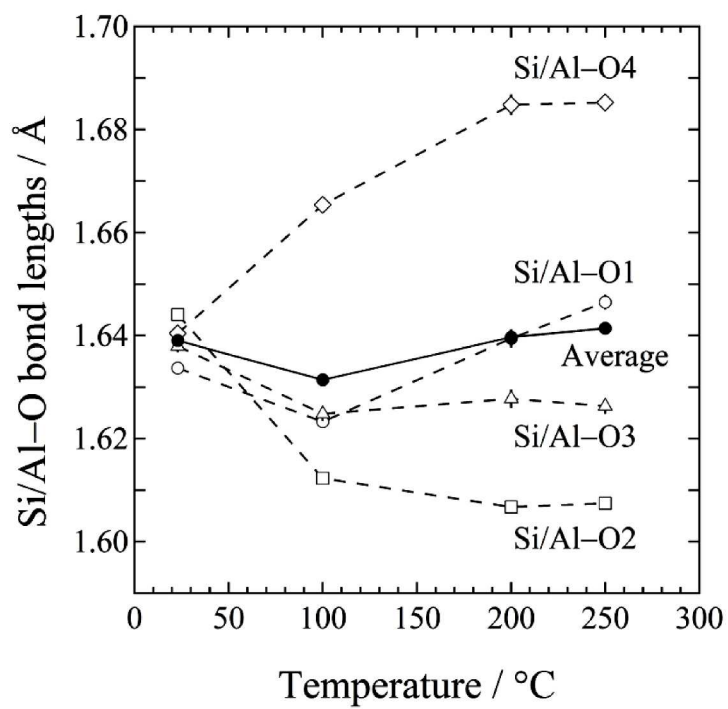


Figure 2-9. Temperature dependence of Si/Al-O bond lengths.

## 参考文献

- [1] W. Baek, S. Ha, S. Hong, S. Kim, Y. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* 264 (2018) 159–166.
- [2] L.C. Harnett, L.J. Gardner, S-K. Sun, C. Mann, N.C. Hyatt, *J. Nuclear Sci. Technol.* 56 (2019) 891–901.
- [3] A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama, T. Mizota, *Microporous Mesoporous Mater.* 102 (2007) 188–195.
- [4] L.S. Dent, J.V. Smith, *Nature* 181 (1958) 1794–1796.
- [5] J.V. Smith, F. Rinaldi, L.S.D. Glasser, *Acta Crystallogr.* 16 (1963) 45–53.
- [6] J.J. Pluth, J.V. Smith, W.J. Mortier, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 1001–1007.
- [7] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Zeolites* 3 (1983) 205–208.
- [8] I.K. Butikova, Yu.F. Shepelev, Yu.I. Smolin, *Kristallografiya* 38 (1993) 68–72.
- [9] E. Passaglia, O. Ferro, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1729–1735.
- [10] M. Zema, S.C. Tarantino, G. Montagna, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5876–5887.
- [11] W.J. Mortier, J.J. Pluth, J.V. Smith, *Mater. Res. Bull.* 12 (1977) 97–102.
- [12] I.K. Butikova, Yu.F. Shepelev, Yu.I. Smolin, *Kristallografiya* 38 (1993) 68–72.
- [13] S. Sasaki, RADY. A Fortran Program for the Least-Squares Refinement of Crystal Structures. National Laboratory for High Energy Physics, Japan, 1987.
- [14] A.J.C. Wilson (Ed.), *International Tables for Crystallography*, vol. C. Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [15] M. Tokonami, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 486.
- [16] P.J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 129–147.
- [17] P.J. Becker, P. Coppens, *Acta Crystallogr.* A30 (1974) 148–153.
- [18] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751–767.

## 第三章

**Cs 交換チャバサイトの単結晶 X 線回折法による  
構造研究：その優れた Cs 交換能力に対する結晶化学的要因**

### 3.1 緒言

第一章にて述べたとおり、チャバサイトは福島第一原子力発電所事故の汚染水から放射性 Cs を除去する目的で使用されており、その優れた Cs 除去性能が知られている (例えば [1])。チャバサイトのフレームワーク外化学種 (水分子と交換性陽イオン) の結晶学的配置について Nakatsuka et al. (2007) [2] は、単結晶 X 線回折法を用いて、水和天然 Ca チャバサイトにおいて、部分占有した 5 つの水分子席 (OW1–OW5) と部分占有した 4 つの交換性陽イオン席 (Ca1–Ca4) が存在することを明らかにした。その後、これらの知見に基づいて、さらにこの試料のその場高温単結晶 X 線回折法による構造研究を行い、Ca チャバサイトの脱水と陽イオン移動のプロセスを結晶化学的観点から明らかにすることに成功した [3]。この成果については、本論文第二章で述べたとおりである。一方、Cs 交換チャバサイトの結晶構造に関する報告は、直接的に Cs イオンの挙動を知るために非常に重要であるにも関わらず、単結晶 X 線構造解析による研究は、我々の知る限り 1 件しかなく [4]、この文献で報告されているフレームワーク外化学種の位置の妥当性について詳細には検討されていない。一方で粉末 X 線回折強度測定によるリートベルト解析によって Cs 交換チャバサイトの結晶構造解析を行った例は複数ある。例えば Kong et al. [5] では、多数の陽イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ) 交換のなかのひとつとして Cs 交換実験とリートベルト解析が実施されたが、その目的が異なる陽イオン交換体についての比較であるため、Cs 交換体の結晶構造についての詳細な議論はされていない。また Parsons et al. [6] では、合成 K チャバサイトに Cs 交換処理を行い、Cs 交換中のその場粉末 X 線回折強度測定によるリートベルト解析が実施されたが、その初期構造モデルは前述の Kong et al. [5] に基づくものであり、この情報から占有率、座標、等方性原子変位パラメータを精密化したに過ぎない。さらに、これら [5, 6] の原子変位パラメータはいずれも等方性であり、異方性ではないため、解析に用いたモデル構造は実際の結晶構造よりも単純化されていると考えられる。特に  $\text{Cs}^+$  に関しては電子数が 54 個と多いため、等方性原子変位パラメータを用いることの誤差がモデル構造から計算した構造因子の位相に大きく影響する。この位相の誤差が結晶構造解析の精度を大きく左右する。また等方性原子変位パラメータを用いると、異方性原子変位パラメータを用いる場合と比べて、占有率の正確性を劣らせる。これらの改善には異方性原子変位パラメータをより正確に精密化できる単結晶 X 線回折法の選択が適している。

そこで、本章において、Nakatsuka et al. (2007) [2] および本論文第二章 [3] で扱った試料と

は異なる産地から産出した水和天然 Ca チャバサイトおよびその交換性陽イオンの大部分が Cs 交換された Cs 交換体の単結晶 X 線回折法による構造研究を行った。その結果として、Cs 交換体におけるフレームワーク外化学種の位置に関するいくつかの新たな知見を報告し、チャバサイトが高効率な放射性元素除去剤として優れた Cs 交換能力をもつ理由を結晶化学的観点から議論する。

## 3.2 実験と解析

### 3.2.1 Cs 交換処理と化学分析

本研究では、米国オレゴン州 (Burnt Cabin Creek, Spray, Wheeler Co.) 産の水和天然 Ca チャバサイトの単結晶を用いた。その単結晶試料は Cs 交換処理のために約 500  $\mu\text{m}$  以下の大きさに粗く粉砕された。Cs 交換体は、粉砕した結晶 (0.0660 g) を 1 M の濃度に調整した CsCl 水溶液 (25 mL) 中 353 K で 64 日間振とう処理して得られた。その水溶液は、試薬特級の CsCl 粉末 (FUJIFILM Wako Pure Chemical Co.) を超純水に溶解して作製した。得られた試料を超純水で数回洗浄し、数日間風乾した。MAC Science 社製 TG-DTA2000S 熱重量測定装置 (TG) によって、1073 K まで加熱して、水和天然 Ca チャバサイトとその Cs 交換体の含水量を決定した (Figure 3-1)。JEOL 製 JXA-iSP100 電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いて、それらの陽イオン含有量を分析した。Cs 交換処理前後の両試料を樹脂に埋め込んで研磨し、EPMA による後方散乱電子 (BE) 像観察を複数の結晶粒に対して行った (Figure 3-2)。

EPMA 定量分析は、加速電圧 15 kV、ビーム電流 3 nA にて実施し、標準試料には Si と Na について  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ 、Al に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、Cs に CsI、Ca に  $\text{CaSiO}_3$ 、K に  $\text{KTiOPO}_4$  を用いた。Cs 交換体試料は電子線ビームによる損傷に非常に敏感であった。そのため X 線強度や試料の損傷が少ないことを確認しながら、通常の場合 (3  $\mu\text{m}$ ) よりもはるかに大きいビーム径 (100  $\mu\text{m}$ ) で定量分析を行った。X 線回折実験に用いた試料自体は研磨領域がビーム径より小さいため EPMA 定量分析には用いず、代わりに、ビーム径より十分大きく組成的に均一な研磨領域をもつ他の結晶粒 (Figure 3-2b) を分析した。Figure 3-2a の例に示すように、水和天然 Ca チャバサイトすなわち Cs 交換処理前の試料の組成は、粒子サイズに関係なく、結晶粒内部全体に亘って完全に均一であることを確認した。そのため、水和天然 Ca チャバサイトの EPMA 定量分析は、100  $\mu\text{m}$  のビーム径を用いて、約 5 mm 以上の巨大な単一結晶粒上の 10 点で行った。

これら 10 点の分析結果の平均を Table 3-1 に示す。水和天然 Ca チャバサイトの各分析値に対する標準偏差は、各分析値の分散から見積もった。一方、Cs 交換体においては、約 150  $\mu\text{m}$  以下の小さな結晶粒はその内部全体に亘って組成的に均一であることを確認した。そのような微小結晶粒の EPMA 測定に対する試料調製（樹脂包埋と研磨）は、極めて困難であるため、ごく限られた結晶粒に対してのみ成功した。しかし、実際には、入射電子ビームが結晶粒からはみ出すリスクを回避するため、このサイズよりも十分大きな単一結晶粒が Cs 交換体の EPMA 定量分析に対して選ばれ、その組成的に均質な領域上の 1 点のみで分析した。この方法で得られた分析値 (Table 3-1) は、電子ビームが照射されたこの広範な領域全体に亘って平均された組成を反映している。Cs 交換体の各分析値に対する標準偏差は、X 線計数値の統計的揺らぎから理論的に見積もった。

得られた化学式は、水和天然 Ca チャバサイトに対して  $(\text{Ca}_{1.86}\text{Na}_{0.13}\text{K}_{0.09})(\text{Al}_{3.98}\text{Si}_{8.03})\text{O}_{24} \cdot 12.38\text{H}_2\text{O}$ 、Cs 交換体に対して  $(\text{Cs}_{2.66}\text{Ca}_{0.45}\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.10})(\text{Al}_{4.04}\text{Si}_{8.04})\text{O}_{24} \cdot 8.52\text{H}_2\text{O}$  である。3 $\sigma$ の誤差の範囲内で、Si と Al の含有量は Cs 交換処理前後で変化せず、両試料におけるフレームワーク陽イオンの総数 [化学式単位当たり (pfu) の Si と Al の総数は、前者に対して 12.01(6) pfu、後者に対して 12.08(7) pfu] は、理論的 (結晶学的) 最大許容量である 12 pfu と一致している。交換性陽イオンの正電荷の合計は、前者で +3.94(6) pfu、後者で +3.71(5) pfu であり、 $\text{Al}^{3+}$  イオンの数によって定義されるフレームワークの負電荷の合計は、前者で -3.98(5) pfu、後者で -4.04(5) pfu である。このように、両試料において得られた組成は、3 $\sigma$ の誤差の範囲内で電荷バランスを維持していると考えてよい。

### 3.2.2 単結晶 X 線回折強度測定

X 線回折実験に対して、 $110 \times 100 \times 60 \mu\text{m}^3$  の大きさの水和天然 Ca チャバサイト単結晶と  $140 \times 120 \times 70 \mu\text{m}^3$  の大きさの Cs 交換体を選び、ガラスファイバーの先端にマウントした後、それらをシリカガラスキャピラリーに入れた。ここで選んだ Cs 交換試料そのものを、X 線回折実験後の BE 像観察用試料として作製した。Figure 3-2c はまさにこの試料を示しており、それは組成的に均一であることを示している。回折強度測定は、回転対陰極型 X 線発生装置と電荷結合素子 (CCD) 検出器を備えた Bruker 製 SMART APEXII Ultra 回折計を用いて、室温 (296 K) のもと 50 kV  $\cdot$  24 mA の出力条件で行った。人工多層膜ミラーによって単色化され

た集光 Mo K $\alpha$ 線 ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) が用いられ、連続 $\omega$ -スキャンモードにおける従来の振動法を測定に適用した。第二章では四軸回折計を用いたが、本章では測定時間短縮のために、より測定時間の短い CCD 検出器搭載の回折計を選択した。後述の二次元検出器用の吸収補正プログラムは、結晶形状による X 線強度減衰の方位差の補正に優れているため、第二章で実施した球状成形は行わず、単結晶試料は粉碎したままの形状で測定に供された。

格子定数は、 $4.3^\circ < 2\theta < 56.1^\circ$ の範囲内の反射のセット（水和天然 Ca チャバサイトに対して 3334 個の反射，Cs 交換体に対して 3067 個の反射）から最小二乗法によって決定された。水和天然 Ca チャバサイトに対して総計 9859 個の反射と Cs 交換体に対して 9651 個の反射の強度が、この  $2\theta$  範囲内 ( $-12 \leq h, k, l \leq 12$  に相当) で測定された。強度データは、プログラム SAINT [7]を用いて積分され、ローレンツ偏光因子に対して補正された。マルチスキャン法による吸収補正は、二次元検出器用のプログラム SADABS [8]を用いて行われた。これらの補正の後、強度データはラウエ対称 $\bar{3}m$ において平均され、その結果、水和天然 Ca チャバサイトに対して 754 個の独立反射と Cs 交換体に対して 756 個の独立反射を得た。等価反射の一致度因子 ( $R_{int}$ ) は、前者の試料で 0.0526、後者の試料で 0.0879 であった。

### 3.2.3 構造解析

すべての計算は、Bruker 製 APEX3 [9] 結晶学ソフトウェアパッケージに収録されているプログラムを用いて行われ、結晶構造はプログラム SHELXT [10] を用いて Intrinsic Phasing 法によって決定された。構造精密化は、完全マトリックス最小二乗法プログラム SHELXL [11, 12] によって  $|F_o|^2$  に基づいて行われた。構造精密化において、Al $^{3+}$  と Si $^{4+}$  の散乱因子 [13] がアルミノ珪酸塩フレームワーク中の陽イオンに対して用いられ、フレームワークおよび水分子中の酸素原子に対して O $^{2-}$  の散乱因子 [14] が用いられた。Cs $^+$ 、Ca $^{2+}$ 、Na $^+$ 、K $^+$  [13] の散乱因子は、フレームワーク外（構造細孔中）の交換性陽イオンに対して用いられた。各散乱因子に対して、異常分散項 [13] が適用された。水分子中の酸素原子と交換性陽イオンの位置の決定には差フーリエ法が用いられたが、水分子中の水素原子の位置は散乱能が低いいため決定されなかった。ここで検出された各差電子密度ピークは、結晶化学的考察に基づいて、合理的に交換性陽イオンあるいは水分子のいずれかに割り当てられた。最小二乗法による構造精密化は、精密化された席占有率から得られた化学組成が、化学分析から得られたものと一致する

か、あるいは、できるだけ近くなるまで、原子割り当てを修正しながら繰り返された。構造解析の詳細な手順は、Nakatsuka et al. (2007) [2] で行ったものと本質的に同じである。構造精密化において、アルミノ珪酸塩フレームワークに属する  $\text{Si}^{4+}$  と  $\text{Al}^{3+}$  の席占有率は、化学分析で得られた値で固定した。フレームワーク外化学種の席占有率は、部分占有として扱うために、SHELXL の FVAR コマンドを用いて精密化された。特に、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  イオンは、EPMA の結果から得られた同じ Ca : Na : K 比で各 Ca 席を占有していると仮定された。Cs 交換体の Cs イオンの総数は、EPMA の結果から得られた 2.66 pfu を維持するように、SHELXL の SUMP コマンドを用いて Cs 席間で束縛条件を与えた。精密化に含まれるすべての原子席に対して、異方性モデルが原子変位パラメータに適用された。Cs 交換体における Cs1'、Cs2、Ca3、OW2' 席の異方性原子変位パラメータは、non-positive-definite に帰着するか、あるいは、収斂しなかった。そこで、これらのパラメータを SHELXL の ISOR コマンドによる拘束条件下で精密化することで、収斂させることに成功した。Cs 交換体に対して消衰効果の補正を SHELXL の EXTI コマンドを用いて行った。水和天然 Ca チャバサイトおよび Cs 交換体に対して、それぞれ  $I > 2\sigma(I)$  の精度をもって観測された 702 個および 672 個の独立反射が本構造精密化に用いられた。最終的な構造精密化は、前者の試料に対して  $R1(\text{all}) = 0.0404$ ,  $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0374$ ,  $wR2(\text{all}) = 0.1133$ 、後者の試料に対して  $R1(\text{all}) = 0.0340$ ,  $R1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0292$ ,  $wR2(\text{all}) = 0.0784$  へスムーズに収斂した。

結晶学的データ、データ収集条件、精密化パラメータを Table 3-2 に示す。精密化された席占有率、原子位置パラメータおよび等価原子変位パラメータ ( $U^{\text{eq}}$ ) は、水和天然 Ca チャバサイトについては Table 3-3 に、Cs 交換体については Table 3-4 に示す。両試料の精密化された異方性原子変位パラメータを Table 3-5 に示す。抜粋された原子間距離を Table 3-6 に示す。精密化された席占有率から計算された各フレームワーク外化学種の総数 [ $\Sigma n(\text{OW})$ ,  $\Sigma n(\text{Ca, Na, K})$ ,  $\Sigma n(\text{Cs})$ ] を化学分析から得られた値とともに Table 3-7 に示す。本試料において、精密化された席占有率から得られた値は、 $3\sigma$  の誤差の範囲内で化学分析から得られた値と概ね一致している。しかし、最終的な差フーリエ合成では、フレームワーク外化学種とみなされる有意な差電子密度は検出されなかったけれども、精密化された席占有率から得られた  $\Sigma n(\text{OW})$  値は、幾分過小評価されている可能性がある。もしそうだとすれば、これはおそらく、著しく位置的に乱れた (positional disorder した) 水分子の広範囲に亘る電子密度分布が、異方性原子変位モデルに基づいた楕円体近似では完全にはフィットされ得なかったためであろう。

## 3.3 結果と考察

### 3.3.1 フレームワーク外化学種の位置と配位環境：Cs 交換前後での比較

#### ① 水和天然 Ca チャバサイト

電子密度図 (Figure 3-3) に示すように、単結晶 X 線構造解析から、本水和天然 Ca チャバサイトにおいて、5 つの部分占有された水分子席 (OW1–OW5) と 3 つの部分占有された交換性陽イオン席 (Ca1–Ca3) が存在することを明らかにした。これらのフレームワーク外占有席の等価位置を Figure 3-4 に示す。それらの位置は、Nakatsuka et al. (2007) [2] および本論文第二章 [3] で観察されたものと本質的に同じである。これらの研究と同様に、交換性陽イオンが、水分子とフレームワーク酸素原子の両方あるいはそのどちらか一方によって最大限に配位された場合、本水和天然 Ca チャバサイトにおける室温でのそれらの配位環境は、以下の通りであることを確認した。

- Ca1 イオンは、3 つの OW1 水分子と 3 つの OW5 水分子によって八面体的または三角プリズムの 6 配位されうる。これは、両水分子席の席占有率の最大許容量は 0.5 だからである。一方、本論文第二章 [3] で述べられているように、Ca1…OW3 距離は結合距離として一見合理的に見えるけれども、Ca1 イオンは OW3 水分子によって配位されている可能性は低い。結果として、OW3 水分子はどの交換性陽イオンとも結合していない可能性が高い。
- Ca2 イオンは、3 つのフレームワーク酸素原子 (2 つの O2, 1 つの O3) と 4 つの水分子によって 7 配位されうる。水分子の配位には、次の 2 通りある：(Case 1) 1 つの OW2 水分子と 3 つの OW4 水分子によって配位される場合、(Case 2) 1 つの OW1 水分子、1 つの OW2 水分子、2 つの OW4 水分子によって配位される場合。
- Ca3 イオンは、3 つのフレームワーク O4 原子と 3 つの OW1 水分子によって八面体配位 (6 配位) されうる。
- 6 つのフレームワーク O4 原子によって八面体配位された Ca4 イオンは、Nakatsuka et al. (2007) [2] では約 0.06 という無視しうるほど低い席占有率をもって観測されたが、本試料ではこの陽イオン席は検出され得なかった。

#### ② Cs 交換体

電子密度マップ (Figure 3-5) に示すように、単結晶 X 線構造解析から、Cs 交換型において、4 つの部分占有された水分子席 (OW2', OW3, OW4, OW5) と本質的に 6 つの部分占有された交換性陽イオン席 (Cs1/Cs1', Cs2, Ca1–Ca4) が存在することを明らかにした。これらのフレームワーク外占有席の等価位置を Figure 3-6 に示す。Cs イオンは本質的に 2 つの Cs 席 (Cs1/Cs1', Cs2) に亘って分布しており、そのうち大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]の 8 員環窓の中心あるいはその付近に位置する Cs1/Cs1'席が優先的に占有され、これは既報の結果と本質的に一致する [4]。ここで、Cs1' (6h) 席は、おそらく Cs イオンの位置乱れに起因して Cs1 (3e) 席周辺で観察される広範な差電子密度分布をフィットするために割り当てられた余剰な占有席である。Cs1 席は水和天然 Ca チャバサイトで観測された OW2 席と同一である。本水和天然 Ca チャバサイトにおけるこの席の約 76%は水分子によって占められていたが、Cs 交換処理によって、そのすべてがこの席上あるいはその周辺に分布する Cs イオンと置換された (Table 3-3, Table 3-4)。代わりに、水分子は 8 員環の窓の中心すなわち OW2/Cs1 席から僅かにずれた OW2'席を占めるようになった。OW2'席の存在は、本論文第二章 [3] で扱った 373 K で部分脱水した天然 Ca チャバサイトにおいても観察されている。

最大限に配位された Cs1 イオンは、2 つの O1 原子 [Cs1–O1 = 3.256(3) Å]、4 つの O2 原子 [Cs1–O2 = 3.4872(13) Å]、2 つの O3 原子 [Cs1–O3 = 3.225(3) Å]、4 つの OW4 水分子 [Cs1–OW4 = 3.4535(9) Å] によって 12 配位される。これらの距離は、イオン半径 [15] から期待される <sup>XII</sup>Cs–O 結合距離 (3.2–3.3 Å) に近い。一方、Cs1'–OW4 [= 2.93(2) Å] 距離および Cs1'–OW5 [= 3.03(3) Å] 距離で観測されたように (Table 3-6)、Cs1 席周辺で広く位置的乱れを生じた Cs イオンは、隣接する OW4 水分子と OW5 水分子の両方ないしはそのいずれか一方と結合しうる。Cs1–OW2' = 0.86(6) Å という短すぎる距離で隔てられた Cs1 位置と OW2'位置を同時に占有することはできない。Cs1/Cs1'…Ca2 距離は 1.73(6) Å から 2.77(6) Å の範囲にあり、短すぎることから、Cs1/Cs1'位置と Ca2 位置についても同じ状況が観察される。さらに、各 OW2'位置は、対称中心によって関係づけられた等価位置から OW2'…OW2' = 1.73(12) Å ほど離れている。この距離だけ離れた OW2'の等価位置に水分子が同時に占有することは、水分子間の静電的斥力のため考えにくい。このように、OW2'席の占有率の最大許容量は 0.5 であるべきである。実際、本 Cs 交換体で得られたこの席の占有率は、この値よりも低い (Table 3-4)。

Cs2 席は、水和天然 Ca チャバサイトすなわち Cs 交換処理前の試料における Ca3 席および OW3 席と本質的に同一であり、OW3 席の水分子および Ca3 席の陽イオン (Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>)

の一部を Cs イオンで置換することにより生成される。この席は、3 つの O3 位置 [Cs2-O3 = 3.19(6) Å]、3 つの O4 位置 [Cs2-O4 = 2.82(7) Å]、3 つの OW4 位置 [Cs2-OW4 = 2.57(9) Å] に囲まれている。Cs2-OW4 距離は期待値よりはるかに短いため、ある Cs2 位置とその最近接 OW4 位置を同時に占有することはできず、最大限に配位された Cs2 イオンは 3 つの O3 原子と 3 つの O4 原子によって 6 配位されうる。Cs2⋯Ca1 [= 2.65(15) Å] 距離と Cs2⋯Ca3 [= 0.45(10) Å] 距離は短すぎるため、ある Cs2 位置とその最近接 Ca1 位置への陽イオンの同時占有およびある Cs2 位置とその最近接 Ca3 位置への陽イオンの同時占有の両方あるいはそのいずれか一方もまた除外されなければならない。

Ca1 席は、3 つの OW4 位置 [Ca1-OW4 = 2.19(3) Å] と 6 つの OW5 位置 [Ca1-OW5 = 2.39(5) Å] によって囲まれている。OW5 席は、単位格子あたり 6 つの等価位置をもち、それらは 6 員環を形成している (Figure 3-6, Figure 3-7)。その 6 員環において、最近接 OW5⋯OW5 距離 [= 1.856(17) Å] があまりにも短く (Table 3-6, Figure 3-7)、この距離だけ離れた等価位置に水分子が同時に占有することは除外されなければならない。OW5 席が最大まで水分子によって占有される場合、Figure 3-7 のように 3.21(3) Å 離れた占有位置の配置のみが可能である。このように、OW5 席の占有率の最大許容量は OW2' 席と同様に 0.5 であるはずである。実際、本 2 試料におけるこの席の占有率は、両者ともこの値より低い (Table 3-3, Table 3-4)。その結果、最大限に配位された Ca1 イオンは、3 つの OW4 水分子と 3 つの OW5 水分子によって 6 配位されうる。この場合のように、交換性陽イオンに配位している水分子が隣接するフレームワーク酸素原子に水素結合している場合、交換性陽イオンが負に帯電したフレームワークに直接結合することなく、その水分子によってのみ配位されることは可能である。これは、Ca1-OW-H⋯O-Si/Al 結合における水素結合を介した電荷移動が負に帯電したフレームワークの電荷補償に寄与しうるからである。Ca1 イオンに配位しうる OW4 水分子と OW5 の両方ないしはいずれか一方の存在が、Ca1 の占有席が存在する主な理由であろう。本論文第二章 [3] で明らかになった脱水に伴う Ca チャバサイトの陽イオン移動プロセスを考慮すると、もしこれらの水分子が存在しない場合、陽イオンは Ca1 席ではなく、より多くの配位子によって囲まれた隣接する Ca3 席を占有するだろう。このように、水分子によってのみ配位された Ca1 イオンの存在は不思議なことではない。

Ca2 席は、大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]の 8 員環窓付近に位置している。この席の各等価位置は、2 つの O2、1 つの O3 位置、1 つの OW2' 位置、2 つの OW4 位置そして 2 つの OW5 位置によって囲まれているが、Ca2-OW2' 距離 [= 1.69(7) Å] と Ca2-OW5 距離 [= 1.64(5) Å] は短すぎる。

Ca2 の位置が占有される場合、それらの最近接 OW2'位置および OW5 位置は占有されていない必要がある。その結果、最大限に配位された Ca2 イオンは、2つの O2 原子 [Ca2–O2=2.85(4) Å] の、1つの O3 原子 [Ca2–O3=2.57(7) Å] および2つの OW4 水分子 [Ca2–OW4=3.10(6) Å] によって5配位されうる。逆に、OW2'席あるいはOW5 席がある大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]内で最大許容量まで占有される場合、Ca2 席はその大細孔内で完全に空孔でなければならない。

Ca3 席は、大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]の6員環窓付近に位置している。最大限に配位された Ca3 イオンは、6員環窓の3つの O4 原子 [Ca3–O4 = 2.601(18) Å] と3つの OW4 水分子 [Ca3–OW4 = 2.89(3) Å] によって八面体的に6配位されうる (Table 3-6)。この席の占有率は、Cs 交換処理前の試料 (Table 3-3) の場合とは対照的に、Ca1 席および Ca2 席の占有率よりもはるかに大きい (Table 3-4)。これは、本論文第二章 [3] における Ca チャバサイトの高温単結晶 X 線構造解析から、Ca1 イオンおよび Ca2 イオンが脱水に伴って隣接する Ca3 席へ移動することが実証されたことを考慮すると、Cs 交換に伴って含水量が減少したためと考えられる。

Ca4 席は小細孔[4<sup>6</sup>6<sup>2</sup>]の中心に位置している。先行研究 [2, 16, 17, 18] は、次の理由から、水和チャバサイトにおけるこの席をすでに交換性陽イオン席として解釈してきた：(1) それは6個のフレームワーク O4 原子によって八面体配位されている；(2) 部分脱水したチャバサイトと完全脱水したチャバサイト [例えば3, 19, 20] の両方において、それはより明瞭に検出されている。本 Cs 交換体における平均 Ca4–O4 距離は 3.009(3) Å (Table 3-6) で、期待される <sup>44</sup>Ca–O 距離 (2.4 Å) [15] よりはるかに長い。しかし、Ca4 席の占有率 [0.049(19)] はかなり低いので、X 線回折法から求めたこの距離は見かけ上の値であり、非占有 Ca4 位置とその隣接 O4 原子との間の距離にほぼ相当するはずである (Table 3-4)。実際の Ca4–O4 結合距離、すなわち占有 Ca4 位置とその隣接 O4 原子との間の距離はその期待値により近いはずである。実際、本論文第二章 [3] において、523 K で大きく脱水した天然 Ca チャバサイトの平均 Ca4–O4 距離は 2.447(2) Å であることが示された。Ca4 席がほぼ完全な占有状態 [占有率：0.982(4)] にあるので、この距離はほぼ実際の Ca4–O4 結合距離に相当している。室温で低い占有率をもつ Ca4 席近傍のそのような局所環境は、著しい位置的乱れを引き起こすはずであり、このことが、結果として、この席の巨大な原子変位パラメータ (Table 3-4, Table 3-5) をもたらしている。したがって、X 線回折法による構造解析の原理に基づけば、占有率の低いフレームワーク外占有席における原子間距離と原子変位パラメータが一見異常な値に帰着することは不思議なことではない。Ca4 席のような席対称の高い位置では、人工的な電子密度のピークが現れることがあることはよく知られている。しかしながら、上記の考察から、Ca4 席

の占有率はかなり低く、その誤差も大きいけれども、Ca4 席を占有席として見なす。

### 3.3.2 可能な水素結合

水素結合に関与する O···O 距離は通常約 2.4–3.2 Å の範囲にある [21]。本水和天然 Ca チャバサイト、すなわち、Cs 交換処理前の試料において、この範囲内にある OW···O 間隔は、OW1···O1 [=3.118(16) Å]、OW2···O1 [=3.278(3) Å]、OW2···O3 [=3.195(2) Å]、OW3···O4 [=3.077(18) Å]、OW5···O2 [=2.936(17) Å] であり (Table 3-6)、これらは水素結合を形成するための上限値に近い。一方、OW1···OW1 [=2.51(5) Å]、OW1···OW2 [=2.68(2) Å]、OW1···OW3 [=2.40(3) Å]、OW1···OW5 [=2.41(3) Å] (Table 3-6) のように、水素結合に対して許容できる OW···OW 距離のいくつかは、水素結合を形成するための下限に近い。このように、水分子とフレームワーク酸素原子との間で形成される水素結合は非常に弱そうであるが、水分子間で形成される水素結合の一部は非常に強そうであることが確認された。これは、静岡県小室産の Ca チャバサイトに関する構造研究 (Nakatsuka et al. (2007) [2] および本論文第二章 [3]) の結果と一致する。

Cs 交換体では、水素結合に対して許容される OW···O 間隔は、OW4···O4 [=3.225(12) Å] と OW5···O2 [=2.965(17) Å] である (Table 3-6)。一方、水素結合に対して許容される OW···OW 間隔は、OW2'···OW4 [=2.76(5) Å]、OW2'···OW5 [=2.92(5) Å]、OW4···OW5 [=2.677(11) Å] および OW5···OW5 [=3.21(3) Å] である (Table 3-6)。このように、水素結合は OW···O 間で比較的弱く、OW···OW 間で比較的強いという本質的な特徴は、Cs 交換処理前後の試料間で一致している。

### 3.3.3 放射性元素除去剤としての優れた機能性発現の鍵となる結晶化学的要因

本構造解析において、チャバサイトの優れた Cs 交換能力は、次の 3 つの結晶化学的要因に起因することを提案する：(1) フレームワーク構造が 3 次元網状チャネルをもつ；(2) Cs イオンに対する強い嗜好性をもち、適度な結合力によって Cs イオンを固定する結晶学的占有席が存在する；(3) フレームワーク構造が剛直である。以下に、それらの詳細を述べる。

#### 要因 (1) について：

この要因は、チャバサイト結晶内でCsイオンの拡散パスを形成するために不可欠な構造的特徴である。Cs交換処理前後の試料を比較すると、Cs<sup>+</sup>含有量の増加により、Ca<sup>2+</sup>およびNa<sup>+</sup>含有量とともに含水量が減少していることがわかる (Table 3-1)。このことは、EPMAによる後方散乱電子 (BE) 像が、Cs<sup>+</sup>含有量の増加とともに明るくなっていくことを示している。本Cs交換体のBE像において、より大きな結晶粒のBE像の明るさは中心に向かって連続的にグラデーションしながら暗くなっていく (Figure 3-2b)。一方、より小さな結晶粒のBE像の明るさは、それら内部全体に亘って均一であり (Figure 3-2c)、より大きな結晶粒の縁で観察された明るさと同程度である。これらの結果は、Cs交換が結晶粒の表面から始まり、中心に向かって徐々に進行していったことを示しており、Cs交換はより小さな結晶粒では既に完了しているが、より大きな結晶粒ではまだ完了していないことを示している。ここで、イオン交換に伴う結晶粒の深部へのCsイオンの拡散パスを考える。チャバサイトのフレームワーク構造は2種類の構造細孔 ([4<sup>6</sup>6<sup>2</sup>]と[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]) からなり、これらは4員環窓、6員環窓、8員環窓を介して相互に連結している。 $d(\text{O}\cdots\text{O})_{\text{max}}-D(\text{O}^{2-})_{\text{min}}$ によって定義される4員環、6員環、8員環の最広部における有効窓径は、Cs置換体に対してそれぞれ1.45、2.52、4.25Åである。ここで、 $d(\text{O}\cdots\text{O})_{\text{max}}$ は、 $n$ 員環窓 ( $n$ : 偶数) において、ある頂点酸素原子とそこから  $n/2$  番目の頂点酸素原子との間の最大O $\cdots$ O対角距離であり、 $D(\text{O}^{2-})_{\text{min}}$ はフレームワーク酸素原子の最小配位数に相当する3配位に対するO<sup>2-</sup>のイオン直径 (2.72 Å [15]) である。上記有効窓径を考慮すると、Csイオン (イオン直径: 12配位に対して3.76 Å [15]) は大きすぎて4員環窓と6員環窓を通過できず、結果として小細孔[4<sup>6</sup>6<sup>2</sup>]を通過できないことがわかる。このように、大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]を相互接続する8員環窓のみをCsイオンの拡散パスと考えてよい。加えて、大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]は、 $\bar{3}$ 軸と関係づけられた6つの等価な8員環窓をもつ。この結晶学的見地から、Figure 3-8a に模式的に示すように、Csイオンは8員環窓を介して相互接続された大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]の3次元網状チャネルに沿って拡散しうる。このことは、チャバサイト結晶の表面から深部へのCsイオンの可能な拡散プロセスについて、次のような洞察を与えることができる。まず、Csイオンが8員環窓を通過して大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]に入ると、残りの5つの8員環窓のうちの1つを通過して隣の大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]に移動することができる。そのような繰り返しの結果として、Csイオンは3次元網状チャネルに沿って結晶の深部まで最終的に到達することができる。たとえ8員環窓のいくつかが他のCsイオンあるいは水分子によって占有されていても、Csイオンは残りの非占有の8員環窓のうちの1つを通過して拡散することができる (Figure 3-8b)。このようにして、Cs交換は結晶粒全体に亘って順次進行することができる。このように、こ

の3次元網状パスは、長距離に亘ってさえも Cs 拡散の進行を可能にする鍵である。

## 要因 (2) について :

この因子は、結晶中の Cs イオンの固定化と拡散の両方を担う重要な構造特性である。Cs イオンのほとんど全て (97%) が 8 員環窓 (Cs1/Cs1'席) の中心あるいはその周辺に存在している。最も Cs 濃度が高い Cs1 席 (Cs イオンの 74%) に焦点を当てると、便宜上、8 員環窓の Cs1-O/Cs1-OW 結合距離は 3.225(3)から 3.4872(13) Å の範囲に分布しており (Table 3-6) 、その平均値は 3.394 Å である。この値は、イオン半径 [15] から期待される <sup>XII</sup>Cs-O 結合距離 (3.2-3.3 Å) に近いけれども、厳密に言えば、期待値よりも幾分長い。このことは、Cs1-O/Cs1-OW 結合が、典型的なイオン性 Cs 酸化物の結合よりも幾分弱いことを示唆している。そのような適度な結合力、すなわち適度な窓サイズが、イオン交換中のチャバサイト結晶内における Cs イオンの拡散の進行と固定化との間のバランスを維持する上で重要な役割を果たしているであろう。もし窓サイズがもう少し大きければ、すなわち形成される結合がもう少し弱ければ、Cs イオンは 8 員環窓によってしっかりと捕らえられないであろう。これは Cs 除去剤としての効率にとって不利である。なぜなら、たとえ Cs 交換が三次元網状チャンネルに沿った Cs 拡散によって結晶粒全体に亘って一時的に進行したとしても、Cs イオンは他の陽イオンと容易に再交換され、最終的には結晶外に戻されうるからである。ところが一方、窓径がもう少し小さければ、つまり形成される結合がもう少し強ければ、8 員環窓は Cs イオンによってしっかりと塞がれるであろう。これも、Cs 除去剤としての効率にとって不利である。なぜなら、三次元網状チャンネルに沿った Cs 拡散パスが遮断されるため、Cs 交換が途中段階で停止してしまうと考えられるからである。このように、Cs1/Cs1'席は Cs イオンを適度に捕獲するための便利な場所である。チャバサイトの細孔へのガス吸着に対して提唱された「トラップドア」現象 [21] を考慮すると、Cs イオンを捕獲している Cs1/Cs1'位置に他の Cs イオンあるいは水分子が来ると、捕獲されていた Cs イオンは解放されうる。このように、Cs イオンに対して強い優先性をもち、適度な結合力によって Cs イオンを固定化している Cs1/Cs1'席は、Cs イオンの固定化と拡散の両方において重要な役割を果たしている。

要因 (2) の重要性を裏付けるために、ここではチャバサイトと対照的な 2 つの例として A 型ゼオライトと ANA 型ゼオライトを挙げる。これら 2 つの例は、8 員環窓を通じて相互接続された大細孔の三次元網状チャンネルをもつという点で、チャバサイトと構造的な類似性をもっている。しかし、8 員環窓の形と大きさの点で、チャバサイトとは異なっている。チャバサ

イトの 8 員環窓はわずかに歪んでおり、 $d(\text{O}\cdots\text{O})_{\min} - D(\text{O}^2)_{\min}$  によって定義される「最狭部」での有効窓径は、Cs 交換体に対して 3.73 Å である。ここで、 $d(\text{O}\cdots\text{O})_{\min}$  は、 $n$  員環窓 ( $n$ : 偶数) において、ある頂点酸素原子とそこから  $n/2$  番目の頂点酸素原子との間の最小 O-O 対角距離である。A 型ゼオライト 8 員環窓は完全に平坦でほぼ歪のない八角形 (ほぼ正八角形) によって特徴づけられ、Cs 含有 A 型ゼオライト ( $\text{Cs}_{5.5}\text{Na}_{6.5}\text{Si}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}$ ) の有効窓径は最狭部でさえも 4.15 Å である [23]。一方、ANA 型ゼオライトの 8 員環窓は、チャバサイトのものよりもはるかに歪んでおり、ポルサイトと呼ばれる Cs 含有 ANA 型ゼオライト ( $\text{Cs}_{0.97}\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.00}\text{O}_6$ ) の有効窓径は、最狭部で 2.21 Å である [25]。

A 型ゼオライトの Cs 交換能力は、チャバサイトのものよりも低いと報告されている [24]。これは、A 型ゼオライトの最狭部における有効窓径が Cs イオンのサイズに対してあまりにも大きく、A 型ゼオライトは Cs の固定化という点でチャバサイトに劣るからかもしれない。一方、Cs 含有 ANA 型ゼオライトは、結晶化する際に Cs イオンを細孔に直接取り込むことによって結晶化することがよく知られているけれども、知る限り、Cs を含まない ANA 型ゼオライトの Cs 交換能力に関する報告は見当たらない。これは、ANA 型ゼオライトの Cs 交換能力がかなり低いからかもしれない。もしそうであれば、Cs イオンのサイズに対して小さすぎる ANA 型ゼオライトの最狭部における有効窓径が、その Cs 交換能力を低下させている可能性がある。これらの例の比較に見られるように、要因 (2) が優れた Cs 交換能力の鍵であるのは確かである。

### 要因 (3) について :

この因子は、高効率な Cs 交換能力を長期間維持するために不可欠な構造特性である。Cruciani et al. (1997) [26] や Alberti et al. (1978) [27] も報告しているように、我々の予備研究では、スティルバイトのようないくつかのゼオライトにおいて、イオン交換や脱水などの外的要因によって、フレームワーク構造が容易に歪んだり崩壊したりすることが観察されてきた。そのような大きな歪みや崩壊は、Cs イオンの拡散パスを遮断したり破壊したりするため、イオン交換の進行を妨げる可能性がある。しかし、Cs イオンは  $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^{+}/\text{K}^{+}$  イオンよりもはるかに大きなサイズをもっているにもかかわらず、本チャバサイトにおいて、Si/Al-O 結合距離 (Table 3-6) のすべては Cs 交換によって単位格子積 (Table 3-2) とともにわずかに増加するに過ぎない [22]。このように、チャバサイトのフレームワークは Cs 交換に対して剛直であり、このことが Cs イオンの安定な拡散パスを維持するための鍵となる。

最後に、放射性元素を高効率に回収・除去するためのイオン交換剤としてのマイクロポーラス結晶の探索・開発において、個々の放射性元素に対応する上記3つの要因(1) - (3)を考慮すべきであることを、ここに提案する。

**Table 3-1.** Chemical compositions from EPMA and TG.

	The present hydrated natural Ca-chabazite	The present Cs-exchanged form
Mass% of oxide components		
Cs <sub>2</sub> O	–	30.66(16)
CaO	9.92(20)	2.07(8)
Na <sub>2</sub> O	0.40(4)	0.11(3)
K <sub>2</sub> O	0.42(3)	0.39(4)
SiO <sub>2</sub>	46.02(35)	39.47(28)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.32(24)	16.82(19)
H <sub>2</sub> O (from TG)	21.85	12.28
Total	97.93	101.80
Number of cations per O (framework) = 24 from EPMA and of H <sub>2</sub> O from TG		
Cs	–	2.66(2)
Ca	1.86(3)	0.45(2)
Na	0.13(1)	0.04(1)
K	0.09(1)	0.10(1)
Si	8.03(4)	8.04(6)
Al	3.98(5)	4.04(5)
H <sub>2</sub> O (from TG)	12.38	8.52

**Table 3-2.** Summary of crystallographic data, data-collection and refinement parameters.

	The present hydrated natural Ca-chabazite	The present Cs-exchanged form
Cell setting	rhombohedral	rhombohedral
Space group	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
$a$ (Å)	9.3930(4)	9.427(2)
$\alpha$ (°)	94.3354(4)	94.217(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	821.23(9)	830.6(6)
Crystal size (µm)	110 × 100 × 60	140 × 120 × 70
Radiation used	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Diffractometer	Bruker SMART APEXII Ultra	Bruker SMART APEXII Ultra
Monochromator	multilayered confocal mirror	multilayered confocal mirror
Scan type	$\omega$	$\omega$
$2\theta_{\max}$ (°)	56.04	55.98
Range of $h, k, l$	$-12 \leq h, k, l \leq 12$	$-12 \leq h, k, l \leq 12$
No. of measured reflections	9859	9651
No. of unique reflections after averaging equivalent reflections	754	756
$R_{\text{int}}$	0.0526	0.0879
Extinction parameter	–	0.0010(11)
No. of observed unique reflections using refinements [ $I > 2\sigma(I)$ ]	702	672
$R1$ (all)	0.0404	0.0340
$R1$ [ $I > 2\sigma(I)$ ]	0.0374	0.0292
w $R2$ (all)	0.1133	0.0784
$S$ (goodness of fit)	1.263	1.101
Weighting scheme	$1/\{\sigma^2( F_o ^2) + (0.0650P)^2 + 0.3331P\}$ , where $P = ( F_o ^2 + 2 F_c ^2)/3$	$1/\{\sigma^2( F_o ^2) + (0.0360P)^2 + 0.5369P\}$ , where $P = ( F_o ^2 + 2 F_c ^2)/3$

**Table 3-3.** Comparison of the refined structural parameters in the reported hydrated natural Ca-chabazite and the present one.

Site	W.p.§	The reported hydrated natural Ca-chabazite from Shizuoka, Japan*					The present hydrated natural Ca-chabazite from Oregon, USA				
		occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Si/Al	12 <i>i</i>	0.716/0.284	0.10461(3)	0.33313(3)	0.87654(3)	0.01232(3)	0.6686/0.3314	0.10456(5)	0.33346(5)	0.87622(5)	0.0118(3)
O1	6 <i>f</i>	1	0.26123(12)	-0.26123	0	0.03608(11)	1	0.2621(2)	-0.2621	0	0.0383(7)
O2	6 <i>g</i>	1	0.15196(11)	-0.15196	0.5	0.02856(9)	1	0.15353(17)	-0.15353	0.5	0.0277(5)
O3	6 <i>h</i>	1	0.25350(12)	0.25350	0.89241(20)	0.03475(13)	1	0.25358(19)	0.25358	0.8931(3)	0.0365(6)
O4	6 <i>h</i>	1	0.02601(14)	0.02601	0.32391(18)	0.03307(11)	1	0.0262(2)	0.0262	0.3252(3)	0.0346(6)
OW1	12 <i>i</i>	0.334(15)	0.808(2)	0.672(3)	0.518(3)	0.327(7)	0.33(2)	0.794(3)	0.683(2)	0.501(4)	0.209(13)
OW2	3 <i>e</i>	0.756(15)	0.5	0.5	0	0.1247(14)	0.76(2)	0.5	0.5	0	0.129(6)
OW3	2 <i>c</i>	0.559(28)	0.2543(10)	0.2543	0.2543	0.0768(4)	0.51(5)	0.2561(18)	0.2561	0.2561	0.096(14)
OW4	6 <i>h</i>	0.465(37)	0.313(4)	0.313	0.562(2)	0.371(5)	0.24(4)	0.328(5)	0.328	0.566(4)	0.16(2)
OW5	6 <i>g</i>	0.381(19)	0.3647(10)	-0.3647	0.5	0.385(6)	0.37(2)	0.3666(12)	-0.3666	0.5	0.29(2)
Ca1	2 <i>c</i>	0.331(5)†	0.4071(3)	0.4071	0.4071	0.06874(14)	0.272(9)‡	0.4069(5)	0.4069	0.4069	0.074(4)
Ca2	6 <i>h</i>	0.148(4)†	0.5830(3)	0.5830	0.2315(6)	0.0494(5)	0.184(5)‡	0.5827(4)	0.5827	0.2284(8)	0.056(2)
Ca3	2 <i>c</i>	0.179(16)†	0.2096(18)	0.2096	0.2096	0.0622(6)	0.24(3)‡	0.216(2)	0.216	0.216	0.058(7)
Ca4	1 <i>a</i>	0.064(11)†	0	0	0	0.168(3)	–	–	–	–	–

\* The RT-structure reported in Nakatsuka et al. [4] (the re-refined structure of the original one reported in Nakatsuka et al. [3])

§ Wyckoff position

† Ca<sup>2+</sup> and Na<sup>+</sup> occupancies on the Ca sites in the reported sample [3, 4] can individually be provided by proportionally dividing the occupancies of the Ca sites into the Ca : Na (= 0.762 : 0.238) ratio determined by atomic absorption spectroscopy.

‡ Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> occupancies on the Ca sites in the present sample can individually be provided by proportionally dividing the occupancies of the Ca sites into the Ca : Na : K (= 0.894 : 0.063 : 0.043) ratio determined by EPMA.

**Table 3-4.** Refined structural parameters of the present Cs-exchanged form.

Site	W.p.§	The present Cs-exchanged form				
		occupancy	x	y	z	$U^{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Si/Al	12i	0.6657/0.3343	0.10384(6)	0.33247(6)	0.87555(6)	0.0096(2)
O1	6f	1	0.26430(19)	-0.26430	0	0.0293(6)
O2	6g	1	0.15101(18)	-0.15101	0.5	0.0247(6)
O3	6h	1	0.25269(19)	0.25269	0.8924(3)	0.0292(6)
O4	6h	1	0.0239(2)	0.0239	0.3210(3)	0.0298(6)
OW2'	6h	0.120(13)	0.480(5)	0.480	0.084(6)	0.018(6)
OW3	2c	0.42(7)	0.257(5)	0.257	0.257	0.10(2)
OW4	6h	0.627(17)	0.2534(8)	0.2534	0.4984(13)	0.142(7)
OW5	6g	0.392(16)	0.3657(12)	-0.3657	0.5	0.25(2)
Cs1	3e	0.6602(11)	0.5	0.5	0	0.0679(18)
Cs1'	6h	0.0997(5)	0.4892(17)	0.4892	0.067(4)	0.086(9)
Cs2	2c	0.0407(16)	0.224(9)	0.224	0.224	0.058(11)
Ca1	2c	0.067(11)‡	0.400(5)	0.400	0.400	0.12(3)
Ca2	6h	0.033(7)‡	0.575(5)	0.575	0.223(6)	0.09(2)
Ca3	2c	0.20(4)‡	0.194(3)	0.194	0.194	0.040(4)
Ca4	1a	0.049(19)‡	0	0	0	0.20(10)

§ Wyckoff position

‡ Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> occupancies on the Ca sites can individually be provided by proportionally dividing the occupancies of the Ca sites into the Ca : Na : K (= 0.763 : 0.068 : 0.169) ratio determined by EPMA.

**Table 3-5.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ).

The present hydrated natural Ca-chabazite						
Site	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{\beta 33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Si/Al	0.0104(3)	0.0088(3)	0.0158(3)	-0.00090(19)	0.00093(19)	0.00101(18)
O1	0.0315(8)	0.0315	0.0462(15)	-0.0132(8)	-0.0132	-0.0015(10)
O2	0.0345(8)	0.0345	0.0143(9)	0.0018(6)	0.0018	0.0053(10)
O3	0.0221(7)	0.0221	0.0662(18)	0.0039(9)	0.0039	0.0081(9)
O4	0.0335(8)	0.0335	0.0385(14)	0.0036(8)	0.0036	0.0136(10)
Ca1	0.071(3)	0.071	0.071	-0.015(2)	-0.015	-0.015
Ca2	0.045(2)	0.045	0.078(5)	0.0099(17)	0.0099	-0.014(2)
Ca3	0.063(8)	0.063	0.063	0.032(6)	0.032	0.032
OW1	0.15(2)	0.236(19)	0.25(2)	0.029(14)	0.115(16)	-0.033(13)
OW2	0.122(7)	0.122	0.127(10)	-0.008(4)	-0.008	-0.047(7)
OW3	0.091(13)	0.091	0.091	-0.025(9)	-0.025	-0.025
OW4	0.20(3)	0.20	0.080(19)	0.046(13)	0.046	-0.03(2)
OW5	0.27(2)	0.27	0.34(4)	-0.016(19)	-0.016	0.23(2)
The present Cs-exchanged form						
Site	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{\beta 33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Si/Al	0.0084(3)	0.0070(3)	0.0131(3)	-0.0010(2)	0.0005(2)	0.00077(19)
O1	0.0259(8)	0.0259	0.0322(15)	-0.0089(8)	-0.0089	-0.0023(10)
O2	0.0297(8)	0.0297	0.0148(11)	0.0010(7)	0.0010	0.0037(10)
O3	0.0179(7)	0.0179	0.0519(17)	0.0012(8)	0.0012	0.0058(9)
O4	0.0273(9)	0.0273	0.0361(15)	0.0024(8)	0.0024	0.0117(11)
Cs1	0.0246(7)	0.0246	0.149(6)	-0.0088(14)	-0.0088	-0.0016(7)
Cs1'	0.043(4)	0.043	0.17(2)	0.013(6)	0.013	-0.006(3)
Cs2	0.058(11)	0.058	0.058	0.004(8)	0.004	0.004
Ca1	0.12(3)	0.12	0.12	0.05(3)	0.05	0.05
Ca2	0.10(3)	0.10	0.06(3)	-0.00(2)	-0.00	0.05(3)
Ca3	0.041(4)	0.041	0.041	0.007(4)	0.007	0.007
Ca4	0.18(10)	0.18	0.18	-0.08(5)	-0.08	-0.08
OW2'	0.018(7)	0.018	0.017(8)	0.000(4)	0.000	0.001(5)
OW3	0.095(19)	0.095	0.095	-0.018(12)	-0.018	-0.018
OW4	0.131(7)	0.131	0.172(14)	0.052(7)	0.052	-0.006(8)
OW5	0.153(18)	0.153	0.45(4)	-0.04(2)	-0.04	0.101(18)

**Table 3-6.** Selected interatomic distances (Å) of  $< \sim 3.5$  Å.

The present hydrated natural Ca-chabazite					
Si/Al-O1	1.6363(9)	Ca3-O4	2.733(16) ×3	OW2···OW1	2.68(2) ×4
Si/Al-O2	1.6473(9)	Ca3-OW1	2.77(4) ×6	OW3···O4	3.077(18) ×3
Si/Al-O3	1.6403(8)	Ca3-OW3	0.606(18)	OW3···OW1	2.40(3) ×6
Si/Al-O4	1.6422(9)	OW1···O1	3.118(16)	OW3···OW4	2.96(5) ×3
Ca1-OW1	2.266(18) ×6	OW1···OW1	1.53(5)	OW4···OW1	1.26(4) ×2
Ca1-OW3	2.26(3)	OW1···OW1	2.51(5)	OW4···OW1	3.13(3) ×2
Ca1-OW4	1.89(3) ×3	OW1···OW2	2.68(2)	OW4···OW3	2.96(5)
Ca1-OW5	2.307(14) ×6	OW1···OW3	2.40(3)	OW4···OW5	1.69(6) ×2
Ca2-O2	2.776(3) ×2	OW1···OW4	1.26(4)	OW4···OW5	2.98(4) ×2
Ca2-O3	2.491(6)	OW1···OW4	3.13(3)	OW5···O2	2.936(17)
Ca2-OW1	2.54(2) ×2	OW1···OW5	2.41(3)	OW5···OW1	2.41(3) ×2
Ca2-OW2	2.283(7)	OW1···OW5	2.93(4)	OW5···OW1	2.93(4) ×2
Ca2-OW4	2.13(5)	OW1···OW5	3.23(2)	OW5···OW1	3.23(2) ×2
Ca2-OW4	2.63(2) ×2	OW2···O1	3.278(3) ×2	OW5···OW4	1.69(6) ×2
Ca2-OW5	1.622(8) ×2	OW2···O2	3.4585(9) ×4	OW5···OW4	2.98(4) ×2
Ca3-O3	3.121(13) ×3	OW2···O3	3.195(2) ×2	OW5···OW5	1.838(17) ×2
The present Cs-exchanged form					
Si/Al-O1	1.6438(10)	Ca1-OW4	2.19(3) ×3	OW2'···OW5	2.92(5) ×2
Si/Al-O2	1.6509(10)	Ca1-OW5	2.39(5) ×6	OW3···OW4	2.28(4) ×3
Si/Al-O3	1.6431(10)	Ca2-O2	2.85(4) ×2	OW4···O4	3.225(12)
Si/Al-O4	1.6434(10)	Ca2-O3	2.57(7)	OW4···OW5	2.677(11) ×2
Cs1-O1	3.256(3) ×2	Ca2-OW2'	1.69(7)	OW5···O2	2.965(17)
Cs1-O2	3.4872(13) ×4	Ca2-OW4	3.10(6) ×2	OW5···OW5	1.856(17) ×2
Cs1-O3	3.225(3) ×2	Ca2-OW5	1.64(5) ×2	OW5···OW5	3.21(3) ×2
Cs1-OW2'	0.86(6) ×2	Ca3-O3	3.019(14) ×3		
Cs1-OW4	3.4535(9) ×4	Ca3-O4	2.601(18) ×3		
Cs1'-OW4	2.93(2) ×2	Ca3-OW4	2.89(3) ×3		
Cs1'-OW5	3.03(3) ×2	Ca4-O4	3.009(3) ×6		
Cs2-O3	3.19(6) ×3	OW2'···O1	3.368(16) ×2		
Cs2-O4	2.82(7) ×3	OW2'···OW2'	1.73(12)		
Cs2-OW4	2.57(9) ×3	OW2'···OW4	2.76(5) ×2		

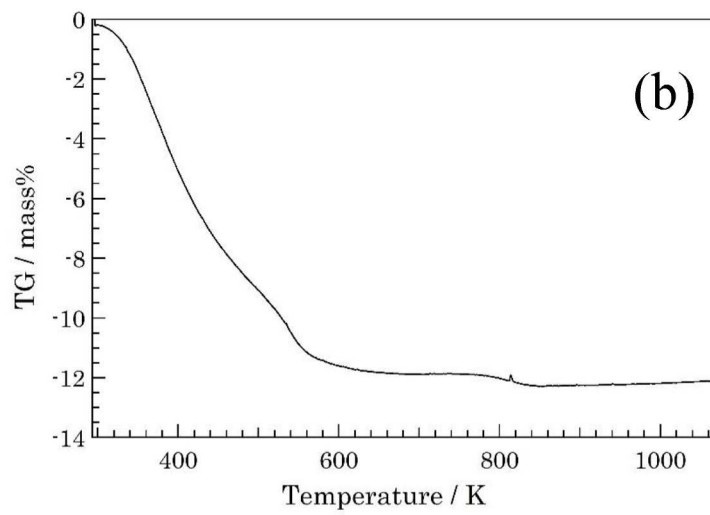
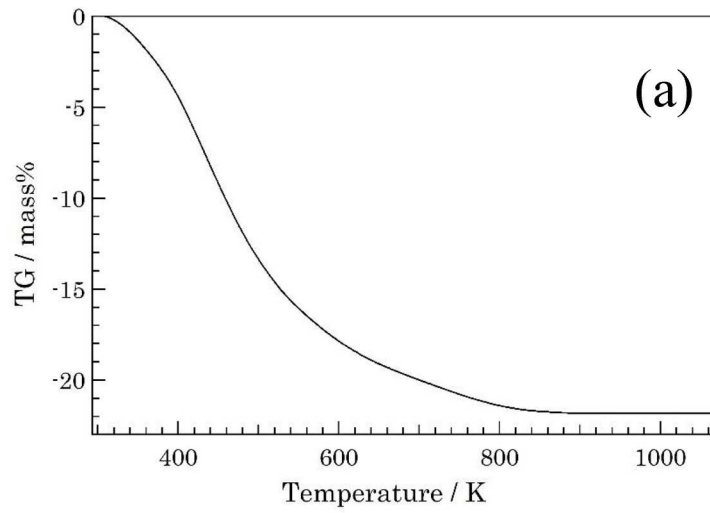
**Table 3-7.** Comparison of total number of each extraframework species [ $\Sigma n(\text{OW})$ ,  $\Sigma n(\text{Ca, Na, K})$ ,  $\Sigma n(\text{Cs})$ ] per formula unit (per unit cell) before and after the Cs-exchange treatment from the structure refinements with that from the chemical analyses.

	The reported hydrated natural Ca-chabazite	The present hydrated natural Ca-chabazite	The present Cs-exchanged form
<b>From the structure refinements</b>			
$\Sigma n(\text{OW})$	12.5(3)*	10.9 (4)	7.7(2)
$\Sigma n(\text{Ca, Na, K})$	1.97(4)*	2.12(6)	0.77(9)
$\Sigma n(\text{Cs})$	–	–	2.66†
<b>From the chemical analyses</b>			
$\Sigma n(\text{OW})$	12.47§	12.38	8.52
$\Sigma n(\text{Ca, Na, K})$	2.06§	2.08(3)	0.59(2)
$\Sigma n(\text{Cs})$	–	–	2.66(2)

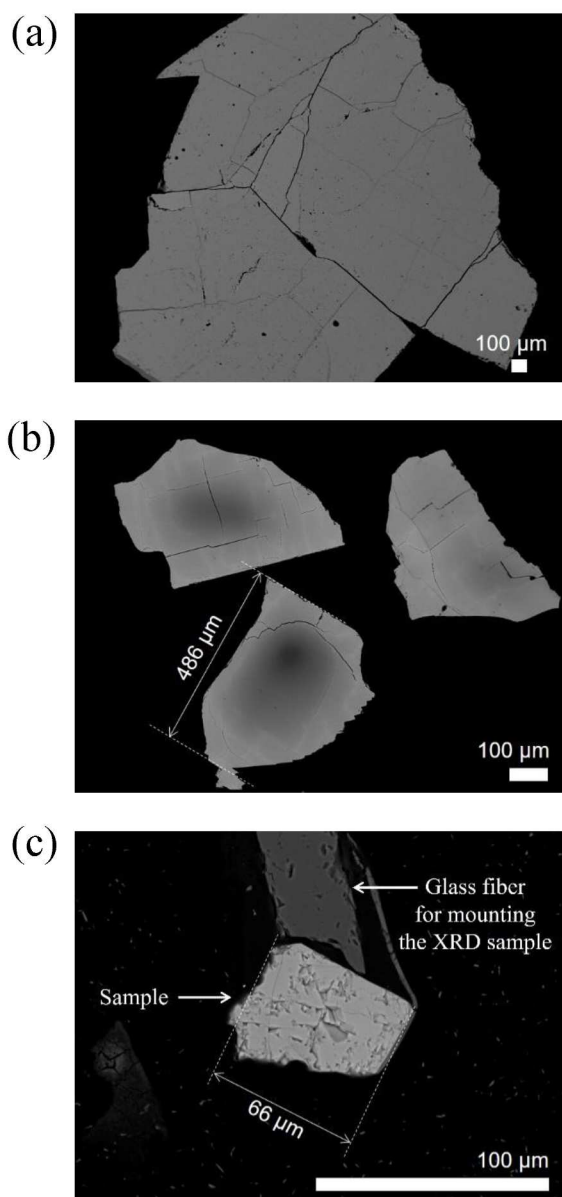
\* From the RT-structure reported in Nakatsuka et al. [2] (the re-refined structure of the original one reported in Nakatsuka et al. [3])

§ From Nakatsuka et al. [3]

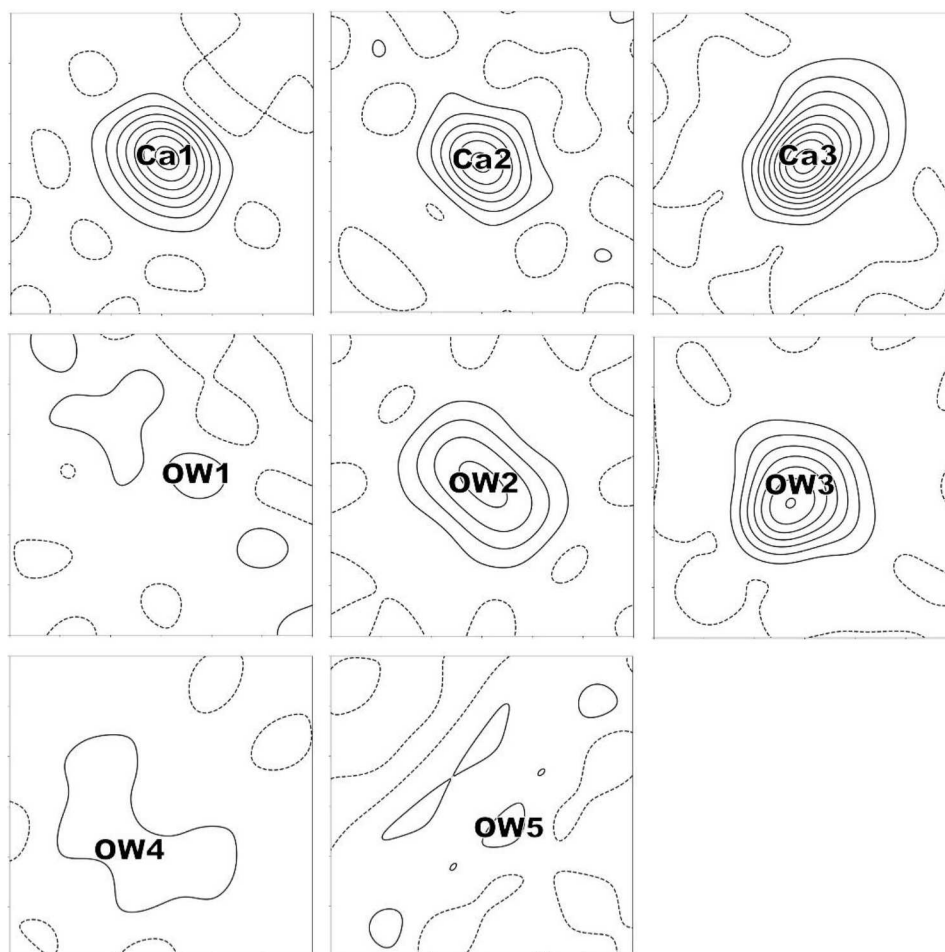
† Constrained among the Cs sites to keep the value from EPMA



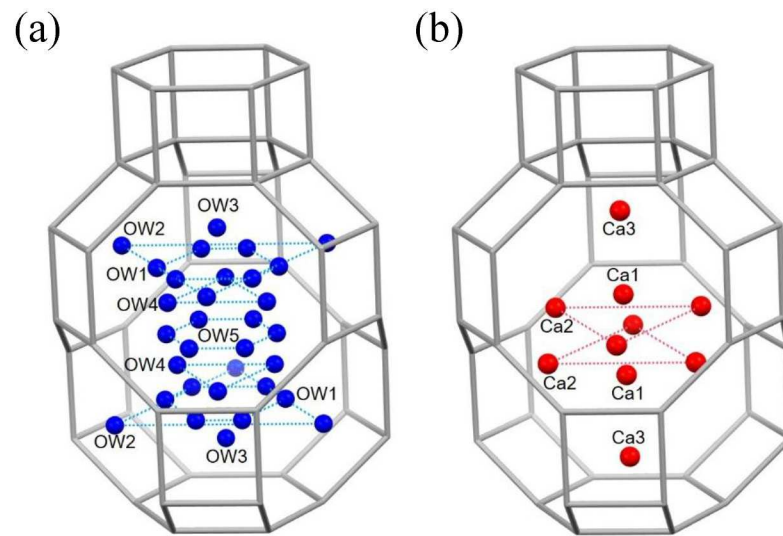
**Figure 3-1.** TG curves of (a) the present hydrated natural Ca-chabazite and (b) the Cs-exchanged form measured in air.



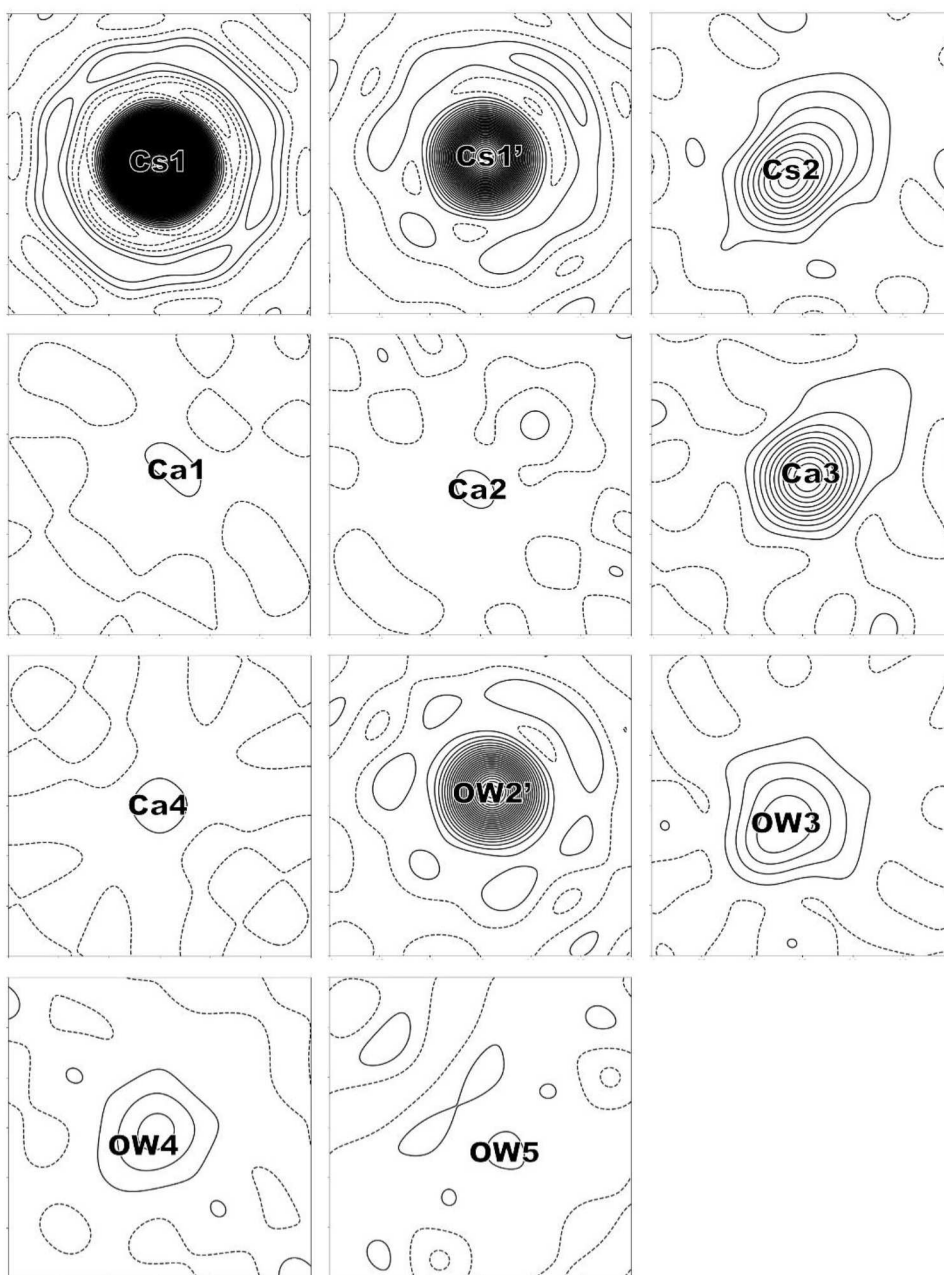
**Figure 3-2.** Backscattered electron (BE) images taken by EPMA: (a) the present hydrated natural Ca-chabazite; (b) larger grains and (c) a smaller grain of the Cs-exchanged form. The crystal grain in (c) is exactly the sample itself used in the single-crystal X-ray diffraction experiment.



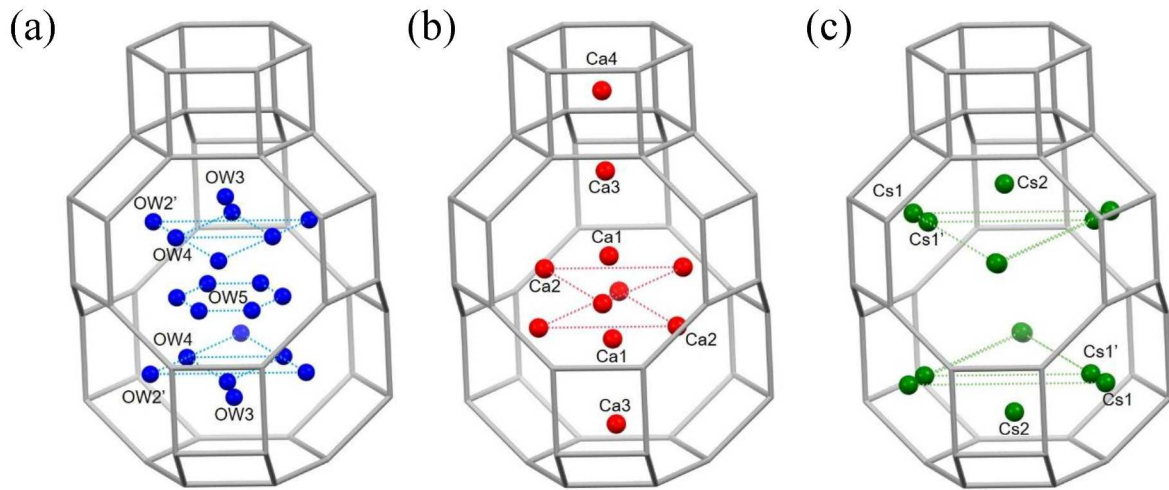
**Figure 3-3.** Electron density maps around the extraframework sites of the present hydrated natural Ca-chabazite calculated from the observed structure factors. Contours of equal densities are drawn at an interval of 1 e/Å<sup>3</sup>.



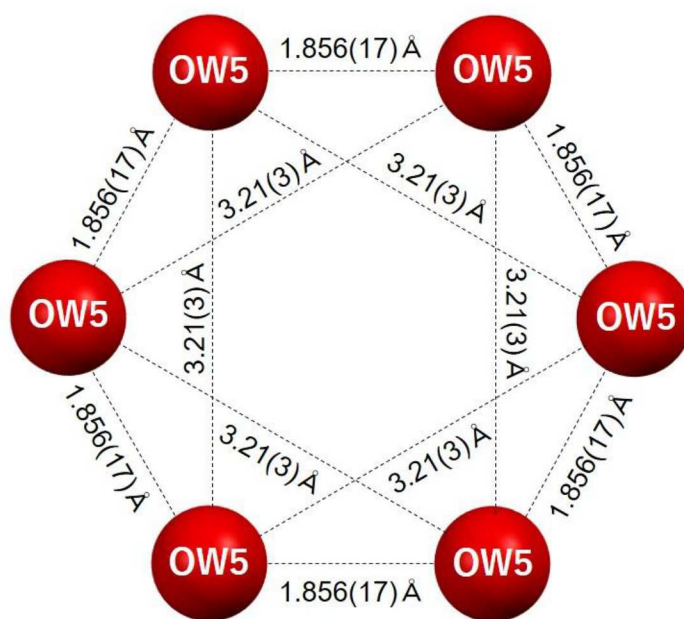
**Figure 3-4.** Configurations of equivalent positions of (a) water (OW) sites and (b) Ca sites in the present hydrated natural Ca-chabazite.



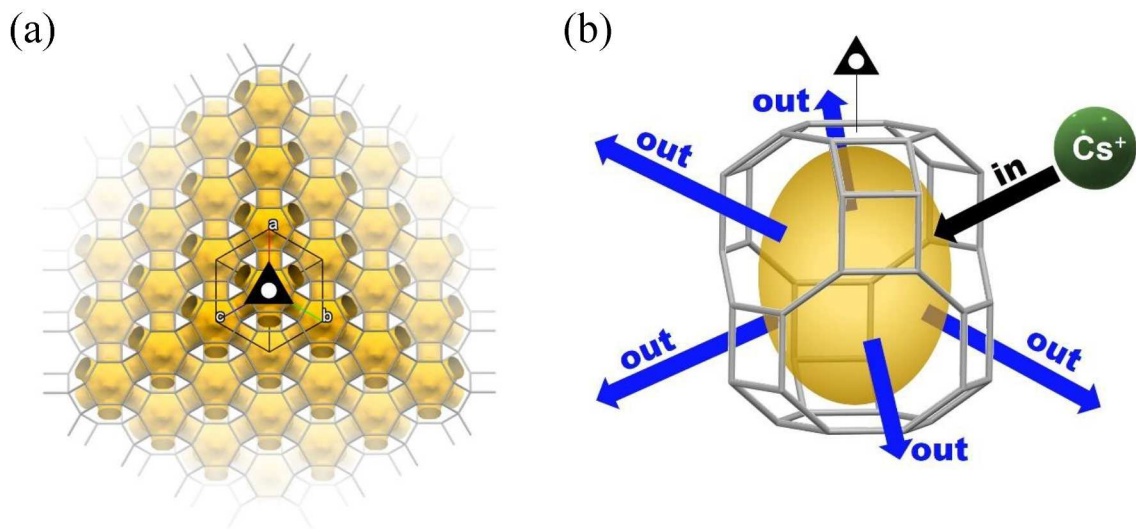
**Figure 3-5.** Electron density maps around the extraframework sites of the Cs-exchanged form calculated from the observed structure factors. Contours of equal densities are drawn at an interval of  $1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ .



**Figure 3-6.** Configurations of equivalent positions of (a) water (OW) sites, (b) Ca sites and (c) Cs sites in the Cs-exchanged form.



**Figure 3-7.** Arrangement of equivalent positions of the OW5 site and distances between the equivalent positions in the Cs-exchanged form. The nearest-neighbor OW5 positions separated by too short a distance of 1.856 (17) Å cannot simultaneously be occupied.



**Figure 3-8.** (a) Schematic view of the diffusion path of  $\text{Cs}^+$  ions. This path is along a three-dimensional multi-branch network channel of  $[4^{12}6^28^6]$ -cavities interconnected through 8-membered ring windows. (b) Schematic view drawing the situation of Cs-diffusion at a branch point ( $[4^{12}6^28^6]$ -cavity) in the three-dimensional multi-branch network channel. This model shows the situation that a  $\text{Cs}^+$  ion goes into a  $[4^{12}6^28^6]$ -cavity from an 8-membered ring window, after which it goes out from one of the remaining five 8-membered ring windows in the cavity.

## 参考文献

- [1] L.C. Harnett, L.J. Gardner, S.-K. Sun, C. Mann, N.C. Hyatt, *J. Nucl. Sci. Technol.* 56 (2019) 891–901.
- [2] A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama, T. Mizota, *Microporous Mesoporous Mater.* 102 (2007) 188–195.
- [3] A. Nakatsuka, N. Kawata and K. Fujiwara, *Microporous and Mesoporous Mater.* 311 (2021) 110648.
- [4] M. Calligaris, A. Mezzetti, G. Nardin, L. Randaccio, *Zeolites* 6 (1986) 137–141.
- [5] M. Kong, Z. Liu, T. Vogt, Y. Lee, *Microporous and Mesoporous Mater.* 221 (2016) 253–263.
- [6] D. S. Parsons, A. Nearchou, B. L. Griffiths, S. E. Ashbrook, J. A. Hriljac, *J. Phys. Chem. C* 2024 128 (23), 9735–9741.
- [7] Bruker, SAINT V8.40B, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
- [8] Bruker, SADABS v2.03, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2012.
- [9] Bruker, APEX3 v2019.11-0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXT 2018/2, University of Göttingen, Germany, 2018.
- [11] G. M. Sheldrick, SHELXL-2018/3, University of Göttingen, Germany, 2018.
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* C71(2015) 3-8.
- [13] A.J.C. Wilson (Ed.), *International Tables for Crystallography volume C*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [14] M. Tokonami, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 486.
- [15] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751–767.
- [16] A. Alberti, E. Galli, G. Vezzalini, E. Passaglia, P.F. Zanazzi, *Zeolites* 2 (1982) 303–309.
- [17] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, P.C. Chiaramonti, *Acta Crystallogr.* B38 (1982) 602–605.
- [18] M. Calligaris, G. Nardin, L. Randaccio, *Zeolites* 4 (1984) 251–254.
- [19] I.K. Butikova, Yu.F. Shepelev, Yu.I. Smolin, *Kristallografiya* 38 (1993) 68–72.
- [20] M. Zema, S.C. Tarantino, G. Montagna, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5876–5887.
- [21] E. Libowitzky, *Monatsh. Chem.* 130 (1999) 1047–1059.

- [22]J. Shang, G. Li, R. Singh, Q.Gu, K.M. Narin, T.J. Bastow, N. Medhekar, C.M. Doherty, A.J. Hill, J.Z. Liu, P.A. Webley, *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 46, 19246–19253.
- [23]H. Y. Lee, H. S. Kim, H. K. Jeong, M. Park, D. Y. Chung, K. Y. Lee, E. H. Lee, W. T. Lim, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 10594–10608.
- [24]I. Yanase, H. Kobayashi, Y. Shibasaki, T.Mitamura, *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997) 2693–2695.
- [25]H. Mimura, I. Yamagishi, *Zeolite 31*[4] (2014) 115–124. (in Japanese)
- [26]G. Cruciani, G. Artioli, A. Gualtieri, K. Ståhl, J. Hanson, *Am. Mineral.* 82 (1997) 729–739.
- [27]A. Alberti, R. Rinaldi, G. Vezzalini, *Phys. Chem. Minerals* 2 (1978) 365–375.

## 第四章

**Cs 交換チャバサイトのその場高温単結晶 X 線構造解析：  
脱水に伴う Cs イオン移動のプロセスの解明**

## 4.1 緒言

第一章にて述べたとおりチャバサイトは福島第一原子力発電所事故によって生じた汚染水から放射性 Cs を除去する材料として使用されており、その優れた Cs 除去性能が知られている（例えば [1, 2]）。このチャバサイトのフレームワーク外化学種の結晶学的配置について Nakatsuka et al. (2007) [3] は、単結晶 X 線回折法を用いて、5 つの水分子席 (OW1–OW5) と 4 つの交換性陽イオン席 (Ca1–Ca4) が存在することを明らかにした。そして第二章で述べたように、同試料についてその場高温単結晶 X 線回折法による構造研究を行い、Ca チャバサイトの脱水と陽イオン移動のプロセスを結晶化学的観点から明らかにすることに成功した [4]。さらに第三章で述べたように天然 Ca チャバサイトに Cs 交換処理を行った Cs 交換体について、本質的に 2 つの Cs 席 (Cs1/Cs1', Cs2) を含むフレームワーク外化学種の結晶学的配置を明らかにし、その優れた Cs 交換能力発現の 3 つの結晶化学的要因について議論を行った [5]。第二章でも述べたように、ゼオライトの吸脱着特性を評価する際には、温度を変化させその脱水挙動を調査することが非常に有効である。Cs 交換特性は、Cs イオン、Cs 以外の交換性陽イオン、水分子、フレームワーク原子の間の相互作用によるものであり、その相互作用を評価するには、温度等の環境を変化させ、それらの挙動を調査することが重要である。特にゼオライトにとって外環境の温度を変化させることは比較的安定して脱水挙動をコントロールできるため、フレームワーク外化学種（水分子、交換性陽イオン）を大きく刺激することができる。脱水時の結晶学的配置の変化を知ることで、各化学種間の相互作用について有用な情報が得られると期待できる。そのため本章では、Cs 交換体において高温（50, 100, 150, 200°C）で単結晶 X 線構造解析を行い、Cs 存在下での脱水挙動を調査し、Cs 交換チャバサイトの吸脱着特性について議論を行う。

## 4.2 実験と解析

### 4.2.1 元素分析および熱重量測定

試料には第三章で用いた米国オレゴン (Burnt Cabin Creek, Spray, Wheeler Co., Oregon,

USA ) 産の天然チャバサイト単結晶の Cs 交換体  $[(\text{Cs}_{2.66}\text{Ca}_{0.45}\text{Na}_{0.04}\text{K}_{0.10})(\text{Al}_{4.04}\text{Si}_{8.04})\text{O}_{24}\cdot 8.52\text{H}_2\text{O}]$  を用いた。本章では、後述する乾燥した高温窒素ガス吹付下で行った高温単結晶 X 線回折実験での雰囲気条件と合わせるために、乾燥窒素ガス気流中での TG 分析 (MAC Science TG-DTA2000S) によって、X 線回折実験を行った各温度 (50, 100, 150, 200 °C) における結晶中の含水量を見積もった。その詳細な手順については、すでに第二章で述べたとおりである。すなわち、室温から 800 °C まで昇温する間、50 °C 毎の各温度において試料重量が一定になるまで数時間温度を保持して TG 測定を行った。そのうち、350 °C までの重量変化率の結果を Figure 4-1 に示す。この結果から見積もった各温度での含水量を Table 4-1 に示す。

#### 4.2.2 単結晶 X 線回折強度測定

高温単結晶 X 線回折強度測定には第三章で室温測定に供した結晶と同一の試料を用い、Bruker 製 SMART APEX II Ultra にて 50, 100, 150, 200 °C の各温度で実施した。X 線源には人工多層膜ミラーにより単色化した  $\text{MoK}\alpha$  線 ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) を用いた。昇温時の温度コントロールは加熱した窒素ガスの吹付によって行った。単結晶 X 線回折計用高温装置の窒素ガス吹付ノズル内に設置されている熱電対で温度 (装置温度) をモニターしているが、そのモニター位置は実際の試料位置とは異なるので、正確な試料温度を表していない。各試料温度を設定するために装置温度を何 °C に設定すればよいかを調べるために、事前に K タイプの熱電対を試料位置 (ゴニオメータの回転軸の交差点) にセットして温度キャリブレーションを行った。50, 100, 150, 200 °C での格子定数は、約  $4^\circ \leq 2\theta \leq 55^\circ$  の範囲内で測定したそれぞれ 3335、3287、3077、2914 個の反射の  $2\theta$  値から最小二乗法によって決定した。X 線回折強度測定は同じ  $2\theta$  の範囲内で行い、 $\omega$  走査により  $-12 \leq h, k, l \leq 12$  の範囲内の指数をもつ反射を得た。50, 100, 150, 200 °C の各温度において、総計 9920, 9926, 9844, 9837 個の反射強度をそれぞれ収集した。これらの強度データを等価反射について平均し、50, 100, 150, 200 °C の各温度においてそれぞれ 758, 757, 750, 751 個の独立反射強度を得た。これらのうち、 $|F_0| \geq 2\sigma(|F_0|)$  の条件を満たす 695, 689, 667, 665 個の独立反射をそれぞれ各温度の構造精密化に用いた。各強度の積算およびローレンツ偏光因

子に対する補正についてはプログラム SAINT [6] を用いて行った。吸収補正についてはプログラム SADABS [7] により multi-scan 法に基づいて行った。等価反射間の一致度  $R_{int}$  は、50, 100, 150, 200 °C の各温度においてそれぞれで 0.0353, 0.0347, 0.0381, 0.0380 であった。すべての計算は結晶構造解析用パッケージソフトである Bruker APEX3 [8] を用いて行った。初期位相解析には Intrinsic Phasing 法に基づいた SHELXT [9] を、構造精密化には  $|F_o|^2$  に基づいた最小二乗法プログラム SHELXL [10, 11] を用いた。Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> の原子散乱因子は International Tables for Crystallography [12] より、O<sup>2-</sup> の原子散乱因子は Tokonami [13] より引用した。各原子散乱因子の異常分散項は参考文献 [12] より引用した。交換性陽イオンと水分子の原子配置は差フーリエ合成によって決定した。原子散乱因子が非常に小さいため、水分子中の水素原子の位置決定は行わなかった。フレームワークを構成している Si<sup>4+</sup> と Al<sup>3+</sup> に関しては、結晶学的な等価席に統計的に分布していると仮定して、両者の原子位置座標が同一となるように束縛し、元素分析で得た Si<sup>4+</sup>/Al<sup>3+</sup> 比に基づいて各席占有率を固定した。Cs<sup>+</sup> 以外の交換性陽イオン (Ca<sup>+</sup>, Na<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) も同様に、それらの原子位置座標が同一となるように束縛し、元素分析で得た陽イオン比から各席占有率を固定した。構造精密化に含めたすべての原子に関して異方性モデルを原子変位パラメータに採用した。最終的な構造精密化において、50, 100, 150, 200 °C の各温度について  $R1 (all) = 0.0270, 0.0245, 0.0314, 0.0345$  および  $wR2 = 0.0748, 0.0595, 0.0682, 0.0707$  に収斂した。

これらの結晶学的データおよび構造精密化に関する情報を Table 4-2 に示す。席占有率、原子位置座標、等価原子変位パラメータ ( $U^{eq}$ ) を Table 4-3 に示す。精密化された異方性原子変位パラメータを Table 4-4 に、抜粋した原子間距離を Table 4-5 に示す。

## 4.3 結果と考察

### 4.3.1 単結晶 X 線構造解析から得た交換性陽イオン数と含水量の妥当性

単位格子当たりの交換性陽イオン数の総数 [ $\Sigma n(Cs), \Sigma n(Ca)$ ] と水分子の総数 [ $\Sigma n(OW)$ ] について、3.2 節の EPMA および 4.2 節の TG により求めた化学分析値と

単結晶 X 線構造解析から求めた値とを Table 4-6 に示した。 $\Sigma n(\text{OW})$ において TG より結晶構造解析で求めた値の方がやや少ないが、加熱によって減少するという点は両者において一致している。これはキャビティ内で、水分子が複雑に位置的にディスオーダーしていることに起因していると考えられる。なぜなら、SHELXL を用いた通常の結晶構造解析では、調和熱振動を仮定し、原子の電子密度分布を楕円体分布として扱って解析されるため、著しい原子の位置的ディスオーダーが存在する場合、電子密度の広がりを単純な楕円体近似でモデル化することは困難であるからである。すなわち、楕円体分布からのずれとして残った電子密度が $\Sigma n(\text{OW})$ 値の過小評価に繋がっていると考えられる。一方 $\Sigma n(\text{Cs})$ において、EPMA 分析と構造解析の両者で求めた値は良く一致していることがわかる。ただし、50 °C での構造精密化計算が収敛しにくかったことから、単位格子あたりの Cs イオンの総数 [ $\Sigma n(\text{Cs})$ ] が EPMA による分析値と一致するような束縛条件下で解析を行った。 $\Sigma n(\text{Ca})$ において 50 および 100 °C での EPMA 分析と構造解析の両者で求めた値はおおよそ一致しているが、150 および 200 °C では前者よりも後者で求めた値の方がそれぞれ 31 および 27%程度多く見積もられた。150 および 200 °C では Ca3 と Ca4 席の存在が確認できるが、これらのうち Ca3 席は水分子席 (OW3 席) と隣接しているため、若干の水分子由来の電子密度分布を構造精密化の際に拾っている可能性がある。150 および 200 °C で水分子数が幾分過少に見積もられていることから、水分子の電子分布の一部が Ca3 イオンの電子として計算された可能性が伺える。実際、Ca3 サイト付近に水分子をアサインし、席占有率等の初期値を変えながら試行を繰り返したが、構造精密化計算が収敛しなかった。そのため、150 および 200 °C では水分子はアサインできなかったが、Ca3 席の付近にわずかに存在している可能性がある。

#### 4.3.2 各交換性陽イオン席と水分子席の占有率変化とその配位環境

前述のとおり、本章で単結晶 X 線回折の高温測定に用いた試料は第三章で室温測定に用いたもの同一の結晶である。室温では 4 種の水分子席 (OW2', OW3, OW4, OW5)、2 種の Cs 席 (Cs1/Cs1', Cs2) および 4 種の Ca 席 (Ca1, Ca2, Ca3, Ca4) である。これらの内、Cs1 と Ca4 席のを除くすべての占有席は大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]内に存在している。Cs1 席は大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]同士を接続する八員環窓の中心に存在し、Ca4 席

は小細孔[4<sup>6</sup>2]の中心に位置している。

本章ではこれらの昇温過程での変化を議論する。各温度におけるフレームワーク外化学種の等価位置を Figure 4-2 に、電子密度分布を Figure 4-3~4-6 に示す。この電子密度分布から 50 °C においては、Cs イオンは実質的に二箇所の Cs 席 (Cs1/Cs1', Cs2) に亘って分布しており、これは室温の状態と同様である。Ca イオンは Ca3, Ca4 席に分布しており、室温で存在が確認されていた Ca1, Ca2 席には有意な電子密度分布は観察されなかった。水分子は OW2', OW3, OW4 への分布が見られたが、OW1, OW5 席には有意な電子密度分布は確認されなかった。これは加熱脱水に伴い水分子が結晶外へ抜け出したか、あるいは、分布が観測された他の水分子席へ移動したためと考える。100 °C では残差電子密度分布から Cs1, Cs2, Ca3, Ca4, OW2', OW3 席が確認された。150 °C と 200 °C では残差電子密度分布から Cs1, Ca3, Ca4 席が確認された。これらの占有席の位置的な特徴については本質的には第一章、第三章で述べたとおりである。

ここで、各温度における交換性陽イオンの配位環境を整理する。

#### ① 50 °C での交換性陽イオンの配位環境

50 °C において Cs1 席は、2 つの O1 位置 [Cs1-O1 = 3.216(2) Å]、4 つの O2 位置 [Cs1-O2 = 3.4677(7) Å]、2 つの O3 位置 [Cs1-O3 = 3.256(2) Å]、4 つの OW4 位置 [Cs1-OW4 = 3.484(10) Å]、2 つの OW2' 位置 [Cs1-OW2' = 1.17(3) Å] に囲まれている。しかしイオン半径 [14] から期待される <sup>XII</sup>Cs-O 結合距離は 3.2-3.3 Å であるため、OW2' 水分子はその距離の近さから Cs1 イオンとは同時に存在できない。そのため Cs1 イオンは、2 つの O1 原子、4 つの O2 原子、2 つの O3 原子、4 つの OW4 水分子によって最大で 12 配位されうる (Figure 4-7 a)。Cs1 から位置的な乱れを生じた Cs1' イオンは、近接する OW4 位置との距離が 2.43(10)、4.050(17) Å となるため、前者の距離をもつ位置には同時に占有できず、一方で後者の距離は長すぎるためこの距離にある OW4 水分子が Cs1' イオンに配位しているとは考えにくい。このように、Cs1' イオンは 2 つの O1 原子、4 つの O2 原子、2 つの O3 原子によって最大で 8 配位されうる (Figure 4-7b)。

Cs2 席は、3 つの O3 位置 [Cs2-O3 = 2.944(8) Å]、3 つの O4 位置 [Cs2-O4 = 2.601(10) Å]、3 つの OW4 位置 [Cs2-OW4 = 3.19(6) Å]、1 つの Ca3 位置 [Cs2-Ca3 = 0.609(18)

Å]、1つのOW3位置 [Cs2-OW3 = 1.33(3) Å] に囲まれている。これらのうち、Ca3位置、OW3位置に関してはCs2位置との距離が非常に近く、これらの位置を同時には占有することができない。このように、Cs2イオンは3つのO3原子、3つのO4原子、3つのOW4水分子によって最大9配位されうる (Figure 4-7c)。

Ca3席は、6員環窓の3つのO4原子 [Ca3-O4 = 2.435(3) Å] によって3配位される (Figure 4-7d)。

Ca4席は、6員環窓の6つのO4原子 [Ca4-O4 = 3.041(2) Å] によって八面体配位されている。この距離は期待される<sup>VI</sup>Ca-O距離 (2.4 Å) [14] よりはるかに長い、第三章で述べたように、Ca4席の占有率 [0.127(9)] が低いため、この距離は見かけ上の値と考えられる。そのため、Ca4席占有時にはO4原子によって八面体配位されていると考えても不思議ではない (Figure 4-7e)。

## ② 100 °C での交換性陽イオンの配位環境

100 °C においてCs1席は、2つのO1位置 [Cs1-O1 = 3.181(2) Å]、4つのO2位置 [Cs1-O2 = 3.4832(8) Å]、2つのO3位置 [Cs1-O3 = 3.287(2) Å]、2つのOW2'位置 [Cs1-OW2' = 0.629(14) Å] に囲まれている。50 °C の際と同様に、近接するOW2'位置とCs1位置との距離が短すぎるので、両位置を同時に占有できない。このように、Cs1イオンは2つのO1原子、4つのO2原子、2つのO3原子によって最大で8配位される (Figure 4-8a)。

Cs2席は、3つのO3位置 [Cs2-O3 = 2.853(8) Å]、3つのO4位置 [Cs2-O4 = 2.450(13) Å]、1つのCa3位置 [Cs2-Ca3 = 0.244 Å]、1つのOW3位置 [Cs2-OW3 = 1.91(6) Å] に囲まれている。50 °C の際と同様に、Cs2位置はCa3およびOW3位置との原子間距離が近く、CsイオンがCs2位置を占有すると、同時に隣接するCa3位置とOW3位置に原子は存在することができない。このように、Cs2イオンは3つのO3原子、3つのO4原子によって6配位される (Figure 4-8b)。

Ca3席は、6員環窓の3つのO4原子 [Ca3-O4 = 2.450(13) Å] によって3配位される (Figure 4-8c)。

Ca4席は、6員環窓の6つのO4原子 [Ca4-O4 = 2.992(2) Å] によって八面体配位されている。50 °C の際と同様に、この距離は期待される<sup>VI</sup>Ca-O距離 (2.4 Å) [14]

よりもかなり長い、Ca4 席の占有率 [0.190(7)] が低いため、この距離は見かけ上の値と考えられる。そのため、Ca4 席占有時には O4 原子によって八面体配位されていると考えても不思議ではない (Figure 4-8d)。

### ③ 150 °C での交換性陽イオンの配位環境

150 °C において Cs1 席は、2 つの O1 原子 [Cs1–O1 = 3.029(2) Å]、4 つの O2 原子 [Cs1–O2 = 3.6251(13) Å]、2 つの O3 原子 [Cs1–O3 = 3.313(2) Å] によって 8 配位される (Figure 4-9a)。

Ca3 席は、6 員環窓の 3 つの O4 原子 [Ca3–O4 = 2.25(6) Å] によって 3 配位される (Figure 4-9b)。

Ca4 席は、6 員環窓の 6 つの O4 原子 [Ca4–O4 = 2.558(3) Å] によって八面体配位されている (Figure 4-9c)。150 °C では 50、100 °C の際とは異なり期待される <sup>VI</sup>Ca–O 距離 (2.4 Å) [14] と近くなっている。これは Ca4 席の占有率 [0.659(7)] が 50 °C や 100 °C よりもかなり上昇したためと考えられる。

### ④ 200 °C での交換性陽イオンの配位環境

200 °C において Cs1 席は、2 つの O1 原子 [Cs1–O1 = 3.031(3) Å]、4 つの O2 原子 [Cs1–O2 = 3.6210(15) Å]、2 つの O3 原子 [Cs1–O3 = 3.315(2) Å] によって 8 配位される (Figure 4-10a)。

Ca3 席は、6 員環窓の 3 つの O4 原子 [Ca3–O4 = 2.20(4) Å] によって 3 配位される (Figure 4-10b)。

Ca4 席は、6 員環窓の 6 つの O4 原子 [Ca4–O4 = 2.570(3) Å] によって八面体配位されている (Figure 4-10c)。150 °C の際と同様に、この距離は期待される <sup>VI</sup>Ca–O 距離 (2.4 Å) [14] と近い。これは、Ca4 席の占有率 [0.651(7)] が 50 °C や 100 °C よりも上昇したためと考えられる。

## 4.3.3 脱水とそれに伴う Ca、Na、K イオンの移動

各席占有率から計算した単位格子あたり (組成式単位あたり : pfu) の水分子数  $n(\text{OW})$  と交換性陽イオン数  $n(\text{Ca})$ 、 $n(\text{Cs})$  を Table 4-7、Table 4-8 および Figure 4-11、

Figure 4-12 に示す。加熱脱水に伴う Ca イオン数の変化に注目する。室温から 50 °C への加熱によって Ca1, Ca2 イオンの数はそれぞれ 0.13(2)、0.20(4) pfu からどちらも 0 pfu へ減少した。Ca3 イオンの数は 0.39(7)から 0.431 pfu へ、Ca4 イオンの数は 0.049(19)から 0.127(9) pfu へ増加した。交換性陽イオンは加熱によって結晶外へ抜け出ることは考えにくい。これはフレームワークとのチャージバランスを保つ必要があるためである。つまり加熱時の各陽イオン席におけるイオン数の増減は、席間の陽イオン移動に他ならない。よって、50 °C への加熱で Ca1, Ca2 イオンは Ca3、Ca4 席へ移動したことになる。50 から 100 そして 150 °C への加熱では、Ca1、Ca2 イオンの数は 0 pfu のまま変化はなく、Ca3 イオンの数は 0.431(16)から 0.35(3)そして 0.114(18) pfu へ減少、Ca4 イオンの数は 0.127(9)から 0.190(7)そして 0.659(7) pfu へ増加した。これは、50 から 100 そして 150 °C への加熱で Ca3 イオンが Ca4 席へ移動したことを示している。150 から 200 °C への加熱では Ca1、Ca2 イオンの数は 0 pfu のまま変化はなく、Ca3 イオンと Ca4 イオンの数も 0.114(18)から 0.099(17)、0.659(7)から 0.651(7) pfu とほとんど変化がなかった。

これらの陽イオン移動のメカニズムを考察する。第三章でも述べたとおり、室温では Ca1 イオンは 3 個の OW4 水分子と 3 個の OW5 水分子に配位されうる。Ca2 イオンは 3 個のフレームワーク酸素と 2 個の OW4 水分子によって配位されうる。これらの配位子の内、OW4 および OW5 水分子の数は室温から 50 °C までの加熱により、それぞれ 3.76(10)から 1.53(17) pfu および 2.35(10)から 0 pfu へと減少した。これら配位子の大幅な減少により Ca1、Ca2 イオンはどちらも不安定な状態となる。そのためよりイオンの周囲を配位子に囲まれた Ca3 席へ移動したと考えられる。室温において Ca3 イオンは 3 個のフレームワーク酸素と最大で 3 個の OW4 水分子によって配位されており、Ca4 イオンは 6 個のフレームワーク酸素によって配位されていた。これら配位子のうち、OW4 水分子の数は室温から 50 °C への加熱で 3.76(10)から 1.53(17) pfu へ減少した。Ca3 イオンは配位子の一部を失うことになるため、その一部が Ca4 席へ移動したと考えられる。そのため、室温から 50 °C では多くの配位子を失った Ca1、Ca2 イオンは、Ca3、Ca4 席へ移動することになる。50 から 100 そして 150 °C への加熱では、Ca3 イオンはより多くの配位子を求めて Ca4 席へ移動することになる。

この Ca3 席から Ca4 席への移動は電子密度分布の変化からも明らかである。Figure 4-14 に Ca3, Ca4, Si/Al 席の座標を含む電子密度分布の断面を示した。Ca3 席は六員

環窓の付近の大細孔[4<sup>12</sup>6<sup>2</sup>8<sup>6</sup>]側に位置し、Ca4 席はその六員環窓を挟んだ反対側にある小細孔[4<sup>6</sup>6<sup>2</sup>]の中心に位置している。この電子密度分布の変化を温度毎に追跡すると Ca3 イオンは徐々に Ca4 席へ近づき、六員環窓を通過すると、急速に Ca4 席へ移動する様子がわかる。これは、六員環窓が Ca/Na/K イオンが通過するにはやや狭く、六員環窓自身が通過の障壁となっているためと考えられる。

六員環窓を構成する原子のうち最も内側に位置している原子が O4 酸素であるが、その O4 酸素 3 個を通る電子密度分布断面を Figure 4-15 に示す。六員環窓の中心から O4 までの距離は、室温, 50, 100, 150, 200 °C でそれぞれ 2.369, 2.406, 2.382, 2.087, 2.098 Å であった。前述のとおり Ca 席のイオンには Ca (76%)、Na (7%)、K (17%) が含まれることを想定している。簡単のため最も存在確率の高い Ca イオンについて六員環窓の通過の過程を考える。文献 [14] より Ca<sup>2+</sup> (六配位) のイオン半径は 1.00 Å、O<sup>2-</sup> (三配位) のイオン半径は 1.36 Å である。これらから Ca-O 距離が 2.36 Å であるとする、室温で Ca イオンの六員環窓の通過は不可能ではないが、Ca4 位置まで移動する前に六員環窓付近で一度トラップされると考えられる。50 °C では六員環窓の中心から O4 位置までの距離が最大となり 2.406 Å であったことから、Ca イオンの六員環窓の通過は最も容易であり、熱振動による Ca イオン位置の揺らぎによって一度でも六員環窓を通過すると、Ca3 イオンから第一近接である 3 個の O4 原子による斥力と、第二近接である 3 個の O4 原子の静電引力によって Ca4 位置へ引き寄せられ、Ca4 位置で 6 個の O4 原子からの斥力と引力の釣り合いがとれ、安定となると考えられる。Figure 4-14 の 50, 100°C における Ca3, Ca4 席の電子密度分布は明らかに分断されている。この電子密度分布の分断は Ca3 位置から Ca4 位置までの間に有意な占有席がないことを示している。また、Ca4 への Ca イオンの集中が顕著な 150, 200°C では六員環窓の中心から O4 までの距離は <sup>VI</sup>Ca-O 距離の期待値と比較して明らかに短くなっており、それぞれ 2.087, 2.098 Å であった。このことから一旦六員環窓の障壁を超えて Ca4 席へ移動した Ca イオンは再び六員環窓を超えることは難しいと推測される。このように六員環窓は Ca イオンにとってまさに通過の際の“窓”の役割を果たしており、その窓径のコントロールによって、窓の開閉を行うことができ、陽イオンの移動を制御できると考えられる。この仮説に関しては今後さらなる検証を予定している。

#### 4.3.4 脱水とそれに伴う Cs イオンの移動

Table 4-8 と Figure 4-12 に示した各 Cs イオン数の変化に注目する。Cs 席は Cs1/Cs1' 席と Cs2 席の実質 2 種類である。Cs1/Cs1' 席のイオン数は、加熱に伴い 2.579(5) pfu (室温), 2.55(5) pfu (50 °C), 2.48(4) pfu (100 °C) とわずかに減少し、150 °C では増加に転じて 2.681(9) pfu、200 °C では 2.68(10) pfu となった。Cs2 席のイオン数は、加熱に伴い 0.081(3) (室温)、0.110(3) (50 °C) 0.115(13) pfu (100 °C) となり、150 および 200 °C では 0 pfu となった。

この Cs1/Cs1' と Cs2 の陽イオン数の変化には負の相関があることがわかる (Table 4-8, Figure 4-12)。これは、Cs1/Cs1' と Cs2 の増減は各占有席間の Cs イオン移動によるものに他ならない。なぜなら、Ca/Na/K イオンと同様に、Cs イオンは温度変化によって結晶外との出入りが無く、その総数が一定となるためである。したがって、上記の陽イオン数変化の負の相関は、室温から 50 そして 100 °C にかけて Cs1/Cs1' イオンの一部は Cs2 席へ移動、100 °C から 150 °C にかけて Cs2 席から再び Cs1/Cs1' 席へ移動したことが明らかとなった。

それではなぜ室温から 50 そして 100 °C への昇温に伴って Cs1/Cs1' イオンは Cs2 席へ移動するのであろうか？ Cs1/Cs1' 席はチャバサイトの拡散パス中でも特殊な位置に存在することは第三章で既に述べたとおりである。Cs1/Cs1' 席位置は八員環窓の中心に位置し、Cs 交換が進む際の Cs 拡散パスの狭窄部に相当する。Cs 交換が進行する際には、Cs イオンがこの狭窄部を必ず通過する必要がある。水分子も同様に、その大きさから八員環窓以外の窓を水分子は通過できないため、水分子の拡散パスは Cs イオンの拡散パスと一致する。つまり、加熱による脱水時に、水分子は必ず Cs1/Cs1' 席位置を通過する必要がある。室温から 100 °C にかけて脱水が顕著であるが、その脱水時に結晶内から結晶外へ脱離する水分子の全ては必ず八員環窓 (Cs1/Cs1' 席) を通過するため、その際に障害となる Cs1/Cs1' イオンは Cs2 席へ移動することになる。その後、150、200 °C では既にほとんどの水分子は残っておらず、その結果として Cs イオンは再び Cs2 席から Cs1/Cs1' 席へ戻ることになる。その理由は、水分子が無い環境において、Cs2 席はフレームワーク酸素 3 個に配位されているが、Cs1/Cs1' 席はフレームワーク酸素 8 個に配位されており、イオン半径の大きな Cs イオンにとって高配位数である後者の方がより安定であるからと考えられる。このように、「Cs イオ

ンは水分子通過時には Cs1/Cs1'席から Cs2 席へ一旦移動し、脱水が完了すると Cs2 席からより配位子の多い Cs1/Cs1'席へ戻る」という脱水に伴う Cs イオンの移動プロセスが明らかになった (Figure 4-16)。

**Table 4-1.** Water content  $x^{\S}$  from TG.

Temperature / °C	Water content $x$
50	6.00
100	3.07
150	1.21
200	0.17

<sup>§</sup> Number of per formula unit (pfu)

**Table 4-2.** Summary of crystallographic data, data-collection and refinement parameters.

	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C
Cell setting	rhombohedral	rhombohedral	rhombohedral	rhombohedral
Space group	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
$a$ (Å)	9.4125(4)	9.4152(5)	9.3754(5)	9.3782(6)
$\alpha$ (°)	94.1280(10)	93.9460(10)	93.0710(10)	93.0860(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	827.08(2)	828.40(13)	820.40(13)	821.10(16)
Crystal size (mm)	0.07 × 0.12 × 0.14	0.07 × 0.12 × 0.14	0.07 × 0.12 × 0.14	0.07 × 0.12 × 0.14
Radiation used	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$	Mo K $\alpha$
Diffractometer	Bruker SMART APEXII Ultra	Bruker SMART APEXII Ultra	Bruker SMART APEXII Ultra	Bruker SMART APEXII Ultra
Monochromator	multilayered confocal mirror	multilayered confocal mirror	multilayered confocal mirror	multilayered confocal mirror
Scan type	$\omega$	$\omega$	$\omega$	$\omega$
$2\theta_{\max}$ (°)	56.1	56.06	56.02	56.04
Range of $h, k, l$	$-12 \leq h, k, l \leq 12$	$-12 \leq h, k, l \leq 12$	$-12 \leq h, k, l \leq 12$	$-12 \leq h, k, l \leq 12$
No. of measured reflections	9920	9926	9844	9837
No. of independent reflections after averaging equivalent reflections	758	757	750	751
$R_{\text{int}}$	0.0353	0.0347	0.0381	0.0380
No. of observed independent reflections using refinements [ $I > 2\sigma(I)$ ]	695	689	667	665
$R1(\text{all})$	0.0255	0.0245	0.0314	0.0345
$R1[I > 2\sigma(I)]$	0.0229	0.0216	0.0275	0.0292
w $R2$ (all)	0.0756	0.0595	0.0682	0.0707
$S$ (goodness of fit)	1.010	1.109	1.261	1.081
Weighting scheme $1/\{\sigma^2( F_o ^2) + (aP)^2 + bP\}$ , where $P = ( F_o ^2 + 2 F_c ^2)/3$	$a = 0.0545$ $b = 0.3042$	$a = 0.0278$ $b = 0.6258$	$a = 0.0258$ $b = 0.6639$	$a = 0.0268$ $b = 1.4118$

**Table 4-3.** Refined site occupancy factors (SOFs), positional and equivalent isotropic displacement parameters ( $U^{\text{eq}}$ ).

Site	W.p. <sup>§</sup>	50 °C					100 °C				
		occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Si1/ Al1	12i	0.6657/ 0.3343	0.10376(5)	0.33387(4)	0.87364(5)	0.00977(19)	0.6657/ 0.3343	0.10271(5)	0.33334(5)	0.87235(5)	0.01114(16)
O1	6f	1	0.26663(15)	-0.26663(15)	0	0.0270(5)	1	0.26894(15)	-0.26894(15)	0	0.0291(5)
O2	6g	1	0.15408(13)	-0.15408(13)	0.5	0.0239(4)	1	0.15214(15)	-0.15214(15)	0.5	0.0290(5)
O3	6h	1	0.24969(16)	0.24969(16)	0.8959(2)	0.0287(5)	1	0.24843(16)	0.24843(16)	0.8933(2)	0.0297(5)
O4	6h	1	0.02255(16)	0.02255(16)	0.3249(2)	0.0279(5)	1	0.01968(17)	0.01968(17)	0.3194(2)	0.0333(5)
OW2'	6h	0.144(12)	0.487(3)	0.487(3)	0.121(4)	0.039(9)	0.25(4)	0.4847(18)	0.4847(18)	0.0613(17)	0.043(7)
OW3	2c	0.48(3)	0.277(2)	0.277(2)	0.277(2)	0.167(16)	—	—	—	—	—
OW4	6h	0.25(3)	0.290(6)	0.290(6)	0.513(5)	0.38(5)	—	—	—	—	—
Cs1	3e	0.6010(11)	0.5	0.5	0	0.0676(17)	0.827(12)	0.5	0.5	0	0.0820(15)
Cs1'	6h	0.1245(5)	0.4893(9)	0.4893(9)	0.0639(11)	0.043(2)	—	—	—	—	—
Cs2	2c	0.0550(16)	0.1888(17)	0.1888(17)	0.1888(17)	0.055(4)	0.057(6)	0.157(3)	0.157(3)	0.157(3)	0.15(2)
Ca3	2c	0.215(8)	0.1484(7)	0.1484(7)	0.1484(7)	0.027(2)	0.173(14)	0.1414(5)	0.1414(5)	0.1414(5)	0.018(4)
Ca4	1a	0.127(9)	0	0	0	0.057(7)	0.190(7)	0	0	0	0.052(4)

§ Wyckoff position

**Table 4-3.** (Continued) Refined site occupancy factors (SOFs), positional and equivalent isotropic displacement parameters ( $U^{\text{eq}}$ ).

Site	W.p. <sup>§</sup>	150 °C					200 °C				
		occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )	occupancy	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U^{\text{eq}}$ (Å <sup>2</sup> )
Si1/ Al1	12 <i>i</i>	0.6657/ 0.3343	0.09781(6)	0.32795(5)	0.87022(6)	0.01284(19)	0.6657/ 0.3343	0.09789(6)	0.32809(6)	0.87020(6)	0.01408(19)
O1	6 <i>f</i>	1	0.27741(17)	-0.27741(17)	0	0.0281(5)	1	0.27738(19)	-0.27738(19)	0	0.0305(6)
O2	6 <i>g</i>	1	0.1283(2)	-0.1283(2)	0.5	0.0391(7)	1	0.1291(2)	-0.1291(2)	0.5	0.0416(7)
O3	6 <i>h</i>	1	0.25233(17)	0.25233(17)	0.8762(3)	0.0274(5)	1	0.25213(19)	0.25213(19)	0.8765(3)	0.0293(6)
O4	6 <i>h</i>	1	0.00777(19)	0.00777(19)	0.2734(3)	0.0334(6)	1	0.0077(2)	0.0077(2)	0.2746(3)	0.0363(7)
OW2'	6 <i>h</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OW3	2 <i>c</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
OW4	6 <i>h</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs1	3 <i>e</i>	0.894(3)	0.5	0.5	0	0.0866(3)	0.893(3)	0.5	0.5	0	0.0953(4)
Cs1'	6 <i>h</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Cs2	2 <i>c</i>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca3	2 <i>c</i>	0.057(9)	0.151(10)	0.151(10)	0.151(10)	0.21(7)	0.049(9)	0.140(8)	0.140(8)	0.140(8)	0.14(5)
Ca4	1 <i>α</i>	0.659(7)	0	0	0	0.0259(9)	0.651(7)	0	0	0	0.0277(10)

§ Wyckoff position

**Table 4-4.** Refined anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ).

Site	50 °C					
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Si1/Al1	0.0089(3)	0.0070(2)	0.0134(3)	0.00086(15)	0.00121(16)	-0.00015(15)
O1	0.0261(6)	0.0261	0.0259(11)	-0.0019(8)	-0.0057(6)	-0.0057
O2	0.0303(6)	0.0303	0.0124(8)	0.0088(8)	0.0022(5)	0.0022
O3	0.0209(6)	0.0209	0.0445(13)	0.0092(7)	-0.0003(6)	-0.0003
O4	0.0258(6)	0.0258	0.0337(11)	0.0102(8)	0.0040(6)	0.0040
OW2'	0.039(8)	0.039	0.043(14)	0.010(6)	0.019(6)	0.019
OW3	0.171(17)	0.171	0.171	0.037(16)	0.037	0.037
OW4	0.44(6)	0.44	0.25(6)	-0.03(6)	0.05(3)	0.05
Cs1	0.0287(7)	0.0287	0.138(5)	0.0044(7)	-0.0183(17)	-0.0183
Cs1'	0.0358(12)	0.0358	0.058(6)	0.0030(10)	0.0043(19)	0.0043
Cs2	0.057(4)	0.057	0.057	0.015(4)	0.015	0.015
Ca3	0.027(2)	0.027	0.027	0.006(2)	0.006	0.006
Ca4	0.059(7)	0.059	0.059	0.013(6)	0.013	0.013
Site	100 °C					
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Si1/Al1	0.0109(2)	0.0082(2)	0.0143(2)	0.00128(16)	0.00150(16)	0.00004(16)
O1	0.0290(7)	0.0290	0.0268(11)	-0.0019(8)	-0.0052(6)	-0.0052
O2	0.0369(7)	0.0369	0.0139(9)	0.0076(9)	0.0015(6)	0.0015
O3	0.0232(6)	0.0232	0.0432(12)	0.0096(8)	-0.0003(6)	-0.0003
O4	0.0285(7)	0.0285	0.0452(13)	0.0107(9)	0.0071(7)	0.0071
OW2'	0.056(11)	0.056	0.022(8)	0.009(6)	0.024(6)	0.024
OW3	0.25(3)	0.25	0.25	-0.08(2)	-0.08	-0.08
Cs1	0.0364(5)	0.0364	0.165(4)	0.0098(3)	-0.0244(9)	-0.0244
Cs2	0.17(2)	0.17	0.17	0.13(2)	0.13	0.13
Ca3	0.018(4)	0.018	0.018	0.002(2)	0.002	0.002
Ca4	0.053(4)	0.053	0.053	0.014(4)	0.014	0.014
Site	150 °C					
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Si1/Al1	0.0136(3)	0.0088(3)	0.0162(3)	0.00108(19)	0.0014(2)	0.00087(19)
O1	0.0271(7)	0.0271	0.0286(12)	0.0000(9)	-0.0044(7)	-0.0044
O2	0.0509(10)	0.0509	0.0149(11)	0.0001(13)	0.0011(7)	0.0011
O3	0.0229(7)	0.0229	0.0370(14)	0.0038(9)	0.0030(7)	0.003
O4	0.0281(8)	0.0281	0.0472(16)	0.0095(10)	0.0133(8)	0.0133
Cs1	0.0469(3)	0.0469	0.1621(8)	0.0208(2)	-0.0209(3)	-0.0209
Ca3	0.23(8)	0.23	0.23	0.17(8)	0.17	0.17
Ca4	0.0267(9)	0.0267	0.0267	0.0083(7)	0.0083	0.0083
Site	200 °C					
	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{12}$	$U^{13}$	$U^{23}$
Si1/Al1	0.0148(3)	0.0099(3)	0.0177(3)	0.0013(2)	0.0015(2)	0.0009(2)
O1	0.0291(8)	0.0291	0.0318(14)	-0.0002(10)	-0.0044(7)	-0.0044
O2	0.0540(11)	0.054	0.0160(12)	-0.0011(14)	0.0005(8)	0.0005
O3	0.0243(8)	0.0243	0.0397(15)	0.0042(10)	0.0024(8)	0.0024
O4	0.0307(9)	0.0307	0.0511(18)	0.0104(11)	0.0138(9)	0.0138
Cs1	0.0512(3)	0.0512	0.1790(9)	0.0222(3)	-0.0237(3)	-0.0237
Ca3	0.15(5)	0.15	0.15	0.09(5)	0.09	0.09
Ca4	0.0285(10)	0.0285	0.0285	0.0097(7)	0.0097	0.0097

**Table 4-5.** Selected interatomic distances (Å).

50 °C					
Si1/Al1—O3	1.6423(7)	Cs1'—O3	3.328(12)	O1···OW2'	3.421(12)×2
Si1/Al1—O1	1.6440(8)	Cs1'—O2	3.395(9)×2	O2···OW2'	3.36(2)×2
Si1/Al1—O2	1.6455(7)	Cs1'—OW3	3.547(15)	O2···OW4	3.93(4)×2
Si1/Al1—O4	1.6486(7)	Cs1'—O2	3.650(9)×2	O3···OW2'	3.39(4)
Cs1—OW2'	1.17(3)×2	Cs2—OW3	1.33(3)	O3···OW2'	3.52(3)
Cs1—O1	3.216(2)×2	Cs2—O4	2.601(10)×3	O3···OW3	3.57(2)
Cs1—O3	3.256(2)×2	Cs2—O3	2.944(8)×3	O4···OW3	3.34(2)
Cs1—O2	3.4677(7)×4	Cs2—OW4	3.19(6)×3	OW2'···OW2'	2.33(7)
Cs1—OW4	3.484(10)×4	Cs2—OW2'	3.95(4)×3	OW2'···OW4	2.54(3)×2
Cs1'—OW2'	0.54(3)	Ca3—OW3	1.94(3)	OW2'···OW3	3.20(4)
Cs1'—OW2'	1.80(4)	Ca3—O4	2.435(3)×3	OW3···OW4	2.21(5)×3
Cs1'—OW4	2.943(10)×2	Ca3—O3	2.827(2)×3	OW4···OW4	3.07(10)×2
Cs1'—O1	3.278(3)×2	Ca4—O4	3.041(2)×6		
100 °C					
Si1/Al1—O3	1.6419(7)	Cs2—OW3	1.91(6)	O2···OW2'	3.458(18)×4
Si1/Al1—O2	1.6420(8)	Cs2—O4	2.450(13)×3	O3···OW2'	3.28(2)
Si1/Al1—O1	1.6443(8)	Cs2—O3	2.853(8)×3	O3···OW2'	3.41(2)
Si1/Al1—O4	1.6470(7)	Ca3—OW3	2.15(4)	O3···OW3	3.66(2)
Cs1—OW2'	0.629(14)×2	Ca3—O4	2.450(13)×3	O4···OW3	3.44(3)
Cs1—O1	3.181(2)×2	Ca3—O3	2.828(2)×3	OW2'···OW2'	1.26(3)
Cs1—O3	3.287(2)×2	Ca4—O4	2.992(2)×6	OW2'···OW3	3.486(19)
Cs1—O2	3.4832(8)×4	O1···OW2'	3.242(3)×2		
150 °C					
Si1/Al1—O2	1.6222(6)	Cs1—O1	3.029(2)×2	Ca3—O3	2.978(19)×3
Si1/Al1—O3	1.6463(9)	Cs1—O3	3.313(2)×2	Ca4—O4	2.558(3)×6
Si1/Al1—O1	1.6518(11)	Cs1—O2	3.6251(13)×4		
Si1/Al1—O4	1.6666(11)	Ca3—O4	2.25(6)×3		
200 °C					
Si1/Al1—O2	1.6226(7)	Cs1—O1	3.031(3)×2	Ca3—O3	2.959(9)×3
Si1/Al1—O3	1.6461(9)	Cs1—O3	3.315(2)×2	Ca4—O4	2.570(3)×6
Si1/Al1—O1	1.6522(12)	Cs1—O2	3.6210(15)×4		
Si1/Al1—O4	1.6646(12)	Ca3—O4	2.20(4)×3		

**Table 4-6.** Comparison of total numbers of water molecules [ $\Sigma n(\text{OW})$ ] and exchangeable cations [ $\Sigma n(\text{Ca})$ ] per formula unit from the refined SOFs with those from TG and EPMA.

	50 °C	100 °C	150 °C	200 °C
<b>From the refined SOFs</b>				
$\Sigma n(\text{OW})$	3.34(19)	2.2(2)	0	0
$\Sigma n(\text{Cs})$	2.66 <sup>§</sup>	2.59(4)	2.681(9)	2.680(10)
$\Sigma n(\text{Ca})$	0.557(18)	0.54(3)	0.774(19)	0.750(19)
<b>From TG and EPMA</b>				
$\Sigma n(\text{OW})$	6.00	3.07	1.21	0.17
$\Sigma n(\text{Cs})$	(2.66)	(2.66)	(2.66)	(2.66)
$\Sigma n(\text{Ca})$	(0.59)	(0.59)	(0.59)	(0.59)

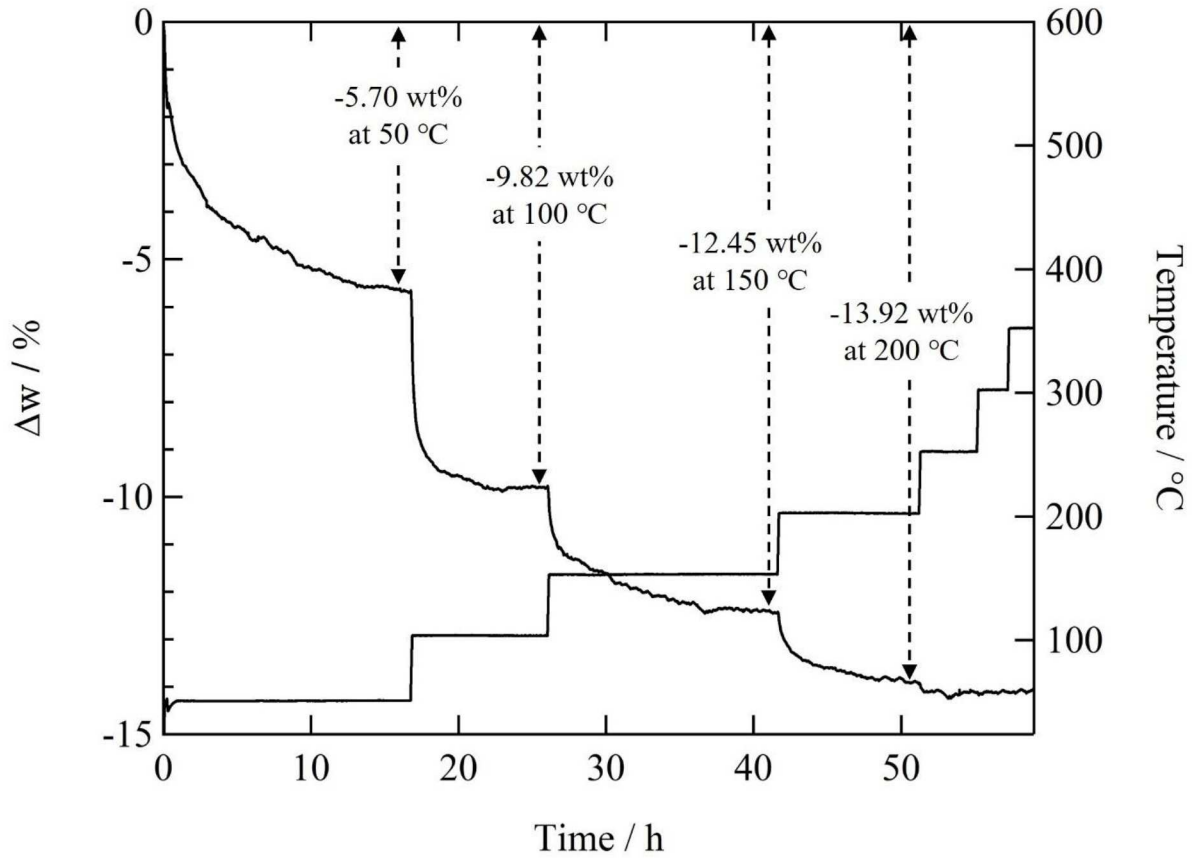
<sup>§</sup>Constrained among the Cs sites to keep the value from EPMA.

**Table 4-7.** Number of water molecules  $n(\text{OW})$  per formula unit

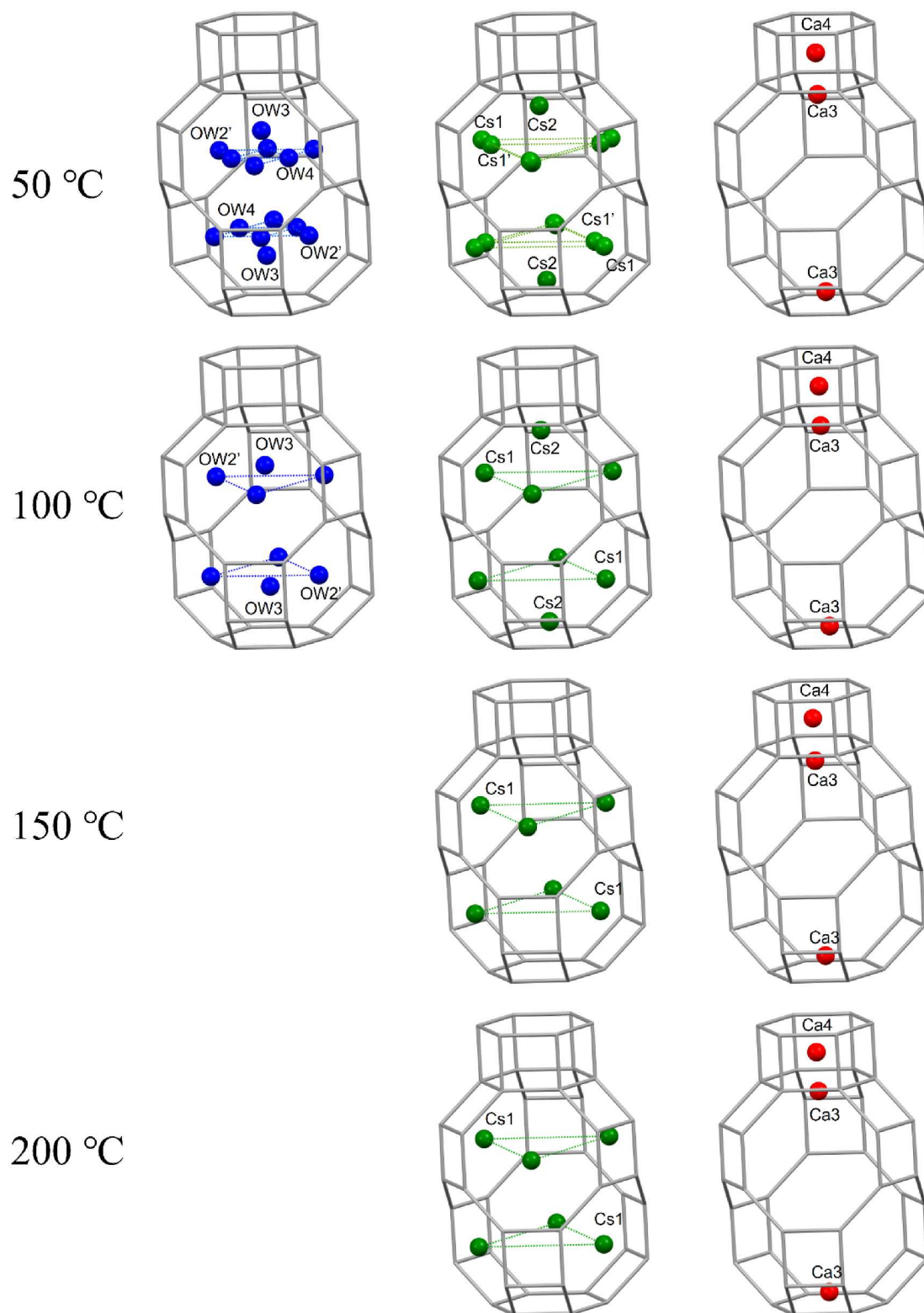
	23°C	50°C	100°C	150°C	200°C
$n(\text{OW2}')$	0.72(8)	0.86(7)	1.5(2)	0	0
$n(\text{OW3})$	0.85(14)	0.95(6)	0.64(6)	0	0
$n(\text{OW4})$	3.76(10)	1.53(17)	0	0	0
$n(\text{OW5})$	2.35(10)	0	0	0	0
$\Sigma n(\text{OW})$	7.7(2)	3.34(19)	2.2(2)	0	0
$\Sigma n(\text{OW})$ form TG	8.52	6.00	3.07	1.21	0.17

**Table 4-8.** Number of cations  $n(\text{Cs})$  and  $n(\text{Ca})$  per formula unit

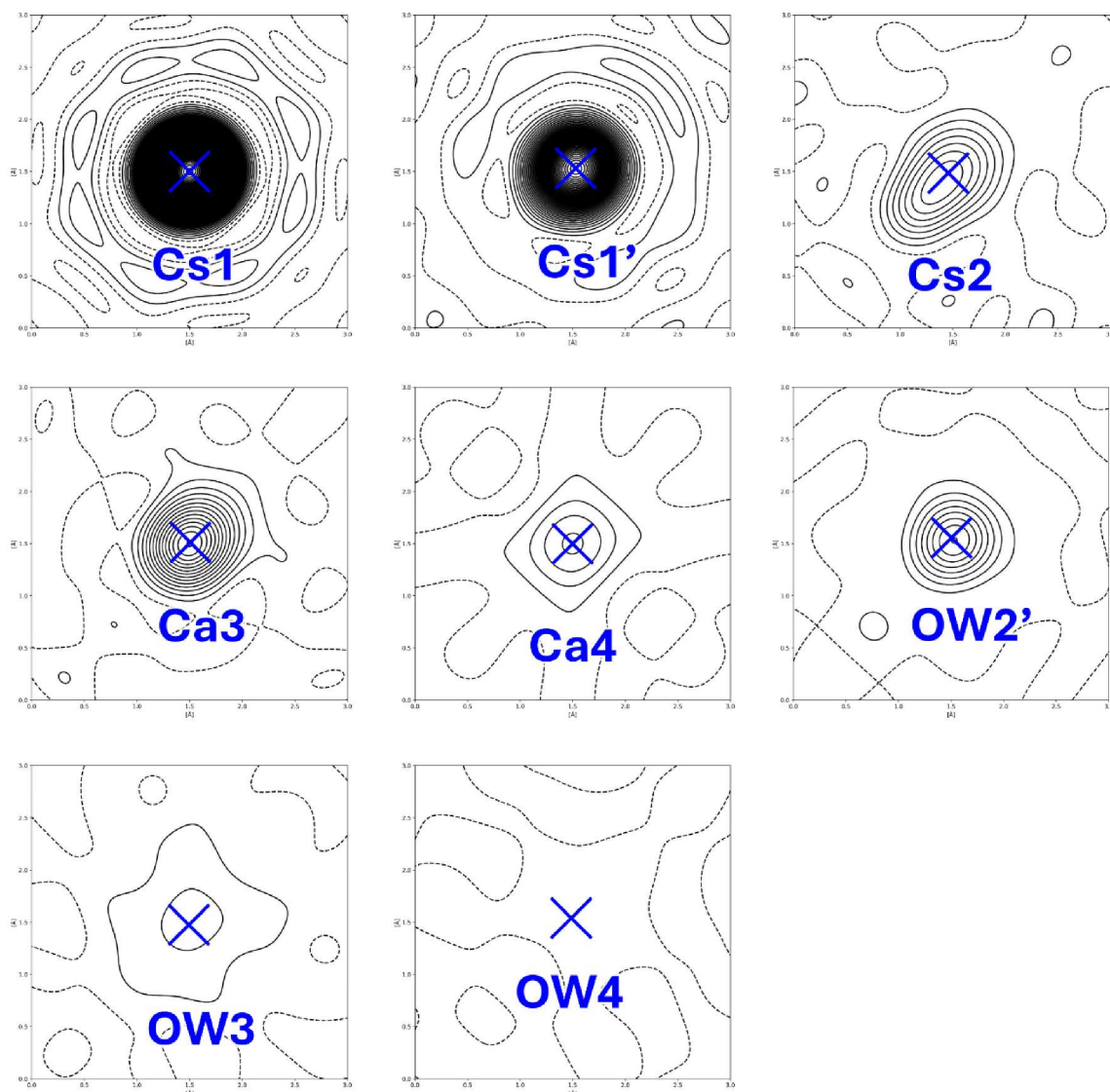
	23°C	50°C	100°C	150°C	200°C
$n(\text{Cs1/Cs1}')$	2.579(5)	2.55(5)	2.48(4)	2.681(9)	2.68(10)
$n(\text{Cs2})$	0.081(3)	0.110(3)	0.115(13)	0	0
$n(\text{Ca1})$	0.13(2)	0	0	0	0
$n(\text{Ca2})$	0.20(4)	0	0	0	0
$n(\text{Ca3})$	0.39(7)	0.431(16)	0.35(3)	0.114(18)	0.099(17)
$n(\text{Ca4})$	0.049(19)	0.127(9)	0.190(7)	0.659(7)	0.651(7)



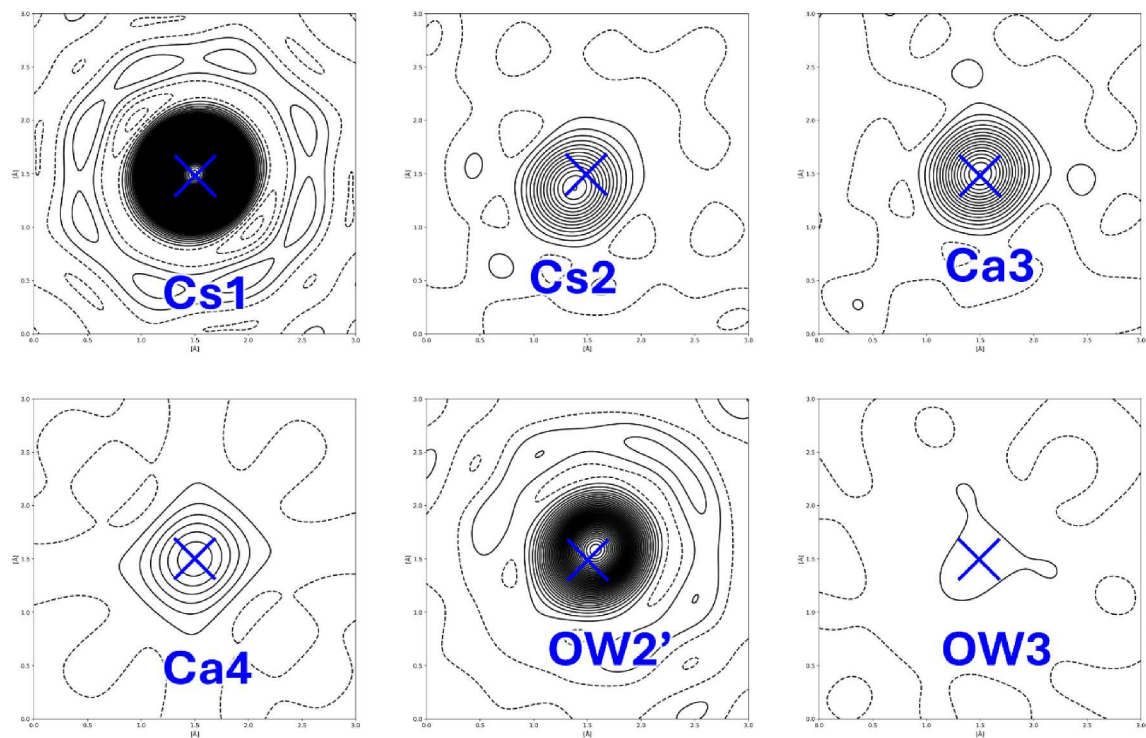
**Figure 4-1.** TG curve measured under a continuous flow of dry  $\text{N}_2$  gas. The temperatures were held for several hours at intervals of 50  $^{\circ}\text{C}$  until the weight losses became unchanged at each of holding temperatures.



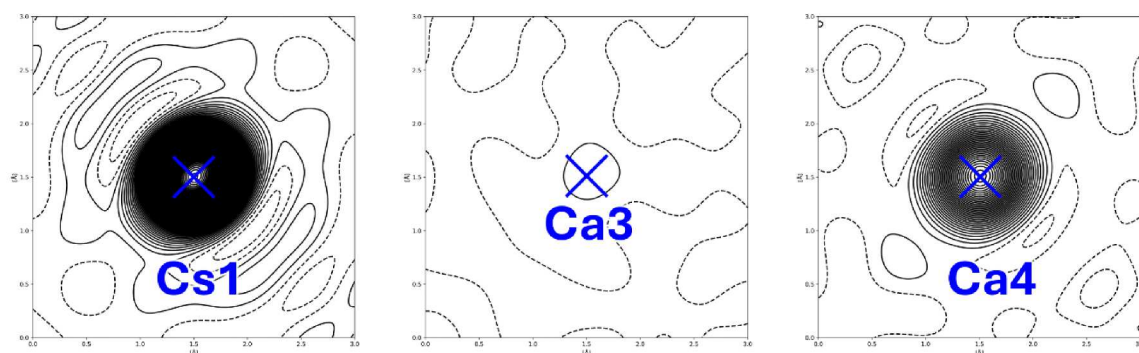
**Figure 4-2.** Configurations of equivalent positions in the extraframework sites at 50, 100, 150 and 200 °C.



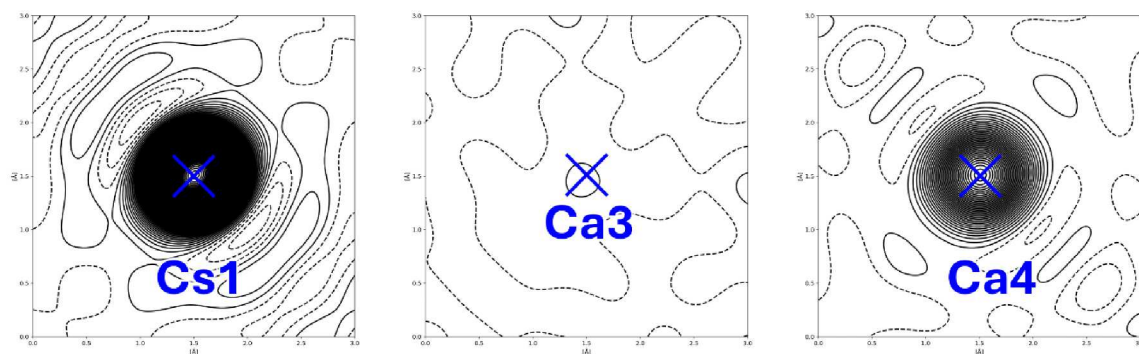
**Figure 4-3.** Electron density distributions ( $F_O$ -map) around the extraframework sites detected at 50 °C. The contour intervals are  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Positive contours are solid lines.



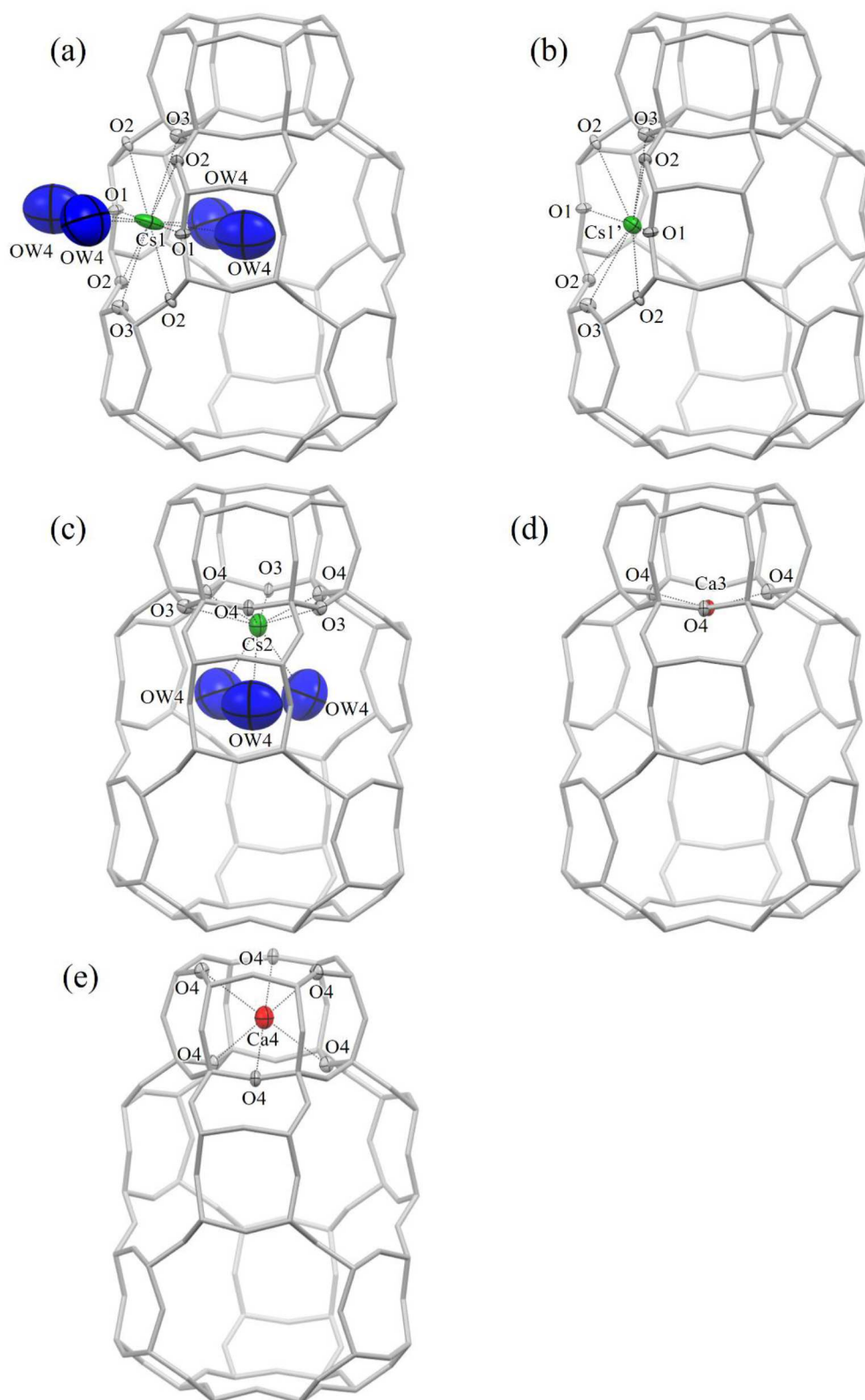
**Figure 4-4.** Electron density distributions ( $F_O$ -map) around the extraframework sites detected at 100 °C. The contour intervals are 1 eÅ<sup>-3</sup>. Positive contours are solid lines.



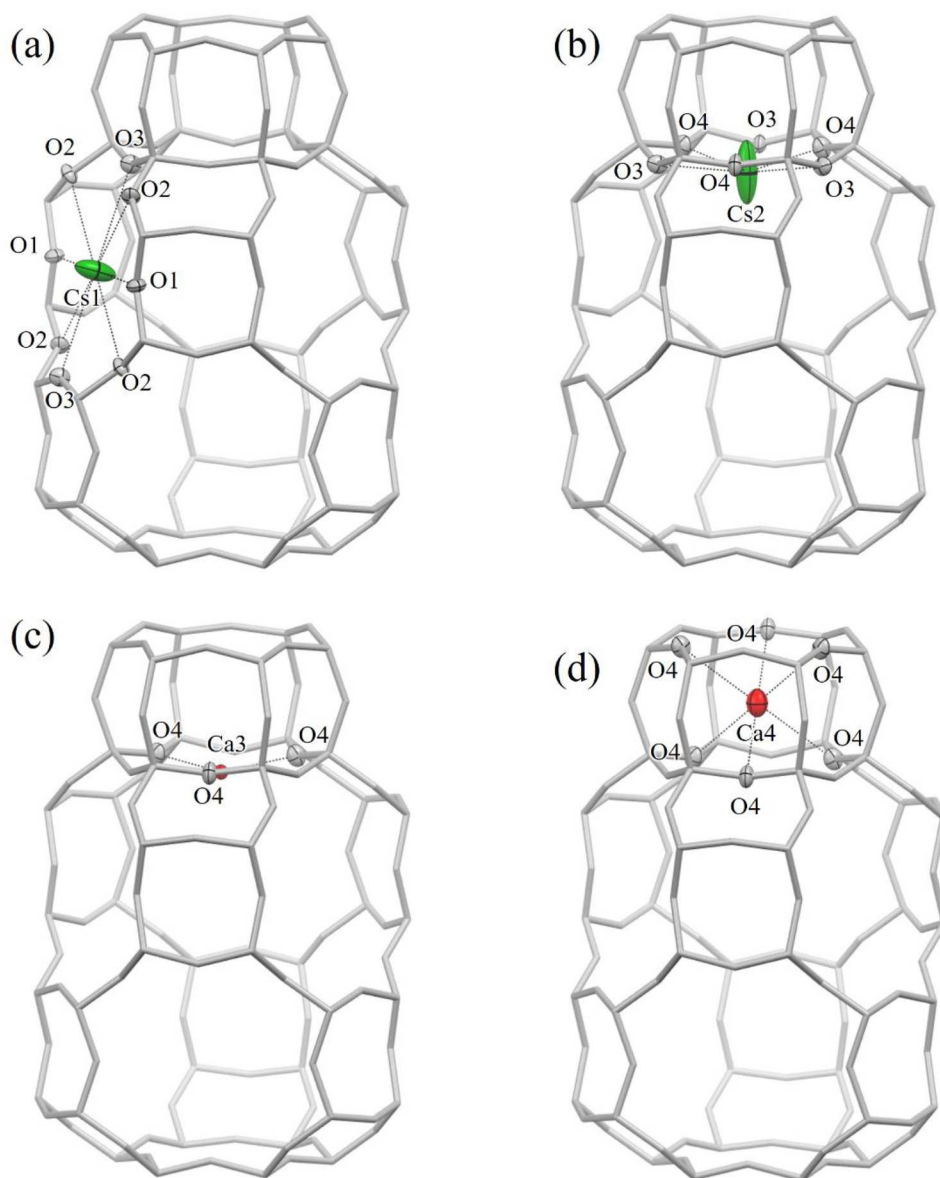
**Figure 4-5.** Electron density distributions ( $F_O$ -map) around the extraframework sites detected at 150 °C. The contour intervals are  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Positive contours are solid lines.



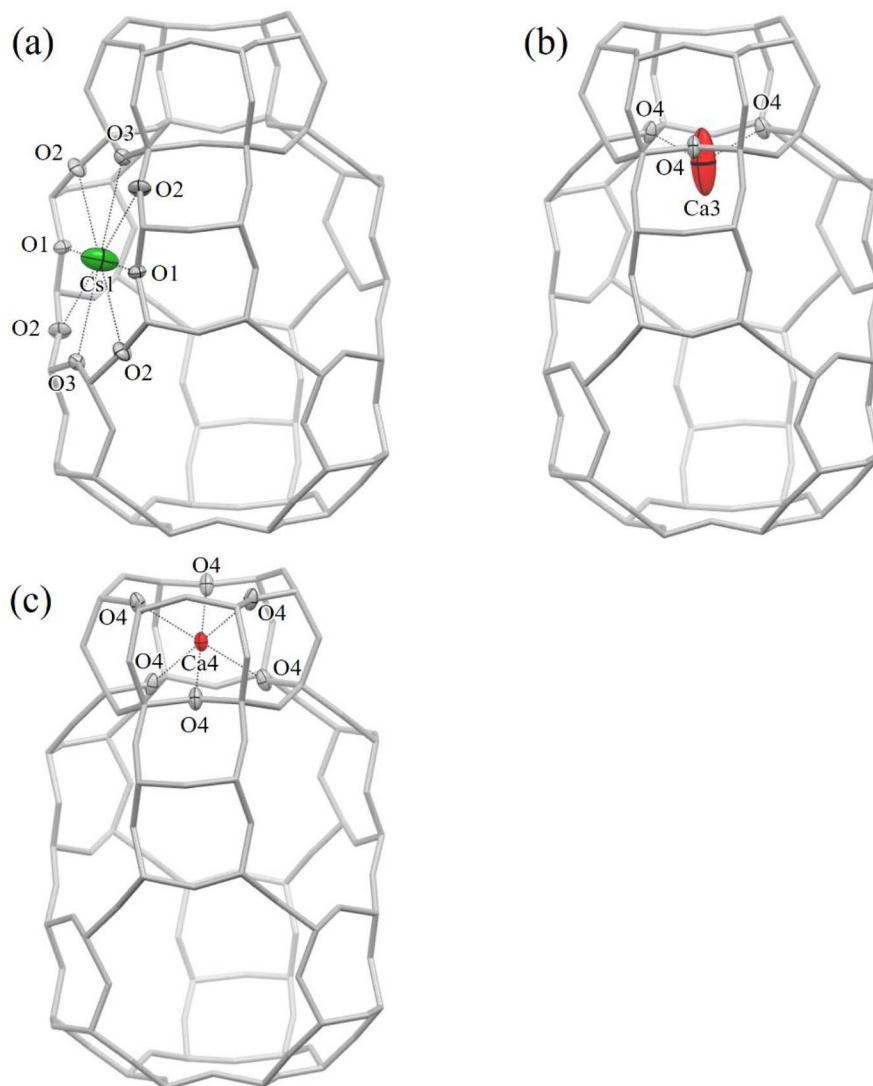
**Figure 4-6.** Electron density distributions ( $F_O$ -map) around the extraframework sites detected at 200 °C. The contour intervals are  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Positive contours are solid lines.



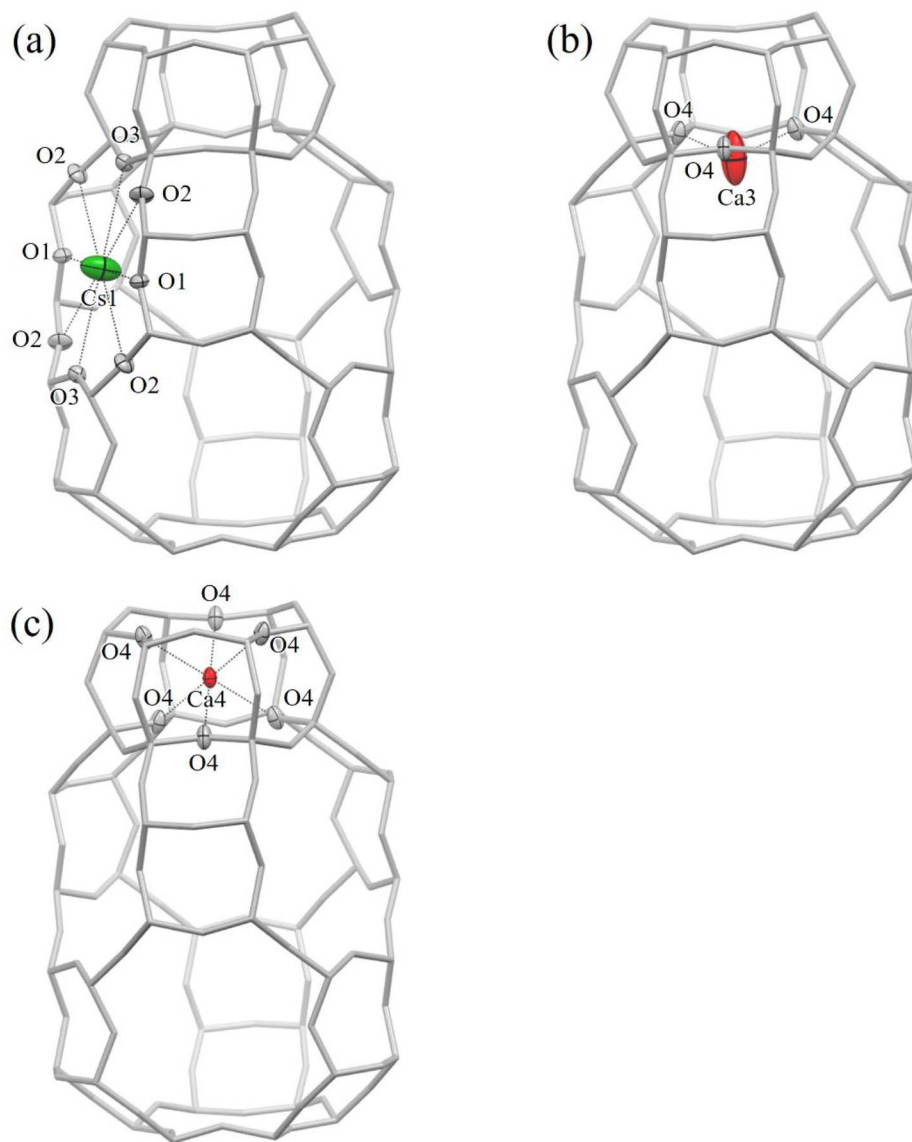
**Figure 4-7.** Coordination Environment of exchangeable cations at 50 °C (a) Cs1, (b) Cs1', (c) Cs2, (d) Ca3, (e) Ca4



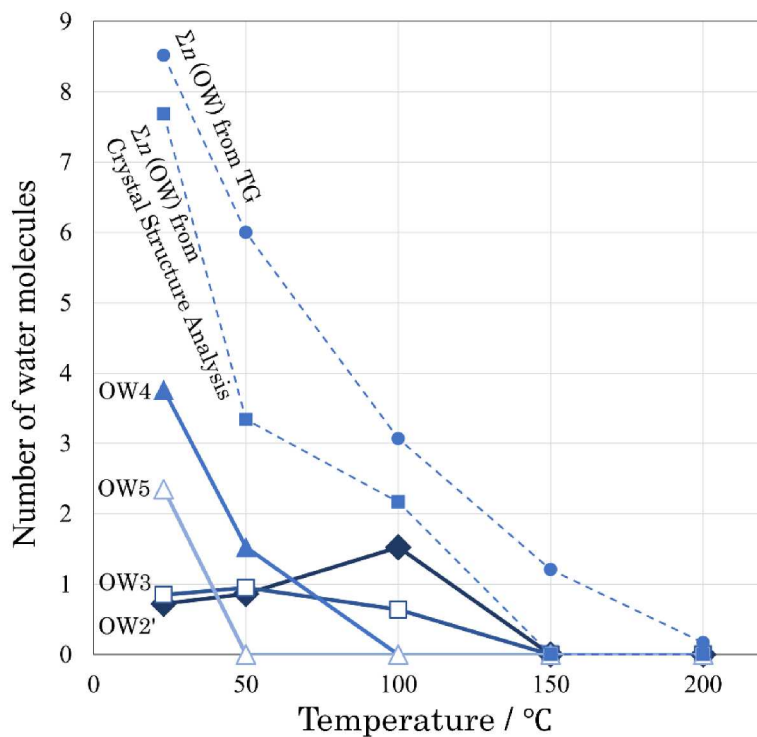
**Figure 4-8.** Coordination Environment of exchangeable cations at 100 °C (a) Cs1, (b) Cs2, (c) Ca3, (d) Ca4



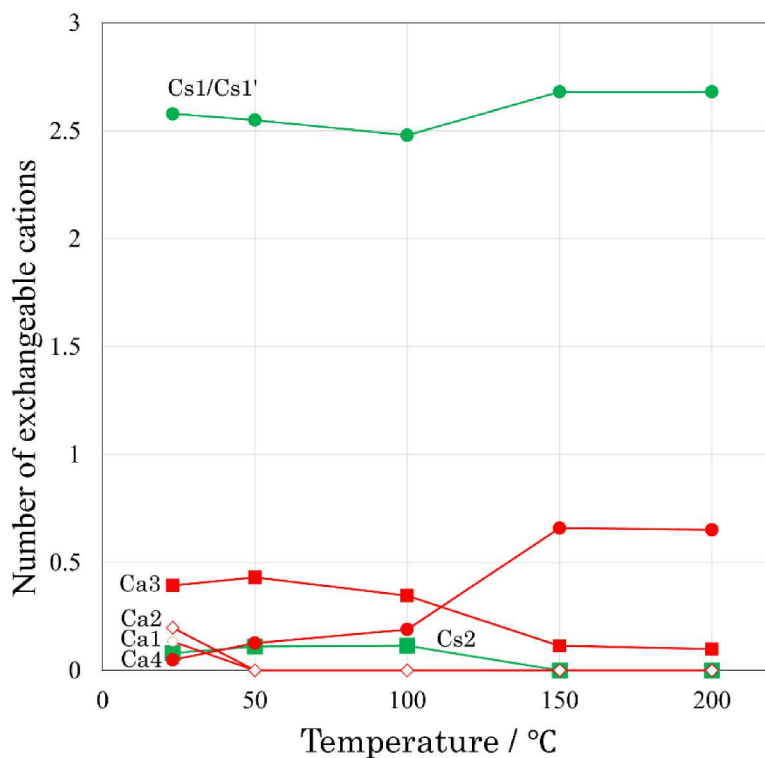
**Figure 4-9.** Coordination Environment of exchangeable cations at 150 °C (a) Cs1, (b) Ca3, (c) Ca4



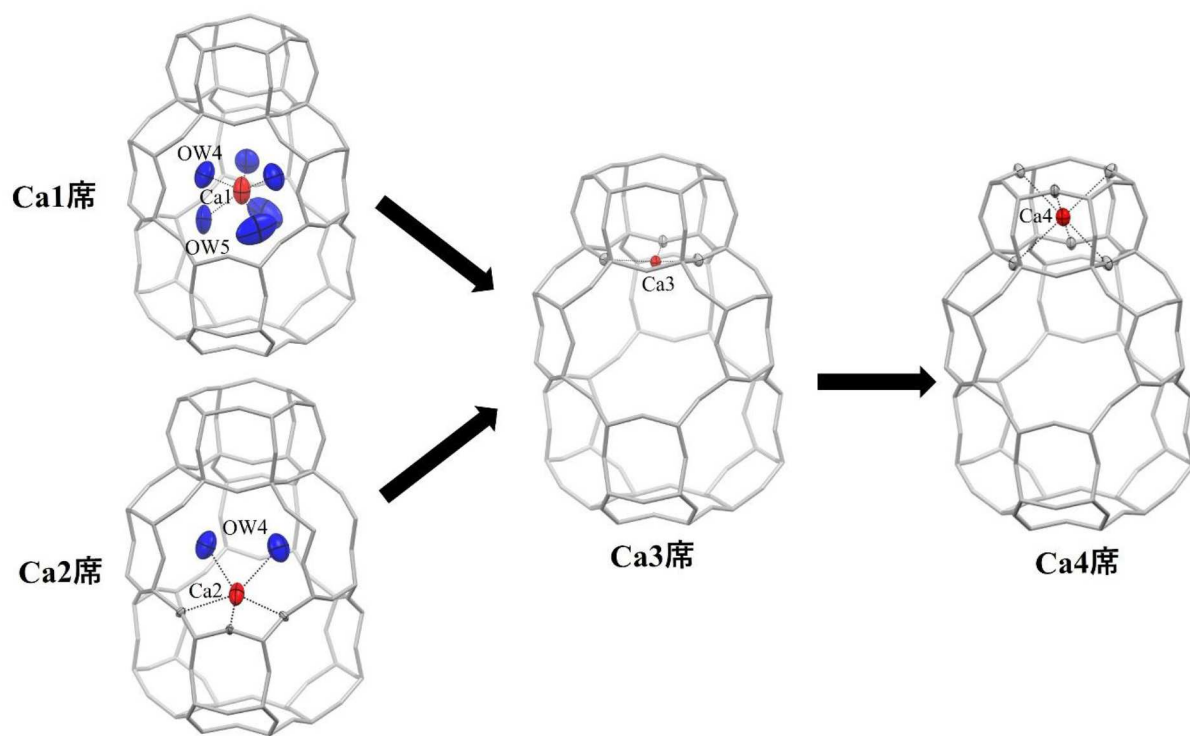
**Figure 4-10.** Coordination Environment of exchangeable cations at 200 °C (a) Cs1, (b) Ca3, (c) Ca4



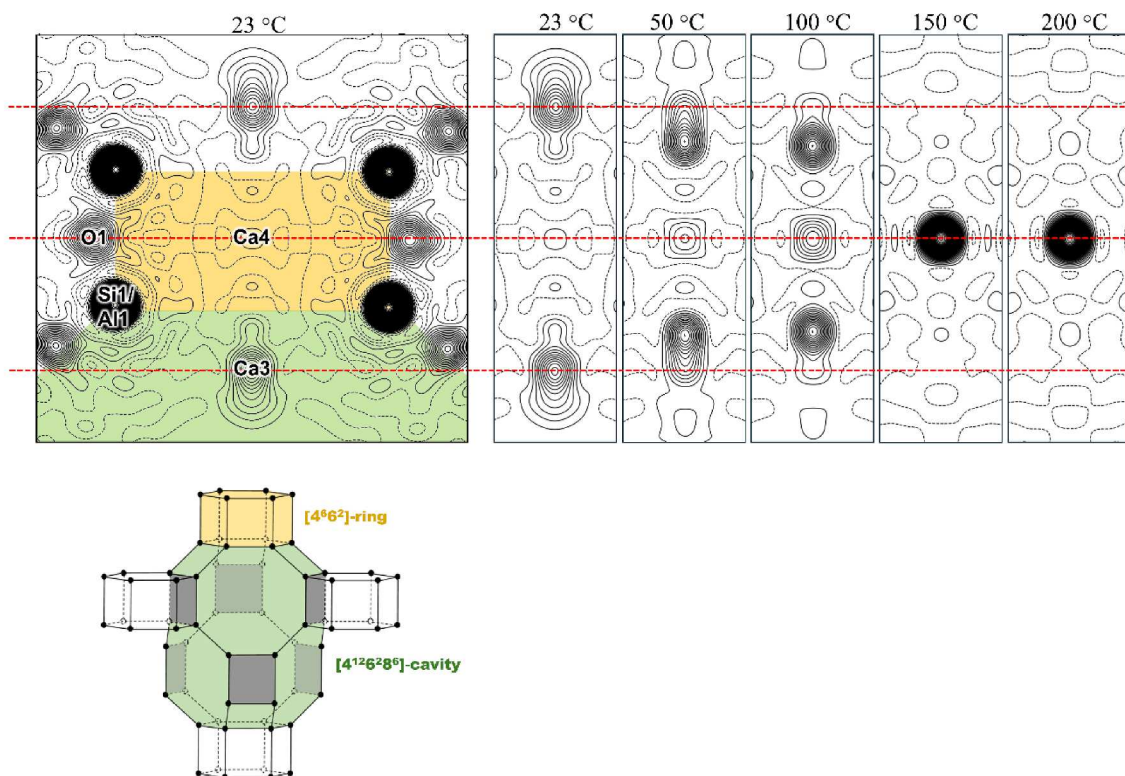
**Figure 4-11.** Temperature dependence of the numbers of water molecules in OW sites per formula unit calculated from SOFs.



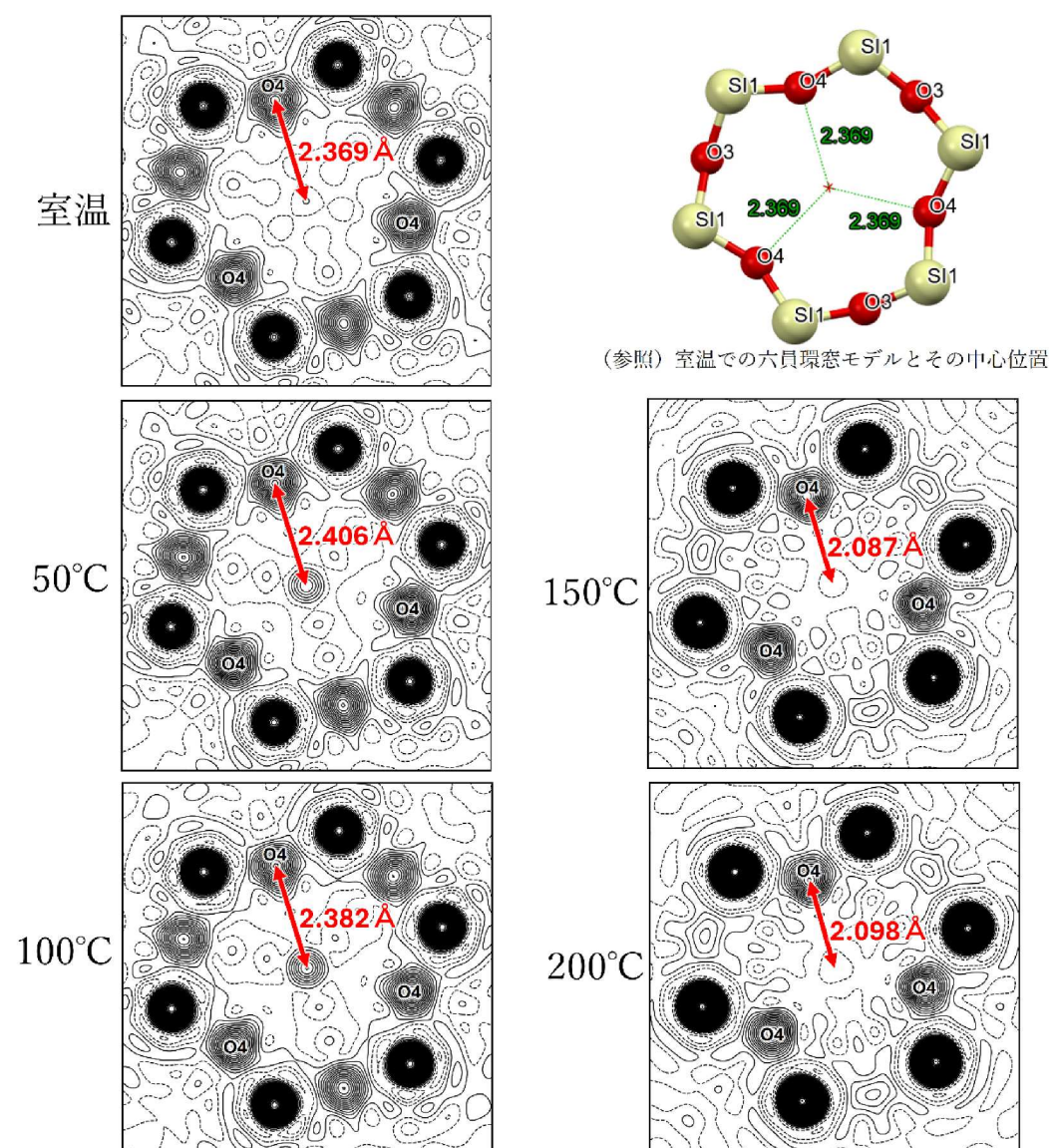
**Figure 4-12.** Temperature dependence of the numbers of exchangeable cations in Cs and Ca site per formula unit calculated from SOFs.



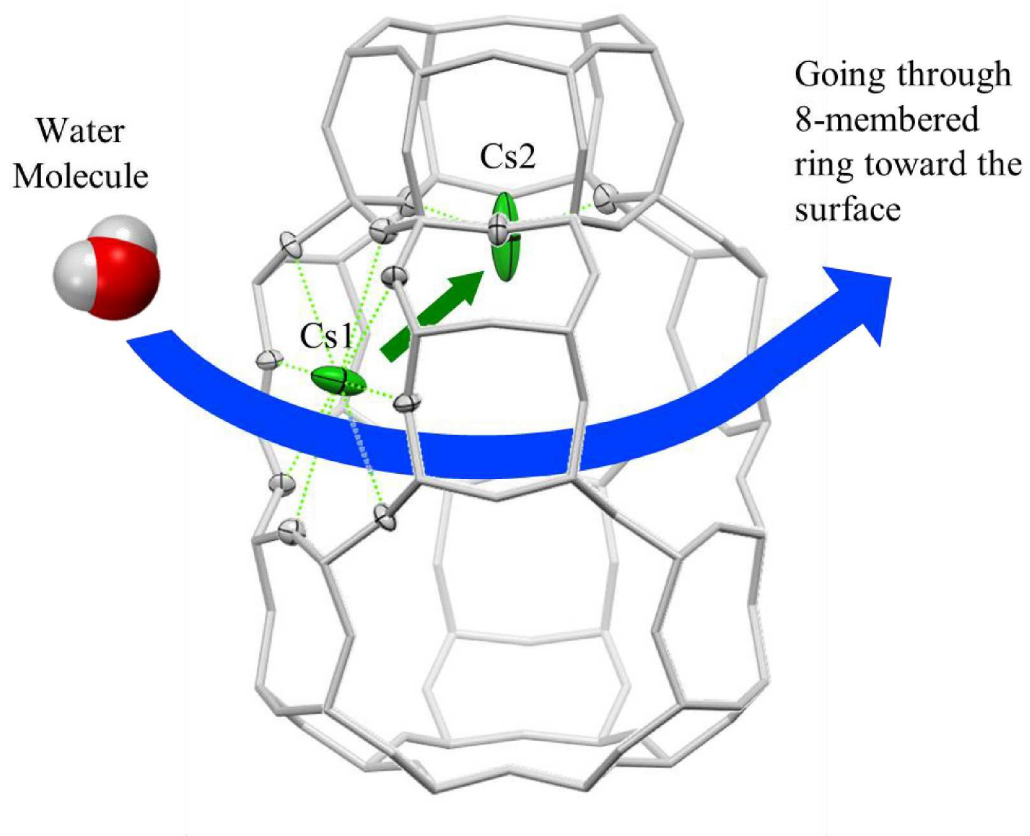
**Figure 4-13.** Schematic view of the dehydration and Ca cation migration process.



**Figure 4-14.** Electron density distributions ( $F_O$ -map) on the plane containing Ca3, Ca4 and O1 position. The contour intervals are  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Positive contours are solid lines.



**Figure 4-15.** Electron density distributions ( $F_o$ -map) on the plane containing three O4 positions. The contour intervals are  $1 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ . Positive contours are solid lines.



**Figure 4-16.** Schematic view of the dehydration and Cs cation migration process.

## 参考文献

- [1] W. Baek, S. Ha, S. Hong, S. Kim, Y. Kim, *Microporous Mesoporous Mater.* 264 (2018) 159–166.
- [2] L.C. Harnett, L.J. Gardner, S-K. Sun, C. Mann, N.C. Hyatt, *J. Nuclear Sci. Technol.* 56 (2019) 891–901.
- [3] A. Nakatsuka, H. Okada, K. Fujiwara, N. Nakayama, T. Mizota, *Microporous Mesoporous Mater.* 102 (2007) 188–195.
- [4] A. Nakatsuka, N. Kawata and K. Fujiwara, *Microporous and Mesoporous Materials* 311 (2021) 110648.
- [5] N. Kawata, R. Furuhashi, K. Fujiwara, M. Ohkawa, A. Nakatsuka, *Microporous and Mesoporous Materials* 379 (2024) 113262.
- [6] Bruker, SAINT V8.40B, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
- [7] Bruker, SADABS v2.03, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2012.
- [8] Bruker, APEX3 v2019.11-0, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2019.
- [9] G. M. Sheldrick, SHELXT 2018/2, University of Göttingen, Germany, 2018.
- [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-2018/3, University of Göttingen, Germany, 2018.
- [11] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* C71(2015) 3-8.
- [12] A.J.C. Wilson (Ed.), *International Tables for Crystallography volume C*, Kluwer, Dordrecht, 1992.
- [13] M. Tokonami, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 486.
- [14] R.D. Shannon, *Acta Crystallogr.* A32 (1976) 751–767.

## 第五章

### 総括

## 5.1 緒言

本論文では、単結晶 X 線回折法による結晶構造解析を主な研究手法として、得られた結晶学的観察からチャバサイトにおける吸着化学種の動的プロセスを明らかにし、高効率な Cs 吸着特性に与える 3 つの結晶学的要因を提案した。これらの知見は、新規放射性元素除去剤を探索・開発するための材料設計指針構築の一助となるだけでなく、チャバサイトのイオン交換特性を活かした機能性材料としての幅広い応用に繋がると期待される。

この章では、本論文の各章で得られた結論について要約するとともに、これらの結論から導かれる総合的・発展的な議論を行う。さらに、Cs 交換特性と結晶構造との関係について、他のゼオライト化合物との類似点・相違点を比較することで発展的な議論を加え、上記「高効率な Cs 交換特性に与える 3 つの結晶化学的要因」の一般性について検討する。

## 5.2 各章の結論

第一章では、優れた吸着能力・イオン交換能力をもつゼオライト化合物の一般的な結晶構造的特徴を概観するとともに、本研究で取り上げる主要な研究対象物質であり、放射性 Cs 除去剤として実際に福島第一原発で使用されているチャバサイトの結晶構造とその構造決定に関する問題点について言及した。その上で、本研究を遂行するために必要な基礎知識として、単結晶 X 線構造解析の原理とその手法による構造研究の有意性について示すとともに、既に詳細が明らかとなっていた天然 Ca チャバサイトの室温における細孔内の水分子と交換性陽イオンの構造情報について述べた。これらの背景を踏まえて、本研究の目的と意義を提示した。

第二章では、天然 Ca チャバサイトのその場高温単結晶 X 線構造解析を 100, 200, 250 °C の各温度で行った。その結果、昇温に伴う水分子の脱離プロセスを明らかにするとともに、その脱水に伴って配位子である多量の水分子を失った陽イオンは不安定になり、より多くの配位子に囲まれた隣接陽イオン席に移動することを明らかにした。このように、細孔内の吸着化学種の温度上昇に伴うダイナミックな運動プロセスの描写から、それらに作用する相互作用の詳細を捕らえることに成功した。

第三章では、第二章で扱った天然 Ca チャバサイト単結晶の Cs 交換実験を行い、その Cs 交換特性を調べ、優れた Cs 交換特性をもつことを確認した。さらに交換率 72% の試料について室温下での単結晶 X 線構造解析を実施し、Cs 交換前後における吸着化学種の結晶学的配置の

変化を比較し、フレームワーク原子と細孔内の化学種との間および細孔内の化学種間の相互作用について検討した。その結果、実質二つの Cs 席 (Cs1/Cs1', Cs2) の存在を見出し、Cs イオンは八員環窓の中心あるいはその付近の Cs1/ Cs1'席を強く優先的に占有することがわかった。これは、八員環の窓径が Cs のイオンサイズに対して適度にフィットしているためであり、Cs と八員環窓を構成する酸素原子との間で適度な結合力をもって結合している結果と考えられた。この適度な結合力が Cs の固定化と拡散の進行の平衡を保つために重要であると考えられた。さらに、結晶構造の観察とイオン半径の観点から、八員環窓を介した細孔どうしの連結が Cs の固体内拡散にとって都合の良い三次元網状の拡散パスを形成しうると考えられた。さらに、その結晶構造は Cs 交換前後でも対称性が維持されており、Cs 交換に対してフレームワーク構造の剛性の高さが伺えた。これらの考察から、チャバサイトの高い Cs 交換 (吸着) 特性は次の三つの要因に起因すると結論付けた： (1) フレームワーク構造が 3 次元網状チャンネルをもつ； (2) Cs イオンに対する強い嗜好性をもち、適度な結合力によって Cs イオンを固定する結晶学的占有席が存在する； (3) フレームワーク構造が剛直である。

第四章では、第三章で実験に用いた Cs 交換体結晶について、その場高温単結晶 X 線構造解析を 50, 100, 150, 200 °C の各温度で行い、吸着化学種の温度上昇に伴う動的プロセスを明らかにした。その結果、フレームワーク原子と細孔内の化学種との間および細孔内の化学種間の相互作用に関する知見を得ることに成功した。Cs イオンの優先席 (Cs1/Cs1'席) は Cs 拡散パスの狭窄部と一致しており、かつ水分子は脱着時に必ずその狭窄部を通過する必要がある。そのため Cs イオンは強く Cs1/Cs1'席に捉えられるにも関わらず、脱水という大きな変化を伴うプロセスでは水分子を通過させるために Cs1/ Cs1'席を離れる必要があると予想された。本章の実験から、実際に温度を上昇させる過程で、50 °C において Cs1 席の占有率が減少し、Cs2 席の占有率が増加する様子を捉えることに成功した。これは、Cs イオンが Cs1/Cs1'席から Cs2 席へ移動したことに他ならない。そして 100 °C から 150 °C を経て 200 °C への加熱によって結晶内のほとんどの水分子が脱離すると、Cs2 席へ移動した Cs イオンが再び元の Cs1/Cs1'席に戻ることも明らかとなった。このように、Cs イオンは脱水中には Cs1/Cs1'席から Cs2 席へ移動し、そして脱水が落ち着くと再び Cs1/Cs1'席へ戻るのである。また、Cs 交換の際に交換されずに残存した Ca イオン (微量の Na, K イオンを含む) の移動プロセスを電子密度解析から検討した結果、Ca イオンが Ca3 席から六員環窓を通過して Ca4 席に至るプロセスの可視化に成功した。これにより、第二章で述べた陽イオン移動のプロセスに関する議論を深化させることができた。

### 5.3 各章で得られた結果の比較

各章から得られた結論の相違点を比較し、総合的に議論する。Csの有無で脱水挙動にどのような違いがあるかを議論するために、第二章と第四章を比較する。Csを含まない天然CaチャバサイトとCs交換体では、後者で新しくCs席(Cs1/Cs1', Cs2)が加わったが、加熱に伴う水分子およびCaイオン(Na, Kイオンも含む)の移動のプロセスに大きな違いは見られなかった。そのためCs交換体においても、残存したCaイオンは、Csの存在に大きく影響されることなく、加熱に伴い陽イオン移動が起こる。これはCs交換前後でフレームワークの構造変化が少ないためと考える。仮にフレームワークが大きく変形した場合には、Ca席周辺の原子間距離に大きな変化が起こるため、各占有席の安定性の序列に変化が生じる可能性があり、その場合には陽イオンの移動経路にも影響を及ぼすと考えられる。

第三章と第四章を比較する。Cs交換時のCs交換パスとCs交換体の脱水時の水分子の移動パスは共通している。この経路は三次元網状であり、その狭窄部は八員環窓の中心にある。Csイオン、水分子ともに結晶内外へ移動する際にはこの八員環窓の通過を避けては通れない。しかし第三章でも言及したとおり、八員環窓の中心位置はCsイオンが強く嗜好するCs1/Cs1'席に相当するため、その席にCs1/Cs1'イオンが存在する際には他のイオンや分子は通過することができない。それにもかかわらず、チャバサイトではCs交換が生じ、そのCs交換体でも脱水が生じることは明らかな事実である。そのため、Csイオンや水分子が結晶内外へ移動する際には八員環窓を塞いでいるCs1/Cs1'イオンが、窓が開く様に一時的に移動する現象が生じている可能性が高い。第三章ではCs1/Cs1'席周辺の結合長からその結合の適度な強さについて詳しく議論を行い、第四章では各Cs席の占有率の増減から、明らかなCsイオンの移動(脱水時にはCs1/Cs1'からCs2席へ、脱水終息後にはCs2席からCs1/Cs1'席へ移動)を捉えることに成功した。これらの結果から、Csチャバサイトの八員環窓の中心あるいはその付近に位置するCs1/Cs1'イオンは、他のCsイオンもしくは水分子が結晶内外を行き来する際には、窓を開閉するようにCs1/Cs1'席からCs2席へ移動し、それらが窓を通過した後には元のCs1/Cs1'席へ戻ることが明らかとなった。

## 5.4 チャバサイトと他のゼオライトとの比較

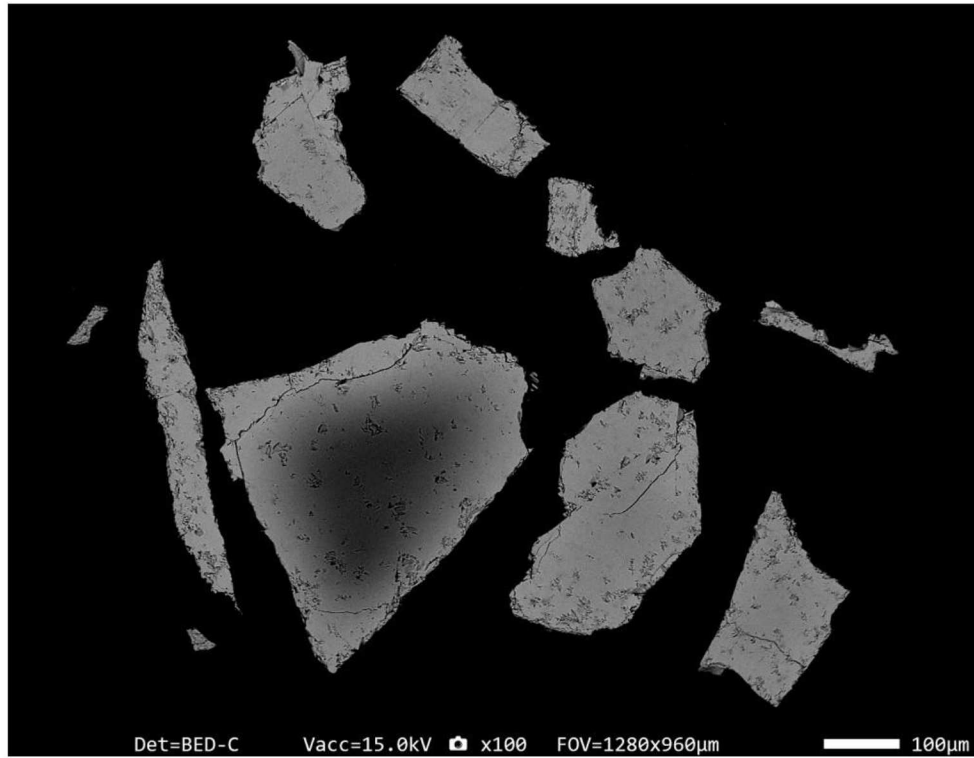
第三章で提案したチャバサイトの高効率な Cs 交換特性発現に対する 3 つの結晶化学的要因を、他のフレームワーク構造型をもつゼオライトであるスティルバイトと比較する。そのためスティルバイトについても Cs 交換実験を行い、単結晶 X 線構造解析と EPMA 観察を行った。その結果より、前述の 3 つの要因をチャバサイトとスティルバイトについて比較する。単結晶 X 線構造解析からは、スティルバイトの Cs 拡散パスは一次元ロッド状であり、Cs 優先席はもつものの、フレームワーク構造は Cs 交換によって容易に変形し対称性が変化することがわかった。拡散パスが一次元ロッド状であることは、三次元網状の場合比較して拡散効率を抑制することは自明であり Cs 交換には不利である。一方、Cs の拡散効率にとって Cs 優先席の存在は好ましいが、Cs 交換によってフレームワークが大きく変形する点は不利である。

次に EPMA 観察によって得られた反射電子像を比較する。反射電子像では重元素を多く含む場所は明るく、軽元素を含む場所は暗く表示されるため、重元素である Cs にて交換された箇所は他の場所と比較して明るく見える（ただし例外もあり、その詳細は三章で述べた通りである）。Figure 5-1a にチャバサイトの Cs 交換体、Figure 5-1b にスティルバイトの Cs 交換体（いずれも 0.03 M CsCl 水溶液にて Cs 交換）について EPMA より得た反射電子像を示す。Figure 5-1a において、チャバサイトの Cs 交換体では結晶粒子の表面から中心に向かって連続的かつグラデーション様に明るい領域が広がっていく様子が見られる。チャバサイトの Cs 交換体にみられるこの特徴は、Cs 拡散パスが三次元網状であることに起因すると考えられる。三次元網状パスによって Cs が固体内拡散する際には、Cs 拡散の経路選択の自由度が非常に高くなるため、その分布に大きな異方性はなく等方的に拡散し、かつ経路選択のランダム性からグラデーション様に分布すると考えられる。ところが、スティルバイトでは Figure 5-1b に示すように結晶粒子の表面付近が明るく、中心付近が暗く、その境界線は非常に明瞭である。また一部の粒子では明るい領域の伸展方向に異方性がある。スティルバイトの Cs 交換体にみられるこの特徴は、Cs 拡散パスが一次元ロッド状であり、かつ Cs 交換に伴い対称性が低下することに起因すると考えられる。Cs 拡散パスが一次元ロッド状であれば、Cs 拡散の方向は極端に異方的になることは自明である。また、Cs 交換に伴い対称性が低下し、フレームワークが変形することから、Cs イオンに置換した細孔ではその細孔を構成するフレームワークは歪むと考えられる。細孔同士はフレームワーク原子を共有しながら三次元的に隣接しているため、その歪は一つの細孔だけで独立して生じるとは考えにくく、隣接している細孔にも変形を与

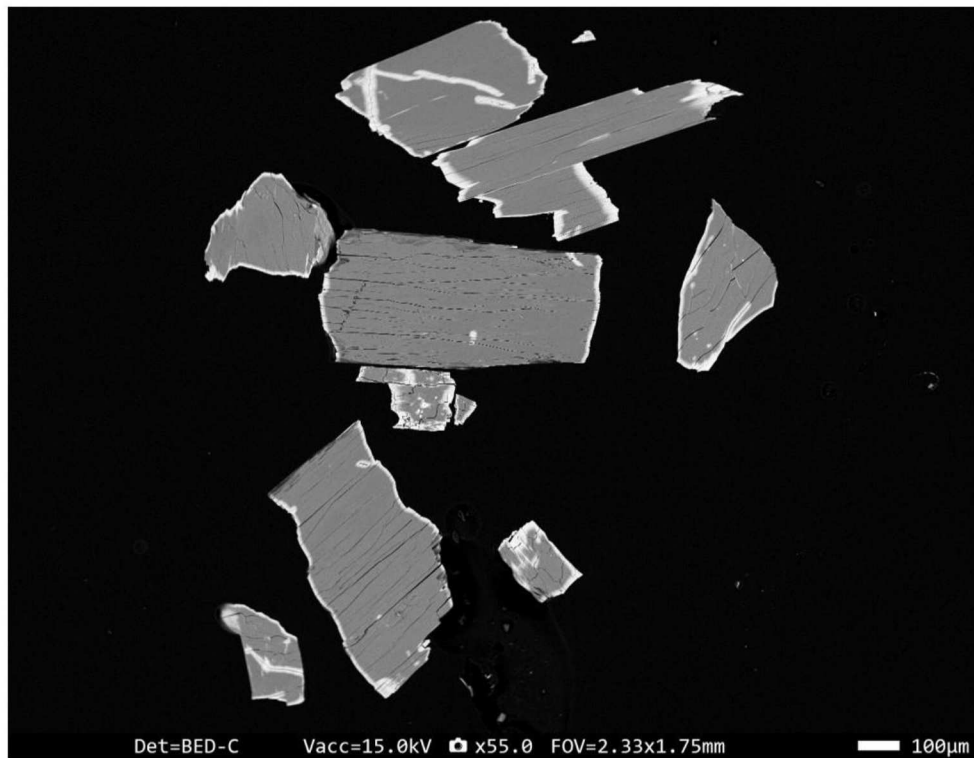
えると考えられる。そして、その隣接し変形した細孔はCsを取り込みやすくなると考えられるため、Cs交換が進行する際には、隣接する細孔のCs交換も並行して進行すると考えられる。そのため、スティルバイトではCs濃度の境界はグラデーション様にはならず、非常に明瞭になると考えられる。このように微視的な結晶の構造が、巨視的な粒子内のCs分布に影響を及ぼし、その結果としてCs交換の効率にも影響を与えたと考えられる。

以上より、Cs交換特性と結晶構造との関係について、他のゼオライト（スティルバイト）との相違点を比較することによって、第三章で提案した「高効率なCs交換特性に与える3つの結晶化学的要因」の一般性を示すことができたと考えている。したがって、それら結晶化学的要因が高効率なCs除去剤を開発するための材料設計指針として有効であると考えられる。

(a)



(b)



**Figure 5-1.** Backscattered electron (BE) images taken by EPMA of (a) the present Cs-exchanged chabazite (b) Cs-exchanged stilbite.

## 謝辞

研究の遂行と博士論文の執筆にあたり、指導教員である山口大学大学院創成科学研究科の中塚晃彦准教授には大変お世話になりました。社会人学生として遠方からの在学となり、さらに COVID-19 の流行と出産も重なり、思うように研究を進められないなか、長期に渡り厚いご指導とご鞭撻を賜りました。心より深く感謝申し上げます。また、本博士論文の副査として貴重なお時間を割いて有益なご指導・御助言を賜りました山口大学大学院創成科学研究科の中山雅晴教授、永嶋真理子教授、藤森宏高准教授、ならびに同大学大学院教育学研究科の重松宏武教授に厚く御礼申し上げます。

広島大学自然科学研究支援開発センターをはじめ同大学の関係者の皆様方には、進学にあたりご理解とご協力をいただきましたこと、心より感謝申し上げます。深めた知識と技術を単結晶構造解析の業務のなかで、お返しできたらと存じます。EPMA 分析では、同大学大学院先進理工系科学研究科の大川真紀雄助教ならびに同大学自然科学研究支援開発センターの柴田恭宏技術専門員に大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

山口大学大学院創成科学研究科・物質構造化学研究室（中塚研究室）の関係者の皆様にも御礼申し上げます。特に、私が学部生のころ、当研究室の前身である物性制御工学研究室を主宰されておられた溝田忠人名誉教授（当時、教授）とその後継の中山則昭名誉教授（当時、教授）には大変お世話になりました。溝田先生が当時推進されていたゼオライトヒートポンプのご研究に触れたことをきっかけに、ゼオライトに興味を持ち、中塚先生の単結晶 X 線構造解析への情熱に触れ、それ以来、結晶に魅了され続けてきました。中山先生には、学部4年生での卒業研究をまとめる際に大変有益なご助言をいただきました。また、藤原恵子助手には化学実験の手技を教えていただいたとともに、前向きで強い女性研究者のあり方を学ばせていただきました。中塚研究室の学生の皆様方には、本博士論文に必要な陽イオン交換実験と TG 測定のサポートをしていただきました。中塚研究室の皆様のご協力なくして、本研究の遂行はあり得ませんでした。心より深く感謝申し上げます。

最後に、長い学生生活のあいだ、支えてくれていた家族に感謝を記したいと思います。夫の河田優様には家事・育児にご協力いただき、研究に時間を割くことができました。さらに電子密度分布を描画するプログラムを作成いただきました。それによって、従来の解析ソフトでは描写の難しかった細かな条件設定が可能となり、その表現の幅が広がったことで議論が深まりました。長女の H ちゃんは、仕事と家事と研究で手一杯になっているお母さんをお手伝い

で支えてくれたり、楽しいお話で笑わせてくれたりしました。次女の A ちゃんは、お母さんが研究活動を頑張っているあいだに、寝返りができるようになりました。何度も挑戦する姿に、とても励まされました。家族の皆様には、たくさん迷惑も掛けましたが、長きにわたり温かいご支援をいただき、本当にありがとうございました。