

氏名	渡 邊 勲		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	理 学		
学位授与番号	博 甲 第 1230 号		
学位授与の日付	平成 6 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)		
学位論文題目	珪酸塩鉱物の T-O フレームと陽イオンの相互関係 — 関連したアルカリ銅珪酸塩の結晶化学的特異性 —		
論文審査委員	教授 河原 昭	教授 柏野 節夫	教授 小野 文久
	教授 山口 恒夫	教授 三村 護	

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

珪酸塩鉱物の結晶構造中において珪素-酸素，T-O四面体のフレームはその化学結合が強いことから構造全体の骨格になっていると解釈される。現在までに判明した珪酸塩のフレーム中，通常の化成岩中に存在する珪酸塩のフレームの型は非常に少数に限定される。この場合造岩鉱物を作る主体はフレームで金属イオンは単にそのフレームの周りを埋める元素にすぎないという解釈が成立する。逆に金属イオンの多面体配位が構造の主体でT-O四面体フレームが単にその周囲を埋めるものにすぎないという議論も存在した。この両者は1940-1950年代に研究者の意見を2分した前者の議論は通常の造岩鉱物の構造の研究者の得た結論であった。後者は主としてCa等イオン半径の大きい元素を含んだ珪酸塩の構造について研究した結果の当然の帰結であった。今回この古典的問題に対して新しい見地より検討を行った。実際に種々のアルカリ銅珪酸塩の合成を行い，合成に成功した新2相について結晶構造の解析を行った。その結果を従来よりデータの存在した相も含めて検討した結果，比較的共有結合性の強い銅原子とイオン性の強いアルカリ元素を同時に含む上記の珪酸塩については，T-Oフレームと陽イオンとの相互関係はフレームに非常に強く働き，単にフレーム形状の変化だけでなくそのトポロジーを変えてしまうことが判明した。このアルカリ銅珪酸塩の結果よりT-Oのフレームは非常に陽イオンに影響を受け，形状が変化するということがはっきりした。この事実は上記の後者に対応するイオン半径の大きい珪酸塩の研究者の主張に対応するものである。すでに検討されたアルカリ亜鉛珪

酸塩の例とも比較検討し、フレームは、アルカリ銅珪酸塩、アルカリ亜鉛珪酸塩及び通常
のアルカリテクト珪酸塩の順で強くなる。極端な場合がゼオライトでフレームの形状が陽
イオンに無関係で定まるという場合に代表される。

論文審査の結果の要旨

本研究において種々のアルカリ銅珪酸塩の合成を再検討し、いくつかの未知新相の合成
に成功した。水熱合成装置に種々の工夫を行い、従来より単結晶を得ることが困難な場合
が多かったリチウム銅珪酸塩 ($\text{Cu}_3\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) 及びルビジウム銅珪酸塩 ($\text{Cu}_2\text{Rb}_2\text{Si}_8\text{O}_{19}$)
の2新相について単結晶の合成に成功した。リチウム銅珪酸塩の構造は $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ をその構
造中に含みその周囲に Cu^{2+} イオン及び Li^+ イオンが位置し、Cu原子は大きく分けて8面
体型のサイトと4角錐型のサイトを占めるものの2種類が存在し、互いに頂点共有で結合
して結晶の最も短い軸方向に沿った折れ曲がった鎖を形成する。Li原子は4面体型のサイ
トを占め、Cu同様に結晶の最も短い軸方向に伸びる鎖を形成している新しい珪酸塩タイ
プに属する構造であった。

ルビジウム銅珪酸塩は SiO_4 四面体が二重の層を形成している極めて希な構造をしてお
り、Liebauの記号を用いれば $\text{Rb}_2\text{Cu}_2[\text{uB}_2\{\text{Si}_8\text{O}_{19}\}]$ で表現できる。

これら新相を含めてアルカリ銅珪酸塩全体の構造を検討した結果、比較的共有結合性の
強い銅原子とイオン性の強いアルカリ元素を同時に含む上記の珪酸塩については、T-O
フレーム (Si(Al)-Oフレーム) と陽イオンとの相互関係は陽イオンに対して強く働き、
単にフレーム形状の変化だけではなく、そのトポロジーを変えてしまうことが判明した。
この事実を従来のアルカリ亜鉛珪酸塩及びアルミノ珪酸塩の結果と対比するとアルカリ銅
珪酸塩、アルカリ亜鉛珪酸塩及びアルミノ珪酸塩の順序でフレームが強くなり陽イオンの
影響が減り自由度が大きくなることが判明した。

本論文の内容を審査した結果、本専門分野の従来への知見に貢献することが大である。よっ
て博士の学位に値するものと認められる。