

シリーズ

造岩鉱物各論

テクトケイ酸塩フレームワーク構造のトポロジー、  
数量化、コンピュータモデリング

Topology, mathematical quantification, and computer  
modeling of tectosilicate framework structures

佐藤 満雄 (Mitsuo SATO)\*

Framework structures of tectosilicates including zeolite, silica and feldspar minerals are reviewed on the basis of concentric cluster (CCL). The structural characteristics of them can be simply represented by the points (Si or Al atoms) and the lines connecting between the points. Starting from a given point, an  $n$ th CCL can be graphically defined as a set of all the points ranging from topological distance 0 to  $n$ , and all the lines responsible for the connection between them. The topological distance used here means the shortest step numbers responsible for the connection between two points, not the geometrical distance. As any kind of tectosilicate frameworks can be completely covered with the CCL by extending its topological distance from 0 to  $n$ , the topological characteristics of them are realized on a series of these CCLs. In order to quantify these CCLs, the front nodes are newly defined, and a concept of the coordination degree sequence (CDS) is introduced. In the CDS, the front nodes are characterized in terms of their topological valence numbers. The CDS can be effectively applied to the topological characterization, the classification, and the systematic computer modeling of tectosilicate frameworks. Some of application examples are shown.

**Keywords:** Tectosilicate, Framework structure, Topology, Mathematical quantification, Computer modeling, Concentric cluster, Coordination degree sequence

I. はじめに

良く知られているように、テクトケイ酸塩はシリカグループ、長石グループ、準長石グループ、ゼオライトグループなどから構成され、その中でもゼオライトグループの占める割合はきわめて大きい。ゼオライトは比較的自由に動きやすいフレームワーク外カチオンや水分子などを含み、化学組成のみならず、熱的、光学的性質なども変動的なため、試料を独立した種とみるかどうかについては議論が分かれることが多い。1997年、IMAのゼオライトサブ委員会はゼオライト鉱物の命名に関する新規約を発表した。新規約は関連学会誌に“Recommended nomenclature for zeolite minerals”のタイトルで公開されている (D.S. Coombs, 1997; 1998)。この規約は6つのルールから成っており、規約1, 2,

3, 4はゼオライト種としての判定基準を示し、5, 6は新しく提案された系列種の命名法である。独立種としてのゼオライトは従来通り命名出来るが、系列種の場合には今後規約5, 6に従って命名されることになった。系列種としての判定は個人により異なることもあるだろうが、委員会は13の系列種を含め83種をゼオライト種として公認し、それらの化学組成、格子定数、空間群、フレームワークタイプなどを公表した。組成的にはペリロケイ酸塩やペリロリン酸塩、構造的にはフレームワークの一部が切断されたものなども含まれるようになった。詳細については原論文を参考にして頂きたいが、委員会で決定されたゼオライトの定義、規約1, 2, 3, 4, 5, 6の日本語訳は本論文に補足として記載した。いずれにせよ、これら独立種としての基準はフレームワーク構造と化学組成に依存するが、フレームワーク構造について新規約は“topologically distinctive frame-

(平成13年5月9日受付, 平成13年8月9日受理)

\*群馬大学工学部, 〒376-8515 桐生市天神町1-5-1

\*Faculty of Engineering, Gunma University, Kiryu, Gunma, 376-8515, Japan Email: sato@cc.gunma-u.ac.jp

work”と述べているだけで、その内容を具体的に述べていない。多分に IZA (International Zeolite Association) で公認されている独自の構造タイプを指しているものと思われるが、残念ながら、IZA における構造タイプもフレームワークのトポジカルな特性に基づいて厳密に規定されているわけではない。ゼオライト系を構成する個々の (Si, Al)O<sub>4</sub> 四面体は頂点酸素を介して他の四面体と結合する。四面体を点で、四面体と四面体の結合を線で表示すれば、フレームワーク構造はグラフ的には点と線の 4 結合無限三次元ネットワークと見なせる。ネットワークのトポジカルな特性は点と点の結合関係 (相)、三次元空間における重ね合わせ関係 (位) に現れている。これらを正しく把握することはゼオライト系のみならずシリカ系、長石系、準長石系なども含め、テクトケイ酸塩構造の相互関係や階層関係を明らかにし、体系化を進める上で重要である。このような事情をふまえ、本稿ではテクトケイ酸塩フレームワーク構造全体を含めて、筆者が現在まで検討を進めてきた問題を中心に解説したい。

## II. テクトケイ酸塩の構造化学

典型的なテクトケイ酸塩の構造式は一般に  $A_m[TO_2]_nX_q$  として示される。これらは m, q の値により次のように大別される。

m=0, q=0: シリカグループ  $[TO_2]$

m>0, q=0: カスミ石グループ、長石グループ  
 $A_m[TO_2]_n$

m>0, q>0: ソーダライトグループ、ゼオライトグループ  
 $A_m[TO_2]_nX_q$

上式で A はフレームワークの電荷を補償するためのフレームワーク外カチオンで、アルカリ、または、アルカリ土類金属イオン。[ ] はフレームワーク構成単位であり、T としては Si<sup>4+</sup> の他に B<sup>3+</sup>, Be<sup>2+</sup>, P<sup>5+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Ge<sup>4+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> など含まれる。T が (Al, Si) の場合はアルミノケイ酸塩、(Al, P) の場合はアルミノリン酸塩である。Beryl, Al<sub>2</sub>[Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>], Cordierite, Mg<sub>2</sub>[Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub>] などは分類上シクロケイ酸塩に含めているが、前者の T を (Be<sub>3</sub>Si<sub>6</sub>)、後者の T を (Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>) として考慮すると、構造的には全くテクトケイ酸塩に含めることも可能である。X は中性の H<sub>2</sub>O 分子や、フレームワーク外カチオンの電荷を補償するアニオンなどである。

上に述べたテクトケイ酸塩の場合、T:O の比率は 1:2 であり、四面体の頂点は 2 個の T 原子により共有される。Zoltai (1960) の sharing coefficient(fs) は 2.0 (T:O=1:2) であるが、3次元フレームワークは必ずしもこの条件を満足する必要はない。例えば 3次元フレームワークを形成する phenacite[Be<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>]の場合、四面体の頂点は 3 個の T 原子、すなわち、2 個の Be 原子と 1 個の Si 原子により共有され、fs=3.0 となる。一方、fs 値が 2.0 以下の場合、四面体相互の結合が 1 部切断され、その部分に (OH) 基が導入され

る。IZA ではこの種の構造タイプとして下記の 5 種を公認しているが、IMA において確認されているのはこの中の Chiavennite, Roggianite, Partheite の 3 種のみである。

Chiavennite	Ca <sub>4</sub> Mn <sub>4</sub> [Be <sub>8</sub> Si <sub>20</sub> O <sub>52</sub> (OH) <sub>8</sub> ] · 8H <sub>2</sub> O
Cloverite	[Ga <sub>96</sub> P <sub>96</sub> O <sub>372</sub> (OH) <sub>24</sub> ] · 24RF
Wenkite	Be(Ca, Na <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> [Al <sub>5</sub> Si <sub>12</sub> O <sub>39</sub> (OH) <sub>2</sub> ] · (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O
Roggianite	Ca <sub>16</sub> [Be <sub>8</sub> Al <sub>16</sub> Si <sub>32</sub> O <sub>104</sub> (OH) <sub>16</sub> ] · 19H <sub>2</sub> O,
Partheite	Ca <sub>8</sub> [Al <sub>16</sub> Si <sub>16</sub> O <sub>60</sub> (OH) <sub>8</sub> ] · 16H <sub>2</sub> O

## III. ゼオライト系の構造タイプ

IZA において公認されているゼオライトの構造タイプと、それに関連した特性は全てモノグラフ “Atlas of Zeolite Structure Types” (Bealocher *et al.*, 2001) に列記されている。最新の第 5 版 (2001) によると、独自の構造タイプとしては

ケイ酸塩またはゲルマニウム酸塩として存在するもの  
73 種

例 Gmelinite, Heulandite, Mordenite, Natrolite, Stilbite, Offretite

ケイ酸塩およびリン酸塩として共に存在するもの  
25 種

例 Analcime, Cancrinite, Edingtonite, Faujasite, Laumontite, Sodalite

リン酸塩またはひ酸塩として存在するもの  
35 種

例 Weinebeneite 他は全て合成種

合計 135 種に達している。これらの内容はモノグラフの他に IZA の Web サイト (<http://www.iza-structure.org>) から容易に入手可能である。構造タイプは IUPAC の命名規約によりアルファベット大文字の 3 文字により示される。一方、IMA により承認された鉱物種は 83 種であり、構造タイプは 43 種である (Coombs, 1997, 1998)。

## IV. ゼオライト系フレームワークの構造基準

前述のように、フレームワーク構造は TO<sub>4</sub> の T 原子の連結のみで十分表現できる。Figure 1(a) にはソーダライト構造の四面体結合関係を、(b) には T 原子の連結関係を示した。ゼオライト系ケイ酸塩を分類するために導入された最初の基準は Smith (1963) によるもので、それまでの形態的分類と違ってフレームワークの特徴に基づいた最初分類である。その分類を以下に示す。

- (1) Analcime group: 4 員環と 6 員環の組み合わせを主体とするフレームワーク。
- (2) Natrolite group: 固有の鎖状構造を主体とするフレームワーク。
- (3) Chabazite group: 平行六員環の積層構造を主体とするフレームワーク。
- (4) Phillipsite group: 平行 4 員環のクランクシャフト構造を主体とする鎖状フレームワーク。

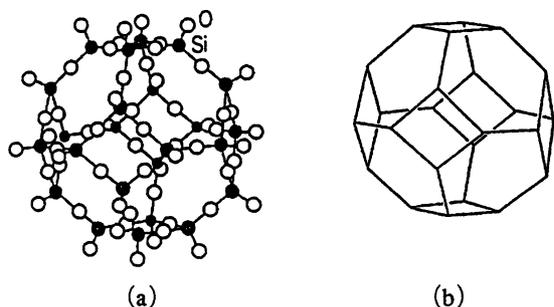


Fig. 1. Sodalite cage (a) and its connected line representation. (b). Open circles show O atoms, while black ones Si atoms.

- (5) Heulandite group: 4員環と5員環の組み合わせを主体とした固有の多面体を含むフレームワーク。
- (6) Mordenite group: 5員環4個から構成された固有の多面体を含むフレームワーク。
- (7) Faujasite group: 多面体ケージを基本単位とし、より大きなケージを構成するフレームワーク。

この分類は比較的分かりやすく最近でも愛用されている方もいるが、フレームワークは全て無理なくこれで律しきれぬわけでもない。残念ながら IZA でも IMA でも公認はされていない。一方、Meier (1968) はゼオライトフレームワークを SBU (Secondary Building Unit) 基準によりキャラクターゼーションする方法を提案した。Primary Building Unit は  $\text{SiO}_4$  または  $\text{AlO}_4$  四面体そのものであるが、これら四面体が会合形成する単環、複環、複合体の中から、既存のフレームワークを構成するのに必要な最小基本単位を帰納的に 8 種選択し、SBU と定義した。しかし、その後、新規フレームワークが発見されるにつれて SBU 基準も拡張され、2001 年現在では 18 種に達している。Figure 2 にそれらを示す。SBU 基準は IZA において長い間フレームワークの構造基準として採択されてきたが、1992 年に Loop Configuration が新しく構造基準として併記されるようになった。Loop Configuration の概念は後述するように、筆者らが提出した配位ネットワーク (1980) そのものである。Smith (1988) はその後ゼオライトの基本単位として 268 種の Structural Subunit を提示し、それらの組み合わせから既存の殆どのゼオライト種と、未知の構造を誘導している。Smith や Meier らの基準などは先駆的な仕事として高く評価されるべきものであるが、残念ながらこれらには数理論的基盤が欠けておりフレームワークの体系化は困難である。Koningsveld (1992) は 5 員環を含む系の特性化と誘導のために TSU (Tertiary Building Unit) を、Akporiyae and Price (1989)、および、Wood and Price (1992) は 3 次元フレームワークを 2 次元 3 結合ネットワークに単純化し、その上でフレームワークを特性化するため P2N (Periodic 2 dimensional Net) の概念を提示しているが、いずれも適用は限定され、一般的とはいえない。

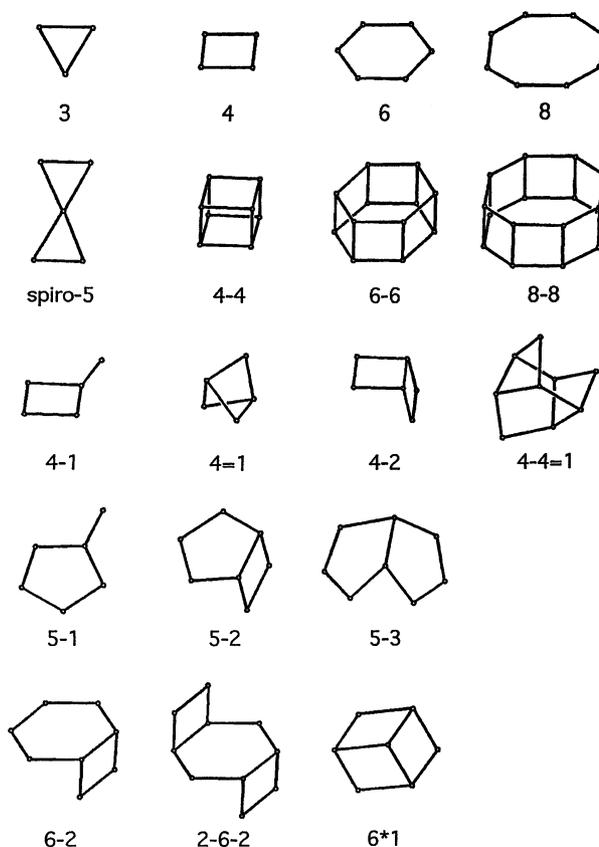


Fig. 2. Secondary Building Units (SBU) and their symbols (Baelecher, Meier, and Olson, 2001).

## V. 同心クラスターによるフレームワークの特性化

以下の議論において  $\text{TO}_4$  四面体は全て頂点を共有し、フレームワークは全て  $f_s=2.0$  ( $\text{T}:\text{O}=1:2$ ) の条件を満足するものとする。これらフレームワークの結合様式、すなわち、トポロジーを明らかにするため筆者らは配位ネットワーク (Sato and Ogura, 1980; Sato, 1984)、さらにそれを拡張した同心クラスター (Sato, 1987) の概念を提唱した。フレームワークは T 原子を示す点 (ノード) と、それらの結合関係を示す線 (エッジ) で表現され、グラフ的には 4 結合無限三次元ネットワークであることは既に述べた。無限に広がるネットワークの特徴を理解するには配位ネットワークの概念が便利である。0 次配位ネットワークとはネットワークを構成するノードそのもの、1 次配位ネットワークとは中心ノードとそれに第 1 近接で結合する 4 個のノード、それらを結合する 4 本のエッジから構成される。0 次と 1 次配位ネットワークはゼオライト系のみならず、テクトケイ酸塩全ての基本単位であり、フレームワークを区別する基準にはなり得ない。しかし、第 2 近接まで含めた 2 次配位ネットワークには様々なネットワークが出現する。これらの例を Figure 3 に示す。1 次配位ネットワーク (1st coordination network) には木構造が、2 次配位ネットワーク (2nd coordination network) には 4 員環構造が出現

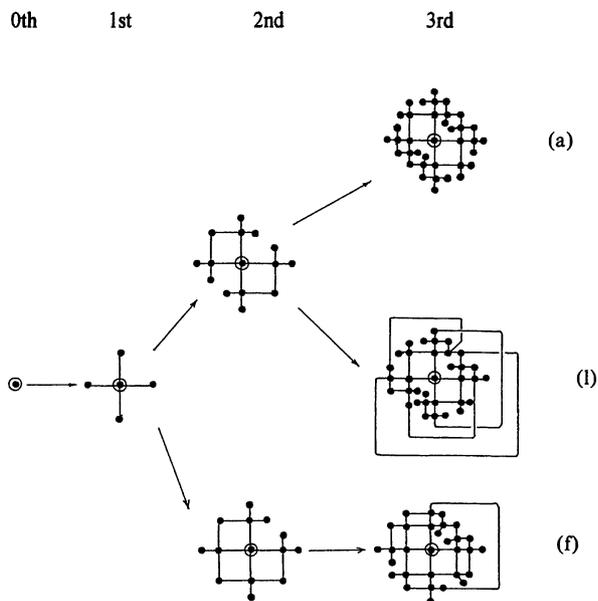


Fig. 3. 0th, 1st, 2nd and 3rd concentric clusters. (a) analcime, (l) laumontite (f) faujasite

する。これら環構造は全て中心ノードを共有しており、さらに、環相互の結合関係を明瞭に示している。たとえば、4員環を2個含む例では、共に中心ノードを共有するのみで他に結合関係は存在しない。一方、4員環を3個含む例では、中心ノードを共有し、さらに、4員環が相互に辺を共有する。前者の結合様式はANA (Analcime) とLAU (Laumontite) に、後者の結合様式はFAU (Faujasite) のフレームワークに確認できる。2次配位ネットワークとしてはこのほかに線付加による5員環も出現し、4員環と4員環のみならず、4員環と5員環、5員環と5員環の組み合わせも可能であるが説明は省く。IZAが1992年に構造基準として採択したloop configurationはこれら配位ネットワークの中で5員環を除いた4員環と1次配位ネットワークに出現する3員環だけの結合様式を示したものである。

ところで、2次配位ネットワークだけでは前述のANAとLAUのフレームワークを識別することはできない。両者を識別するにはさらに第3近接まで含めた3次ネットワークを検討する必要がある。このネットワークには4員環、5員環に加えて、6員環と7員環が出現する。6員環相互の結合関係の違いからこの段階でANAとLAUの識別が可能となる。第1近接、第2近接の代わりにグラフのトポロジカルディスタンス(n)を用いると、ANAとLAUはn=3において分化するといえる。トポロジカルディスタンスnを1からはじめて2,3,...と同心的に無限大まで増やせばどんなフレームワークでもこのようなネットワークで完全に被覆可能であり、フレームワークの特性はこれら一連のネットワークに表現されていると言える。また、これら一連のネットワークは出発点となる1点を共有したクラスターであることから筆者は同心クラスター(Con-

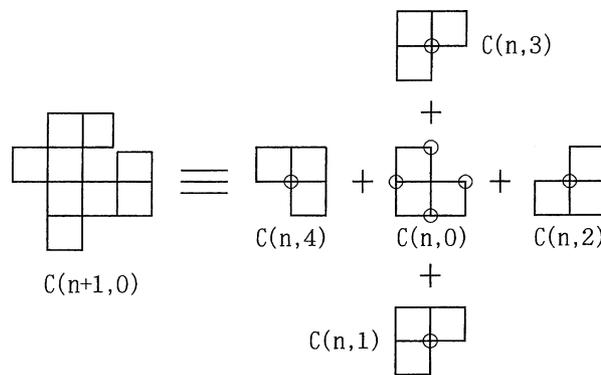


Fig. 4. Topological compatibility between a kernel and four peripheral CCLs to form a 3rd large CCL.

centric Cluster: CCL) と命名した (Sato 1987)。ところでこれらクラスターは2次までは比較的識別は可能であるが、3次以上になると Figure 3 に示したように複雑になり、その特徴を識別することは困難になる。この困難を回避する1つの方法を以下に述べる (Sato, 1994)。

一般に(n+1)次CCLはn次CCLを基礎として構成されることは前述の通りであるが、(n+1)次CCLは5個のn次クラスターが整合的に組み合わせられたものとみることが出来る。具体例を Figure 4 に示す。この図は5個の2次CCLより1個の3次CCLを生成、あるいは、逆に、1個の3次CCLを5個の2次CCLに分解したのものである。中心となる核クラスター(kernel cluster)は4個の周辺クラスター(peripheral cluster)と部分的整合関係にある。整合関係とは、トポロジカルな意味での整合関係である。すなわち、2つの図形を重ねた場合、線の長さや、角度は問題にすることなく両者が重ね合わされ(位)、また、クラスター内における点と点の結合関係が保持される(相)関係である。ただし、周辺クラスターの原点は常に次数に関係なく核クラスターの原点からトポロジカルディスタンスが1だけ離れた第一近接点4点に置く。この整合関係を便宜的に次式で示す。

$$C(n+1, 0) = C(n, 0) + C(n, 1) + C(n, 2) + C(n, 3) + C(n, 4)$$

ここでC(n+1, 0), C(n, 0)はクラスターの原点を0におく(n+1)次とn次クラスターを、C(n, p)はその原点をp=1, 2, 3, 4におくn次クラスターを示す。このグラフ表示は平面のため、この種のクラスターの組み合わせとしては1種のみしか存在しないように見えるが、CCLの3次元構造を考慮すると多様な組み合わせが可能になる。その原因はCCLを構成する4員環相互の立体配座的特性に由っている。CCLの4員環そのものは平面、またはそれに近い配置構造が安定であるが、辺を相互に共有するこの種の面同士は立体配座的に相互に120°の関係をとる場合が安定である。その結果、Figure 4 に示した2次クラスターには右型(R)と左型(L)の対掌関係にある2種のクラスターが生成され、これらの組み合わせを上の方法により全て検討す

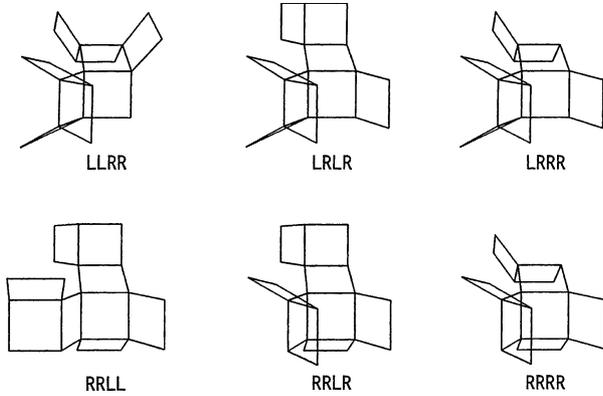


Fig. 5. Six types of 3rd CCLs formed.

Table 1. Characterization of faujasite series frameworks in terms of 3rd clusters

	LRLR	LRRR	RRLR	RRRR
CHA	+			
KFI	+	+		
AFT	+		+	
AEI		+		
FAU		+		
EMT		+		+
GIS			+	
MER			+	
PHI			+	+
PAU			+	+
GME			+	
RHO				+

CHA, Chabazite; GIS, Gismondine; KFI, ZK-5; MER, Merlinoite; AFT, AlPO<sub>4</sub>-52; PHI, Phillipsite; AEI, AlPO<sub>4</sub>-18; PAU, Paulingite; FAU, Faujasite; GME, Gmelinite; EMT, EMC-2; RHO, Rho.

ると、与えられたカーネルクラスターに対して16通りの組み合わせが可能となる。しかし、3次元空間中における立体障害を考慮すると実際に出現可能な組み合わせは9通りに限定される。この中には回転操作で完全に一致するものもあり、これらの重複を除外すると、出現可能な組み合わせはFigure 5に示す6種に限定される。この中でLLRRは立体障害のためCCLとしての期待は無理である。結局、最終的に3次CCLとして出現可能なものはLLRRを除く5種に限定される。この5種は次の4次CCLのための基本構造であると同時に、2次CCLのための構造基準でもある。4員環3個が辺を共有したこの種の2次CCLを基本とするゼオライトは12種存在する。この中にはゼオライトとして代表的な存在であるFAU (Faujasite)が含まれる。同一の2次CCLから誘導された構造系という意味でFaujasite seriesと呼んでも差し支えないだろう。12種をこの段階で相互に区別することは難しい。しかし、ここで求めた3次CCLを基準として検討するとTable 1に示すように容易

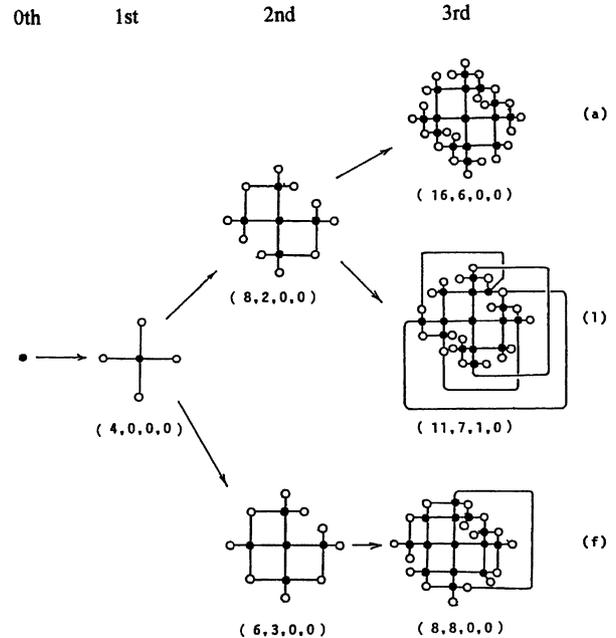


Fig. 6. Front nodes and their degree sequences. Open circles show the front nodes, while black ones the inner nodes. (a) analcime, (l) laumontite, (f) faujasite.

に区別が可能となる。表中の+記号は左縦列のゼオライト構造に含まれる上横列の3次CCLを示す。AEIとFAU、GISとMERはこの段階でも区別は困難であり、より高次CCLによる検討が必要となる。

CCLとしてはここで述べた同種CCLの組み合わせのほかに、異種CCLの組み合わせも起こる。組み合わせの可能性は増えるが方法的には全く同一である。この方法により段階的に高次CCLを構築しながら、独立な3方向の並進ベクトルを検出すれば、並進対称性を決定することも可能であろう。

## VI. 同心クラスターによるフレームワークの数量化 (Sato, 1987)

同心クラスターのトポロジカルディスタンスを段階的に拡大することによりどんなフレームワークでも被覆できることから、これら一連のクラスターの特徴をトポロジカルディスタンスごとに記述することを検討する。ある同心クラスターの最先端部のノードをフロントノード、それより内部のノードを内部ノードとする。内部ノードの結合手、すなわち原子価 (valence) は全て飽和しており4であるが、フロントノードの原子価は1, 2, 3, 4のいずれかである。フロントノードを原子価ごとにまとめたものをフロントノード次数系列  $(m_1, m_2, m_3, m_4)$ 、それらをトポロジカルディスタンス順に記述したものを配位次数系列と定義する。具体例をFigure 6とTable 2に示す。フロントノード次数系列中の  $m_1$  は原子価が1のノード総数、 $m_2$  は原子価が2のノード総数を示す。ところで、これら次数系列と

**Table 2.** Coordination degree sequence up to 4th topological distances, corresponding to Figure 6

type code	type material	sequece symbol	Topological distance			
			1st	2nd	3rd	4th
ANA	Analcime	T	(4,0,0,0)	(8,2,0,0)	(16,6,0,0)	(20,17,2,0)
LAU	Laumontite	T1	(4,0,0,0)	(8,2,0,0)	(12,8,0,0)	(17,13,3,0)
		T2	(4,0,0,0)	(8,2,0,0)	(11,7,1,0)	(16,16,0,0)
		T3	(4,0,0,0)	(8,2,0,0)	(11,7,1,0)	(19,13,1,0)
FAU	Faujasite	T	(4,0,0,0)	(6,3,0,0)	(8,8,0,0)	(11,13,1,0)

**Table 3.** Number of different coordination degree sequences available for the 2nd CCLs

p	q																		total	
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17		18
12	1	2	4	7	10	14	19	22	24	25	24	22	19	14	10	7	4	2	1	231
11	1	3	5	8	12	16	19	21	21	20	18	14	10	7	4	2	1			182
10	2	4	7	10	14	17	18	18	17	14	10	7	4	2	1					145
9	3	5	8	12	14	15	15	13	10	7	4	2	1							109
8	4	7	10	12	13	12	10	7	4	2	1									82
7	5	8	10	10	9	7	4	2	1											56
6	7	8	8	7	4	2	1													37
5	6	6	4	2	1															19
4	4	2	1																	7
3	1																			1
total	34	45	57	68	77	83	86	83	77	68	57	45	34	23	15	9	5	2	1	869

p is the number of front nodes, while q the number of nodes edges added.

ノードの結合関係には次の2つの場合が存在する。

(a) n次ノード内関係

n次フロントノード内の結合関係としては独立 (independence), 合体 (coalescence), エッジ共有 (edge sharing) の3種のみが可能である。このことはフロントノードが全て独立 (原子価 1) の CCL から出発して, ノードの重ね合わせ (node coalescence), エッジ付加 (edge addition) の操作だけで n 次 CCL を全て生成できることを示す。また, これらの操作より次数系列  $m_v$  の間に次の関係式が成立する。

$$\begin{aligned} \sum m_v &= M && \text{node coalescence} \\ \sum m_v &= p && \text{edge addition} \\ \sum m_v &= M + 2q && \text{edge addition} \end{aligned}$$

ここで M は出発 CCL の全フロント原子価, p はフロントノード総数, q は付加エッジ総数である。これらの関係式から n 次 CCL におけるフロントノード次数系列を全て系統的に誘導できる。2 次の可能な次数系列について, Table 3 にはフロントノード総数 p と付加エッジ数 q に対するそれらの総計を示す。結局, 2 次 CCL に対する次数系列の合計は 869 となる。後述するがこの値は可能な 2 次のクラスターの総計ではなく, 次数系列表現そのものの総計であ

る。

(b) n次と (n+1) 次ノード間関係

n 次クラスターを基盤としてその上に (n+1) 次クラスターが構築される。詳細は省くが, n 次と (n+1) 次クラスターにおけるフロントノード次数系列の間には次の関係式を誘導できる。

$$4p + 2q' = v\Sigma (m_v + m_{v'})$$

ここで  $m_v$  は n 次の,  $m_{v'}$  は (n+1) 次クラスターのフロントノード次数系列を, p は n 次クラスターのフロントノード総数, q' は (n+1) 次の付加エッジ数を示す。この式より相互に整合関係にある配位次数系列を系統的に全て誘導することが可能である。ところで Table 2 に示したように, ANA (Analcime) には 1 種, LAU (Laumontite) には 3 種, FAU (Faujasite) には 1 種の配位次数系列が存在するが, これはフレームワークを構成するノードの対称性と独立原子数に関係する。ノード, すなわち, T 原子それぞれ自身は空間群により規定された対称サイトを占め, 対称サイトが異なると, それから出発した CCL の対称性は異なり, 異なる配位次数系列を生ずる。より厳密には, サイト対称が 1 種で独立原子数が 1 の場合は 1 種の配位次数系列を, サイト対称が同一でも, 独立原子数が複数存在する場合は対応す

る複数の配位次数系列を生ずる。対称性の高い ANA と FAU の場合、T 原子の占めるサイト対称は 1 種で、独立原子数も 1 である。しかし、対称性の低い LAU の場合、T 原子の占めるサイト対称は 1 種であるが、独立原子数は 3 なので 3 系列の配位次数系列を生ずる。Table 2 においてはそれらを区別して、ANA と FAU には T のみを、LAU には T1, T2, T3 の記号を付した。配位次数系列は同心クラスターの数量化であるが、フレームワークと同心クラスターの関係から、フレームワークの数量化ともいえる。この方法を用いれば、フレームワーク相互の違いを量的に表現出来る。これに類似した概念として IZA は配位系列 (Coordination Sequence) (Meier and Moeck, 1979) によりフレームワークの数量化を行い、前述の loop configuration と並べて構造基準にしているが、その数値系列は筆者の提示したトポロジカルデイスタンス順の  $p$  ( $=\sum m_i$ : フロントノード総数) に相当する値である。IZA の配位系列よりも結合手を含めた配位次数系列の方がよりトポロジカルな特性を表現していることは明らかである。

## VII. 全フロント原子価 (Total Front Valence: TFV) とフレームワークの分類

上の配位次数系列から求まる全フロント原子価  $M = \sum v_{m_i}$  を用いて既存のフレームワークの 1 部を配列したのが Table 4 である。最大 4 次までの CCL についてそれらの全フロント原子価を記載した。ただし、紙面の都合上、その値が 70 以上のものはカットした。この表は + を 1, その他を 0 とする 2 進表記において、その値の小さいものから大きいものへと機械的に配列したものである。1 つのフレームワークに複数の配位次数系列を含む場合は特別に考慮することなくそのまま記載した。興味あることは、4 員環と 5 員環の両方を含むフレームワークは表の最上部 FER (Ferrierite) から順に MAZ (Mazzite) まで、4 員環も 5 員環も含まないフレームワークは qua (quartz) から cri (cristobalite) までのシリカ鉱物、4 員環は含むが 5 員環を含まないフレームワークは alb (albite) から最下段の EDI (Edingtonite) までと画然と区別されており、4 員環としての縮合性の高いものほど表の下部に、5 員環としての縮合性の高いものほど表の上部に集中していることである。前述の Smith の分類体系に近い結果が再現されていることは大変興味深い。

## VIII. 三次元 CCL クラスター構造の誘導

次数系列と CCL の対応は 1:1 ではなく 1:多の対応である。与えられた次数系列に対応するクラスターを系統的に全て誘導し、それらの 3 次元立体構造を明らかにすることが次の問題である。

### 1. クラスターの系統的誘導

Figure 7(a) はフロントノード次数系列が (6, 3, 0, 0) の 2 次クラスターである。フロントサイトでは原子価 1 のノードが 6 個、原子価 2 のノードが 3 個から構成されてい

る。このグラフの結合関係を行列表現したものが Figure 7(b) である。ここでマトリクス要素の 1 は対応するノード間の結合を、0 は非結合を示す。ノード番号は 1 から 14 までであるが、0 次クラスターのノード番号には 1, 1 次クラスターのノードには 2, 3, 4, 5 を割り付け、フロントノードには 6 から 14 までを割り付ける。このグラフは非有向グラフのため行列は対称行列となり、結合関係はしたがって右三角行列のみで十分である。3 員環を含む場合を除くと、ノード番号 1 から 5 までの結合行列はどんな種類のクラスターでも同一であり、2 次クラスターの特徴はノード番号 2, 3, 4, 5 とノード番号 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 との間の結合関係、すなわち、4 行 9 列の横長行列上に表現される。しかし、与えられた次数系列を満足する行列表現は 1 つとは限らない。トポロジカルに同型なグラフと異なるグラフの判別には行列式の特性多項式が利用できる。紙面の都合上詳細は省く。このようにして求めた次数系列 (6, 3, 0, 0) に対する合計 6 種の 4 行 9 列マトリクスと、それらに対応するグラフを Figure 8 に示す。Table 3 に示した  $q=0$  (エッジ付加を含まない) の次数系列合計 34 の各々について、この方法によりトポロジカルに異なるグラフの総計は 98 と決定できる。この方法は  $q>0$  (エッジ付加) にも拡張できるが、マトリクスによる取り扱いが極めて困難になる。これを回避し、簡単に目的を達成する方法を考えた。ノードの合体は独立した 2 点を 1 点に融合する操作であるが、逆に 1 点を 2 点に分割し、その間にエッジを付加する操作がエッジ付加である。具体例を Figure 9 に示す。これによれば 4 員環のみの組み合わせ 98 種から出発して、上の方法で系統的にエッジ付加を行えばよい。その結果、5 員環の組み合わせのみならず、5 員環と 4 員環の組み合わせも全て作成できる。全てを数え上げる段階にはいたっていないが、原理的にはこれで十分であろう。

### 2. 三次元構造の誘導

上で得たグラフはノード間の結合関係のみを示す表現であり、三次元空間中における実際の構造ではない。次の問題はしたがって、これらグラフから出発し、三次元立体構造を構築することである。そのための方法として、分子力学法によるモデリングを検討した (Sato and Uehara, 1996)。このモデリングには  $\text{SiO}_4$  と  $\text{Si}(\text{OH})_4$  四面体を用い、 $\text{AlO}_4$  と  $\text{Al}(\text{OH})_4$  四面体は用いなかった。力場  $V$  は次の各ポテンシャル項の和により表現した。

$$V = V_{\text{bond}} + V_{\text{angle}} + V_{\text{torsion}} + V_{\text{van der Waals}} + V_{\text{elec}}$$

ここで  $V_{\text{bond}}$  は Si-O 結合伸縮振動、 $V_{\text{angle}}$  は O-Si-O, Si-O-Si 変角振動、 $V_{\text{torsion}}$  は Si-O-Si-O 2 面体角ねじれ振動、 $V_{\text{van der Waals}}$  は van der Waals、 $V_{\text{elec}}$  は静電相互作用などのポテンシャルである。計算に用いた個々のパラメータは紙面の都合上省略するが、シミュレーションにはプログラム HyperChem (Hyper Cube, 1996)、力場としては一部修正した MM+ を用いた。得られた立体構造とポテンシャルエネルギーを Figure 10 に示す。この中で (a) は -CLO (Clover-

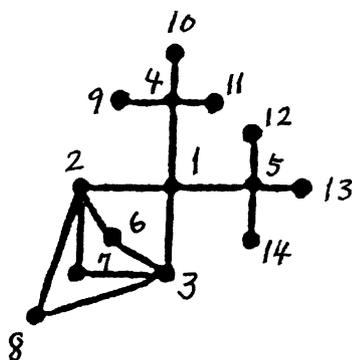
Table 4. Classification of tectosilicate frameworks in terms of total front valencies

	Total Front Valencies(TFV)						
	10	20	30	40	50	60	70
FER		+	+		+		+
MOR		+	+	+		+	+
DAC		+	+	+		+	+
EPI		+	+	+		+	
MFI		+	+	+	+	+	
BIK		+	+		+		
sca		+	+		+		
BRE		+	+		+	+	+
STI		+	+	+		+	+
HEU		+	+	+	+		+
YUG		+	+		+	+	
MAZ	+	+		+	+		
qua	+			+			
tri	+			+			
cri	+			+			
alb	+		+	+		+	+
coe	+		+				
ANA	+		+			+	
ABW	+		+			+	
SOD	+		+		+		
CAN	+		+		+		
LOS	+		+		+		
LAU	+		+		+	+	
LTL	+	+	+		+		
OFF	+	+	+		+		
LEV	+	+	+		+		
ERI	+	+	+		+		
PHI	+	+			+		
MER	+	+			+		
GIS	+	+			+		
PAU	+	+		+	+		
GME	+	+		+			
CHA	+	+		+			
RHO	+	+		+			+
LTA	+	+		+			+
FAU	+	+		+		+	
NAT	+	+	+			+	+
THO	+	+	+		+		
EDI	+	+	+		+		

Table 4. Continued

Code	Material	Code	Material
FER	Ferrierite	CAN	Cancrinite
MOR	Mordenite	LOS	Losod
DAC	Dachiardite	LAU	Laumontite
EPI	Epistilbite	LTL	Linde Type L
MFI	ZSM-5	OFF	Offretite
BIK	Bikitite	LEV	Levyne
sca	scapolite	ERI	Erionite
BRE	Brewsterite	PHI	Phillipsite
STI	Stilbite	MER	Merlinoite
HEU	Heulandite	GIS	Gismondine
YUG	Yugawaralite	PAU	Paulingite
MAZ	Mazzite	GME	Gmelinite
qua	quartz	CHA	Chabazite
tri	tridymite	RHO	Rho
cri	cristobalite	LTA	Linde Type A
alb	albite	FAU	Faujasite
coe	coesite	NAT	Natrolite
ANA	Analcime	THO	Thomsonite
ABW	Li-A	EDI	Edingtonite
SOD	Sodalite		

ite) と LTA (Linde Type A), (c) は FAU (Faujasite), EMT (EMC-2), PHI (Phillipsite), CHA (Chabazite) などの 2 次クラスターである。エネルギー的に最も低い (b) の存在は報告されていない。立体障害的にこのクラスターは 3 次, 4 次へとの発展が期待できないかもしれない, この点についての検討は未だ行っていない。分子シミュレーションとして分子動力学法を直接適用することも可能であり, 半経験的パラメータ PM3 を用いた分子動力学シミュレーションからも類似の立体配置構造を得ることが出来る。



(a)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	0	1	2	3	4
1	0	1	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
3	1	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0	0	0	0
4	1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	0	0	0
5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1
6	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
7	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
8	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0

(b)

Fig. 7. An example of CCL with the front node degree sequence (6, 3, 0, 0) (a), and its connectie matrix representation (b).

## IX. おわりに

Pauling (1929) はケイ酸塩を含む多くの無機化合物を解析し“複雑なイオン結晶の構造を決定する原理”という論文にまとめた。そこで述べられた原理は現在でも十分通用し, 構造の妥当性のみならず, 妥当な構造の予測にも利用されている。しかし, 残念ながら, この原理だけでは多様なテクトケイ酸塩のフレームワーク構造を予測することは出来ない。フレームワーク構造の予測としては前述の Smith (1988) のほかに, Deem and Newsam (1992) のコンピュータシミュレーション法, Treacy *et al.* (1998) による結晶学的コンビナトリアル法などが展開されている。これらの手法と成果は紙面の都合上省略するが, 何れも単位格子, 空間群などの基礎データを前提として可能なフレームワークを網羅するものである。既存のフレームワークは勿論, 膨大な数の新しいフレームワークが示されているとはいえ, 残念ながら, 導出された多数のフレームワーク相互の関連性, すなわち, トポロジカルな関連性が全く示されていない。それに対してここで述べた同心クラスター (CCL) の概念を用いれば, フレームワークトポロジーをグラフ論的に, また, 数理論的に特性化でき, フレームワーク相互の関係を明らかにすることも可能となった。さらに, 既存のフレームワークのみならず, 未知のフレームワークの系統的誘導も可能であることを強調したい。

謝辞 本総説をまとめるにあたり不足資料の提供や貴重なご意見などをお寄せ頂いた筑波大学木股三善教授に感謝申し上げます。

## 引用文献

- Akporiaye, D.E. and Price G.D. (1989): Systematic enumeration of zeolite frameworks. *Zeolites*, **9**, 23-47.  
 Coombs, D.S. (1997): Recommended nomenclature for

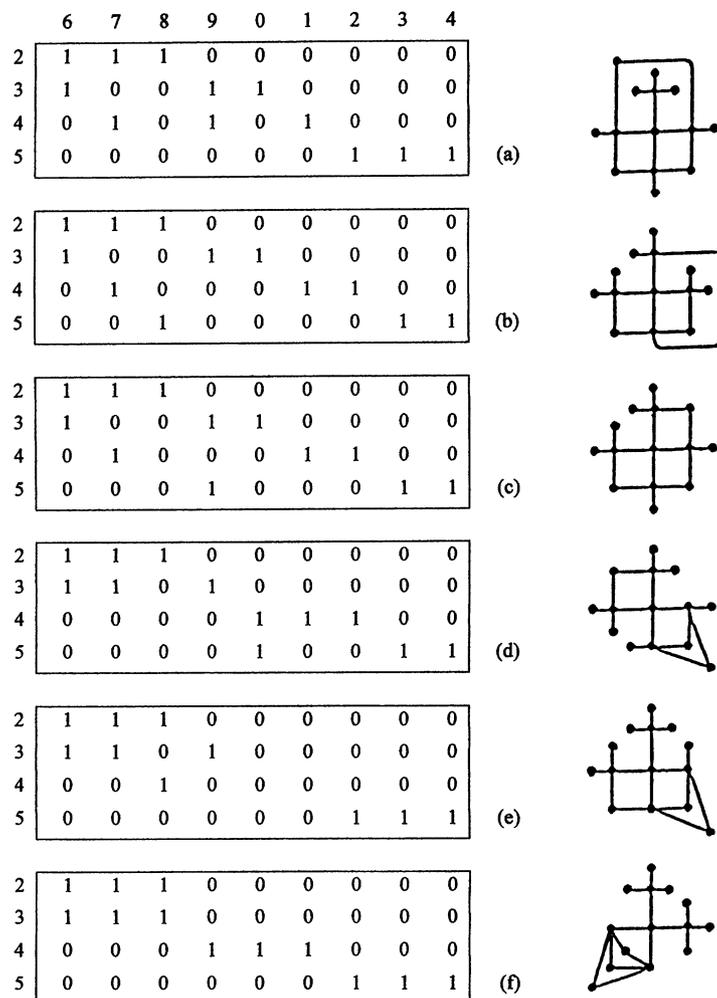


Fig. 8. All the canonical matrix representation for the degree sequence (6, 3, 0, 0) and their corresponding CCL graphs.

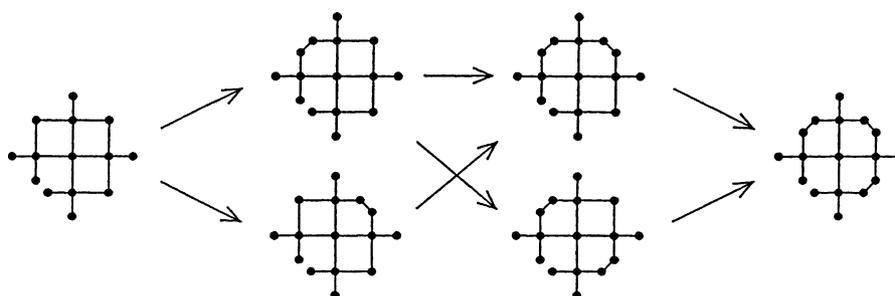


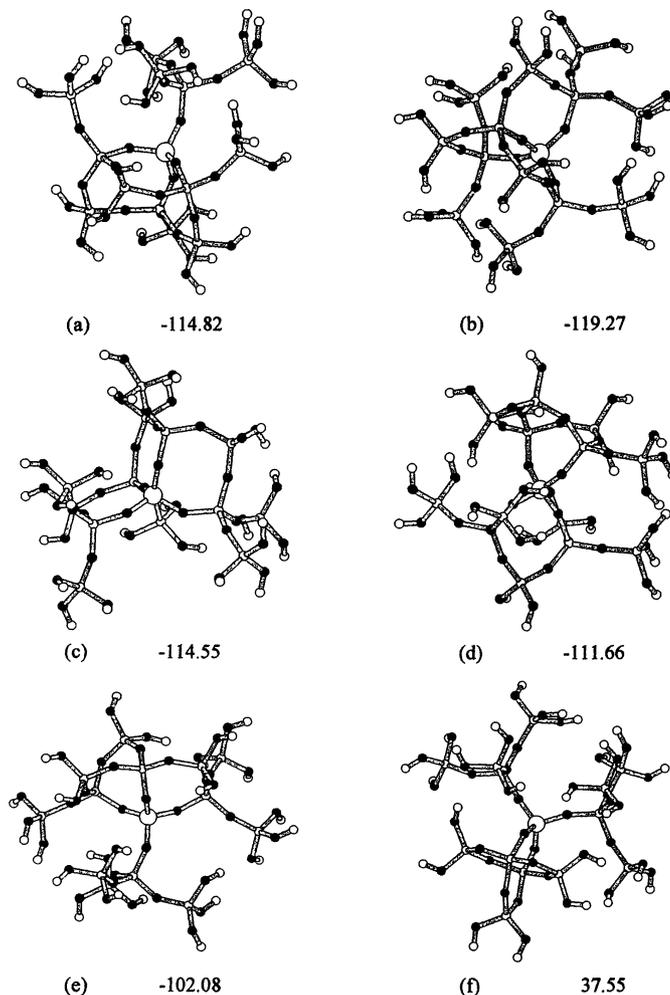
Fig. 9. Systematic derivation of 5-membered rings from a given 4-membered ring.

zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, Commission on new minerals and mineral names. *Can. Mineral.*, **35**, 1571-1606.

Coombs, D.S. (1998): Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, Commission on new minerals and mineral names. *Eur. J. Mineral.*, **10**, 1037-1084.

Coombs, D.S. (1998): Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, Commission on new minerals and mineral names. *Mineral. Mag.*, **62**, 533-571.

Deem, M.D. and Newsam, J.M. (1992): Framework Crystal structure solution by simulated annealing: test application to known zeolite structures. *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**, 7189-7198.



**Fig. 10.** Computer simulated CCLs for the degree sequence (6, 3, 0, 0). Numerals show potential energies in kcal/mol. Four-connected open circles denote Si atoms, terminal open ones H atoms, and black ones O atoms.

HyperChem (Release 5.0) (1996), HyperCube Inc.

van Koningsveld, H. (1992): Structural relationships and building units in the family of 5-ring zeolites. *Zeolites*, **12**, 114-120.

Meier, W.M. (1968): Zeolite Structures. Molecular sieves, Soc. Chem. Ind., London, 10-27.

Meier, W.M. and Moeck, H.J. (1979): The topology of three dimensional 4-connected nets: Classification of zeolite framework types using coordination sequences. *J. Solid State Chem.*, **27**, 349-355.

Ch. Baerlocher, Meier, W.M. and Olson, D.H. (2001): Atlas of zeolite structure types, Fifth revised edition. Elsevier.

Pauling, L. (1929): The principles determining the structures of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010-1026.

Sato, M. and Ogura, T. (1980): Topology of tectosilicate framework. *Chem. Letter*, 1381-1384.

Sato, M. (1984): Framework topology and systematic derivation of zeolite structures. Proc 6<sup>th</sup> IZC. Conf. at Reno, 851-857.

Sato, M. (1987): Framework topology of tectosilicates and its characterization in terms of coordination degree sequence.

*J. Phys. Chem.*, **91**, 4675-4681.

Sato, M. (1994): Topological and stereochemical characteristics of zeolite frameworks. Proc. Int. Symp. Zeolites and microporous crystals, Nagoya, 93-100.

Sato, M. and Uehara, H. (1996): Ab initio computer modeling of basic units in zeolite frameworks. Proc. 11th IZC. Conf. Seoul Korea, 2299-2306.

Smith, J.V. (1963): Structural classification of zeolites. *M.S.A. Spec. Pap.*, **1**, 281-290.

Smith, J.V. (1988): Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry. *Chem. Rev.*, **88**, 149-182.

Treacy, M.M.J, Randall, K.H., and Rao, S. (1998): The search for new zeolite frameworks. Proc. 12th International Zeolite Conference, 517-532.

Wood, I.G. and Price, G.D. (1992): A simple, systematic method for the generation periodic, 2-dimensional, 3-connected nets for the description of zeolite frameworks. *Zeolites*, **12**, 320-327.

Zoliti, T. (1960): Classification of silicates and other minerals, with tetrahedral structures. *Amer. Mineral.*, **45**, 960-973.

## 補足

Chairman D.S. Coombs (New Zealand)

Members; Alberti (Italy), T. Armbruster (Switzerland), G. Artioli (Italy), C. Collela (Italy), E. Galli (Italy), J.D. Grice (Canada), F. Liebau (Germany), H. Minato (Japan), E. Nickel (Australia), E. Passaglia (Italy), D.R. Peacor (U.S.A.), S. Quartieri (Italy), R. Rinaldi (Italy), M. Ross (U.S.A.), R.A. Sheppard (U.S.A.), E. Tillmanns (Austria), G. Vezzalini (Italy)

Recommended nomenclature for zeolite minerals: Report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, Commission on new minerals and mineral names,

### ゼオライト鉱物の定義

ゼオライト鉱物は1個のカチオン周りに4個のO原子からなる結合四面体のフレームワークにより特徴づけられた構造を有する結晶性物質である。このフレームワークはチャンネルやケージ形の開いた空洞を保有する。これら空洞は通常H<sub>2</sub>O分子と交換性フレームワーク外カチオンにより占有される。チャンネルは十分大きく、ゲスト種の通過が可能である。含水相の脱水は殆ど400°C以下の温度で起こり、大部分が可逆的である。フレームワークは(OH, F)基により切断されることもある。これらの基は四面体頂点を占め、隣接四面体に共有されない。

### ゼオライト鉱物命名のための規則

#### 規則1

(a) トポロジカルに異なる四面体のフレームワークを有し、そのフレームワークに固有の組成を有する1つまたは複数のゼオライト鉱物を独立種とする。(b) 異なるフレームワーク外カチオンが原子比率的に最も多く存在する実質的組成領域を示す場合、トポロジカルに同一の四面体フレームワークをもつゼオライトを系列種 (series) とする。

これらのカチオンは異なるフレームワーク外サイトを占有する。このような系列種は2種またはそれ以上の種から構成され、最も多いフレームワーク外カチオンに基づいて区別される。

#### 規則2

(a) トポロジカルに同一のフレームワークをもつゼオライト鉱物において、空間群対称性の違い、および、規則-不規則性関係の違いは一般に独立種の認定に十分な根拠となりえないが、しかし、個々のケースはその実体に従って処理されるべきである。(b) このようなケースを評価するには化学組成との関係のような他の要素も考慮されるべきである。

#### 規則3

ゼオライト鉱物種はフレームワーク Si: Al 比率に基づいてのみ区別されてはならない。例外は heulandite と clinoptilolite の場合である。heulandite は heulandite 固有のフレームワークをもつゼオライト鉱物系列種と定義し、Si: Al 比は 4.0 以下とする。clinoptilolite は同一フレームワークトポロジーをもち、Si: Al 比は 4.0、および、それ以上の系列種と定義する。

#### 規則4

脱水、部分脱水、過剰水和は、それらが可逆的、不可逆的であろうとも、ゼオライト鉱物を独立種と認定する十分な根拠となりえない。

#### 規則5

変動するフレームワーク外カチオンを含むゼオライト鉱物系列種において、個別種は原子比率で最も多いフレームワーク外元素の化学記号を示す添字を系列名につけて命名する。例えば、chabazite-Ca。

#### 規則6

(a) ゼオライト鉱物種の空間群変種は鉱物種名の後の括弧内に空間群記号を入れて示す。例えば、analcime (Ibca), heulandite-Ca (C2/m)。(b) 秩序のレベルは鉱物名の前に“disordered”や“fully ordered”のような語を形容的に用いる。