



高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 —氷 VII 相とガスハイドレート—その 7

佐々木重雄¹, 勝俣麻¹, 安井悠介¹, 米澤遼平¹, 渡邊善貴¹, 永江峰幸², 丹羽健³

¹ 岐阜大学工学部, ² 東京薬科大学薬学部, ³ 名古屋大学大学院工学研究科

キーワード：アルゴンハイドレート, 窒素ハイドレート, 構造変化, ケージ占有性

1. 背景と研究目的

ガスハイドレートの sH 相, sO 相の圧力誘起構造変化のメカニズム, ゲストガス分子のホストケージ占有数は明らかになっているとは未だ言い難い. そこで, 静水または準静水圧力下にあるガスハイドレートの単結晶および粉末試料の X 線回折測定を行い, 詳細な構造解析を試みる.

今回は, アルゴンハイドレートと窒素ハイドレートの粉末 X 線回折測定を行い, 格子定数の圧力依存性を詳細に決定し, 単結晶構造解析のための基礎データとなる圧力誘起相変化, 格子定数の圧力依存性を調べることで, これまでの粉末 X 線回折測定の結果をもとにして, 単結晶 X 線構造解析による詳細な構造解析を試みるための試料固定治具の位置決定精度, X 線集光プロファイルの評価を行い, 単結晶 X 線回折測定のための最適条件を調べることを目的とした.

2. 実験内容

Be 合金台座を用いた粉末 X 線回折測定用ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) にアルゴンハイドレートおよび窒素ハイドレートの多結晶試料を封入し, 粉末 X 線回折スペクトルをそれぞれ約 1.0 GPa, 1.7 GPa の圧力まで測定した. なお, 試料の準備は岐阜大学で, X 線回折測定はあいちシンクロトロン光センター; BL2S1 で行った. また, 28 μm の粒径の CeO_2 粉末粒塊を用いて, CeO_2 からの回折線より試料位置における X 線の強度分布を測定した.

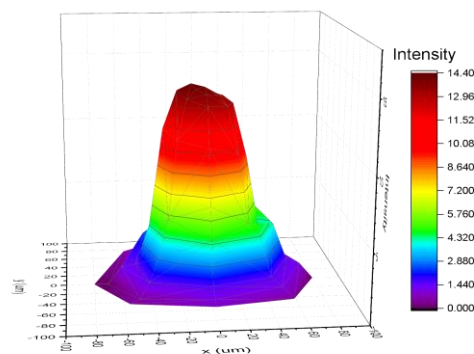


Fig.1 Focusing profile of the 0.723 Å beam at the sample position with 100 μm pinhole collimator. This image was calculated from the X-ray diffraction signal (111) of the 28 μm lump of powder CeO_2 .

3. 結果および考察

アルゴンハイドレートおよび窒素ハイドレートについては, 測定不十分であったため, 次の「その 8」の成果報告書で結果をまとめて示すこととする.

単結晶測定用の DAC 固定治具の位置決定精度 (1 μm 以下) には問題ないことが確認できた. そのうえで, 28 μm の粒径の CeO_2 粉末粒塊をゴニオ回転軸の試料位置に設置し, X 線軸 (z 軸) に垂直な x (水平) – y (鉛直) 平面上で, CeO_2 粉末粒塊を 10 μm ステップで移動しながら粉末 X 線回折測定を行い, 最強線 (111) の積分強度より X 線集光プロファイルの評価した. Fig.1 にその結果を示す. 集光点は $(x, y) = (0, 0)$, 対角成分は補完した結果である. なお, Watanabe ら[1]による集光プロファイルの測定はピンホールを用いていないが, 本結果は 100 μm のピンホールを通したものである. ガウス分布で最適化したプロファイルによる半値幅は x, y 方向でそれぞれ 65 μm , 85 μm であり, ピーク点は若干平坦になっていることが分かった. 結果として, 試料全体に均質な強度の X 線を照射するためには, 作製する単結晶試料のサイズは 40 μm 以下にする必要があることが分かった.

4. 参考文献

1. N. Watanabe, T. Nagae, Y. Yamada, A. Tomita, N. Matsugaki, and M. Tabuchi: Protein crystallography beamline BL2S1 at the Aichi synchrotron J. Synchrotron Rad. **24**, 338-343 (2017).