



高圧力下における水素結合性結晶の構造変化 —ガスハイドレートのケージ占有性—その4

佐々木重雄¹, 市捷吾¹, 大澤敢汰¹, 鈴木優汰¹, 飯沼大翔¹, 鹿島大瑚¹,
丹羽健², 永江峰幸³

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

キーワード: アルゴンハイドレート, KBr, 結晶構造, ゲスト占有率, 圧力依存性

1. 背景と研究目的

ガスハイドレート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言い難い. そこで, 本研究では高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ことを目的としている. 今回はこれまでの測定結果をベースに校正用粉末試料 KBr と希ガスハイドレート sII 相単結晶の測定を行いその詳細構造の評価を試みた.

2. 実験内容

校正用試料である KBr 粉末と約 90 μm の大きさの単結晶アルゴンハイドレート sII 相 (Fig.1) を単結晶 X 線回折測定用ダイヤモンド・アンビル・セル (DAC) に封入した. 試料の封入は岐阜大学で行い, 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.

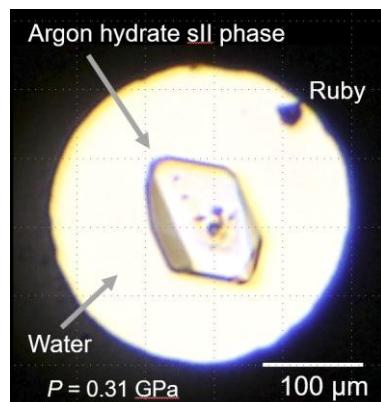


Fig.1 Single crystal of Argon hydrate sII phase in a high-pressure DAC.

3. 結果および考察

粉末 KBr 試料から得られた粉末 X 線回折像に対して K および Br 原子の占有率が 1 になるようにダイヤモンド・アンビルの吸収係数を決定した. この吸収係数を用いてアルゴンハイドレート sII 相単結晶に対する X 線回折像の X 線の偏光を含めた強度補正を行い, iMOSFLM, SHELXL[1]より構造最適化を試みた. まだ, 精密な構造解析には至っていないため, 水分子を 1 原子として扱い解析を行っている. 算出したアルゴンハイドレート sII 相の S1 (小) ケージと L (大) ケージのアルゴン原子占有率の圧力依存性を Fig.2 に示す. 低温での Takeya ら

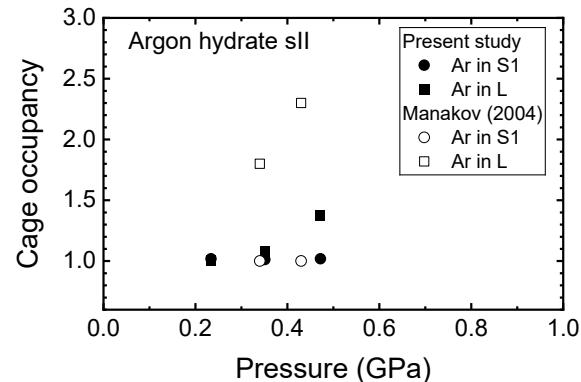


Fig.2 Pressure dependence of cage occupancy for Argon hydrate sII phase at room temperature.

[2]の粉末 X 線回折測定では, S1, L ケージともに占有率は 1 以下, また Manakov ら[3]の高圧力下の結果は L ケージに 2 個包接されていることが報告されている. それらに対して我々の結果は, 加圧とともに L ケージに包接されているアルゴン原子数が約 1.0 から 1.5 に増加することを示しており, Manakov らの結果とは大きく異なっている. 今後は回折線の強度補正および構造解析の精度を高めていきたい.

4. 参考文献

1. T.G.G. Battye *et al.*: *Acta Crystallogr. Sect. D Biol. Crystallogr.*, **67**, 271 (2011); G.M. Sheldrick: *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. chem.*, **71**, 3 (2015).
2. S. Takeya and A. Hachikubo: *ChemPhysChem*, **20**, 2518 (2019).
3. A.Yu. Manakov *et al.*: *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **48**, 11 (2004).