



Title	氷およびクラスレートハイドレートの照射効果と年代測定・環境評価への試み：星間空間のアモルファス氷から海洋底のガスハイドレートまで
Author(s)	谷, 篤史; 法澤, 公寛; 矢田, 猛士; 竹家, 啓
Citation	低温科学, 64, 223-230
Issue Date	2006-03-22
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/8337
Type	bulletin (article)
Note	3章 クラスレートハイドレート研究のフロンティア
File Information	TEION223-230.pdf



[Instructions for use](#)



氷およびクラスレートハイドレートの照射効果と年代測定・環境評価への試み ～星間空間のアモルファス氷から海洋底のガスハイドレートまで～

谷 篤史, 法澤 公寛, 矢田 猛士, 竹家 啓 大阪大学

氷やクラスレートハイドレートに放射線を照射すると内部にラジカル種が誘起される。その一部は試料内部で安定化し、電子スピン共鳴 (ESR) 法により検出できる。本稿では、星間空間の氷星間塵に存在すると考えられているアモルファス氷や南極氷、霧氷、メタンハイドレートといった試料を対象とし、その照射効果を ESR 法により調べ、年代測定や環境評価の可能性について検討した。

1. はじめに

氷やクラスレートハイドレートのような固体の物質に放射線が照射されるとどのような変化がおきるだろう。私たちの研究室では、電子スピン共鳴 (electron spin resonance : ESR) 法, ルミネッセンス法, 吸光光度法などにより物質の照射効果の研究を行っている。ここでは、水分子が主要な構成要素である氷やクラスレートハイドレートの照射効果の研究を紹介するとともに、年代測定や環境評価といった地球惑星科学への応用を議論する。

1.1 地球や惑星における放射線と氷・クラスレートハイドレート

放射線には、 α 線や β 線, γ 線といった放射性同位元素から放出される放射線, 中性子線やニュートリノなどの宇宙線, 紫外線などがある。こうした放射線は物質と相互作用することでエネルギーを失う。このとき、物質中で起こる変化のことを照射効果という。大きくは、放射線のもつ電離作用と粒子線による衝突作用があり、どちらも物質中に点欠陥を作る。この点欠陥が光を吸収すると色中心といわれ、物質に色が付いたように見える。

照射効果を調べる意味はどこにあるのか。純粋に物質科学の立場からみると、物質と放射線の相互作用と、照射効果により変化した物質の特性を知ることが主な目標になる。では、地球科学や惑星科学といった立場でみた場合はどうであろうか。

私たちの身近なものだけでなく、私たち自身も放射線にさらされていると言ってもよい。岩石に含まれているウラン 238 やトリウム 232 系列, カリウム 40 等の天然放射性同位元素は原子核の崩壊に伴い放射線を出す。また、地球外から宇宙線がやってくる。ただ、こうした自然放射線は強度が小さいため、数日程度では変化を検出することは難しい。ところが、数千年から数十万年という時間をかけて欠陥が固体内に蓄積されると、ESR 法やルミネッセンス法などにより照射効果を検出できるようになる。過去から現在までの被曝線量に応じて信号強度

が増加することから、被曝線量を見積もることができ、線量率で除することにより年代を求めることができる¹⁻³⁾。また、蓄積した欠陥は熱や光により消滅するので、こうした欠陥を利用することで固体の熱や光の履歴評価を行うことができる。宇宙空間では、磁気圏や大気で守られている地球とは異なり、もっと多くの放射線や粒子線が飛び交っている。惑星や彗星、惑星間塵も放射線を浴び続けており、物質中では照射効果による反応が進んでいるといえる。

放射線と水分子の反応では、反応性の高い水素原子および OH ラジカルが生成される。



つまり、氷やクラスレートハイドレートの照射効果では、水素原子や OH ラジカルによる化学反応を伴うことが容易に予想される。

1.2 電子スピン共鳴 (ESR) 法とルミネッセンス法

物質を構成している原子は他の原子と結合し分子を作っている。水分子を例にとると、2つの水素原子と1つの酸素原子が共有結合している。共有結合では、2つの電子 (対電子) が同じエネルギーを持ち、それぞれ異なるスピン量を持っている。右回りと左回りのダンス (スピン) をしていると想像してもらえばよい。したがって、対電子ではスピン量は相殺されてゼロになる。

しかし、先に紹介した OH ラジカルなどは、相手のいない孤独な電子 (不對電子) を持っているため、スピン量が現れる。こういった不對電子は、強い磁場中で特定の電磁波 (マイクロ波) を吸収する。この現象を「電子スピン共鳴 (ESR)」という。ESR 法ではラジカル種の同定、及び定量評価することができる。よく似た手法には、核磁気共鳴 (nuclear magnetic resonance : NMR) があり、医療施設で磁気共鳴画像 (magnetic resonance imaging : MRI) として用いられている。不對電子による磁気共鳴の条件は、

$$h\nu = g\beta H \quad (1.2)$$

と表される。ここで、 h はプランク定数、 ν はマイクロ波周波数、 g は不対電子の軌道を反映した g 因子と呼ばれる係数、 β はボーア磁子、 H は磁場の値である。測定では一定の周波数のマイクロ波を導入しておき、磁場を掃引することで共鳴吸収を測定している。このため、ESR により得られるスペクトルは横軸が磁場で表されている場合が多い。このほか、原子核が持つ核スピンの相互作用がある場合には ESR のスペクトルに超微細構造 (hyperfine structure : hfs) が現れる。

これに対しルミネッセンス法では、物質が熱や光にさらされると、放射線により欠陥に捕獲されていた電子や正孔が抜け出し、安定な場所へ移動する時に発する光を検出する。前者を熱ルミネッセンス (thermoluminescence : TL) 法、後者を光刺激ルミネッセンス (optically stimulated luminescence : OSL) 法という。発光温度や励起光波長、発光波長により信号が特徴づけられている。ラジカル種を直接同定することはできないが、光子計数 (photon counting) 法を用いた検出により高感度で定量評価することができる。ただし、ルミネッセンス法による測定を行うと欠陥は消えてしまうため、繰り返しの測定はできない。

本稿では ESR による氷およびクラスレートハイドレートの照射効果の研究を中心に紹介する。

2. 照射効果と年代測定・環境評価への試み

2.1 星間アモルファス氷中の化学反応

(1) アモルファス氷

分子星雲で星間ガスが凝縮すると鉱物の微粒子の表面に氷が凝縮し、氷星間塵が生まれる (図 1)。この時、 CH_4 、 NH_3 、 CO などの揮発性分子も氷と一緒に凝縮する。このような氷星間塵と紫外線等の宇宙線による照射効果で、氷表面で化学反応が進み、より分子量の大きな有機分子が生成されるといわれている。赤外線望遠鏡による観測でも、星間空間に有機分子が存在することが分かっている。

これまでは氷星間塵の氷として六方晶の氷 (I_h) が考えられてきたが、星間空間の高真空・極低温という条件からアモルファス氷が近年重要視されている。暗黒星雲の赤外スペクトルからもアモルファス氷の存在が強く示唆される。実験的にはアモルファス氷は 150 K 以下の温度の基板に、水蒸気を真空蒸着することにより作製できる。

アモルファス氷はその多孔質構造から揮発性ガスを吸着しやすく、アモルファス氷を一種の触媒とするような

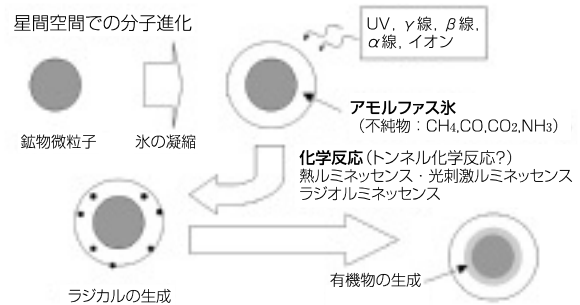


図 1 氷星間塵での分子の化学進化

化学反応が重要視されている。実験室では、揮発性ガスを吸着させたアモルファス氷への紫外線照射による有機分子生成機構の研究が行われている⁴⁾。実験室で CH_4 、 NH_3 、 CO などの簡単な分子を混ぜたアモルファス氷に紫外線を照射すると、グリシンやアラニンなどのアミノ酸が生成することが知られていたが、その反応過程は明らかではなかった。これまでに行われてきた多くの実験において反応過程が明らかにならなかった理由は、出発物質として H_2O 、 CH_4 、 NH_3 、 CO など複数の分子種で作成した混合氷を用いているため、系が複雑すぎて化学反応式を個別に追いかけることが困難なためである。しかしながら、近年、 H_2O - CO の混合アモルファス氷という単純な系を用いることで、その反応式が分かってきた⁵⁾。

ここでは、単純な系について、特に反応中間体であるラジカルを ESR によって検出することで氷星間塵での反応過程を明らかにする試みについて述べる。

(2) アモルファス氷の ESR

蒸着速度にもよるが、アモルファス氷は 150 K 以下に冷却した基板に水蒸気を真空蒸着させることで作成できる⁶⁾。真空蒸着法という点では、半導体薄膜の製造方法と同じであるが、ESR 測定の点においては多少の困難を伴う。ESR 測定は試料をマイクロ波キャビティの中に置いて行われるが、使用するマイクロ波の波長によってそのサイズが厳しく制限される。また、キャビティ側面を流れるマイクロ波電流を妨げると著しく感度が落ちるため、光学測定用の窓のサイズや位置も制限される。そのため、アモルファス氷の ESR を測定するためには特殊なクライオスタットが必要になる。

図 2 に紫外線照射後のアモルファス H_2O 氷、 D_2O 氷の ESR スペクトルを示す。アモルファス氷試料は 10^{-2} Pa の真空中で水蒸気を 77 K に保った銅基板に吹き付けて作成し、低圧水銀ランプで紫外線を照射し、ESR 測定を行った。それぞれ HO_2 、 DO_2 ラジカルの生成が確認された。

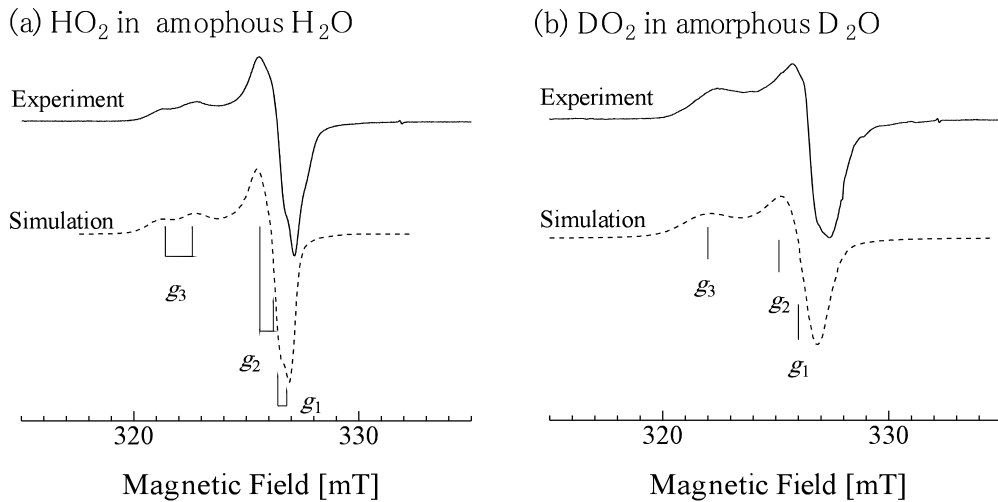


図2 アモルファス H₂O(a), アモルファス D₂O(b)中に紫外線照射で生じた HO₂, DO₂ ラジカルの ESR スペクトル. 実線は 77 K での実験結果, 破線はシミュレーション結果. シミュレーションのフィッティング結果より, HO₂, DO₂ ともに g 値は $g_1 = 2.0050$, $g_2 = 2.0090$, $g_3 = 2.0355$ と求まった. g 値は不対電子軌道を反映しているため, その値には同位体効果は殆ど見られない. また, HO₂ のスペクトルは H の超微細構造 ($I=1/2$) によって $2I+1=2$ 本に分裂しており, その値は $A_1 = 0.4$, $A_2 = 0.6$, $A_3 = 1.2$ mT と求まった. D にも $I=1$ によって $2I+1=3$ 本に分裂した超微細構造が存在するが, D の核磁気モーメントが H の 0.3 倍と小さいために線幅に隠れてしまっている.

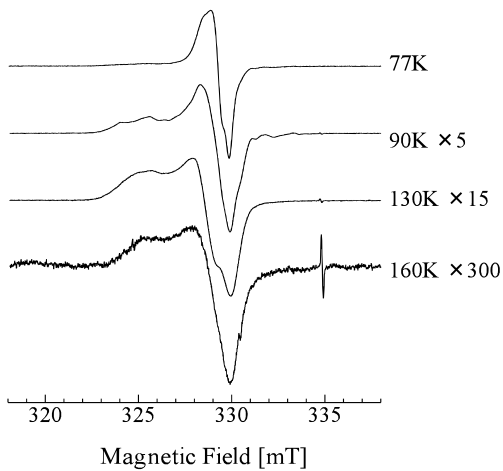


図3 アモルファス H₂O 水中 HO₂ ラジカルの ESR スペクトルの温度変化

次に温度を上昇させ, スペクトル線形の変化 (図3), 強度の変化 (図4) を調べた. 77 K で紫外線照射を行い, その後, 基板の温度を上昇させ測定を行った. 温度上昇とともに信号形・強度ともに 150 K 付近で著しく変化した. 150 K 付近でアモルファスから立方晶の水 (I_c) への相転移が起こることが報告されており⁶⁾, 結晶化に伴ってアモルファス微結晶表面の不安定な HO₂ ラジカルが消滅し, 残されたバルク内部の安定な HO₂ ラジカルのスペクトルが観測されたために線形が変形したと考えられ, 信号強度の急激な減少も説明できる.

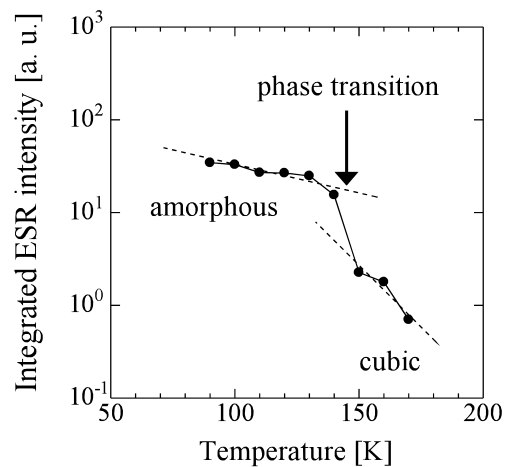


図4 アモルファス H₂O 水中 HO₂ ラジカルの ESR 信号強度の温度変化. ESR スペクトルは吸収の 1 次微分であり温度上昇とともに線形が変化している (図3) ことから, スペクトルの 2 回積分値をもって ESR 信号強度とした.

(3) 惑星科学・天文学への展望

アモルファス氷の 150 K での結晶化に伴って微結晶表面の HO₂ ラジカルが大量に放出されることが分かった. HO₂ ラジカルは酸化剤として, 他の有機分子種を酸化する. 星間ガスが凝縮し分子雲から原子惑星系円盤に成長する過程での氷星間塵の蒸発や凝縮のサイクルの中で, 氷星間塵上での HO₂ ラジカルの酸化剤としての働きが, ガスの化学組成にまで影響を及ぼす可能性がある.

また今回示した γ 線・紫外線による照射効果以外にも, 電子線 (e⁻), プロトン (H⁺), 水素原子 (H), その

他の粒子線による照射効果も惑星科学・天文学の立場からは重要である。

2.2 地球の氷と環境評価

(1) 地球の氷

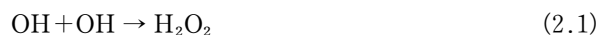
地球表層では水分子のほとんどは液体として存在しているが、標高の高い山や極地では固体(氷河や氷床など)として存在している。たとえば、南極大陸は面積の約98%を氷床で覆われており、その平均的な厚さは2500 m、もっとも厚いところでは4700 mに達する。高地や極域に降る雪は、大量の空気と一緒に氷になるため、それらの氷は過去の大気のタイムカプセルとなっている。南極の氷には約100万年分の過去の大気が閉じ込められていると考えられており、今後の地球大気の変動を予測する上で、氷に含まれる大気の実験と年代の決定は重要である。氷に閉じ込められた過去の大気の情報を取り出すために、氷のコアを採取し、酸素同位対比、過酸化水素、ガス分析、電気伝導度などの測定が行われている。

地球上では、温度圧力条件から六方晶の氷(I_h)が安定相となる。一方で、南極氷床では準安定相の立方晶の氷(I_c)、氷床や凍土、深海底の堆積物中ではガスハイドレートがそれぞれ存在することも知られている。

(2) 六方晶の氷(I_h)と照射効果

放射線による照射効果で、水中には不対電子を持つラジカルが生成される。図5に77 Kで γ 線照射を行った H_2O 、 D_2O の氷(I_h)のESRスペクトルを示す。それぞれ H_2O 、 D_2O 分子から水素原子(H)、重水素原子(D)がとれたOHおよびODラジカルのスペクトルが得られる。HおよびDは常磁性でESRを示す。しかし、氷(I_h)中では熱的に不安定なため、4.2 Kで数時間程度安定に存在するものの、60 K以上では測定されない⁷⁾。OHラジカルは77 Kで数ヶ月程度安定に存在する。100 K以上の温度になると式(2.1)、(2.2)の反応に従い、OHラ

ジカルは減衰することが知られている。



(3) 南極の氷および霧氷で測定された二酸化窒素(NO_2)のESRスペクトル

氷(I_h)中のラジカルは地上の温度では熱的に不安定であるため、天然の氷試料のESRはこれまでほとんど調べられてこなかった。一方、南極では氷表面での光分解による NO_x 生成の可能性が報告されている⁸⁾。天然の氷の照射効果を明らかにするために、反応中間体であるラジカルを直接検出できるESRを用いて研究を行った。

図6に γ 線を照射した深さ10 mの場所の南極氷床コア試料のESRスペクトルを示す。 γ 線照射温度、および、測定温度は77 K。試料は第24次南極地域観測隊により1983年12月南やまとで採取された(長さ100 m、直径0.12 m)。 γ 線を照射する前の試料ではESR信号は測定されなかったが、照射後にはおもにOHラジカルの信号が得られた(図6 a)。135 Kで5分間アニールした後に77 Kで測定を行った試料ではOHラジカルは消滅し、 NO_2 ($g_{av} = 2.004$, $A_{av} = 6.4$ mT)の信号と未同定の信号が得られた(図6 b)。 NO_2 は ^{14}N の核スピン($I = 1$)のため、信号は3本に分裂する。 NO_2 の信号はアニール前には測定されなかったため、OHラジカルと NO_3^- などが反応して NO_2 が生成された可能性が考えられる。ESRの信号強度から NO_2 の濃度を見積もり、 NO_2 が NO_3^- から生成されたと仮定すると NO_3^- の濃度はおよそ0.05 ppmとなり、南極の氷中での NO_3^- の濃度とよい一致を示す。

図7に γ 線照射した天然の霧氷のESRスペクトルを示す。霧氷とは過冷却の水蒸気が氷点下の物体に接触し

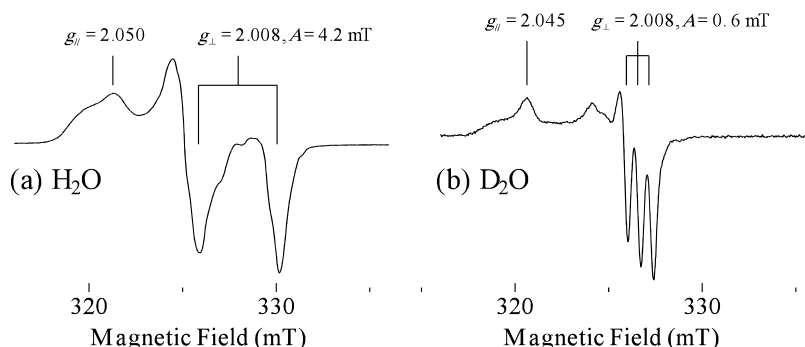


図5 H_2O (a)、 D_2O (b)中に γ 線により生成されるOHおよびODラジカルのESRスペクトル。OHラジカルの g 値は $g_{\parallel} = 2.050$ 、 $g_{\perp} = 2.008$ 、ODラジカルは $g_{\parallel} = 2.045$ 、 $g_{\perp} = 2.008$ であった。OHラジカルのスペクトルはHの超微細構造($I = 1/2$)によって $2I + 1 = 2$ 本に分裂しており($A = 4.2$ mT)、ODラジカルにはD($I = 1$)によって $2I + 1 = 3$ 本に分裂した超微細構造が存在する($A = 0.6$ mT)。 γ 線照射温度: 77 K。測定温度: 77 K (H_2O); 111 K (D_2O)。

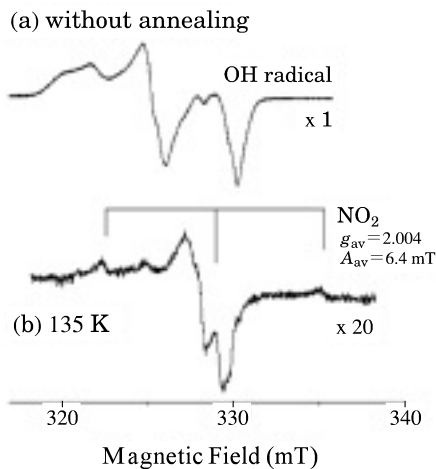


図6 γ 線を照射した南極の氷のESRスペクトル。照射温度、および測定温度は77 K。アニール前のスペクトル(a)、および、135 Kで5分間アニールした後のスペクトル(b)。

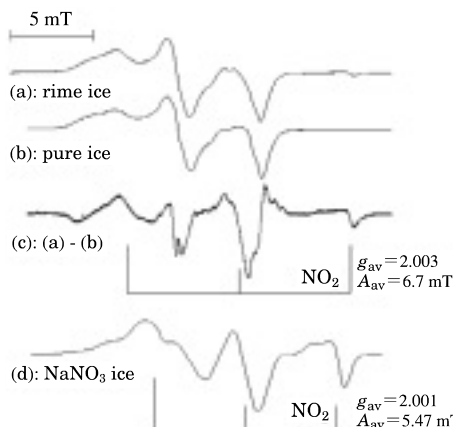


図7 γ 線を照射した霧氷(a)および純粋な水(b)のESRスペクトル。照射温度、および測定温度は77 K。(c)は(a)から(b)を引いて得られた差スペクトル。(d)はNaNO₃水溶液からつくった氷に γ 線を照射して得られたスペクトル⁹⁾。

て形成される、気相成長の水。天然では、標高の高い山などで、木の枝などに湿度の高い空気が吹き付けられてつくられる。試料の霧氷は2001年2月に奈良県の高見山で採取された。南極氷床試料と同様に、 γ 線を照射する前にはESR信号は測定されなかった。77 Kで γ 線照射を行い、77 Kで測定されたESRスペクトル(図7 a)では主にOHラジカルの信号がみられる。図7 aから純粋な氷中のOHラジカルのスペクトル(図7 b)を引くと、図7 cの差スペクトルが得られた。差スペクトルには¹⁴Nの核スピんで3本に分裂したNO₂の信号が見られた。南極の氷ではOHラジカルが消滅した後にNO₂の信号が得られたのに対して、霧氷中の信号にはOHラジカルが消滅する前からNO₂が存在している。図7 dは比較のためにNaNO₃水溶液から作った氷に γ 線を照

射して得られるスペクトルを示してある⁹⁾。

イオンクロマトグラフの測定から、試料の霧氷中のNO₃⁻の濃度は2.2 ppmであった。霧氷が採取された高見山は大阪から60 km、名古屋から110 kmと市街地からの距離が比較的近い。そのためNO_xの発生源が周囲に多く、南極の試料よりもNO₃⁻の濃度が高くなっている。一方で、南極の水では焼結や再結晶化が進み、不純物が結晶の界面に濃集している。天然氷中でのNO₂の生成過程には、試料中のNO₃⁻の濃度の違い、あるいは氷の履歴の違いが影響していると考えられる。

(4) 環境評価への展望

ESRを用いて南極の水および霧氷の照射効果の研究を行った。氷中にNO₂を検出し、不純物濃度、あるいは氷の履歴の違いが、NO₂の生成過程に影響を与えている可能性が示された。検出限界はイオンクロマトグラフなどの手法がすぐれている。しかし、ESRを用いて、ラジカルの生成過程の違いを明らかにすることで、氷の履歴、あるいは氷のおかれていた環境を評価することができると考えられる。氷河や氷床は氷と珪酸塩ダストとの混合物であり、今後はそのような混合系での照射効果の研究が必要である。

2.3 ガスハイドレートの照射効果

(1) 天然メタンハイドレートの放射線被爆

自然界には氷と同じように水分子の水素結合が作るクラスレートハイドレートまたはガスハイドレートと呼ばれる固体結晶の存在が報告されている。それらの物質はゲスト分子と呼ばれるガスを内部に含んでいる。メタンハイドレートの場合、水とメタンから構成される結晶であり、メタン分子を包むように水分子が水素結合によって連結し、籠のような構造を作っている¹⁰⁾。その外見はシャーベット状で、雪を押し固めたようなものである。しかし、この物質はメタンガスを内包しているために容易に燃える。内包されるメタンガスの量はそれ自体の体積のおよそ200倍である。

この結晶は高圧、低温の条件下で成長することが知られており、地球上では永久凍土や海底堆積物中に膨大な埋蔵量が確認されている。その埋蔵量は日本近海の南海トラフにおいては4兆2000億立方メートルともいわれており、これは現在の日本における天然ガス消費量の100年分に匹敵する¹¹⁾。この埋蔵量や排出する炭酸ガスが少ないことなどからメタンハイドレートは次世代のエネルギーとも言われている。

自然界に存在する鉱物類は自然放射線と呼ばれる地中からの放射線を常に浴びている環境にあり、その年間線量は数mGy/yrと見積もられる。天然に存在するメタン

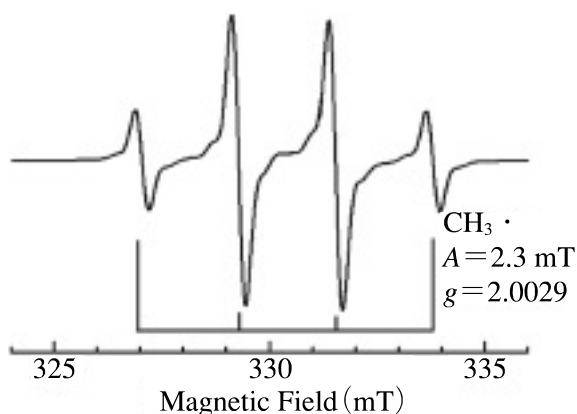


図8 γ 線を照射したメタンハイドレートで測定されたメチルラジカルのESRスペクトル。不対電子の周りに存在する3つの水素の核スピン ($I = 1/2$) による hfs のため、スペクトルが4つに分裂している。 γ 線照射温度 77 K, 測定温度 120 K.

ハイドレートも鉱物同様にその周辺の堆積物から自然放射線を浴びており、内部に欠陥を誘起していると推測される。メタンハイドレートに対する照射効果については既に報告しており、詳細は参考文献を参照されたい¹²⁾。ガスハイドレートは現在注目を集めている物質であることから、地球科学、および物理化学の見地から照射効果に関する研究およびデータの蓄積が望まれる。

(2) 放射線によりメタンハイドレート中に誘起されるラジカル種

(a) メチルラジカル

メタンハイドレートに γ 線を照射することにより結晶内に誘起されるラジカルの1つにメチルラジカルがある(図8)。メタン分子が正四面体であるのに対し、メタン分子から水素原子が一つ外れたメチルラジカルは平面構造を取る。このラジカルには不対電子が一つ存在し、その電子軌道は平面に垂直な p 軌道をもつ。

1気圧の条件下において、メタンハイドレートは 193 K 以下で安定に存在する。結晶内のメチルラジカルは結晶が安定状態に保存されていれば消滅反応は進行せずラジカル濃度は変化しない(図9)。これはラジカルが結晶内部の籠構造に捕らわれて孤立して存在することを示している。一般にラジカルとは不対電子を有していることから化学反応性に富んでおり、単体で存在できるのは特殊な条件下に限られる。ハイドレート内のメチルラジカルはその特殊な籠構造ゆえに安定に存在できる。

また、結晶内に誘起されるメチルラジカルの濃度は 10 kGy の γ 線までは放射線線量に比例して増加していく(図10)。

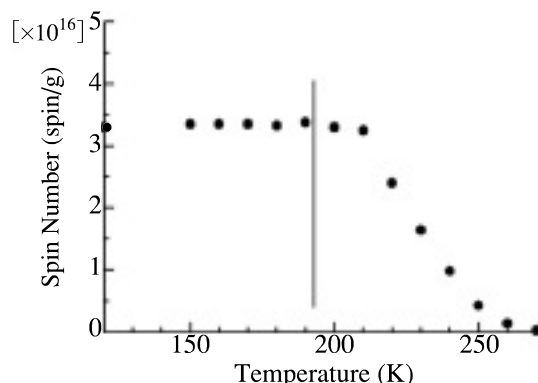


図9 温度を変化させた場合のメチルラジカル信号強度の変化。大気圧下で 150 K から 10 度ずつ温度を上げ、その変化を調べた。大気圧下でのメタンハイドレート安定臨界温度 193 K (縦線) 以上でラジカルが減衰を始めた。

(b) 水素原子

メチルラジカルの他に水素原子が観測された。水素原子は最も単純なラジカルと言え、ただ一つの電子が陽子の周りを回っている構造をしている。氷 (I_h) の場合、77 K では水素原子は熱的に不安定なため測定されないが、メタンハイドレートの場合は水素原子が測定された。

メチルラジカルはメタン分子の CH 結合の一つが切れることにより生成する。このとき同数の水素原子が生成される。しかし、水素原子のスピン濃度はメチルラジカルの 100 分の 1 程度しか観測されない。これは発生した水素原子同士が結合して水素分子になって拡散するためと考えられるが、水分子の欠陥への寄与も考えられる。水分子から生成する OH ラジカルはこの水素原子によって修復されるため、照射された氷 (I_h) で見られる OH ラジカルはハイドレート中では観測されていない。

(3) 構造の安定性評価への応用

ラジカルが籠に守られているために安定化しているとすると、ハイドレートが安定な温度圧力条件ではラジカルは極めて安定に存在しえるといえる。温度を上昇させることによりその量は減少を始めるが、その速度は非常にゆっくりで氷点近くでも 30 分近く観測される。これは、ラジカルの消滅が結晶内部の籠構造の変化と相関していることを示唆しており、ラジカルが消滅するためには互いに衝突しあう必要があり、そのような状況が起こるためには結晶の籠構造が壊れる必要がある。したがって、ラジカル量 (スピン濃度) の減衰は籠構造の崩壊を示しており、スピン濃度の観測によって結晶構造の状態を説明可能にする。

一般に ESR 法は対象内部の不対電子を観測し、電子スピンの磁気的パラメータを求める方法であるが、周辺構造などを知ることは難しいため結晶変化の追跡には適

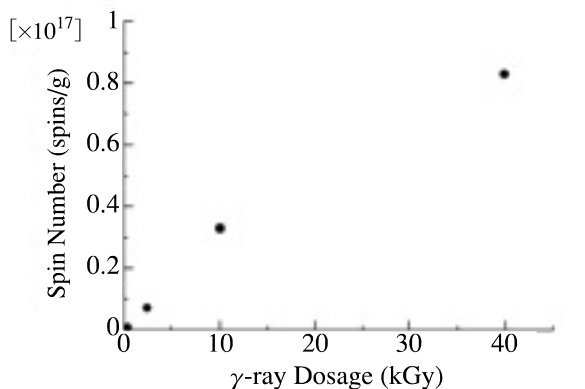


図10 放射線量に対するメチルラジカルのESR信号強度の応答。γ線線量を変えて信号強度を測定したところ、10 kGyまでは線形に信号強度が増加している。堆積物中の線量率を数 mGy/yr とすると数百万年に相当する。

していない。しかし、ガスハイドレートに対しては放射線照射と組み合わせることによって内部に観測可能な欠陥を作り出し、その欠陥をプローブとし、構造の安定性を評価することができると考えている。

3. まとめ

磁場中におかれた不対電子が特定の電磁波（マイクロ波）を吸収する「電子スピン共鳴（ESR）」を用いることで、不対電子の定量評価やラジカル種の同定をすることができる。氷星間塵に存在すると考えられているアモルファス氷の研究からは、150 Kでの結晶化に伴って微結晶表面のHO₂ラジカルが大量に放出されることが判明し、星間ガスの化学組成に影響を及ぼす可能性が示された。南極の氷および霧氷においてはNO₂のESRスペクトルが得られた。検出限界は、イオンクロマトグラフなどの手法のほうがすぐれているが、反応中間体であるラジカルを直接検出することができるESRを用いることで氷の履歴の違いを明らかにできる可能性がある。メタ

ンハイドレートの照射効果の実験から、ラジカルをプローブとした結晶の構造変化の追跡にESRが有効であることが示された。

参考文献

- 1) M. Ikeya, *New applications of electron spin resonance - dating, dosimetry and microscopy*. World Scientific, Singapore, 1993.
- 2) M. J. Aitken, *Thermoluminescence dating*. Academic Press, London, 1985.
- 3) 長友恒人編, 「考古学のための年代測定学入門」, 古今書店, 1999.
- 4) 香内晃, 化学と生物 **31** (1993) p.708.
- 5) N. Watanabe and A. Kouchi, *Astrophys. J.* **567** (2001) p.651.
- 6) A. Kouchi, T. Yamamoto, T. Kozasa, T. Kuroda and J. M. Greenberg, *Astron. Astrophys.* **290** (1994) p. 1009.
- 7) S. Siegel, J. M. Flournoy and L. H. Baum, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) p.1782.
- 8) R. E. Honarath, S. Gou, M. C. Peterson, M. P. Dxiobak, J. E. Dibb and M. A. Arsenault, *J. Geophys. Res.* **105** (2000) p.24183.
- 9) L. Kevan, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) p.2590.
- 10) J. H. Van der Waals and J. C. Plateeuw, *Adv. Chem. Phys.* **2** (1959) p.1.
- 11) 松本良, 奥田義久, 青木豊, 「メタンハイドレート」, 日経サイエンス社, 1994, p.19.
- 12) K. Takeya, A. Tani, T. Yada, M. Ikeya and K. Ohgaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **43** (2004) p.353.

(2006年1月13日 改訂受付)

Radiation effects on ice and clathrate hydrate for chronology and environmental assessment

Atsushi Tani
Osaka University

Kimihiro Norizawa
Osaka University

Takeshi Yada
Osaka University

Kei Takeya
Osaka University

abstract:

Radiation effects on amorphous ice, Antarctic ice, rime ice and methane hydrate have been studied by electron spin resonance (ESR) for chronological applications and environmental assessments. In amorphous ice, HO₂ radicals formed by UV light exposure decay around 150 K, followed by phase transition from amorphous ice to ice (I_c). In Antarctic ice and lime ice, NO₂ was detected after gamma-ray irradiation, suggesting that ESR signals of NO₂ may be used as a tracer of NO_x or NO₃⁻ in ice. In methane hydrate, methyl radicals formed by gamma-ray irradiation decayed over 193 K, dissociation temperature of methane hydrate. The radical may be stabilized in the cages formed by water molecules.

谷 篤史

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1
大阪大学 大学院理学研究科 宇宙地球科学専攻
URL: <http://www.ess.sci.osaka-u.ac.jp/>
e-mail: atani@ess.sci.osaka-u.ac.jp

法澤公寛

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘 8-1
大阪大学 産業科学研究所 附属産業科学
ナノテクノロジーセンター
URL: <http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/>
e-mail: norizawa@sanken.osaka-u.ac.jp

矢田猛士

〒694-0003 島根県大田市三瓶町多根 1121-8
島根県立三瓶自然館サヒメル
URL: <http://www2.pref.shimane.jp/sanbe/>
e-mail: yada-t@joe2.pref.shimane.jp

竹家 啓

〒560-8531 大阪府豊中市待兼山町 1-3
大阪大学 大学院基礎工学研究科 物質創成専攻
URL: <http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/>
e-mail: takeya@cheng.es.osaka-u.ac.jp