



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ラジカル観察から明らかとなったガスハイドレートの特徴
Author(s)	谷, 篤史; 菅原, 武; 大島, 基 他
Citation	低温科学, 71, 187-192
Issue Date	2013-03-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/52372
Type	departmental bulletin paper
File Information	LTS71_022.pdf



ラジカル観察から明らかとなった ガスハイドレートの特徴

谷 篤史¹⁾, 菅原 武²⁾, 大島 基¹⁾, 竹家 啓³⁾, 大垣 一成²⁾

2012 年 12 月 23 日受付, 2013 年 1 月 16 日受理

γ 線照射によりガスハイドレートに生成するラジカル種を観察した。飽和炭化水素ハイドレートに生成するアルキルラジカルは、77 K のような低温域で安定に包接されることがわかった。温度をあげていくと、アルキルラジカルを介した水素原子移動反応（隣接するケージに包接されたゲスト分子からアルキルラジカルが水素原子を引き抜く反応）が見られた。さらに温度をあげると、ラジカル反応によるアルキルラジカルの減少が観察された。ラジカル種をプローブとしてガスハイドレートの特徴を探ると、低温域では、ガスハイドレートはラジカル種を包接する「ゆりかご」の役割を果たし、高温域では、ゲスト分子間で相互作用することが明らかとなった。

Characteristics of gas hydrates through observation of radical species

Atsushi Tani¹, Takeshi Sugahara², Motoi Oshima¹, Kei Takeya³, Kazunari Ohgaki²

Radical species induced by gamma-ray irradiation in gas hydrates have been investigated by electron spin resonance (ESR). In case of alkane hydrates (methane, ethane, propane and isobutane hydrates), alkyl radicals derived from guest molecules show different behaviors in three temperature ranges. At relatively lower temperature like 77 K, the radicals are stably stored in the hydrates. A water cage plays a role of a cradle to keep an unstable radical. In middle temperature range around 200 K, hydrogen abstraction reactions occur in the hydrates. A radical picks up hydrogen atom from a guest molecule in an adjacent cage. At higher temperature like more than thermodynamically equilibrium temperature at atmospheric pressure, number of the radicals decrease through the radical reactions. These studies reveal that interaction between guest molecules occurs through radical species in gas hydrates.

1. はじめに

クラスレートハイドレート（ガスハイドレート）は、水分子でできた籠（ケージ）にゲスト分子が包接された化合物で、一般に低温・高圧力条件において安定な物質である。メタンやエタンといった炭化水素だけでなく、窒素や二酸化炭素、硫化水素、キセノンなどがゲスト分子となり、その結晶構造や状態図に関する研究が行われてきた（詳細は Sloan and Koh, 2008 などを参照）。メ

タンハイドレートを例とすると、親水性の水分子でできたケージに疎水性のメタン分子が包接されている。これがガスハイドレートの大きな特徴の一つである。

包接化合物を利用すれば、ラジカル種や不安定な分子をケージに包接することができ、より高温まで安定化できるのではないかと（Peiser, 1960; Rice, 1962）。そのような興味から、ガスハイドレートにおける光照射や放射線照射により生成するラジカル種の研究は始まっている。Goldberg (1963, 1964) は、イオウを含む H_2S や CH_3SH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ をゲスト分子とするガスハイドレートに紫外線照射する研究を行い、ラジカル種をはじめとする活性種がガスハイドレートにおいて比較的安定（活性種は -20°C で徐々に減少するが、40 分後でも観測できる）に保存されることを示した。一方、Bednarek et al. (1996) らは、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAOH）を包接するセミクラスレートハイドレートに X 線照射する研究を行い、生成するラジカル種は 150 K でも減少することを報告した。これらの実験は、ラジカル種によってガスハイドレートに安定に保持され

1) 大阪大学大学院理学研究科

2) 大阪大学大学院基礎工学研究科

3) 名古屋大学大学院工学研究科

¹ Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, Japan

² Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Japan

³ Graduate School of Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan

e-mail: atani@ess.sci.osaka-u.ac.jp

るものと保持されないものがあることを示している。

メタンやエタンなど飽和炭化水素から生成するアルキルラジカル（例えば、メチルラジカルやエチルラジカルなど）は水分子と反応せず、ケージ内に安定に包接されると予想される。そこで、私たちは炭化水素を中心としたガスハイドレートを対象に、 γ 線照射により生成するラジカル種の研究を行ってきた。例えば、メタンハイドレートに関する研究 (Takeya et al., 2004, 2005) にはじまり、エタン (Takeya et al., 2007a), エチレン (Takeya et al., 2007b), プロパン (Ohgaki et al., 2008), イソブタン (Kobayashi et al., 2012), SF_6 (Takato et al., 2011), キセノン (Takeya et al., 2011) などである。また、韓国のグループは、水素ハイドレートやセミクラスレートハイドレートにおける水素原子 (Yeon et al., 2008; Koh et al., 2012) や、セミクラスレートハイドレートに包接されたスーパーオキシドアニオンラジカル (Cha, et al., 2010) について報告している。

ところで、ガスハイドレートではゲスト分子は水分子でできたケージを構成する五角面や六角面などにより「隔離」されているが、ゲスト分子間での相互作用はないのだろうか。本稿では、アルキルラジカルが隣接するケージに包接されたゲスト分子から水素を引き抜く「水素原子移動反応」や、水素原子移動反応に伴って起こる「ラジカル種の二量化反応」といった、ラジカル種の観察から見えてきたガスハイドレートの特徴について紹介する。

2. 実験方法

ガスハイドレート試料は、高压容器にて所定の温度圧力条件により水とガスから合成し、 -20°C の冷凍室にて試料を取り出した。ゲスト分子として用いた気体はメタン、エタン、プロパン、イソブタンの4種類で、それに加え SF_6 やメタンとプロパンの混合ガスハイドレートも準備した。また、ホスト分子には、軽水だけでなく、重水も用いた（以下、重水を使用した場合は明示する）。これをプラスチック製の容器にいれ、液体窒素に浸した状態 (77 K) で γ 線を照射し、電子スピン共鳴 (ESR) 法により計測した。計測温度は ESR 温度可変装置を利用して設定した。また、反応生成物については、気体の赤外線吸収分光、および質量分析計により評価した。実験条件の詳細については、それぞれの論文を参照していただきたい。

3. 結果と考察

3.1 水素原子 (重水素原子)

すべての試料を 120 K で観察すると、水素原子 (水

素ラジカルともいう) の存在が確認された。重水をホストとした場合は、重水素原子 ($\text{D}\cdot$) のほか、水素原子 ($\text{H}\cdot$) も確認され、 γ 線はゲスト分子とホスト分子の両方を解離していることがよくわかる。水素原子の ESR スペクトルをよく見ると、メインピークの両脇に小さな信号がある (Fig. 1)。これらは、水素原子がガスハイドレートの水素 (ゲストかホストかは問わない) と相互作用することによる「スピントリップライン」によるものと考えられる (Miyazaki et al., 1990; Takeya et al., 2011)。なお、水分子から生成する $\text{OH}\cdot$ (もしくは $\text{OD}\cdot$) は 77 K でも観測されず、ゲスト分子と次のように反応して消滅しているものと考えられる (R はアルキル基)。



これら水素原子や重水素原子は温度上昇とともに減少し、 200 K を超える温度では、アルキルラジカルしか観測されなかった。よって、以下の議論ではアルキルラジカルのみがラジカル種としてガスハイドレートに包接されているとし、話を進める。

3.2 ラジカルを介したゲスト分子間での水素原子移動反応

プロパンハイドレートでは、2種類のアルキルラジカル種 (ノルマルプロピルラジカル (n -propyl) とイソプロピルラジカル (isopropyl)) が 120 K で観察された (Ohgaki et al., 2008)。 $240\sim 265\text{ K}$ においてラジカル種の観察を続けると、 n -propyl の量が減少し、isopropyl の量が増加した (Fig. 2)。ラジカル総量に変化がなかったことから、プロパンハイドレート内部で水素原子移動による反応が起こっていることが明らかとなった。

水素原子の移動には、分子内水素移動、分子間水素移

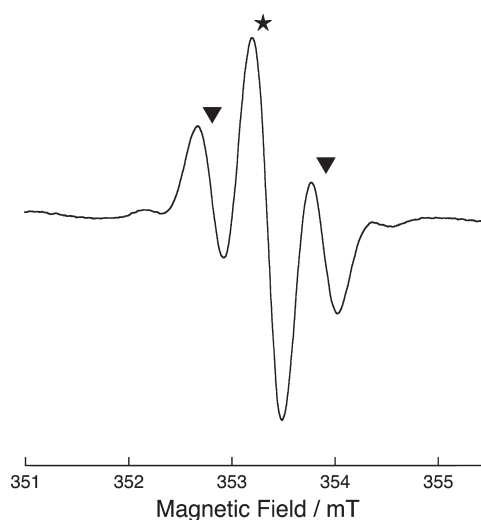


図1: γ 線照射後のメタンハイドレートにおける水素原子の ESR スペクトル。77 K での測定。メインピーク (★) の両脇にサテライトピーク (▼) が見られる。

Fig. 1: ESR spectrum of atomic hydrogen at 77 K in methane hydrate after gamma-irradiation.

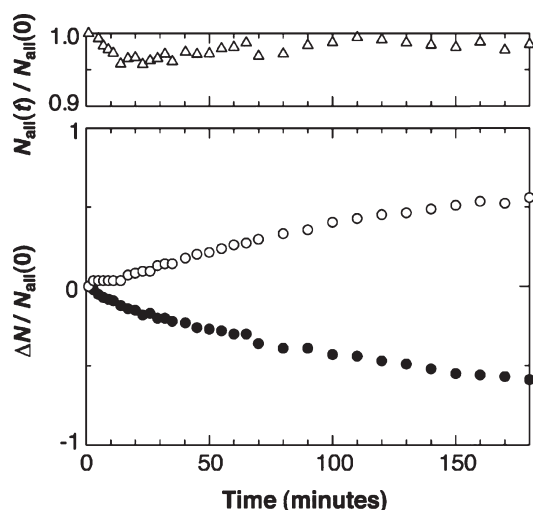


図2: γ 線照射後のプロパンハイドレートにおける2種類のプロピルラジカル量とその総量の変化 (Ohgaki et al., 2008). 260 Kでの結果. ●はノルマルプロピルラジカル, ○はイソプロピルラジカル, △はプロピルラジカルの総量を示す.

Fig. 2: Representative results of isothermal annealing experiments at 260 K in propane hydrate after gamma-irradiation. ● stands for *n*-propyl radicals, ○ for isopropyl radicals, and △ for total number of propyl radicals. Reproduced from Ohgaki et al. (2008).

動, およびホスト分子である水分子を介した水素移動の3つの可能性が考えられる. そのメカニズムの解明に迫るため, プロパンとSF₆. (ともに構造II型の大ケージを占有する)を1:1で混合したガスハイドレートを準備した. 分子間で水素原子が移動するためには, プロパン分子が数珠つなぎになる必要があり, この混合ハイドレートでは分子間での水素移動は起こりにくくなる. 一方, 分子内での水素原子移動やホスト分子を介した水素原子移動は, この混合ハイドレートでも同様に起こるはずだと考えた.

実験の結果, 混合ハイドレートでは *n*-propyl は 250 K でもほとんど減少せず, isopropyl へ変化する速度がかなり遅くなることがわかった. このことから, 水素原子は分子間で移動していることが明らかとなった. つまり, ラジカル種 (*n*-propyl) とゲスト分子 (プロパン) の間で水素原子移動反応 (水素引き抜き反応) が起こり, プロパンの β -H の移動により, isopropyl へ変換することが分かった (Fig. 3a).

一方, α -H が移動する場合, 反応前後でラジカル種の種類も量も変化しないことから ESR では観測することができないが, β -H のみが移動するとは考えにくい. よって, プロパンハイドレートにおける *n*-propyl を介した水素原子移動反応では, プロパンの α -H 移動により *n*-propyl が見かけ上ハイドレート内を伝搬し, β -H 移動により isopropyl へ転換, 水素移動反応が終了するという2つの反応が起こっていると考えられる.

同様の結果はイソブタンハイドレート (重水) でも観

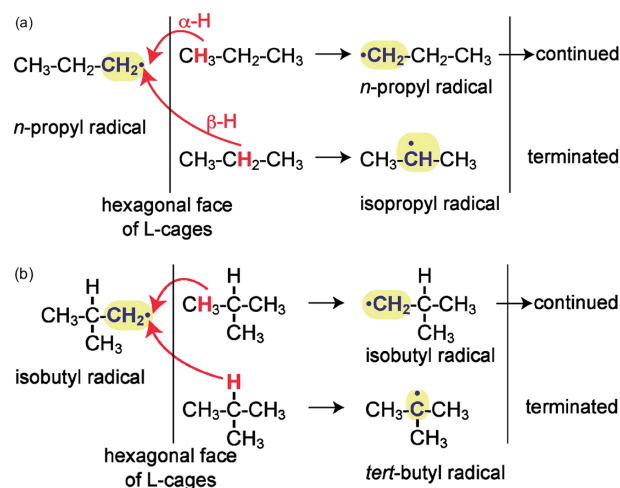


図3: 水素原子移動反応のモデル (Kobayashi et al., 2012). (a)プロパンハイドレート, (b)イソブタンハイドレート. α -H が移動すると, 引き続き水素原子移動反応が起こり, ハイドレート内部でアルキルラジカルが拡散する. β -H が移動すると, イソプロピルラジカルや *tert*-ブチルラジカルが生成し, 水素原子移動反応は終わる.

Fig. 3: Intermolecular hydrogen-picking models in (a) propane hydrate and (b) isobutane hydrate. Reproduced from Kobayashi et al. (2012).

察された (Kobayashi et al., 2012). イソブタンハイドレートでは, イソブチルラジカル (isobutyl) と *tert*-ブチルラジカル (*tert*-butyl) の2種類のアルキルラジカルが 120 K で観察された. プロパンハイドレートと同様に, ラジカル種 (isobutyl) とゲスト分子 (イソブタン) の間で水素原子移動が起こり, イソブタンの β -H が移動した場合, isobutyl が減少し, 隣接するケージに包接されたイソブタンが *tert*-butyl へ変換することが分かった (Fig. 3b). また, 長時間反応させると *tert*-butyl のみの ESR スペクトルを示すことから, 水素原子移動反応は不可逆な反応であることがわかる.

これら2つの系では, プロパンやイソブタンは構造II型の大ケージ (5¹²6⁴ の16面体) に包接される. この大ケージは4つの六角面を共有して連なっていることから, プロパンやイソブタンで見られる水素原子移動は六角面を通じて行われている. 六角面より小さい五角面を通じて同様の分子間水素移動反応は起こるのか. それを調べるため, メタン-プロパン混合ハイドレート (重水) を用いて研究を行った (Sugahara et al., 2012). ガスの混合比を調整することで, プロパンが大ケージに, メタンが小ケージ (5¹² の12面体) に包接されるハイドレートを準備した. この場合, プロパンとメタンは五角面を共有し隣接している.

この系では, 2種類のプロピルラジカルのほか, メチルラジカルの生成を 120 K で確認した. メチルラジカルの ESR スペクトルは2種類のプロピルラジカルのスペクトルに完全に重なるため, その定量評価は難しかった. そこで, 2種類のプロピルラジカルとその総量を評

価したところ, Fig. 4 のようになった. 240 K では観測開始から 150 分くらいまでプロピルラジカルの総量が増加し, その後一定となった. それにあわせて, isopropyl の増加は 150 分を境に緩やかとなっている. 純粋なプロパンハイドレートの場合と比べると, 150 分後以降の ESR スペクトルは 2 種類のプロピルラジカルのみのものであることがわかった. このことから, 150 分以降では純粋プロパンハイドレートで見られた *n*-propyl とプロパン間の水素原子移動が起こっているが, 150 分まではメチルラジカルの減少も同時に起こり, プロピルラジカルの総量が増加したと考えられる. このことは, 五角面を通じてメチルラジカルとプロパン分子間で水素原子移動による反応が起こることを示している.

ホスト分子の違い (軽水と重水) により水素原子移動反応の反応速度はどの程度変化するのだろうか. 240~265 K の各温度における *n*-propyl と isobutyl のラジカル量の減少速度 (1 次反応で減少する) を求め, アレニウスプロット (Fig. 5) に示した (Kobayashi et al., 2012). 黒色で示した *n*-propyl ラジカルの減少速度には, 軽水と重水による明瞭な差異はみられず, 活性化エネルギーも軽水で 34 ± 3 kJ/mol, 重水で 39 ± 5 kJ/mol となり, 誤差内で同じとなった. また, isobutyl の減少速度は *n*-propyl に比べて遅くなるが, 活性化エネルギーは 35 ± 3 kJ/mol と大きな差はなく, こちらも誤差内で一致しているといつてよい結果となった. このこと

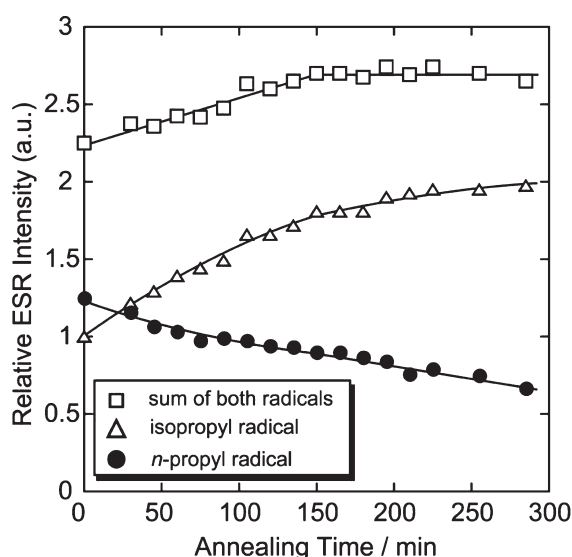


図4: メタン+プロパン混合ハイドレート (重水) での 240 K における 2 種類のプロピルラジカル量とその総量の変化 (Sugahara et al., 2012). ●はノルマルプロピルラジカル, △はイソプロピルラジカル, □はプロピルラジカルの総量を示す.

Fig. 4: Representative results of isothermal annealing experiments at 240 K in methane + propane mixed hydrate with D₂O after gamma-irradiation. ● stands for *n*-propyl radicals, △ for isopropyl radicals, and □ for total number of propyl radicals. Reprinted with permission from Sugahara et al. (2012). Copyright (2012) American Chemical Society.

は, アルキルラジカルとゲスト分子がケージの六角面を通じて相互作用する際のエネルギー障壁が, 水素原子移動反応の起こりやすさを決める主要な要因となっているのであろうと考えられる.

それでは, 水素原子移動反応はどのようなモデルなのか. 予察的ではあるが, 現状で考えているモデルを紹介する. 120 K のような低温では, アルキルラジカルや水分子の運動は穏やかで, アルキルラジカルを含むゲスト分子はケージに安定に捕獲されていると考えられる. 温度上昇とともに, 分子の運動は活発になり, またケージを構成する水分子間距離の変動も大きくなることが予想される. このとき, ラジカル種と隣接するケージのゲスト分子との距離が水素原子移動反応を起こせる距離に近づく確率が増え, 反応が進むのではないかと考えている.

ガスハイドレート内部でのラジカル種の変化を追う一連の実験は, 隣接するケージに捕獲されているゲスト分子間で明らかに相互作用している様子を明らかにした.

3.3 水素原子移動の後に見られるラジカル反応

メタンハイドレートでは, メタンから生成するメチルラジカルが主なラジカル種として観測された (Takeya et al., 2004). その熱安定性を種々の圧力下で調べたところ, メタンハイドレートが十分に安定な温度圧力条件 (例えば 10 MPa, 200K) でもメチルラジカルは 2 次反応により減少することが明らかとなった (Tani et al., 2006, 2011; Ishikawa et al., 2007). また, メチルラジカルの減少速度を 160~220 K の各温度で計測しアレニウ

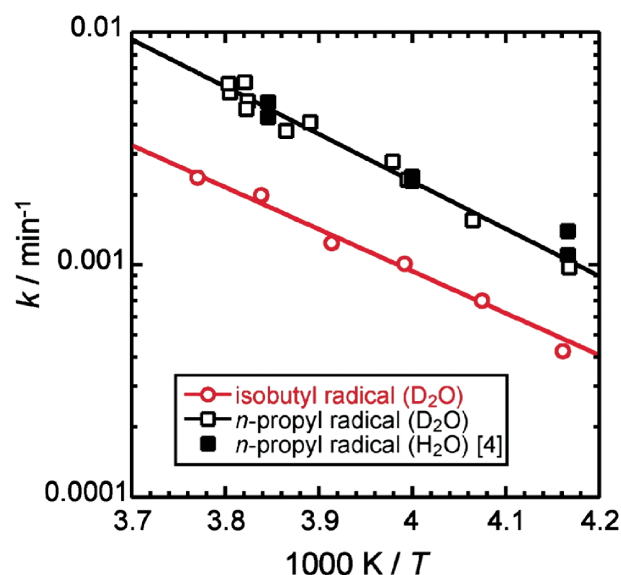


図5: 水素原子移動によるラジカル減少速度のアレニウスプロット (Kobayashi et al., 2012). ■はプロパンハイドレート (軽水), □はプロパンハイドレート (重水), ○はイソブタンハイドレート (重水) の結果を示す.

Fig. 5: Arrhenius plots of decreasing rates for *n*-propyl radicals in propane hydrates with H₂O (■) and D₂O (□), and isobutyl radicals in isobutane hydrate with D₂O (○) after gamma-irradiation. Reproduced from Kobayashi et al. (2012).

スプロットに示すと、圧力によらず減少速度は同じ、活性化エネルギーも同じ (21 ± 1 kJ/mol) であることがわかった (Fig. 6). また、 γ 線照射済みのメタンハイドレート分解後の気体を赤外分光で分析したところ、エタンの生成が確認できた. メチルラジカルが減少している温度域では、それ以外のラジカル種は観測されないことも考慮すると、メチルラジカルは3.2節で紹介した水素原子移動反応により見かけ上メタンハイドレート内部を拡散し、2つのメチルラジカルが合一する二量化反応によりエタンとなることで減少していると考えられる.

さらに、メチルラジカルの熱安定を高温域まで詳細に評価 (Fig. 7) したところ、活性化エネルギーは 235 K 以下では 20.0 ± 1.6 kJ/mol, 235~270 K では 54.8 ± 5.7 kJ/mol と温度で変わることがわかった (Takeya et al., 2005). この活性化エネルギーは、低温域ではメタンハイドレートが氷とメタンガス分解する分解エンタルピー ($18.13 \sim 23.37$ kJ/mol) と、高温域では水とガスに分解する分解エンタルピー ($54.19 \sim 67.85$ kJ/mol) とよく似た値を示した (De Roo et al., 1983; Frost and Deaton, 1946; Handa, 1986). 高温域といえども氷点以下であるため、液体の水が存在するかは定かではないが、少なくともメチルラジカルの二量化反応は片方のメチルラジカルがケージを抜け出す必要があることから、ホスト側の水素結合が 235 K 付近で何らかの変化をしている可能性が伺える.

包接されたラジカル種の減少を追う一連の実験は、ラジカル種がケージから抜け出し、ラジカル同士の合一反応がガスハイドレートにおいて起こっていることを示唆

している.

4. まとめ

飽和炭化水素ハイドレートにおいて放射線照射により生成するアルキルラジカルの観察を行うことで明らかとなった、アルキルラジカルを介したゲスト分子間での水素原子移動反応やアルキルラジカルの合一反応について紹介した. アルキルラジカルの種類により温度は異なるが、結果を3つの温度域でまとめると次のようになる. 低温域では、アルキルラジカルはケージに包接されることで安定化される. 中温域では、アルキルラジカルは隣接したケージのゲスト分子と相互作用をはじめ、水素原子移動反応によりアルキルラジカルは見かけ上拡散、もしくは変化する. 高温域では、アルキルラジカルはケージを抜け出し、ラジカルの合一反応により減少する. このことは、温度域によりゲスト分子間で相互作用しうることを示している. 今後もガスハイドレート特有の面白さを追求していきたいと考えている.

謝辞

本研究は多くの学生との共同研究の結果である. また、研究室のスタッフや学生からの有意義な議論をいただいた. γ 線照射では大阪大学産業科学研究所の池田氏と山本氏に、高圧力 ESR 計測では守時氏にご協力いただいた. ここに感謝する. なお、本研究は主に JSPS 科研費 21686084, 21246117 の助成を受けたものです.

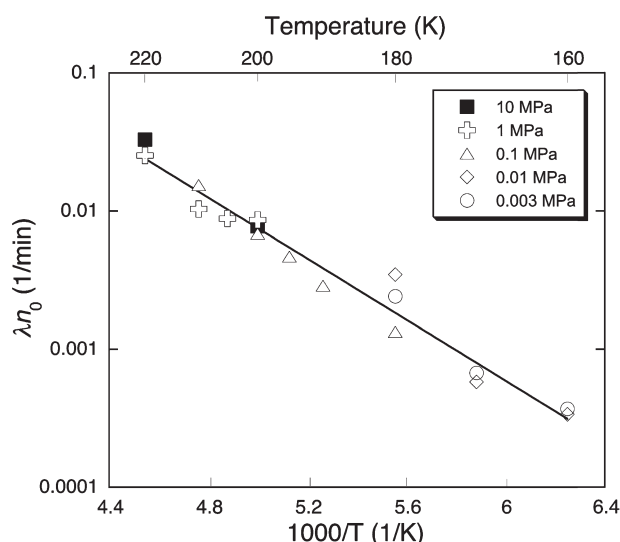


図6: γ 線照射後にメタンハイドレートに観察されるメチルラジカルの種々の圧力下における減少速度のアレニウスプロット (Ishikawa et al., 2007). メチルラジカルは、圧力によらず同じ速度で減少していることがわかる.

Fig. 6: Arrhenius plots of decreasing rates for methyl radicals in gamma-irradiated methane hydrate under different pressures. Reproduced from Ishikawa et al. (2007). Copyright (2007) The Japan Society of Applied Physics.

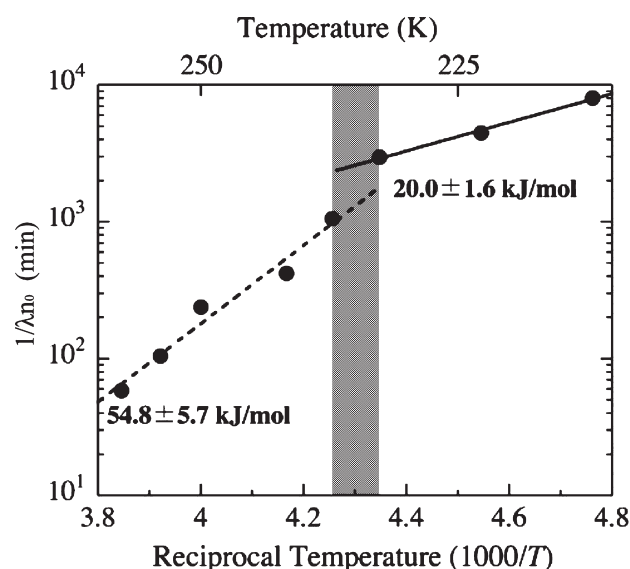


図7: γ 線照射後にメタンハイドレートに観察されるメチルラジカルの減少速度のアレニウスプロット (Takeya et al., 2005). メチルラジカルが減少する活性化エネルギーは、230~235 K を境に変化することがわかる.

Fig. 7: Arrhenius plots of the decreasing rates for methyl radicals in gamma-irradiated methane hydrate at 210~260 K. Reprinted with permission from Takeya et al. (2005). Copyright (2005) American Chemical Society.

参考文献

- Bednarek, J., A. Lund, and S. Schlick (1996) Unstable intermediates in X-irradiated clathrate hydrates: ESR and ENDOR of tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMNOH). *J. Phys. Chem.*, **100**, 3910–3916.
- Cha, M., K. Shin, M. Kwon, D.-Y. Koh, B. Sung, and H. Lee (2010) Superoxide ions entrapped in water cages of ionic clathrate hydrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3694–3696.
- De Roo, J. L., C. J. Peters, R. N. Lichtenthaler, and G. A. M. Diepen (1983) Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. *AIChE J.*, **29**, 651–657.
- Frost, E. M., Jr., W. M. Deaton (1946) Gas hydrate composition and equilibrium data. *Oil Gas J.*, **45**, 170–178.
- Goldberg, P. (1963) Free radicals and reactive molecules in clathrate cavities. *Science*, **142**, 378–379.
- Goldberg, P. (1964) Stabilization of free radicals and reactive molecules in cavities of the water clathrate lattice. *J. Chem. Phys.*, **40**, 427–432.
- Handa, Y. P. (1986) Compositions, enthalpies of dissociation, and heat capacities in the range 85 to 270 K for clathrate hydrates of methane, ethane, and propane, and enthalpy of dissociation of isobutane hydrate, as determined by a heat-flow calorimeter. *J. Chem. Thermodyn.*, **18**, 915–921.
- Ishikawa, K., A. Tani, T. Otsuka, and S. Nakashima (2007) Transformation of γ -ray-formed methyl radicals in methane hydrate at 10 MPa. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 455–460.
- Kobayashi, N., T. Minami, A. Tani, M. Nakagoshi, T. Sugahara, K. Takeya, and K. Ohgaki (2012) Intermolecular hydrogen transfer in isobutane hydrate. *Energies*, **5**, 1705–1712.
- Koh, D.-Y., H. Kang, J. Park, W. Shin, and H. Lee (2012) Atomic hydrogen production from semi-clathrate hydrates. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5560–5562.
- Miyazaki, T., N. Iwata, K. Fueki, and H. Hase (1990) Observation of ESR spin flip satellite lines of trapped hydrogen atoms in solid hydrogen at 4.2 K. *J. Phys. Chem.*, **94**, 1702–1705.
- Ohgaki, K., K. Nakatsuji, K. Takeya, A. Tani, and T. Sugahara (2008) Hydrogen transfer from guest molecule to radical in adjacent hydrate-cages. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 80–82.
- Peiser, H. S. (1960), in *Formation and Trapping of Free Radicals*, A. M. Bass and H. P. Broida, Eds. Academic Press, New York, 301.
- Rice, F. O. (1962), in *Free Radicals in Inorganic Chemistry*, Advances in Chemistry Series 36, American Chemical Society, Washington, D.C., 3.
- Sloan E. D., and C. A. Koh (2008) *Clathrate Hydrates of Natural Gases, Third Edition*. CRC Press, New York.
- Sugahara, T., Y. Kobayashi, A. Tani, T. Inoue, and K. Ohgaki (2012) Intermolecular hydrogen transfer between guest species in small and large cages of methane + propane mixed gas hydrates. *J. Phys. Chem. A*, **116**, 2405–2408.
- Takato, K., A. Tani, T. Sugahara, K. Takeya, and K. Ohgaki (2011) Decay mechanisms of radiation-induced radicals in sulfur hexafluoride clathrate hydrate. *Physics and Chemistry of Ice 2010*, Hokkaido University Press, Sapporo, 261–266.
- Takeya, K., A. Tani, T. Yada, M. Ikeya, and K. Ohgaki (2004) Electron spin resonance study on γ -ray-induced methyl radicals in methane hydrates. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **43**, 353–357.
- Takeya, K., K. Nango, T. Sugahara, K. Ohgaki, and A. Tani (2005) Activation energy of methyl radical decay in methane hydrate. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 21086–21088.
- Takeya, K., K. Nango, T. Sugahara, K. Ohgaki, A. Tani, H. Ito, M. Okada, and T. Kasai (2007a) Electron spin resonance study on γ -ray-induced ethyl radical in ethane hydrate. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 3066–3070.
- Takeya, K., T. Sugahara, K. Ohgaki, and A. Tani (2007b) Electron spin resonance study on γ -ray-induced radical species in ethylene hydrate. *Radiat. Meas.*, **42**, 1301–1306.
- Takeya, K., A. Tani, T. Sugahara, and K. Ohgaki (2011) Thermal stability of radicals induced in xenon hydrate. *Physics and Chemistry of Ice 2010*, Hokkaido University Press, Sapporo, 267–271.
- Tani, A., K. Ishikawa, and K. Takeya (2006) Thermal stability of methyl radical in γ -ray irradiated methane hydrate under different pressure from 0.003 to 1 MPa. *Radiat. Meas.*, **41**, 1040–1044.
- Tani, A., K. Takato, T. Sugahara, K. Ohgaki, and K. Takeya (2011) *In-situ* ESR observation of methyl radical in gamma-irradiated methane hydrate under high pressure. *Physics and Chemistry of Ice 2010*, Hokkaido University Press, Sapporo, 273–276.
- Yeon, S.-H., J. Seol, Y. Park, D.-Y. Koh, Y. S. Kang, and H. Lee (2008) Spectroscopic observation of atomic hydrogen radicals entrapped in icy hydrogen hydrate. *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 9208–9209.