

タイタン大気中の光化学とヘイズ生成

洪 鵬 (千葉工業大学 惑星探査研究センター)

土星系最大の衛星タイタンは、太陽系内では地球以外で唯一 N_2 主体の分厚い大気を持ち、その還元的な大気中では CH_4 の光解離から始まるラジカルの複雑な重合反応によって濃いヘイズ層が生成されている。こういった有機物エアロゾルの生成は木星や土星といったガス惑星や、冥王星やトリトンのような外側太陽系の氷天体でも観測されているが、タイタンの大気化学・ヘイズ生成過程は観測的制約が多く、酸素濃度が増大する以前の原始地球や、近年発見が相次いでいる還元的な大気組成を持つ系外惑星の大気化学を理解する上で極めて重要である。本発表ではタイタン大気化学の歴史を概説し、これまでの理解と今後の課題をまとめた。

タイタンの大気中では、探査機によるその場観測が行われる以前から地上望遠鏡による CH_4 の発見を契機として、複雑な有機化学反応系が存在しうることが示唆されてきた。1980年代のバイオニアおよびボイジャー1号、2号のその場観測によって、大気の主成分が N_2 であることが発見され、同時に中性大気的主要な炭化水素の反応系も制約され、タイタン大気化学の基礎が成立した。2000年代に行われたカッシーニ・ホイヘンス探査によって、上層大気で巨大な高分子イオン（数万 Da）が発見され、従来の想定よりも高い高度でエアロゾルの核となるモノマーの重合反応が進行していることが明らかとなった。こういったモノマーは大気中を沈降しながら合体・成長・凝縮を繰り返し、下層大気でヘイズ層を形成した後、雨などで除去されると考えられている。

これまでは周回機から観測しやすい上層大気と、着陸機で観測しやすい下層大気に観測が集中していたが、中層大気では観測データが不足しており、モノマーの成長過程などに関する制約が少なかった。素反応の速度定数が不明なことや、計算が複雑になり過ぎるといった理由で、光化学モデルでは C_8 程度までの炭化水素の反応しか再現できなかった。そこで私たちはタイタン中層大気を模擬した実験系を構築し、光化学計算と組み合わせることで、中層大気中でのエアロゾル生成過程の制約を試みた。実験では太陽光を模擬した遠紫外線を CH_4/CO_2 混合ガスに照射し、エアロゾルの成長率測定と中間ガスの質量分析、およびエアロゾルが堆積した有機薄膜の化学構造分析を行った。その結果、 CH_3 ラジカルが薄膜表面に付着する不均一反応が卓越していることがわかった。タイタン中層大気では太陽の遠紫外線で生成された CH_3 ラジカルが沈降中のモノマーに付加していくことでエアロゾルが成長し、炭素の収支にも影響を与えることが示唆される。こういった不均一反応は、従来のタイタン大気化学ではあまり考慮されていなかった要素であり、今後は不均一反応を光化学モデルや微物理モデルに組み込むことで、放射場への影響や大気化学への影響を定量的に評価していくことが重要であると考えられる。



タイタン大気中の光化学とヘイズ生成

洪 鵬¹, 関根 康人², 杉田 精司³

¹千葉工業大学, ²東京工業大学, ³東京大学

第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

1

1

タイタン大気の特異性

- 分厚い大気を持つ唯一の衛星
- 地球以外で唯一N₂主体の大気組成
 - トリトン、冥王星も希薄なN₂大気を持つため、タイタンの大気化学の知見を基に議論
- (恐らく) 太陽系で最も複雑な化学反応系
- 地球以外で唯一、表面に液体を安定に保持
- 還元的な大気組成での有機物生成
 - 酸化的な地球大気とは異なるエアロゾル生成過程
- タイタンは生命誕生以前の原始地球で生じたと推測される化学場のテストケースとして有用
 - 系外惑星、スーパーアースへの応用



NASA/JPL/Space Science Institute, PIA07774

第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

2

2

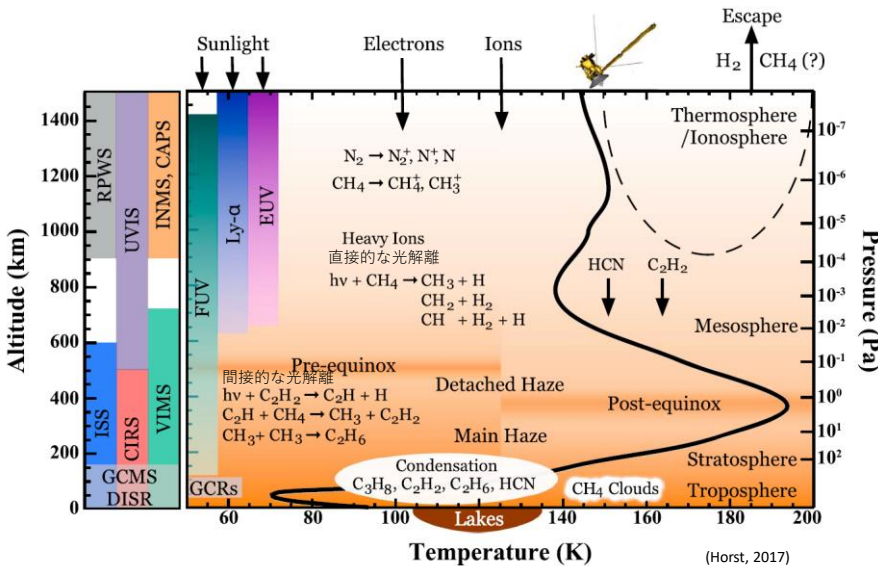
タイタン大気の発見史

- 前史～タイタン大気科学成立以前
 - 周縁減光の発見? -> 大気存在を示唆 (Comas Solá, 1908)
 - CH₄の検出 -> 大気を持つことが確認 (Kuiper, 1944)
- 1970年代～地上望遠鏡の時代
 - CH₄はマイナー成分、大気中に別の吸収源の存在が示唆 (e.g., Danielson et al., 1973)
 - N₂は衛星形成モデル (Lewis, 1971) から存在が示唆されたが未発見
- 1980年代～パイオニアとボイジャーの時代
 - パイオニア11号によってエアロゾルが発見 (Tomasko, 1980)
 - ボイジャー1号&2号
 - N₂主体の分厚い大気であることを初めて確認 (e.g., Broadfoot et al., 1981)
 - 中性大気的主要な分子種(C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, ...)を発見 -> タイタン大気化学の確立
- 2000年代～カッシーニ・ホイヘンスの時代
 - 上層大気のイオン反応の発見
 - 初めてタイタン地表を観測 -> 大気と地表面での物質循環



第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

タイタン大気化学の概要



- 地球と同様の温度構造
 - Well-definedな対流圏、成層圏、中間圏、熱圏
 - 対流圏界面での凝縮
- 化学反応を駆動する様々なエネルギー源
 - 極端紫外線
 - 遠紫外線
 - 土星磁気圏からの荷電粒子
 - 微小隕石のアブレーション
 - 銀河宇宙線
- C-H-N-O主体の複雑な反応系
 - PとSのない“原始地球”

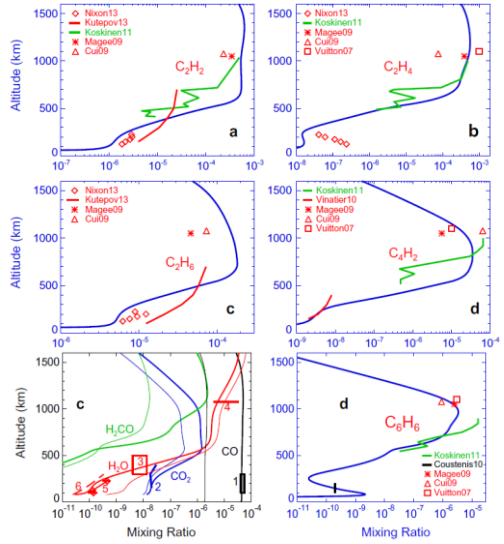
第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

タイタン大気中の主要分子

現在ではC₆H₆程度までの分子種に関しては反応経路がよく制約されている

	Production	Loss
Hydrogen (H₂)	CH ₄ photolysis	Escape
Carbon Monoxide (CO)	O(P) + CH ₄ → H ₂ CO + H H ₂ CO + hv → CO + H ₂ /2H	CO + OH → CO ₂ + H
Ethane (C₂H₆)	CH ₃ + CH ₃ + M → C ₂ H ₆ + M	Condensation
Acetylene (C₂H₂)	C ₂ H + CH ₄ → C ₂ H ₂ + H ₂	C ₂ H ₂ + hv → C ₂ H + H Condensation
Propane (C₃H₈)	CH ₃ + C ₂ H ₅ + M → C ₃ H ₈ + M	Condensation
Ethylene (C₂H₄)	CH + CH ₃ → C ₂ H ₄ + H ³ CH ₂ + CH ₃ → C ₂ H ₄ + H	C ₂ H ₄ + hv → C ₂ H ₂ + H ₂ /2H
Hydrogen Cyanide (HCN)	N(S) + CH ₄ → H ₂ CN + H H ₂ CN + H → HCN + H ₂	Condensation
Carbon Dioxide (CO₂)	CO + OH → CO ₂ + H	Condensation
Methylacetylene (CH₃CCH)	CH + C ₂ H ₂ → C ₃ H ₃ + H	C ₃ H ₃ + hv → C ₃ H ₂ + H H + CH ₃ CCH → C ₃ H ₃
Diacetylene (C₄H₂)	C ₂ H + C ₂ H ₂ → C ₄ H ₂ + H	C ₄ H ₂ + hv → C ₄ H + H

(Horst, 2017)

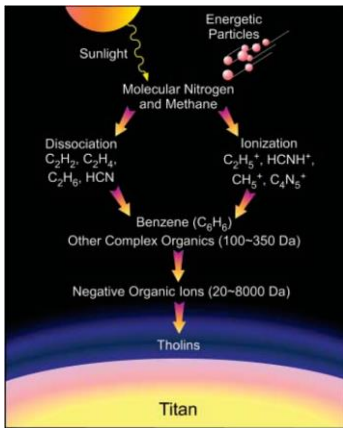


(Krasnopolsky, 2014)

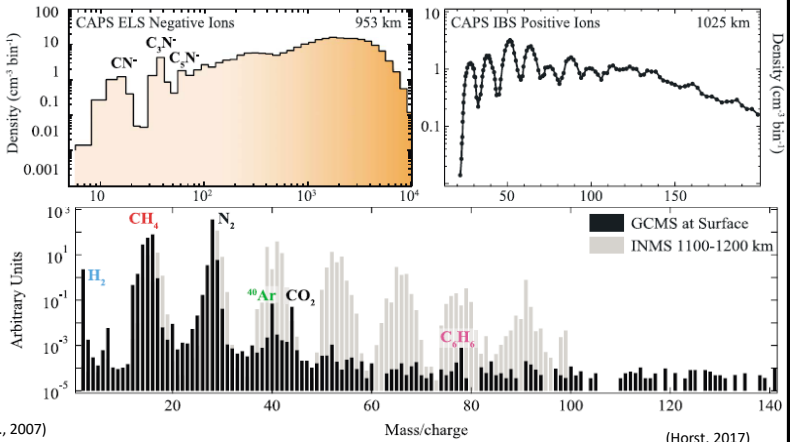
5

タイタン大気中のヘイズ生成

- カッシーニ以前はヘイズの吸収が卓越する成層圏でヘイズ生成が起これと考えられていた (e.g., Sagan & Thompson, 1984)
- カッシーニによって上層大気で想定外の高分子を多数発見 (e.g., Waite et al., 2007)
 - 上層大気のイオン反応がヘイズ生成の開始



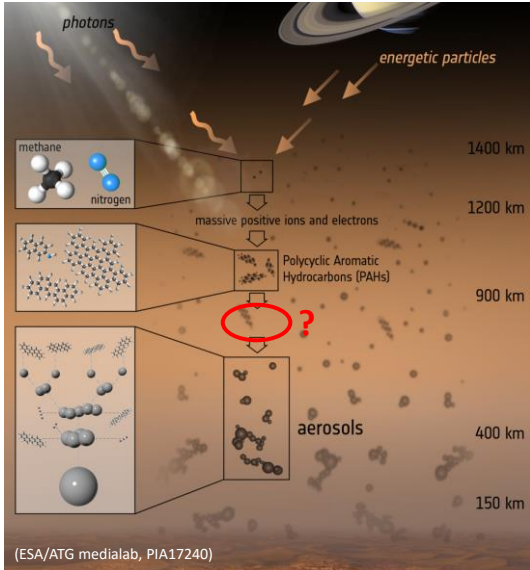
(Waite et al., 2007)



(Horst, 2017)

6

タイタンヘイズの生成過程



タイタン大気中の物理・化学過程

(Toon et al., 1992; Krasnopolsky, 2009; Lavvas et al., 2011)

上層大気 (カッシーニ、ボイジャー、地上望遠鏡)

- 紫外線および高エネルギー粒子による解離
- イオン反応
- 高次の炭化水素 (気相) の生成

中層大気 (観測データが少ない)

- 遠紫外線が主要なエネルギー源
- 中性反応
- モノマー (最初の固体粒子) の生成?
- エアロゾル粒子表面での不均一反応?

下層大気 (ホイヘンスによる観測)

- 粒子の成長・合体・凝結
- 雨による除去?
- 雲の凝結核?

第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

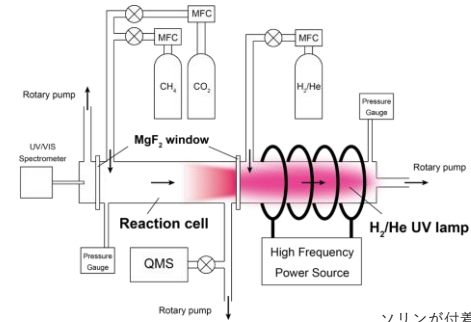
タイタン光化学モデルで仮定されてきたモノマー生成反応

Reaction	Previous models
R205 $C + C_4H_6 \rightarrow C_3H_3 (SOOT) + C_2H_3$	Lavvas et al. (2008a,b)
R219 $CH + C_4H_8 \rightarrow C_5H_8 (SOOT) + H$	Lavvas et al. (2008a,b), Wilson and Atreya (2004)
R310 $C_2 + C_6H_6 \rightarrow SOOT$	Hebrard et al. (2006)
R314 $C_2H + C_2H_2 \rightarrow C_4H_2 (SOOT) + H$	Pavlov et al. (2001)
R322 $C_2H + CH_2CCH_2 \rightarrow C_5H_4 (SOOT)$	Pavlov et al. (2001)
R337 $C_2H + C_6H_6 \rightarrow SOOT$	Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006)
R338 $C_2H + C_6H_2 \rightarrow SOOT + H$	Yung et al. (1984), Toubanc et al. (1995), Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Krasnopolsky (2009, 2010)
R468 $C_4H + C_6H_2 \rightarrow SOOT + H$	Yung et al. (1984), Toubanc et al. (1995), Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Lavvas et al. (2008a,b), Krasnopolsky (2009, 2010)
R469 $C_4H + C_8H_2 \rightarrow SOOT + H$	Yung et al. (1984), Toubanc et al. (1995), Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Krasnopolsky (2009, 2010)
R511 $C_6H + C_4H_2 \rightarrow SOOT + H$	Yung et al. (1984), Toubanc et al. (1995), Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Lavvas et al. (2008a,b)
R512 $C_6H + C_6H_2 \rightarrow SOOT + H$	Yung et al. (1984), Toubanc et al. (1995), Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Lavvas et al. (2008a,b), Krasnopolsky (2009, 2010)
R513 $C_6H + C_8H_2 \rightarrow SOOT + H$	Yung et al. (1984), Toubanc et al. (1995), Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Krasnopolsky (2009, 2010)
R515 $C_6H_5 + C_2H_2 \rightarrow SOOT + H$	Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Lavvas et al. (2008a,b), Krasnopolsky (2009, 2010)
R516 $C_6H_5 + C_2H_2 \rightarrow SOOT$	Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Lavvas et al. (2008a,b), Krasnopolsky (2009, 2010)
R517 $C_6H_5 + C_6H_6 \rightarrow SOOT + H$	Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006), Krasnopolsky (2009, 2010)
R661 $O(^3P) + C_3H_3 \rightarrow SOOT + H$	Wilson and Atreya (2004), Hebrard et al. (2006)
R662 $O(^3P) + C_3H_6 \rightarrow SOOT + H$	Hebrard et al. (2006)
R783 $CH_2OH + C_2H_4 \rightarrow SOOT$	Hebrard et al. (2006)
R814 $CH_3CO + C_2H_3 \rightarrow SOOT + CH_3$	Hebrard et al. (2006)

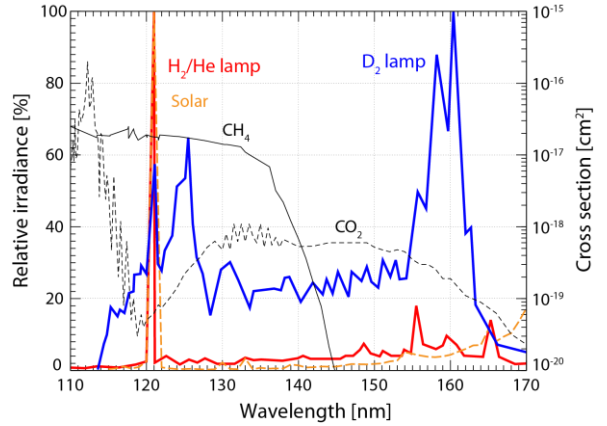
これまではモノマー生成反応に関する実験的制約がなかった
 → タイタン以外の天体 (原始地球、系外惑星) でのヘイズ生成率推定に大きな不定性を与える

第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

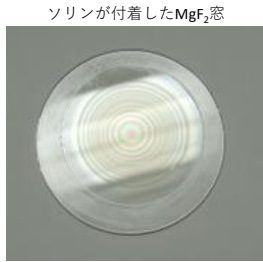
遠紫外線を用いた低圧条件でのヘイズ生成実験 (Hong et al., 2018)



- より太陽光の遠紫外線スペクトルに近いH₂/He光源を自作
- 従来のヘイズ生成実験 (~600 torr) よりも低い 5 torrでの実験

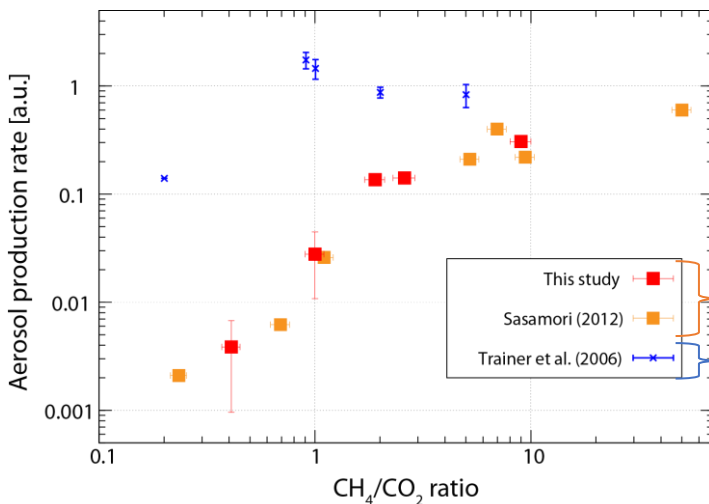


H₂/He lamp: Kuroiwa et al. (1992), D₂ lamp: from Hamamatsu Photonics Co. (L1835)
Solar: Mount & Rottman (1983), CH₄ & CO₂ cross sections: from SwRI



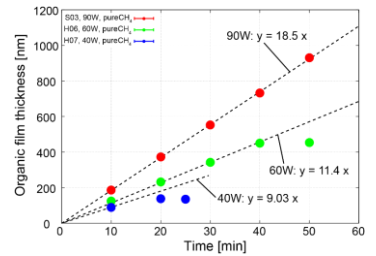
第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

エアロゾル生成率 vs CH₄/CO₂比



5 torr, H₂/He lamp

600 torr, D₂ lamp

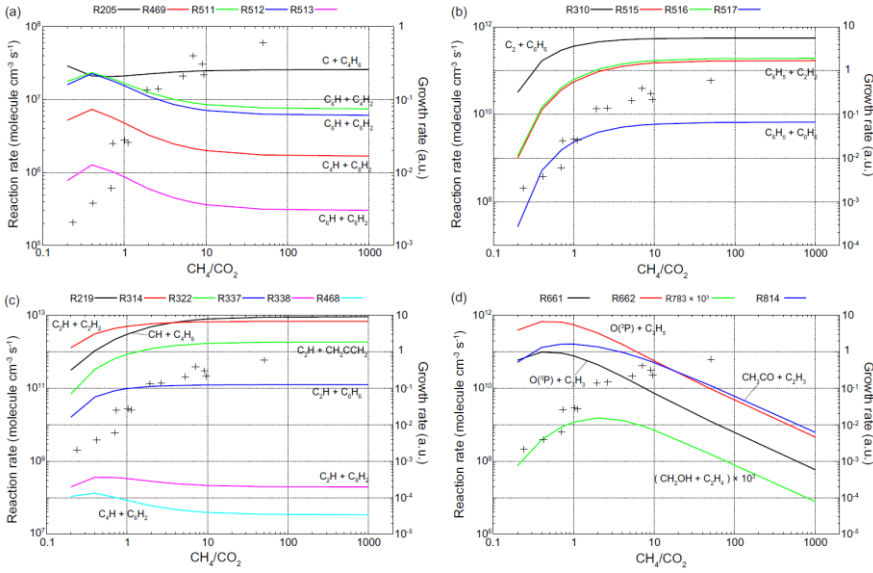


エアロゾル生成率はMgF₂窓に付着した有機物薄膜の成長率から換算

先行研究と異なり、CH₄/CO₂ ~ 1 以下でエアロゾル生成率は大きく低下する

第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

実験(+)と光化学(色線)モデルの比較



- H-C-N-Oの反応系を組み込んだone-box光化学モデルを構築
 - 134分子種 (最大C₈)
 - 791個の素反応
- これまでの仮定されてきたどのモノマー生成反応も実験値を説明できない
- ベンゼン反応は比較的傾向が似ているが、生成量が3~4桁不足

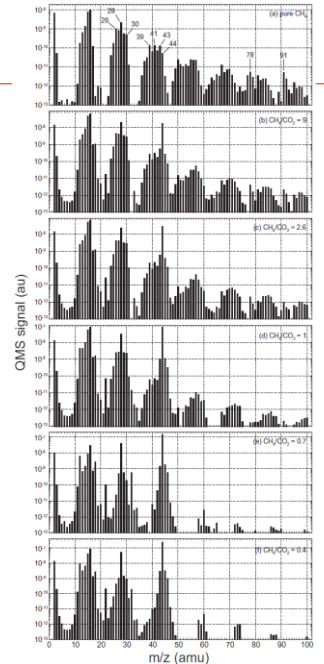
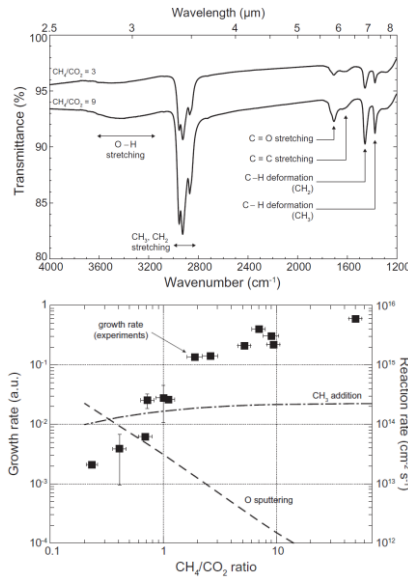
第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

11

11

生成されたソリンの化学分析

- 中間生成ガスの質量分析から、気相中でのベンゼンなどの芳香族炭化水素の生成を確認
- しかしソリンの赤外分析からはベンゼン環はあまり見られなかった
- CH₃ラジカルによる不均一反応が卓越していることがわかった
 - ラジカル反応による生成率が薄膜の成長率とも一致



生成ガスの質量分析

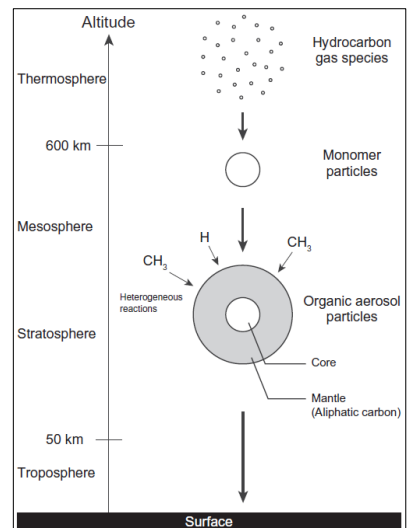
第22回惑星圏研究会 (SPS2021) 2021年2月18日

12

12

タイタン大気化学への示唆

- 中層大気ではモノマー粒子表面でのHおよびCH₃の不均一反応による成長が卓越している可能性がある (Sekine et al., 2008; Hong et al., 2018)
 - CH₃付加反応のカラム生成率は
 $10^{-15} - 10^{-14} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
 - タイタンのヘイズ生成率の推定値 (McKay et al., 2001)
 $(0.5 - 2) \times 10^{-14} \text{ g cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に匹敵する
- CH₃が消費されることでC₂H₆の生成率が~10%低下する
 - “C₂H₆過剰問題”を緩和する一つのメカニズムになる可能性がある



タイタン大気中での不均一反応によるヘイズ成長の模式図
(Hong et al., 2018)

まとめ

- タイタン大気中の主要な分子種の反応経路はほぼ明らかになっている
 - ただし中層大気の観測値は少なく、主要分子の高度依存性を完全に制約するには至っていない
- ヘイズ生成過程に関しては特に気体→固体（モノマー）になる過程が不明
 - 一般的には低次の炭化水素の反応を外挿してヘイズ生成率を計算することが多いが、原始地球・系外惑星へ応用するには大きな不定性がある
- 固体粒子表面での不均一反応は研究例が少なく、今後のタイタン大気化学の主要な課題
 - 大気と地表の間での物質循環を議論する上でも重要となる

