

外惑星環境を模擬した SO₂ と C₂H₄ の凝縮実験及び in-situ

中間赤外イメージング分光測定

*古賀亮一, 根岸昌平, 李源, 趙彪, 平原靖大(名大), 伊藤文之(産総研), 今井正堯(京産大), 笠羽康正(東北大)

木星衛星イオは火山活動が活発な天体であり、SO₂ を主成分(~90%)とした希薄な硫黄酸化物大気(~10⁻³ Pa)と SO₂ の霜に覆われている。これまでにガリレオ及び JUNO 探査機によって、イオ表面の霜の大きさの不均一性、および多様な固体分子(e.g. ClSO₂, Cl₂SO₂, H₂S)の吸収と思われる特徴が観測された。C₂H₄ はタイタンや冥王星などの外惑星天体で霜や大気中の霧の形で存在していることが観測で明らかにされている。その一方で、太陽紫外線による表面の”固体”の SO₂・C₂H₄ の化学反応や結晶成長の過程は明らかになっていない。この研究では低温の大気、表面霜、紫外線照射を再現した実験室測定を行い、将来的に地上観測結果と比較することが可能な中間赤外スペクトルを得ることを目的とする。

そこで本研究では准共通光路波面分割型位相シフト干渉法 (Qi et al., 2015) に基づくイメージングフーリエ変換中間赤外分光器を用い、波長分解能 R=100, 空間分解能 12 μm, 3 mm φ の範囲でこれらの分子の空間二次元の透過吸収スペクトルを測定した。液体窒素デュアーに小型の真空チャンバー内が接続しているクライオスタットを用いてガスの凝縮・堆積の実験を行った。SO₂(7.5 μm ν₃ band, 8.6 μm ν₁ band)及び C₂H₄(10.5 μm ν₇ band)の基準振動モードに起因する固体振動バンドの二次元中間赤外測定結果を得ることができた。SO₂ のスペクトルの形はシングルピークであり、堆積した場所による違いは見られなかった。それに対し、C₂H₄ はダブルピーク構造が見られる場所が大きく、その線幅やピーク間距離は場所によって異なっていた。SO₂ の実験では冷媒の液体窒素の枯渇を利用した昇温実験を行った。昇華に伴い ν₃ band の線幅が上昇する傾向が見られた。詳細な理由は不明であるが、結晶構造の欠陥、及びアモルファス化の進行が関係しているのではないかと推察される。スペクトルの変化を説明するために、量子分子動力学計算によるアプローチが必要である。

今後はこの実験過程に加えて、200-300 nm まで連続スペクトルを持つ D₂ ランプを光源にして、紫外線を照射しつつ、in-situ で中間赤外線領域に現れる振動スペクトルの変化を測定する。紫外線の照射時間及び霜の堆積量を調整することで、紫外線照射の強度・年数と SO₂・C₂H₄ の霜の構造変化との関係性を明らかにする。

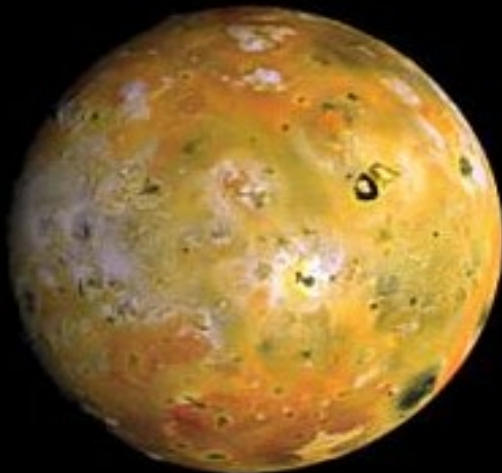
外惑星環境を模擬したSO₂とC₂H₄の凝縮実験及び in-situ中間赤外イメージング分光測定

*古賀亮一(1), 根岸昌平(1), 李源(1), 趙彪(1), 伊藤文之(2), 今井正堯(3),
笠羽康正(4), 平原靖大(1)

(1) 名古屋大学環境学研究科 地球環境科学専攻

(2) 産総研, (3) 京都産業大, (4) 東北大

木星の衛星イオ
“Covered by frost”

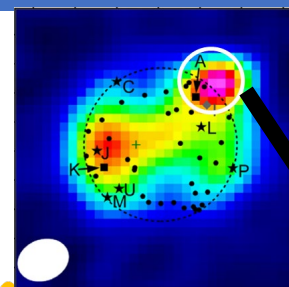
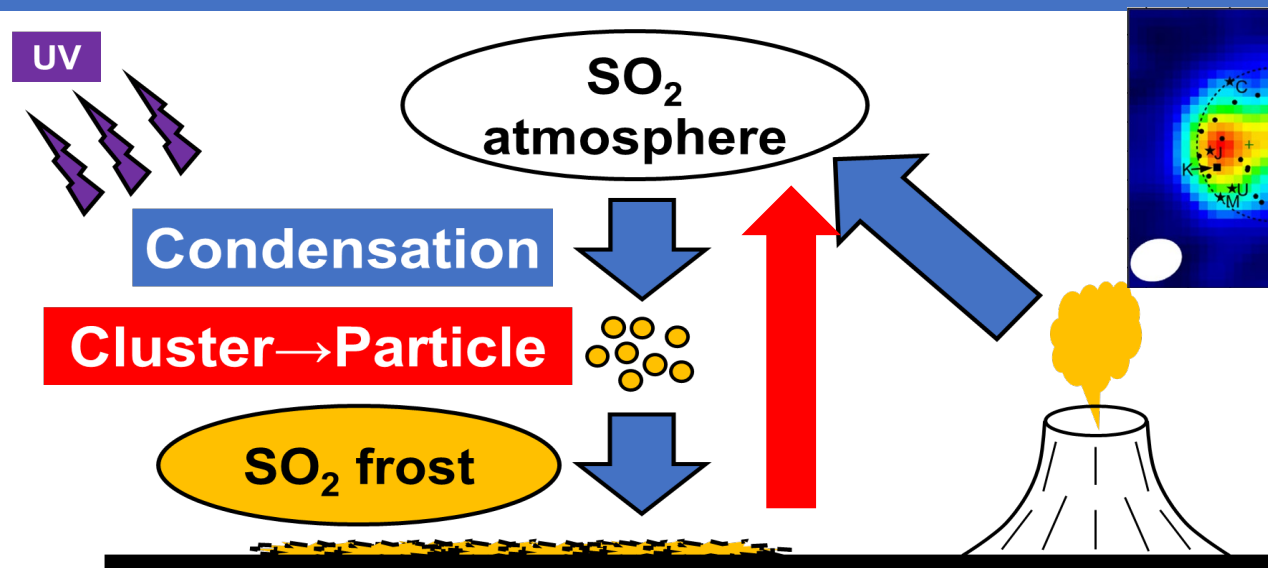


ESA/Hubble

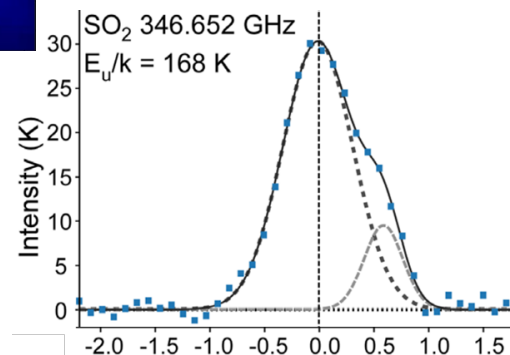
土星の衛星
Titan
“Obscured by Haze”



SO₂ circulation in Io – Daytime and Nighttime

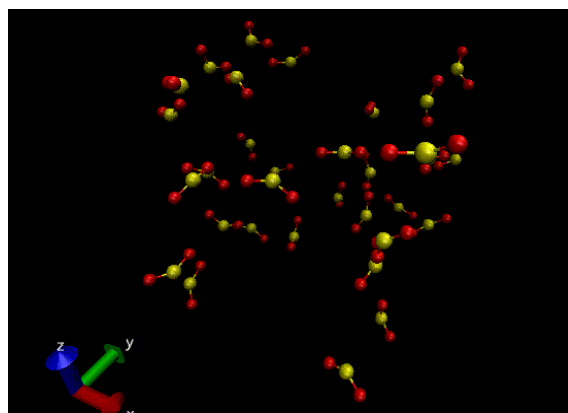
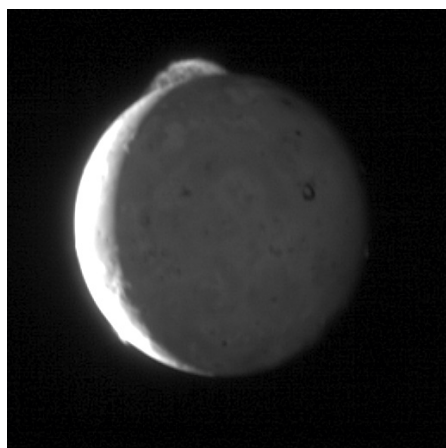


電波観測: 純回転遷移 (ガスのみ観測可)

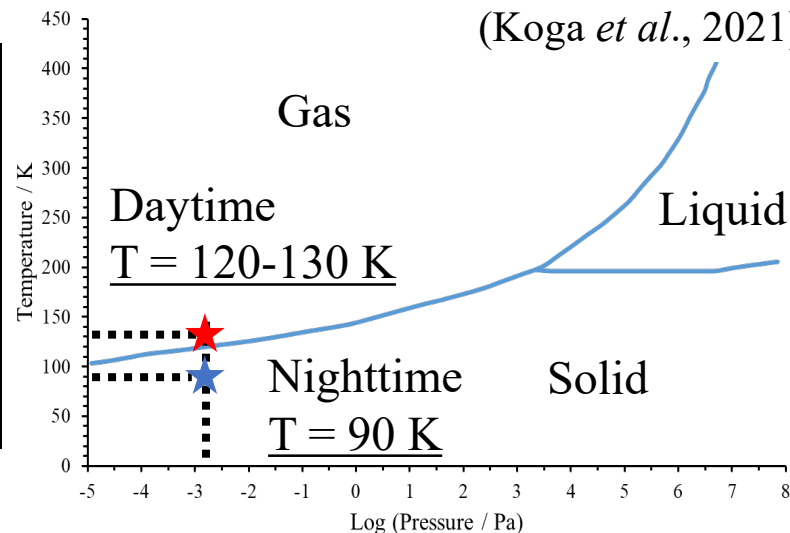


赤外観測: 振動-回転遷移 (凝縮微粒子を観測可)

ALMA observation (Koga *et al.*, 2021)



QMD calculation (Dr. Ito, AIST)
Cooling process of 32 molecules of SO₂
⇒ Ring clusters form

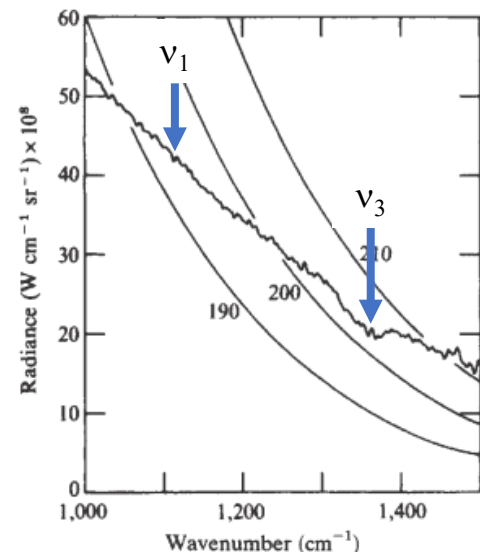


Spencer *et al.* (2007)

Phase diagram of SO₂

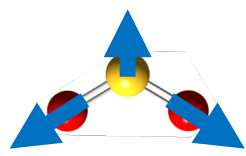
Solid SO₂ vs. C₂H₄

SO₂固体：分極分子間の相互作用大⇔C₂H₄固体：ファンデルワールス結晶
イオ表面

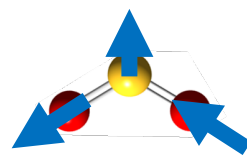


Voyager I探査機の間中赤外分光観測 (Pearl *et al.*, 1979)
⇒SO₂分子の基準振動モード吸収を初検出:

- $\nu_1 \sim 8.7 \mu\text{m}$ (弱)
- $\nu_3 \sim 7.3 \mu\text{m}$ (強)

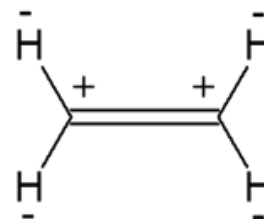


ν_1 : 対称伸縮

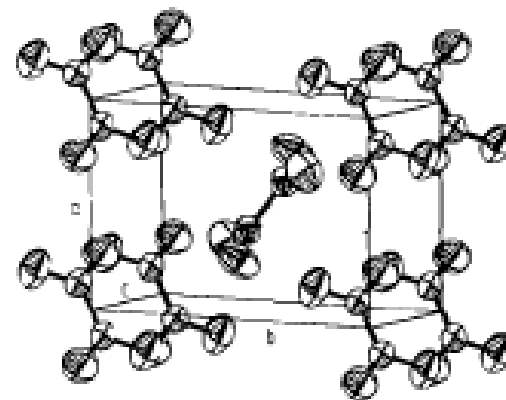


ν_3 : 逆対称伸縮

タイタン



out-of-plane
bending
vibration ν_7



Single-**Crystal** C₂H₄
Structure
(Nes and Vos, 1979)

結晶の辺と中心で分子の向きが異なる
⇒スペクトルでは二つのピークが見られる？

SO₂霜の謎



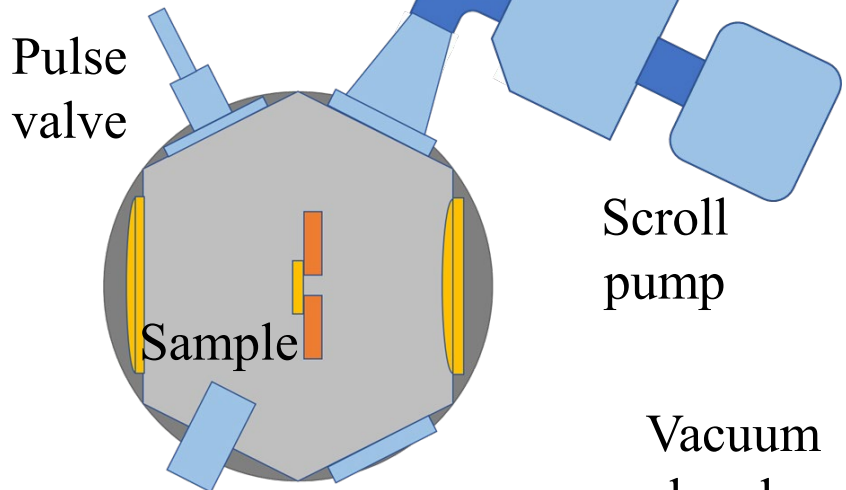
- 成長・変質メカニズムと赤外スペクトルとの対応関係
- 霜を構成する微粒子の形成条件 etc.

目的: イオ表面環境におけるSO₂霜の成長・変質過程と微細構造の解明

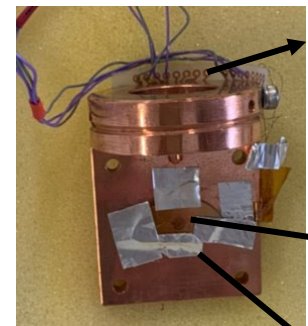
実験室実験・望遠鏡観測・モデル計算を組み合わせる

Vacuum cooling system for C₂H₄ frost

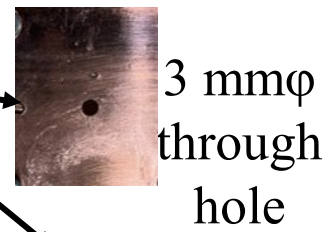
Inside chamber



Liquid nitrogen-cooled Dewar bottle



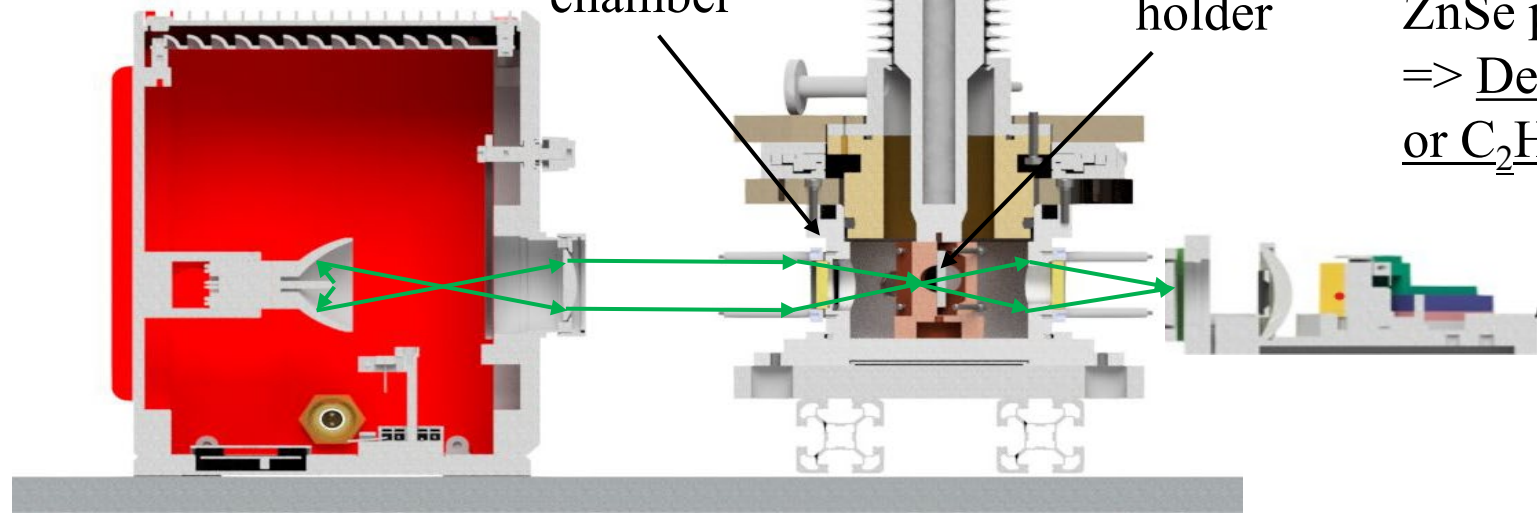
Pt100 temp. sensor



Vacuum chamber

Sample holder

ZnSe plate
=> Deposit SO₂
or C₂H₄ frost

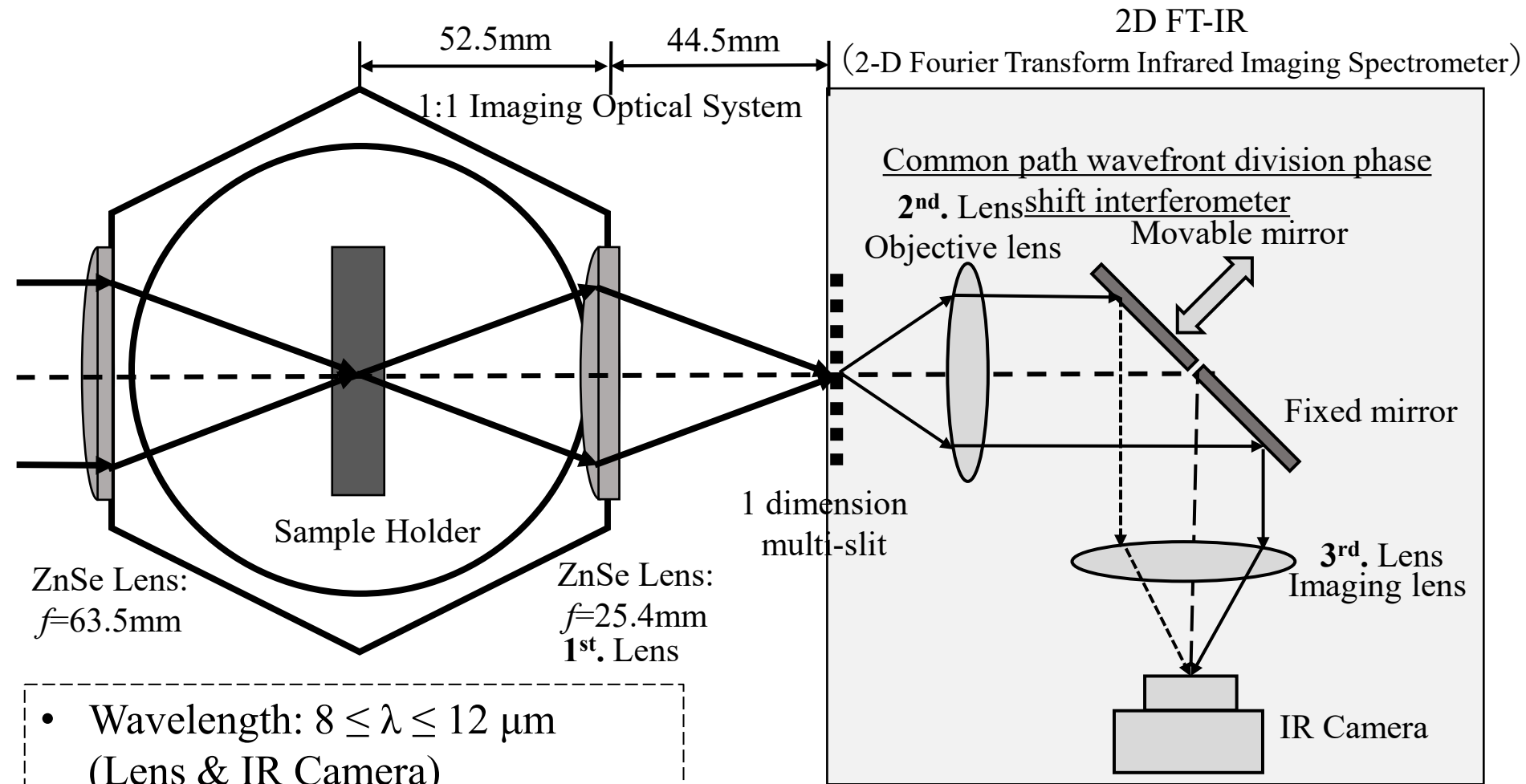


Stabilized IR light source
(Wavelength: $0.55 < \lambda < 15 \mu\text{m}$
, SLS303, Thorlabs Co.)

Low-temperature cryostat
Temperature: $\sim 83\text{K}$
Pressure: 10^{-3}Pa

2D FT-IR spectrometer

IR Imaging spectrometer with 1;1 imaging optics

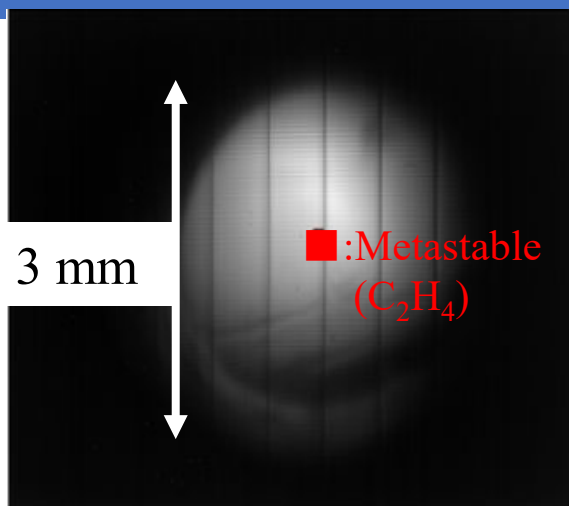


- Wavelength: $8 \leq \lambda \leq 12 \mu\text{m}$
(Lens & IR Camera)
- Spatial resolution: $36 \mu\text{m}$
(1 pixel $12 \mu\text{m}$)
- Number of pixels: 640×512
- Wavelength resolution: $0.07 \mu\text{m}$

Fourier Transform Algorithm Formulas:

$$f'(x_0, y_0) = \iiint_{-\infty}^{\infty} F'(x_f, y_f, \lambda) \exp[-i\{2\pi(x_f x_0 + y_f y_0) + \phi(x_f, y_f)\}] dx_f dy_f d\lambda$$

in-situ SO₂ and C₂H₄ solid spectrum

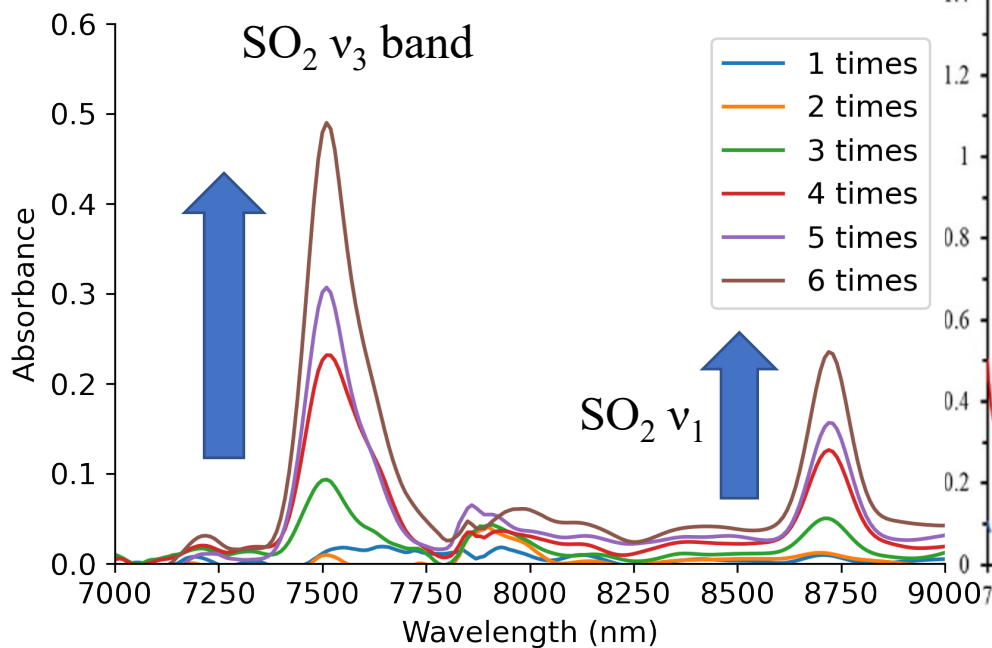


Experimental condition:

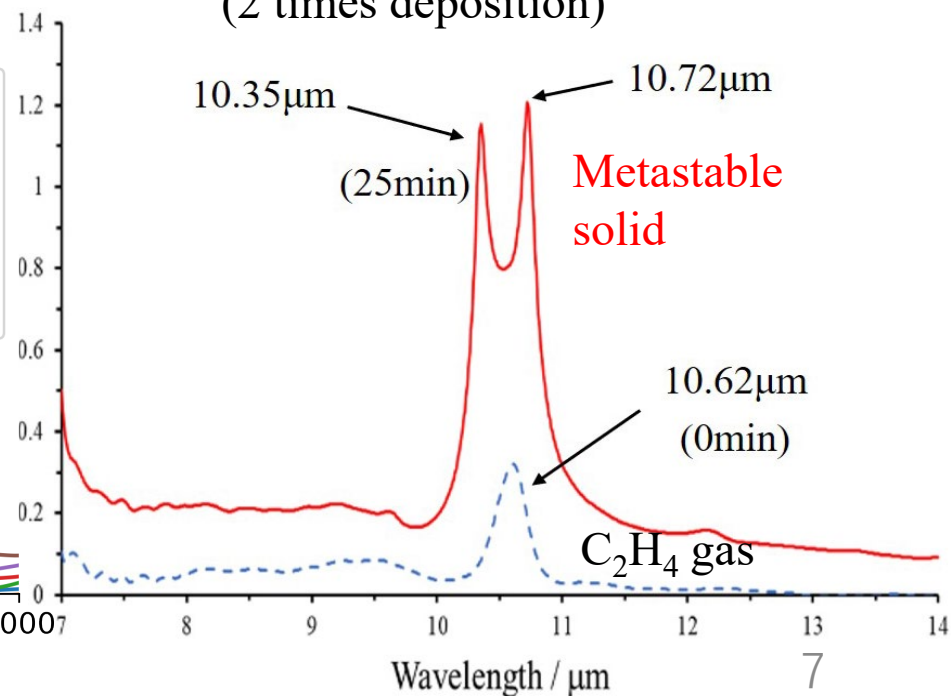
- Temperature: ~83-100 K (sample holder)
- Total pressure: ~3000 Pa (C₂H₄ ~1000 Pa)
~700 Pa (SO₂ ~7 Pa / 1 time)
=> ~0.4 Pa (reject gas and close chamber)

■: 0.12 mm × 0.12 mm

Observed ν_3, ν_1 band of SO₂
(6 times deposition)

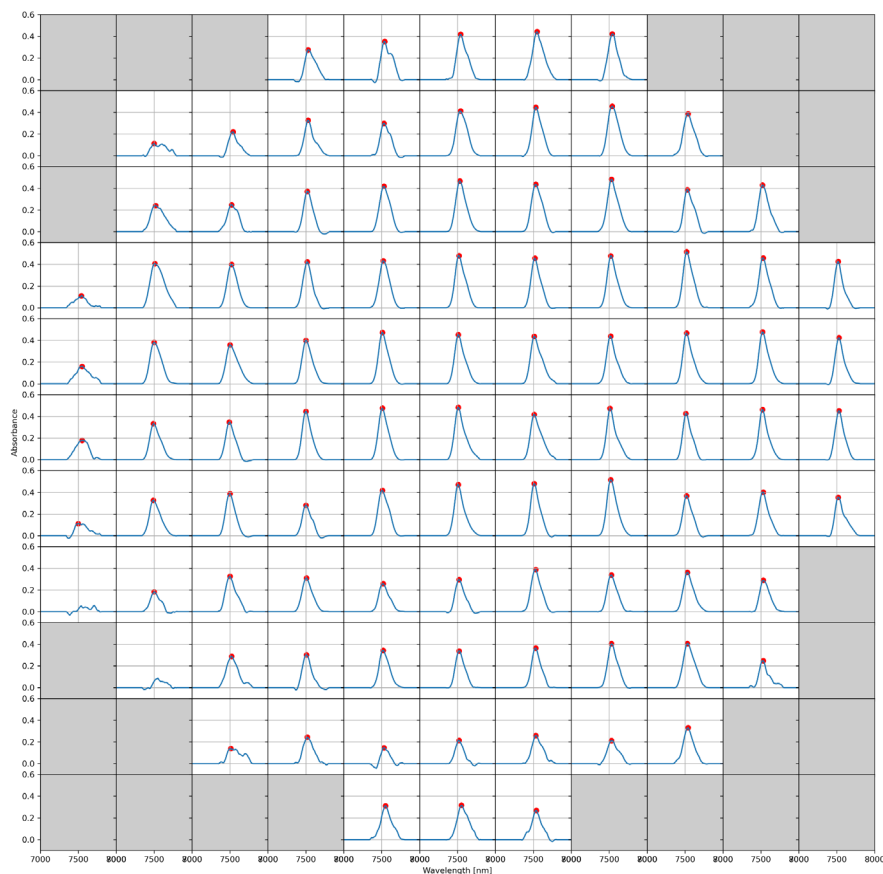


Observed ν_7 band of C₂H₄
(2 times deposition)



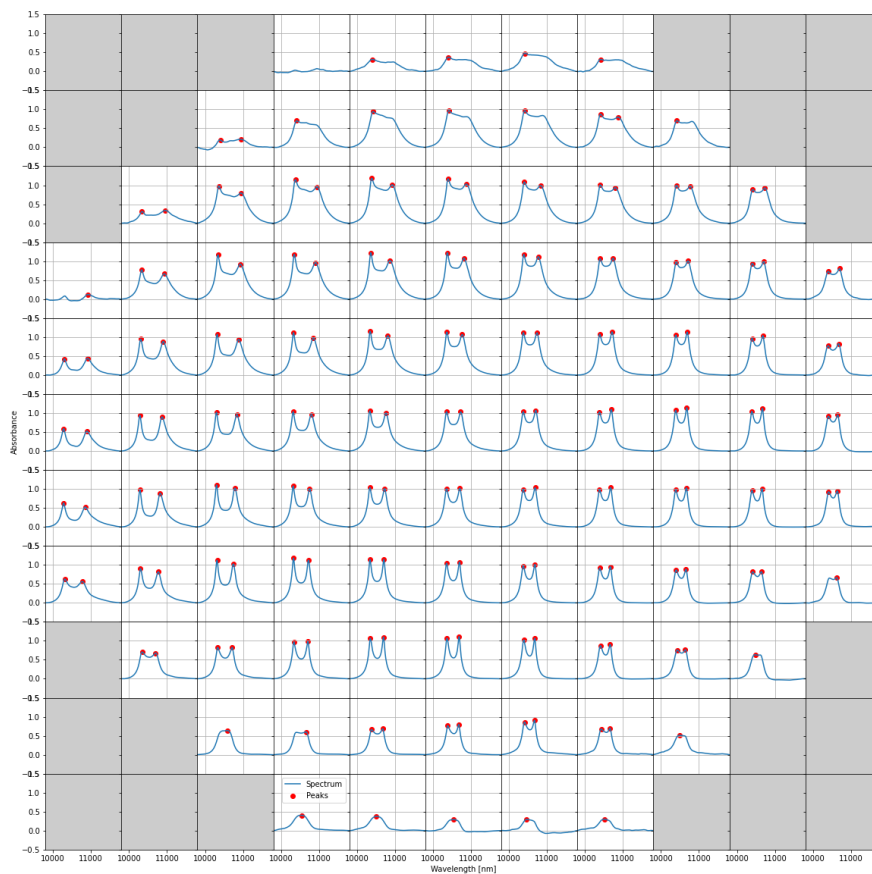
Mid IR spectral maps for C₂H₄ and SO₂

SO₂ v₃ band (7.5 μm)



~3 mm

C₂H₄ v₇ band (10.6 μm)

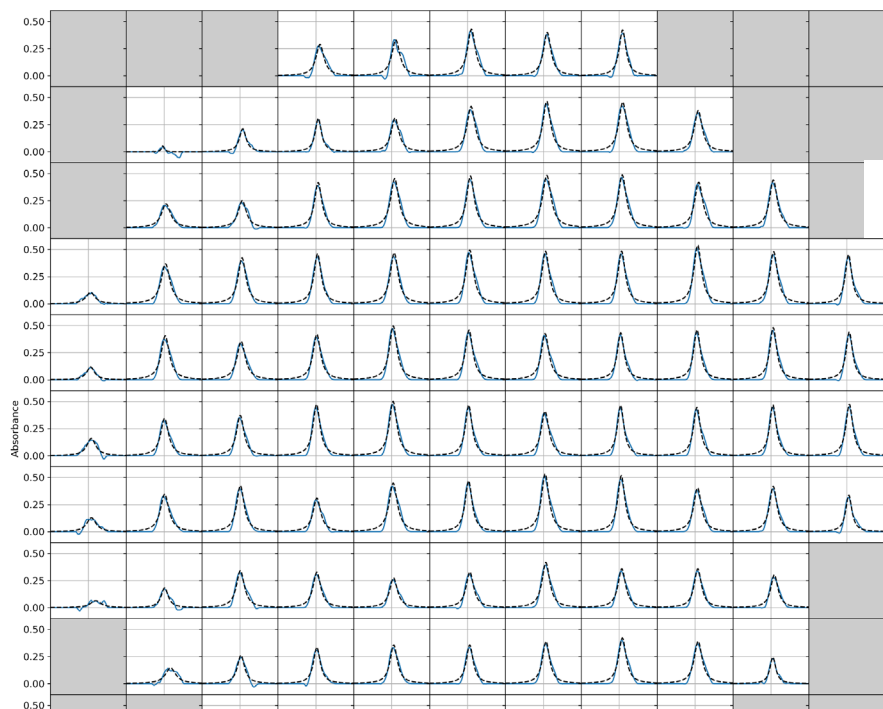


Spectral maps for solid C₂H₄ v₇ and SO₂ v₃ after baseline correction

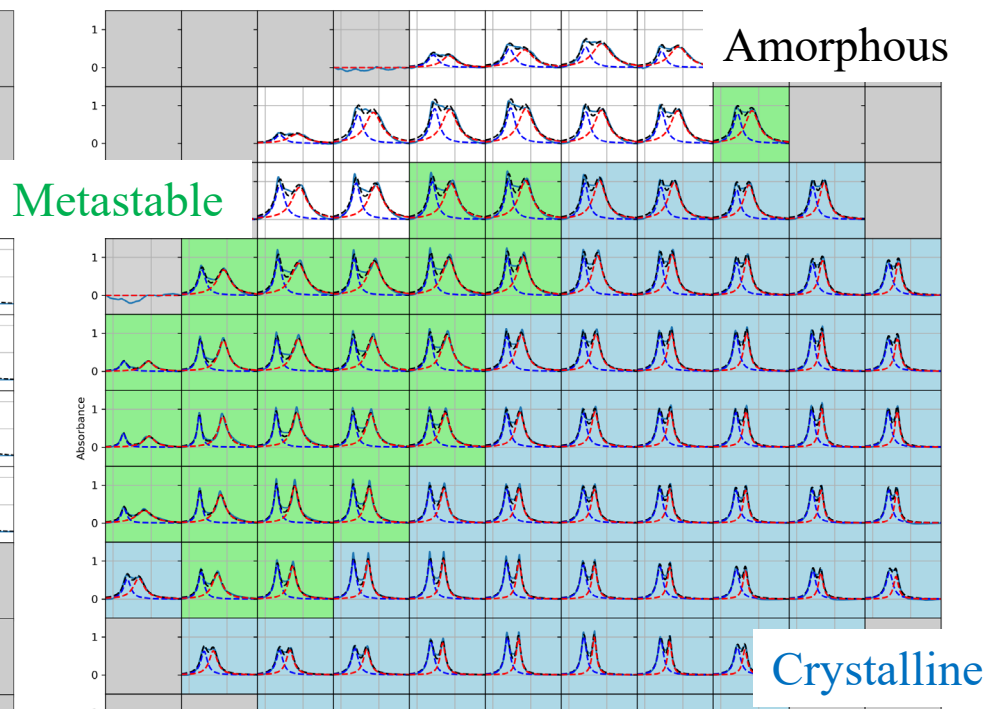
- Average into 11 × 11 grid (1 grid ~30 x 30 pixels)

Mid IR spectral maps for C₂H₄ and SO₂

SO₂ v₃ band (7.5 μm)



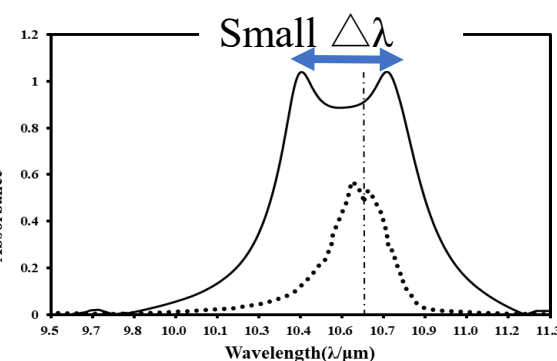
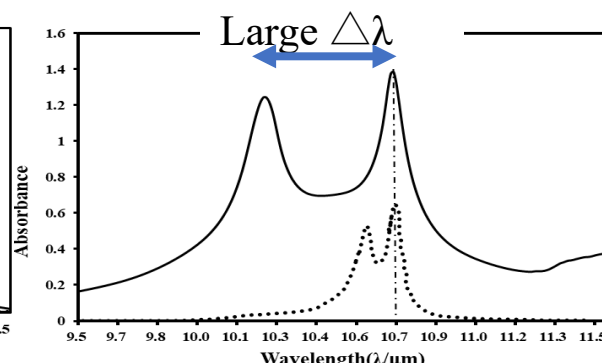
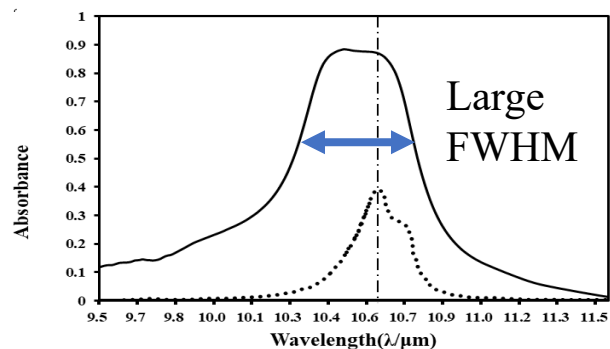
C₂H₄ v₇ band (10.6 μm)



■ a. Amorphous C₂H₄

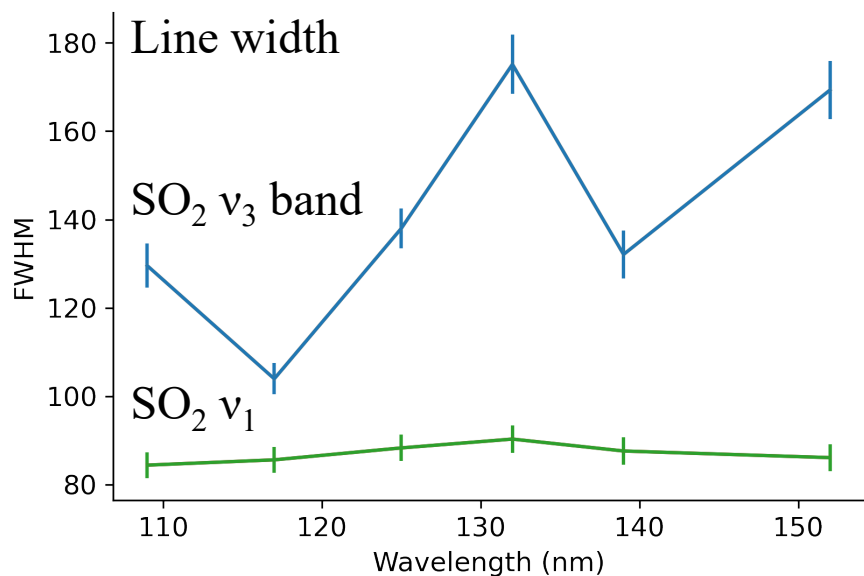
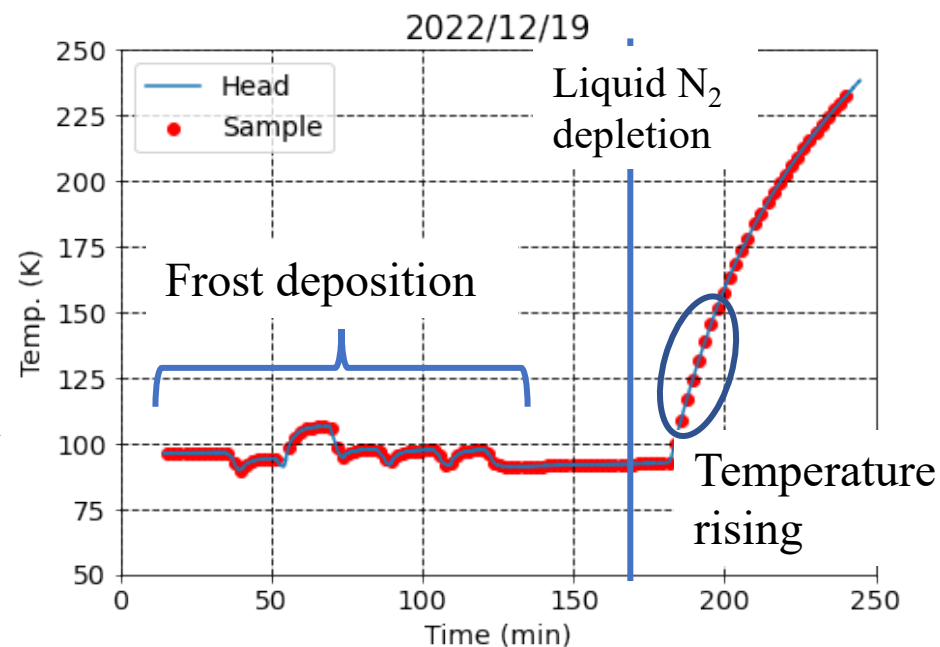
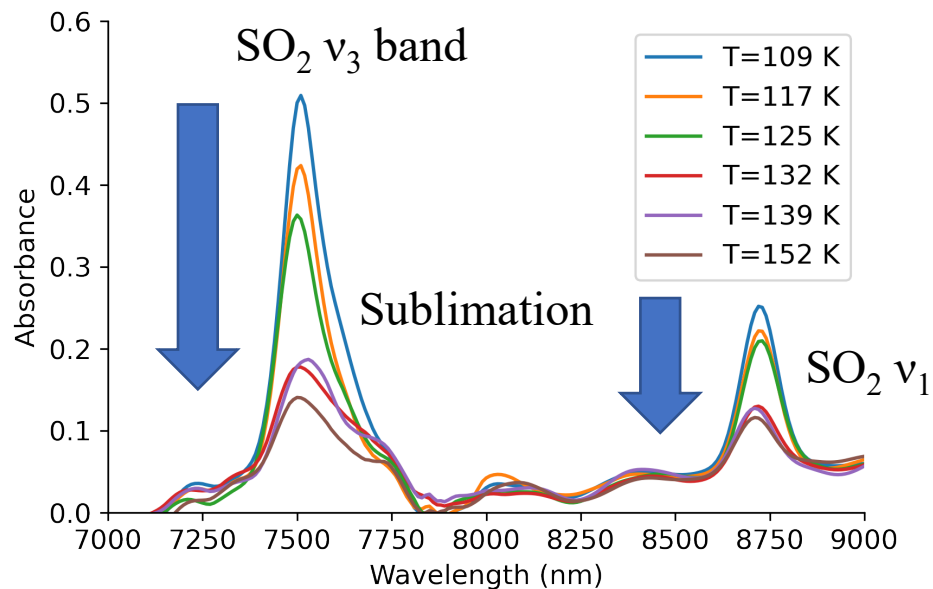
■ b. Metastable C₂H₄

■ c. Crystalline C₂H₄



Dotted line: Hudson et al. (2014), Solid Line: This study

Solid SO₂ spectrum vs. Temperature



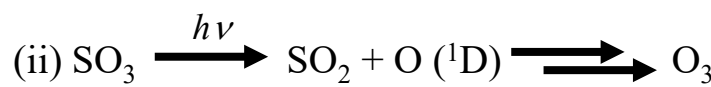
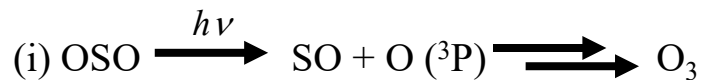
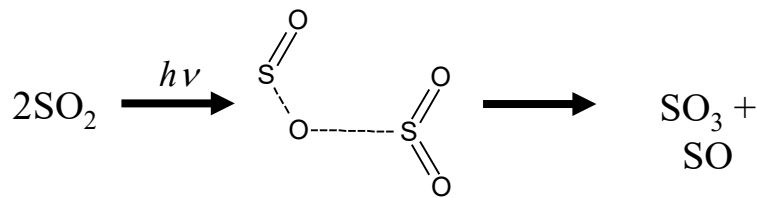
イオ昼面の表面霜の昇華を模擬

- 昇華に伴い ν_3 バンドの線幅が上昇傾向
- 結晶構造の欠陥・アモルファス化の進行 (取得したばかりなので詳細な考察はこれからである)
- 一方で ν_1 バンドの線幅は変化なし
- 量子分子動力学計算によるアプローチが必要 (産総研 伊藤文之氏との共同研究)

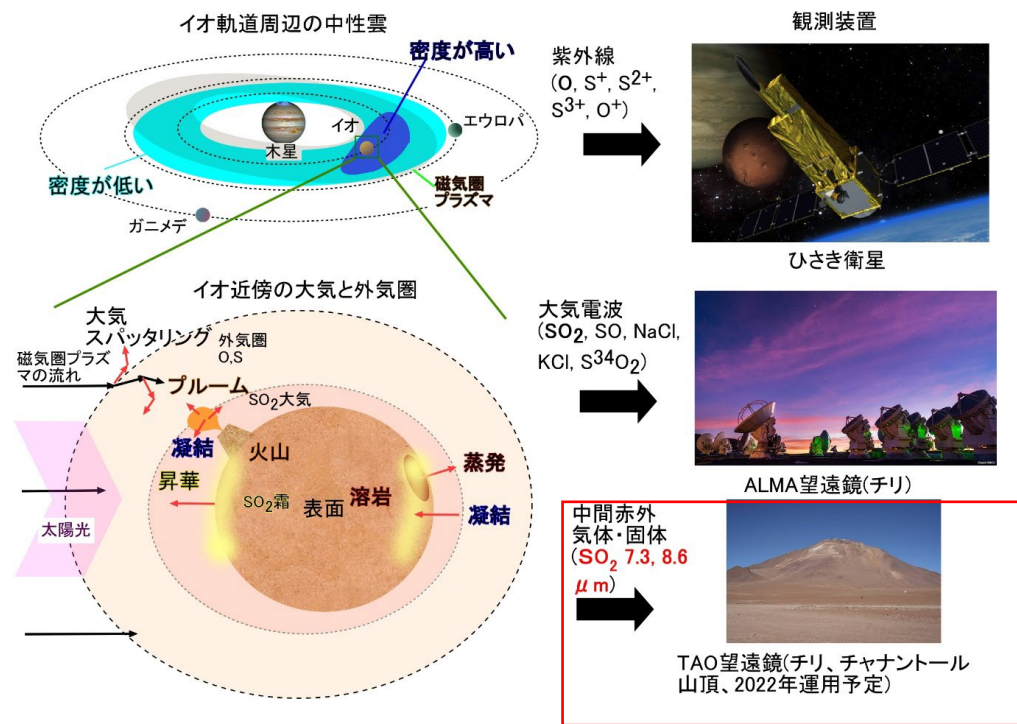
Future work; UV irradiation experiment

11 KでSO₂霜 (厚さ≤ 500 nm) にCH₄/H₂放電ランプ (193, 165, 156 nm) を5時間照射 (Schriver-Mazzuouli et al., 2003)

SO₃とO₃が生成⇒イオ表面が分子合成の場の可能性



SO₂・C₂H₄霜への紫外線照射強度・時間と結晶変性・成長の関係性を調べる



30 μmスケールの凝縮固体微粒子の生成・光学測定が可能な装置を開発した



望遠鏡観測結果と比較できるスペクトルデータを取得する

- TAO望遠鏡搭載の中間赤外線分光撮像装置MIMIZUKU
- 紫外線宇宙望遠鏡(SO₂吸収、S、O原子発光)

• まとめ

1. イオ表面環境を模擬するためのクライオスタットを開発
2. SO₂・C₂H₄ガスの凝縮に成功し、霜の透過吸収イメージングスペクトルを*in-situ*測定した
3. SO₂ ν_1 , ν_3 バンドのスペクトルはシングルピークで、場所ごとに形状の違いは見られなかった
4. SO₂霜の昇温により、 ν_3 領域の吸収バンドの線幅拡大を確認
 - ⇒昇華に伴う結晶のアモルファス化 or 格子欠陥の可能性

• 展望

- 量子分子動力学計算によるSO₂霜の形成・振動:解析 (産総研 伊藤文之主任研究員との共同研究)
 - →ミクロなスケールでのSO₂の相互作用を解明
- サンプルへの紫外線照射実験も含めた将来の観測に向けた実験室でのSO₂霜のスペクトルデータの構築
 - →e.g. TAO望遠鏡搭載の中間赤外線分光撮像装置 (MIMIZUKU) によるSO₂の吸収線の観測