

太陽系外縁天体の大気環境を模擬した N₂O 固体の中間赤外線イメージング分光

高間大輝(総合研究大学院大学 (JAXA/ISAS))
古賀亮一(名古屋市立大学)
根岸昌平, 趙彪, 李源, 平原靖大(名古屋大学)
伊藤文之(産業技術総合研究所)

一酸化二窒素 (N₂O) 氷は、太陽系外縁天体の冥王星や海王星衛星トリトン表面及び大気中に存在する。太陽紫外線 (UV) や宇宙放射線の照射により N₂ と CO を出発物質として生成し (Corey *et al.*, 2005)、38 K(表面)-110 K(高度数十 km) での N₂O の昇華・凝縮循環の成立が示唆されている。しかし、90 K-110 K の高温領域における N₂O 氷の中間赤外線分光スペクトルは明らかになっていない。さらに、太陽紫外線 (UV) による N₂O 氷の光解離過程及び窒素酸化物 (N_xO_y) 氷の低温固体化学ネットワークと赤外線領域の振動スペクトルとの関係は不明である。

本研究では、それらの解明を目的とし、2次元イメージングフーリエ変換赤外線分光器 (2D-FTIR)(Koga *et al.*, 2023) による低温微粒子の in-situ 中間赤外スペクトル測定を行った。

分光撮像の結果、波長 7.75 μm (N₂O 分子の ν₁ 振動モード) に強い吸収バンド、及び 8.60 μm (N₂O 2ν₂) と 7.27 μm (N₂O torsion) 5.29 μm (N₂O ν₁ + ν₂) に弱い吸収バンドがそれぞれ観測された。また、ν₁ 振動モードと 2ν₂ 振動モード、torsion モードの吸収ピークが N₂O ガスよりも強く観測された。これは、凝縮相中の N₂O 分子の結合双極子モーメントが、 $\frac{\partial \mu}{\partial \mu_{N-N}} = 2.45 \text{ D/\AA}$, $\frac{\partial \mu}{\partial \mu_{N-O}} = 5.13 \text{ D/\AA}$ であり (Haruka Yamada *et al.*, 1964)、大きな分極のため強い静電相互作用による分子結晶を示し、分極した N₂O 分子が凝縮相中でファンデルワールス力による分子間相互作用を起こして増強していることを示唆する。

また、90 K-110 K の高温領域を模擬し、アニーリング (110.19 K → 121.6 K → 104.0 K) を行なった。その結果、N₂O 分子の全ての振動モードは温度に不可逆的に上昇した。温度上昇期 (110.19 K → 121.6 K) は吸光度の上昇変化率が大きい、温度下降期 (121.6 K → 104.0 K) は上昇変化率が小さいことが明らかになった。これは、温度上昇期に結晶化が速く進行し、温度下降期は結晶化が遅く進行していると考えられる。

続いて、光解離反応を再現するため、D₂ lamp を用いて 8.5 時間の紫外線照射 (190 nm-340 nm) を行った。その結果、60 分から 90 分にかけて N₂O の全振動モードが減少した。これは、N₂O 氷の N-N bond(解離極限 251.5 nm) と N-O bond(解離極限 741.5 nm) の結合が切れ、N₂ 又は NO に変化したと考えられる。60 分から 80 分にかけて 12.73~12.9 μm の N₂O₃ (ν₄)、13.28 μm の NO₂ (ν₂) と N₂O₄ (ν₁₂)、12.58 μm の N₂O₅ (ν₁₁) の振動モードが上昇した。120 分以降は、波長 5.33~5.82 μm、波長 6.23~6.90 μm、波長 7.66 μm、波長 9.59 μm と 10.3 μm、波長 10.48 μm、波長 14.18 μm に NO(ν₁)、N₂O₄(ν₇/ν₅)、cis-(NO)₂、N₂O₃(ν₄) と NO₂(ν₁)、N₂O₃、NO₃、O₃ などの様々な窒素酸化物氷の振動モードの吸収強度が増減した。これは、UV フォトン (~ 10²³ photons/m²) により N₂O 分子に存在する電子が基底状態から励起状態へ遷移し、N₂O 分子間で電荷の移動が発生したことで、固体表面化学反応が起きたと考えられる。その結果、O などの中間体や O₂、NO、NO₂ などの移動により、N₂O₃ (m.p.173 K) や NO₂ (m.p. 262 K)、N₂O₄ (m.p. 295 K)、N₂O₅ (m.p. 308 K)、NO (m.p. 109.5 K) などの様々な窒素酸化物の生成と解離を繰り返したと考える。また、各分子種の振動モードのピーク吸光度の減少及び生成レートをもとに疑一次反応を仮定した変化率を 2 次的に見積った。その結果、凝結試料中心部付近で解離反応が進行し、凝結試料外縁部付近で生成反応が進行した。従って、N₂O 氷の光解離過程は、UV 照射強度に依存することが明らかになった。

今後は、様々な温度条件で N₂O 氷への UV 照射を行うことで、温度依存性を加味した解離・生成定数を求め、大気中の N_xO_y 種の定量的予測に試みる。また、実際の大气環境をより再現するために N₂ 氷や CO 氷などを固体混合物に対する UV 照射 (~ 10¹⁶ photons/m²) や宇宙放射線を模擬した照射を行い、低温固体化学ネットワークを考察する必要がある。



2025年3月5日(水)

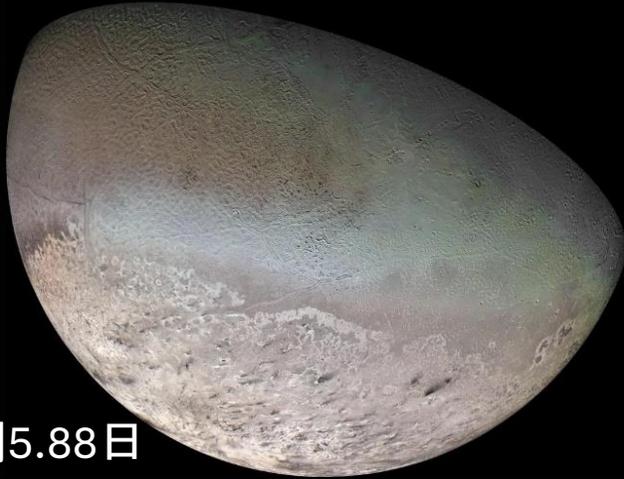
太陽系外縁天体の大気環境を模擬した N₂O固体の中間赤外線イメージング分光 Mid-Infrared Imaging Spectroscopy of N₂O Solid Simulating the haze of trans-Neptunian objects

- * **高間 大輝**¹, 古賀 亮一², 根岸 昌平³, 趙 彪³, 平原 靖大³, 李 源³, 伊藤 文之⁴,
1. 総合研究大学院大学/JAXA・ISAS
 2. 名古屋市立大学
 3. 名古屋大学
 4. 産業技術総合研究所

太陽系外縁天体(TNO)の氷火山活動

トリトン：海王星からの潮汐力

冥王星：カロンからの潮汐力



自転周期5.88日

氷火山が活発的に活動



自転周期6.38日

©NASA JPL

トリトンの氷火山

窒素氷(N₂)の噴出

0min



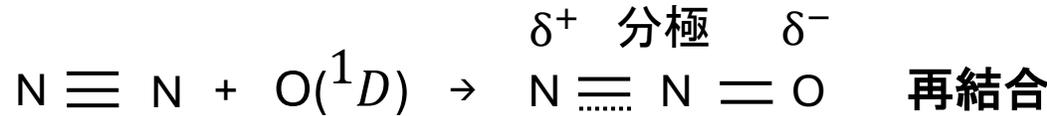
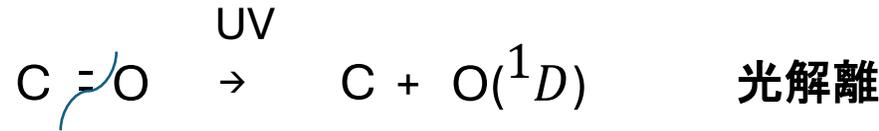
Voyager 2 image
(Aug. 24,1989)
NASA/JPL



10⁻²Pa
38K~110K



45min

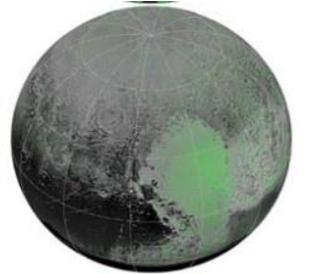
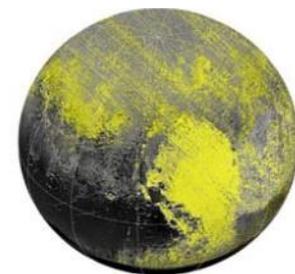


太陽紫外線(UV)によってN₂とCOの
光解離・再結合反応でN₂O氷が生成

Corey et al., (2005)

冥王星表面の固体物質分布

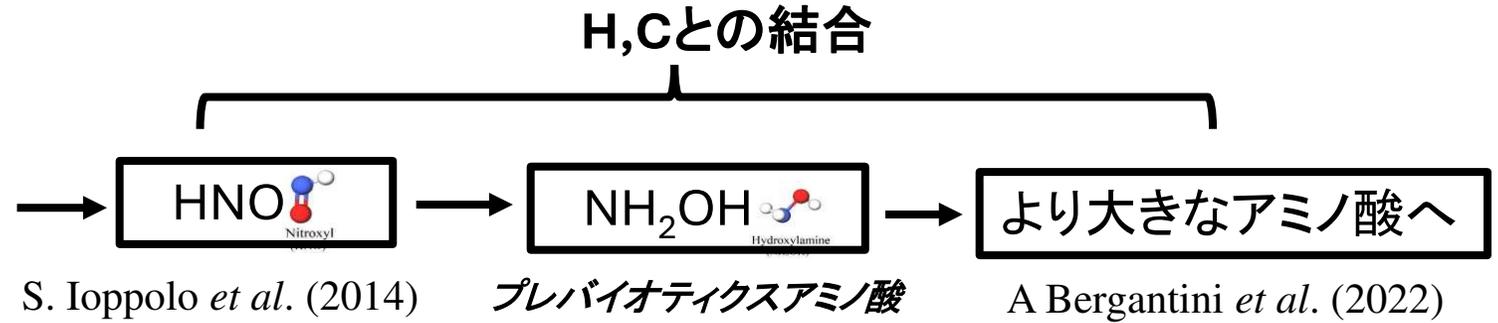
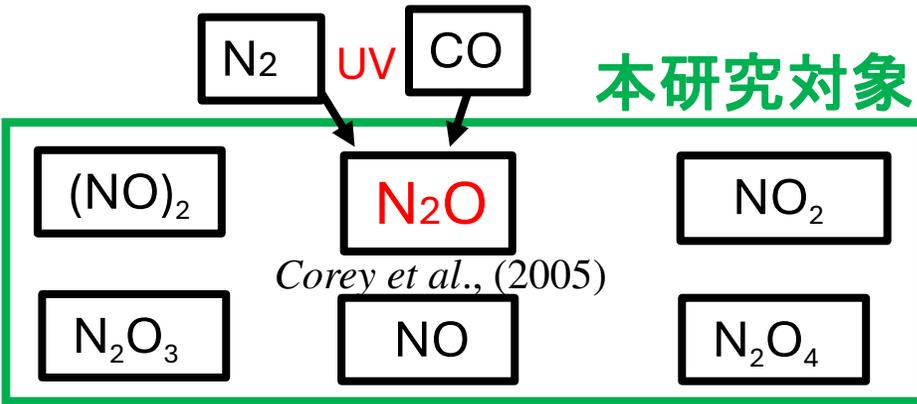
N₂~99% CO~0.1%



New horizons LEISA image
Grundy WM et al. (2016)

微量成分：CH₄, C₂H₄~0.01%

背景 N_2O = 生命前駆体アミノ酸の材料物質。しかし、UV照射による N_2O の化学進化は複雑



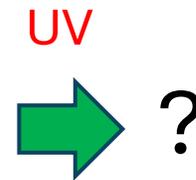
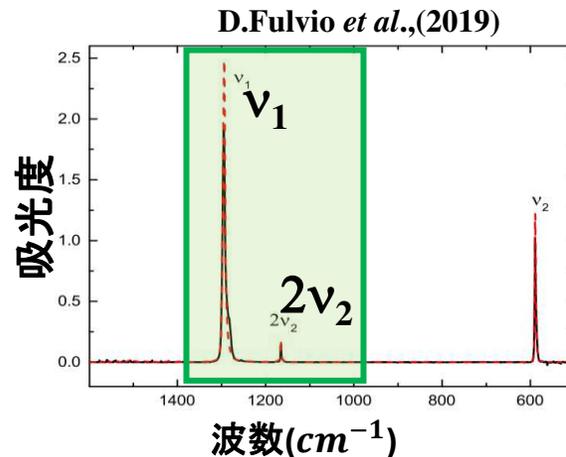
目的 N_2O 氷の化学進化過程を明らかにする

- ①冥王星及びトリトン大気を模擬した N_2O 氷の赤外線振動スペクトルの取得
- ②太陽紫外線(190~340nm)による N_2O 氷の光解離・再結合反応と赤外線振動スペクトルの関係性を解明

N_2O 氷の謎

太陽紫外線(UV)による N_2O 氷の光解離過程と赤外線スペクトルの関係

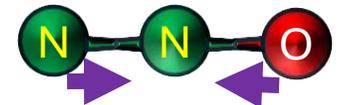
先行研究なし!



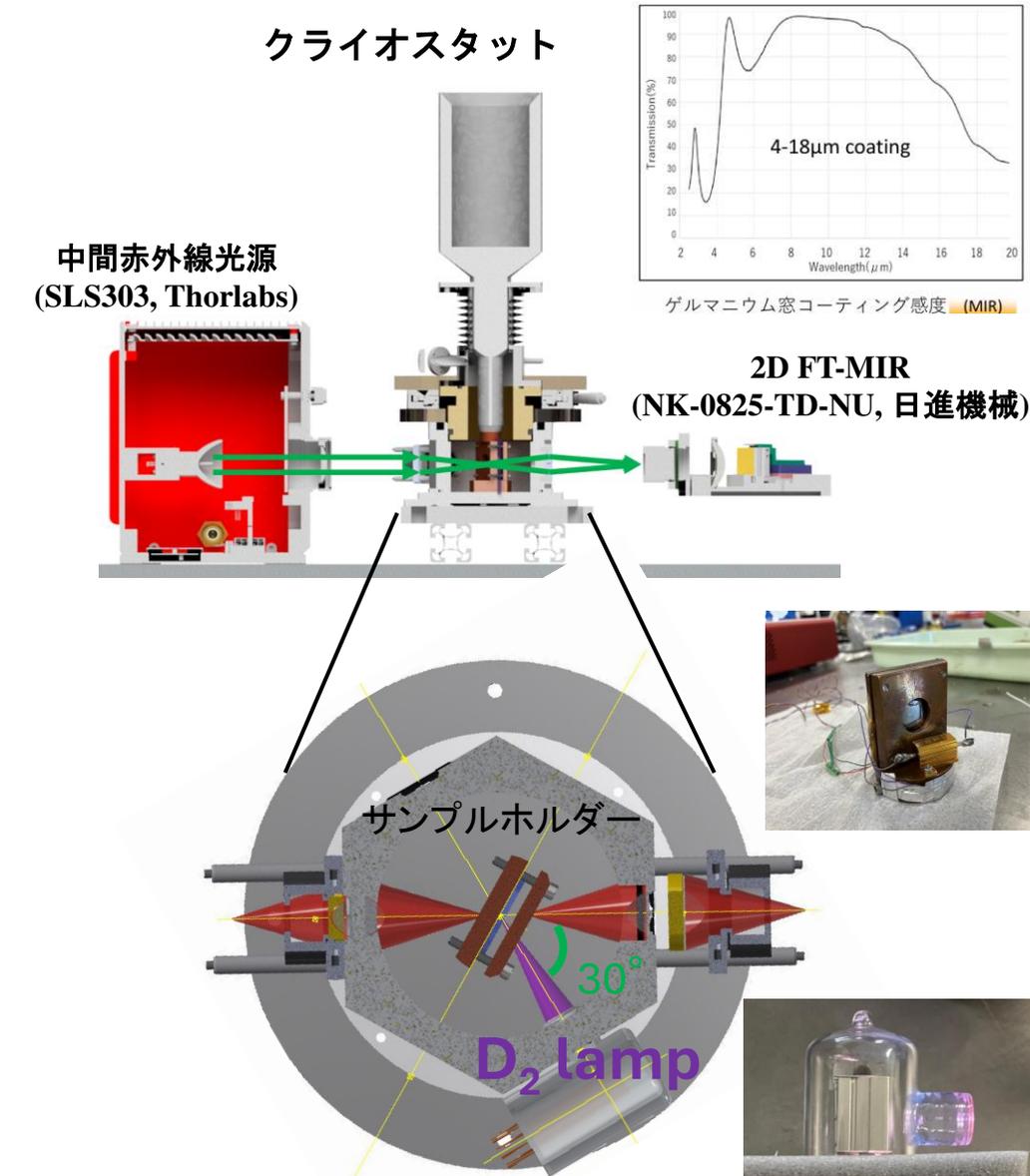
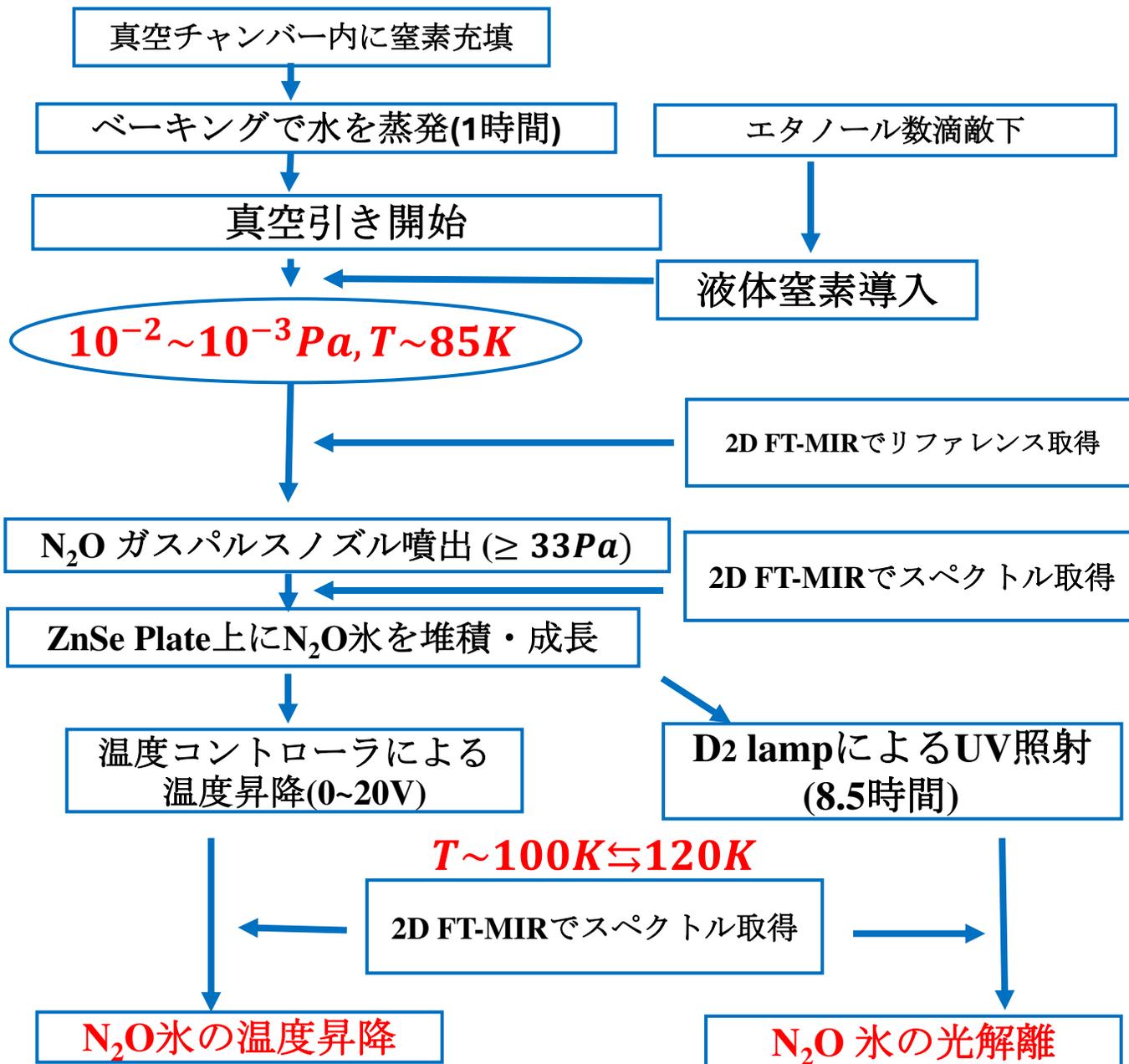
$2v_2 \sim 8.60\mu m$ (弱)
反対称伸縮



$v_1 \sim 7.75\mu m$ (強)
対称伸縮



N₂Oガス凝縮・分光撮像実験の手順

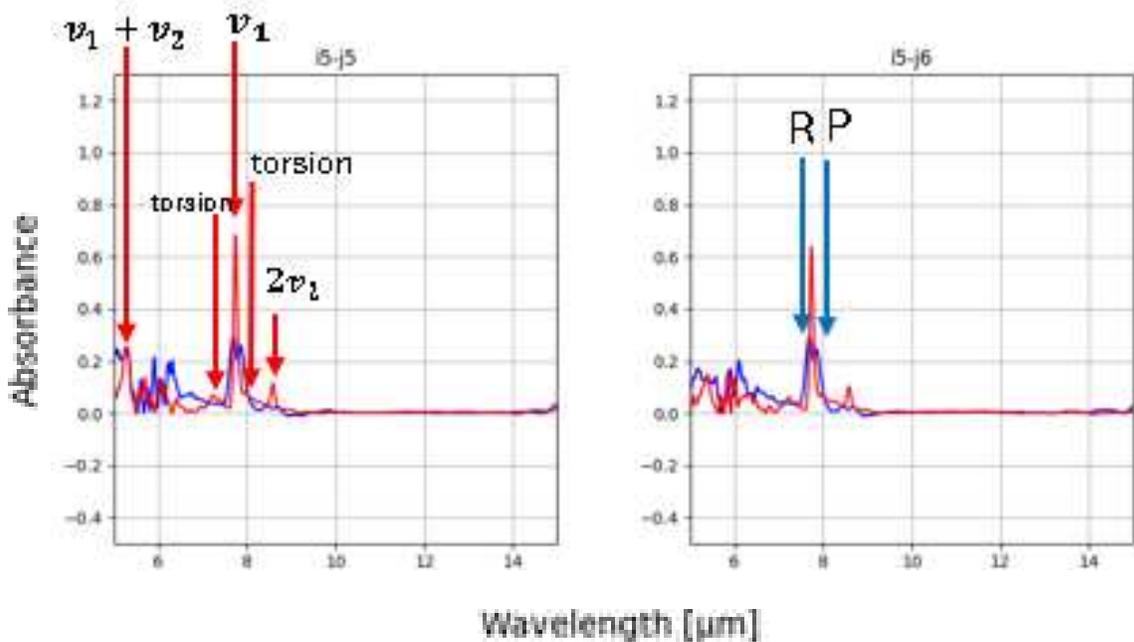


低温凝縮微粒子生成・分光用真空チャンバー

波長範囲: 5~15 μm

青: N₂Oガス(293K, 1400Pa)

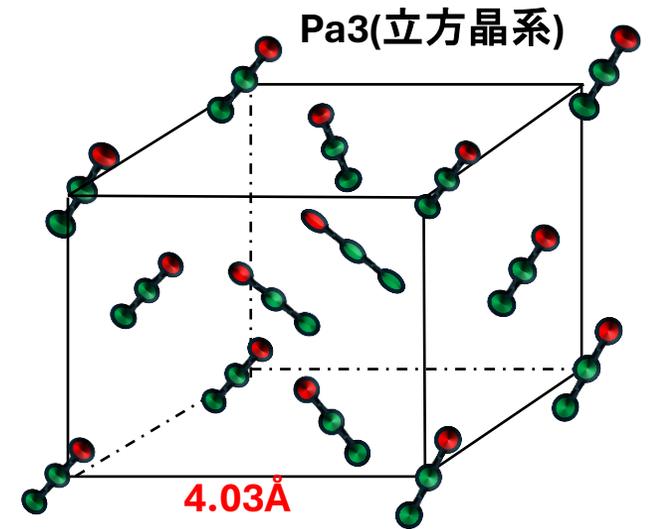
赤: N₂O固体(102K, 37Pa)



- ① $\nu_1, 2\nu_2$ モードのシングルピークが観測
 - ② ν_1 は同位体(¹⁵N¹⁴N¹⁶O)を観測
 - ③ ねじれモードを観測
 - ④ 倍音 $\nu_1 + \nu_2$ モードのシングルピークが観測
- ⇒ N₂O 固体形成

振動強度の増強の原因: 分極したN₂O分子間相互作用

大きな分極のため、強い静電相互作用による分子結晶



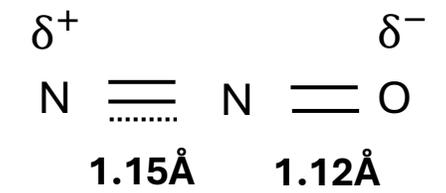
Bogdan Kuchta *et al.*, (1992)

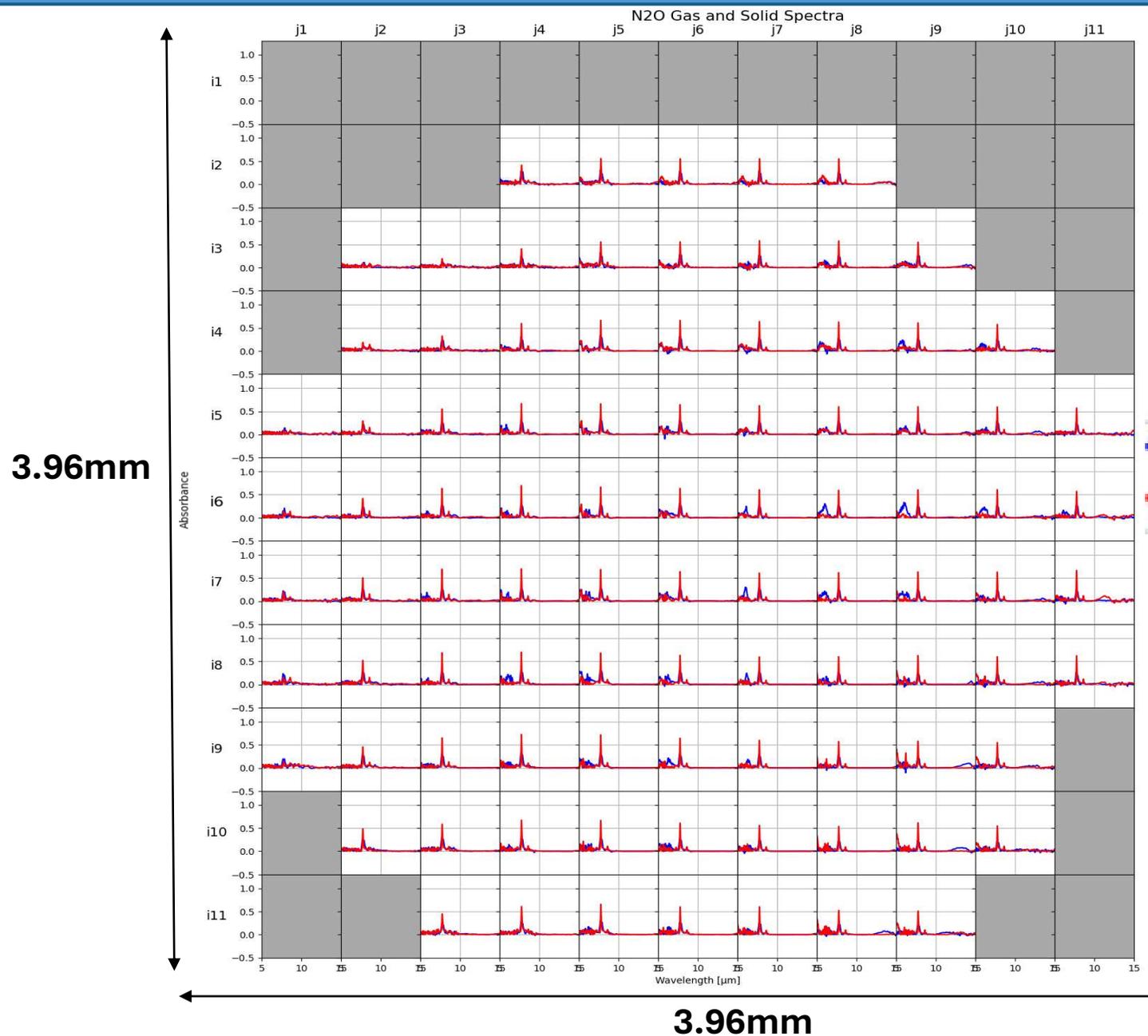
結合双極子モーメント

$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_{N-N}} = 2.45 D / \text{\AA}$$

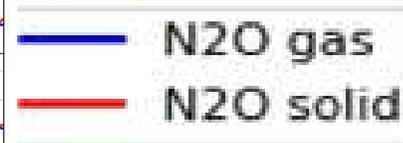
$$\frac{\partial \mu}{\partial Q_{N-O}} = 5.13 D / \text{\AA}$$

Haruka Yamada *et al.*, (1964)

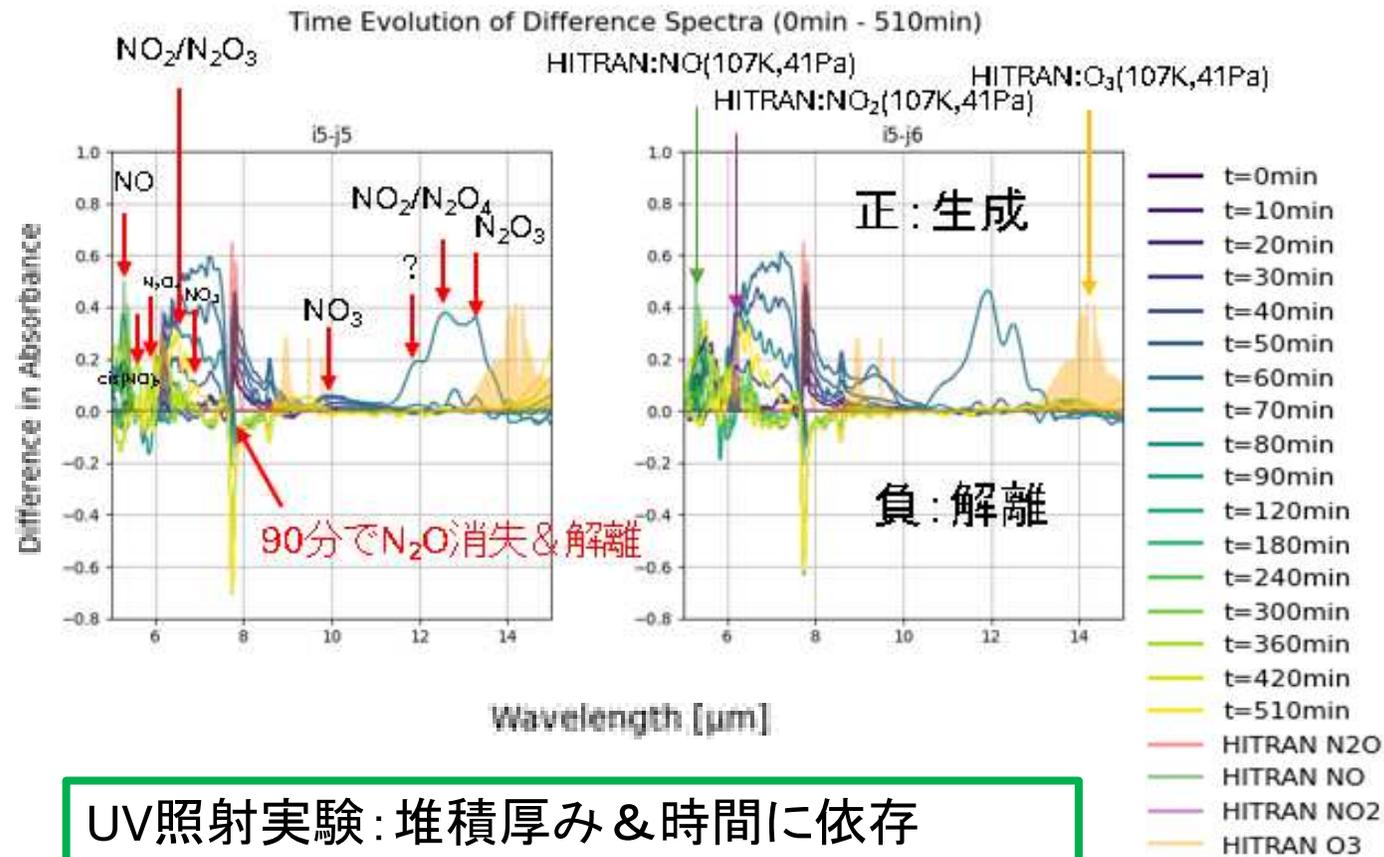




中心部付近で
透過吸収スペクトルが大きい
→中心部付近にN₂O氷が堆積



N₂O固体の0~8.5時間UV照射時の透過吸収二次元差スペクトルマップ $Abs_{(差)} = Abs_{(UV後)} - Abs_{(UV前)}$



UV照射実験: 堆積厚み & 時間に依存
HostのN₂Oが解離
GuestのN_xO_y種が多様に生成 & 解離を反復

① UV照射後60~90分:

N₂O(ν_1)消失→光解離

N-O bond (解離極限741.5 nm)

N-N bond (解離極限251.5 nm)

② UV照射後60~80分:

NO₂, N₂O₄, N₂O₃が瞬間的に生成 & 解離

③ UV照射後90~400分:

NO, NO₂, NO₃, O₃, cis(NO)₂の生成と解離の反復

④ UV照射後400~510分:

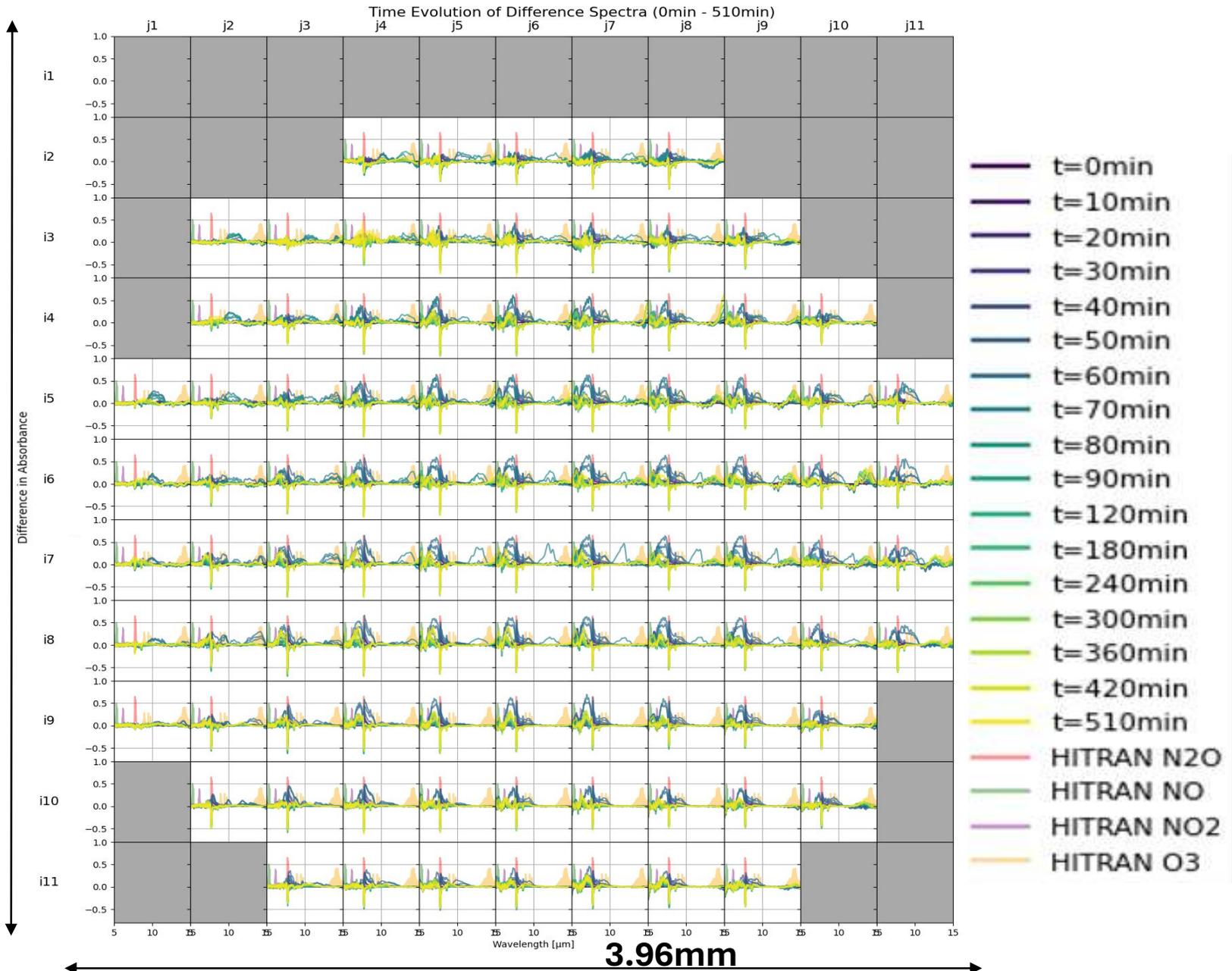
N₂Oの再生成と解離、

N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅の生成と解離

N₂O固体の0~8.5時間UV照射時の透過吸収二次元差スペクトルマップ $Abs_{(差)} = Abs_{(UV後)} - Abs_{(UV前)}$

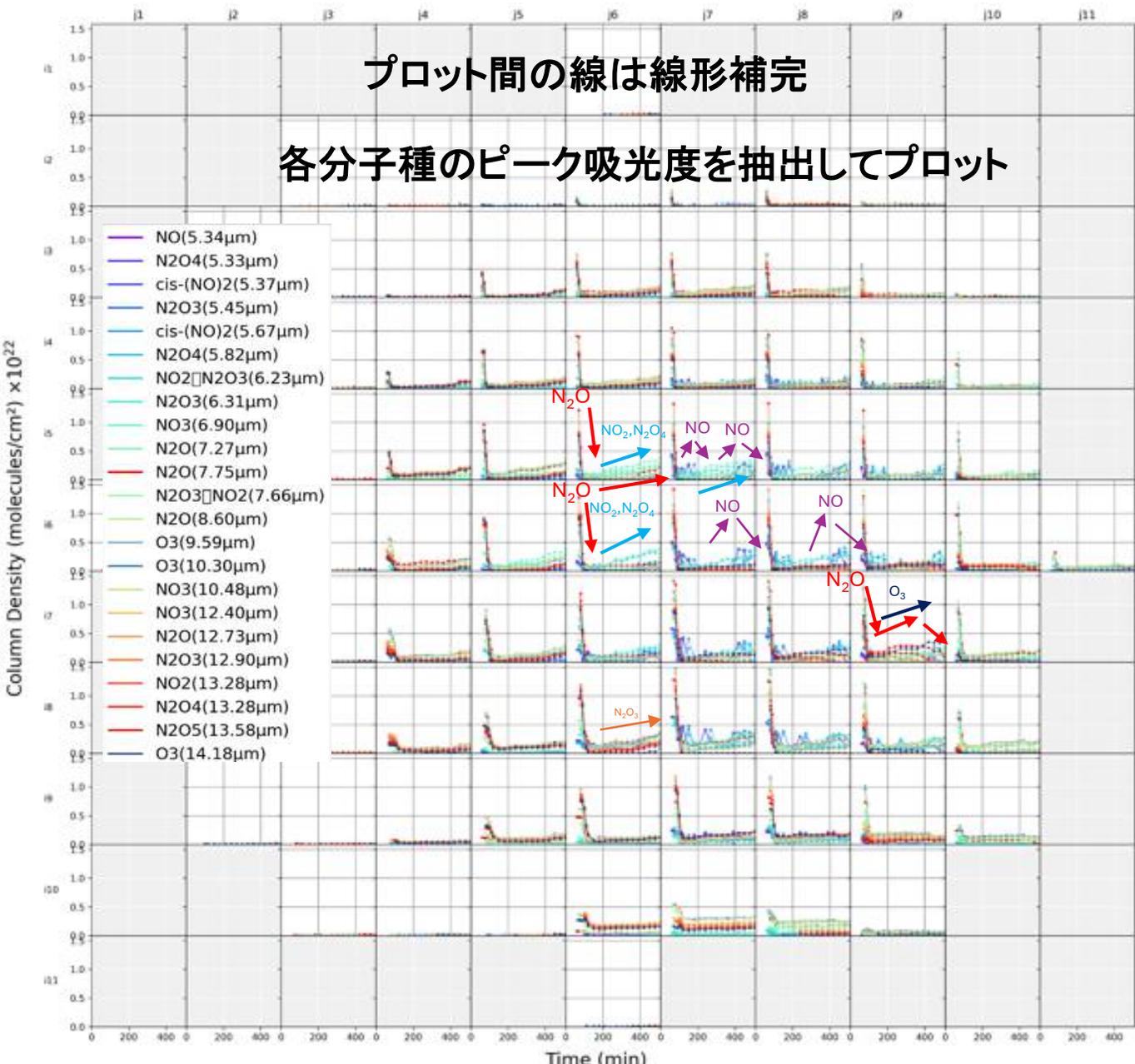
UV照射後10分毎の
透過吸収スペクトルと
N₂O, NO, NO₂, O₃ gasの
HITRANスペクトルを重ねている

3.96mm



プロット間の線は線形補完

各分子種のピーク吸光度を抽出してプロット



仮定

- ①ランバートベールの法則が成立 $A = \epsilon c l$
- ②理想気体の状態方程式が成立
- ③堆積厚み(l)は一定とする $l=1.1(\mu\text{m})$

$$l = \frac{\left[\sum_i^n \left\{ \frac{(P_{\text{after}} - P_{\text{before}}) V_{\text{chamber}}}{RT_i} \right\} \right] V_{\text{chamber}}}{S_{\text{sh}} \rho_{\text{crystalline}}}$$

・透過吸収スペクトルの吸光度A

・吸光係数

$\epsilon=9.747 \times 10^{-16}(\text{m/molecule})$ (@70K)(R.L. Hudson et al.(2017))

・サンプルホルダー一表面積

$S_{\text{sh}}=6.907 \times 10^{-3}(\text{m}^2)$

・N₂O Solid密度

$\rho_{\text{crystalline}}=1.591 \times 10^3(\text{kg/m}^3)$ (@70K)(R.L. Hudson et al.(2017))

・真空チャンバー内の体積

$V_{\text{chamber}}=2.623 \times 10^{-4}(\text{m}^3)$

・ガス定数

$R=8.314(\text{J/Kmol})$

・ N₂Oガス噴出後の真空チャンバー内の各々の圧力(Pa) : P_{after}

・ N₂Oガス噴出前の真空チャンバー内の各々の圧力(Pa): P_{before}

・ N₂Oガス噴出時の各時刻の温度 $T_i(K)$

・柱密度 $c = \frac{A}{\epsilon l}(\text{molecules/cm}^2)$

各分子種のピーク吸光度から求めた柱密度
 $[A](\text{molecules}/\text{cm}^3)$ の変化率を正規化し、
 疑1次反応的な変化率(/s)カラーマップ化

$$\text{変化率}(/s) = \frac{d[A]}{dt} \frac{1}{[A]}$$

N_2O 凝結試料**外縁部**付近: 生成変化率(/s)が大
 N_2O 凝結試料**中心部**付近: 解離変化率(/s)が大
 \rightarrow UV照射領域が凝結試料中心部右付近であることを示唆。

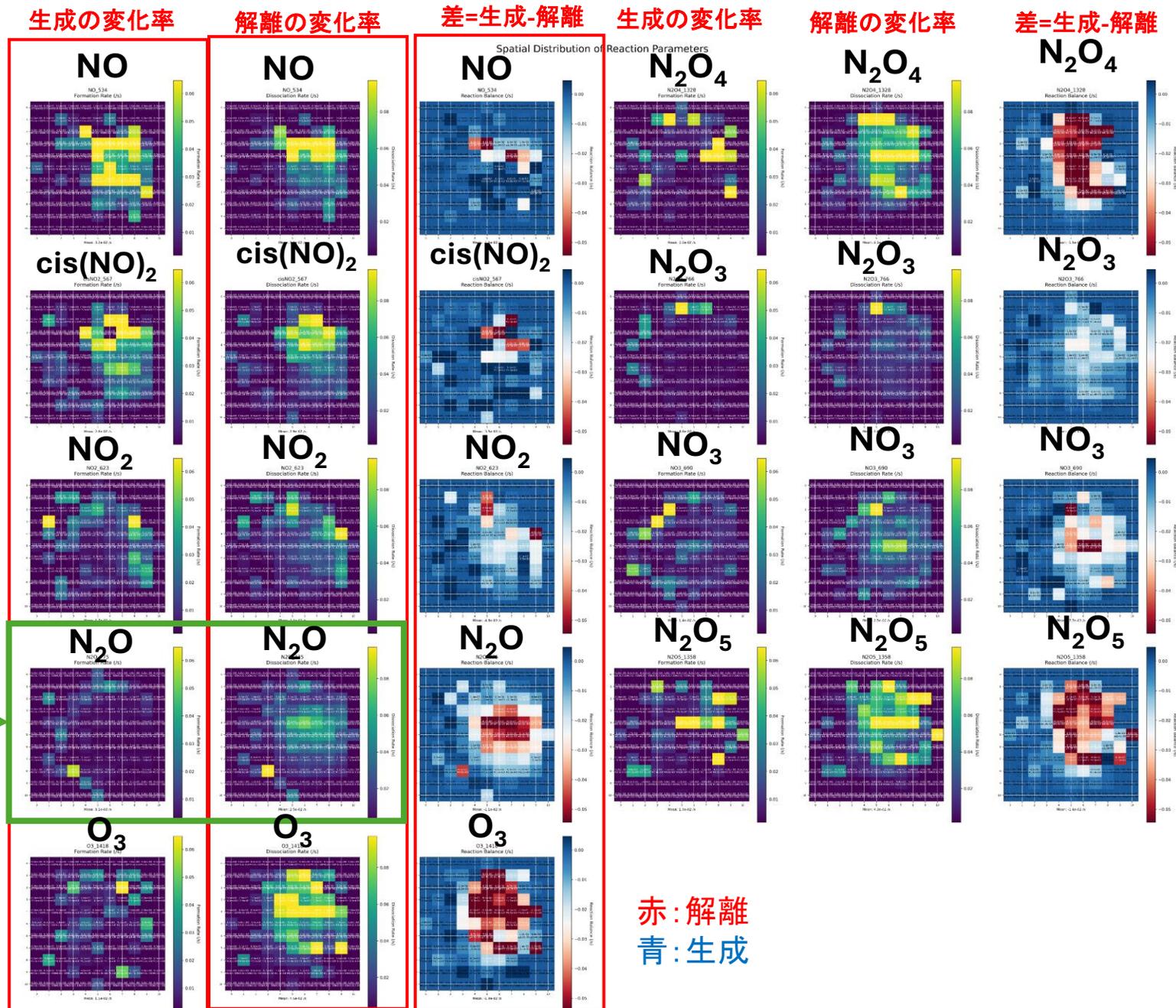
本研究

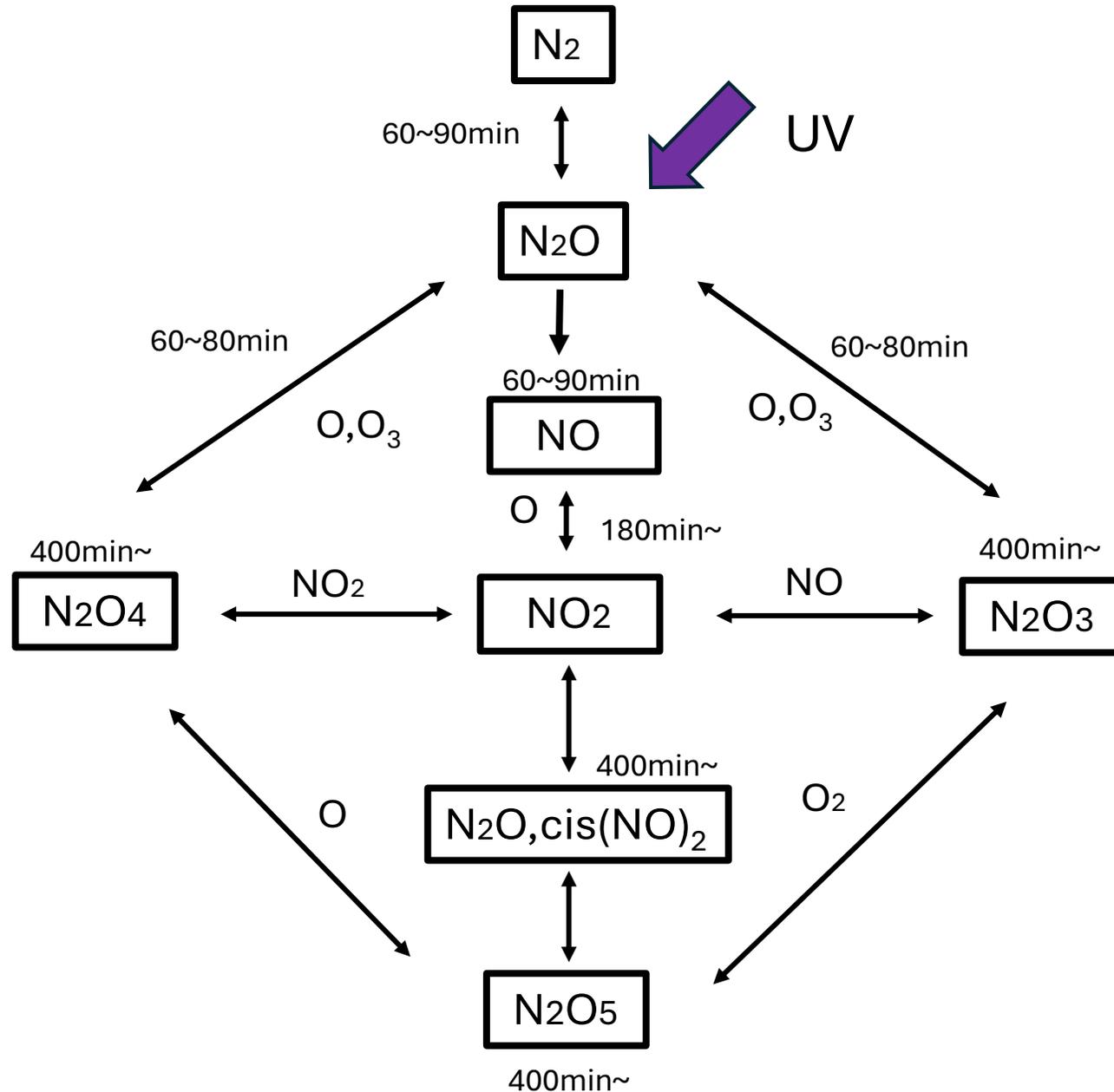
$\text{N}_2\text{O}(7.75\mu\text{m } \nu_1)$ 解離の外側で生成
 N_2O 氷+UV
 N_2O 生成定数 $10^{-2} \sim 10^{-3}(/s)$ @102K

c. f. Corey et al.(2005)

N_2 氷+CO氷+10keV照射

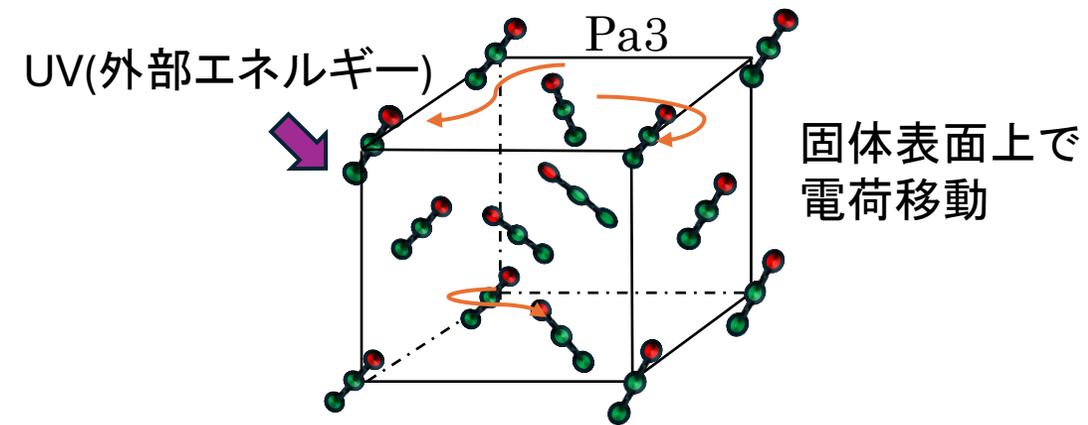
N_2O 生成定数 $6.4 \times 10^{-2}(/s)$ @10 K





分子種	凝固点
N ₂ O	130K(41Pa)
N ₂ O ₃	173 K
NO ₂	262 K
N ₂ O ₄	295 K
N ₂ O ₅	308 K
NO	109.5 K

本研究の温度環境 107K



N₂OにUV照射することで酸素原子や分子が移動し酸化が進行

①冥王星及びトリトン大気を模擬した N_2O 氷の赤外線振動スペクトルの取得
 → v_1 mode, torsion, $2v_2$ mode, $v_1 + v_2$ の中間赤外線スペクトルの取得に成功

②太陽紫外線による N_2O 氷の光解離・再結合反応と赤外線振動スペクトルの関係性を解明

D2 lampによるUV照射 (190~340 nm)を実施

→UV照射実験: 堆積厚み & 時間に依存

→ Hostの N_2O が解離(照射後60~90min)

→ Gestの N_xO_y 種が多様に生成 & 解離を反復(70min~510min)

N_2O 凝結試料外縁部付近: 生成変化率(/s)が大 N_2O 凝結試料中心部付近: 解離変化率(/s)が大

→UV照射領域が凝結試料中心部付近であることを示唆

今後の課題と展望

- ・UV照射時間510min以降の実験を行う。特に、600min以降、反応が停止するのか調べる。
- ・様々な温度条件でUV照射実験を行い、アレニウスプロット(温度依存性)を考慮
- ・ N_xO_y 種 の速度論的フィッティングと速度定数の決定
- 大気中の N_xO_y 種 の定量的予測と時間発展

