

論文の内容の要旨

論文の題目

Laboratory Simulations of Titan' s Organic Haze and Condensation Clouds
(タイタン大気中の有機物エアロゾル及び凝縮雲に関する実験的研究)

氏名 今中 宏

1. はじめに

タイタンは、窒素とメタンを主とする分厚い大気をもつ土星の衛星である。今日まで、10種以上の有機物が大気中に検出されている。全球を覆っている“もや”は、光化学や放射線化学による活発な有機化学反応によって生成されていると考えられている。大気上層で生成される複雑な気相生成物は、成層圏下層で凝縮雲を形成する。これら大気中で形成された有機物エアロゾルと凝縮雲は最終的には表層に堆積し、そこでは、さらなる有機化学反応が生じる可能性がある。このタイタンは、惑星・衛星スケールで起こる有機化学反応を理解する場として、非常に重要である。タイタンの有機化学に関する知見は、原始地球上での生命の起源を理解する手がかりを与える。2004年に到着するカッシーニ・ホイヘンス探査により、タイタン大気・表層の詳細が明らかにされる予定である。

本研究の目的は、タイタン大気の様々な高度における現象(図1)を包括的に実験シミュレーションし、タイタン大気・表層の有機化学を理解することである。本研究は、以下の4部から構成される。

- 1) 大気中の複雑な有機化学 (単純な気体から有機物エアロゾルへ)。
- 2) 有機物エアロゾルの光学・化学特性。
- 3) 成層圏下層での凝縮雲の性質。
- 4) 表層での有機物生成反応。

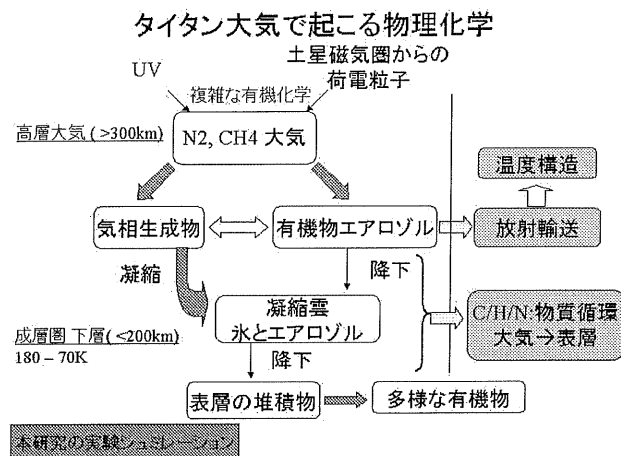


図1：タイタン大気に関する物理と化学。高層大気では、窒素とメタンを主とする大気に、紫外線などが照射することにより、複雑な気相生成物や有機物エアロゾルが生成される。この有機物エアロゾルの光学特性は、大気温度構造を支配している。生成された気相生成物は、成層圏下層では凝縮雲を形成する。有機物エアロゾルと凝縮雲は表層に堆積し、そこでは、さらなる有機化学反応が生じる可能性がある。

2. 複雑な有機化学 (Chemical Network)

ヴォイジャーなどの探査により、タイタン大気中には、炭素と窒素の数が4、 $(C+N)_4$ までの有機物が観測されており、光化学モデルや低圧での室内実験によって比較的良く再現されている。しかしながら、単純な気体から有機物エアロゾルにいたる複雑な有機化学反応は、ほとんど理解されていない (図2上)。本研究では、タイタン大気中の反応を模擬した実験により、 $(C+N)_4$ 以上の複雑な気相生成物を初めて分析した。低圧(0.26mbar)で行った実験の結果、芳香族や窒素を含むヘテロ環など、多重結合を持った不飽和な化合物が主として検出された。これらの芳香族化合物は、有機物エアロゾルを生成する複雑な化学反応において重要な役割を担っていることが示唆される (図2下)。

3. 有機物エアロゾルの光学・化学特性

複雑な有機化学反応によって生成した有機物エアロゾルの光学特性は、タイタン大気温度構造を支配している。しかしながら、過去の模擬実験によって生成した有機物エアロゾル (“ソリン”) の光学定数の虚部 k には、10倍程度の不確定性が残っており、それらの化学的性質はほとんど理解されていなかった。本研究では、タイタン大気中の反応の模擬実験から生成したソリンの化学的・光学的性質と、その圧力依存性を系統的に調べた。その結果、ソリンの光学定数 k は、実験時の圧力によって変化することが初めて明らかにされた。この結果、過去の研究における k の違いが説明できる。低圧(0.26mbar)で生成された赤褐色のソリンはより窒素を含んだ芳香族化合物を多く含み、高圧(23mbar)で生成された淡黄色のソリンはより水素に飽和していることが示された (図2下)。これは、非局在電子をもつ窒素を含んだ多環芳香族化合物が有機物エアロゾルの光学定数 k を決定してい

ることを示唆する。低圧で生成されたソリンの光学的性質により、観測されるタイタンの幾何アルベドや温度構造は良く説明できる。このことは、低圧で生成されたソリンが、タイタン大気中の有機物をよく模擬しており、タイタン大気中のエアロゾルには、窒素を含んだ多環芳香族化合物が含まれていることを示唆する。

4. 赤外分光法による凝縮雲の性質

タイタン大気中の複雑な有機化学反応によって生成される気体成分は、温度が 180 K から 70 K に冷却される成層圏下層で凝縮雲を形成しうる。本研究では、コールドプラズマによって生成される気相生成物を様々な温度で凝縮し、その凝縮物を赤外分光法によって測定した。その結果、150 K でシアン化アンモニウムを初めて同定した。この結果から、タイタン大気高度 100 km 付近に NH_4CN の凝縮雲が存在することが示唆される。さらに低温では、HCN や C_2H_2 , HC_3N などの氷が確認された。室内実験では、気相中にアンモニアが検出される。しかしアンモニアは、これまでタイタン大気中では検出されていない。このことは、タイタン大気中では、複雑な有機化学反応によって生成されるアンモニアが、HCN と反応して蒸気圧の 2 桁小さい NH_4CN として存在している可能性を示唆する。

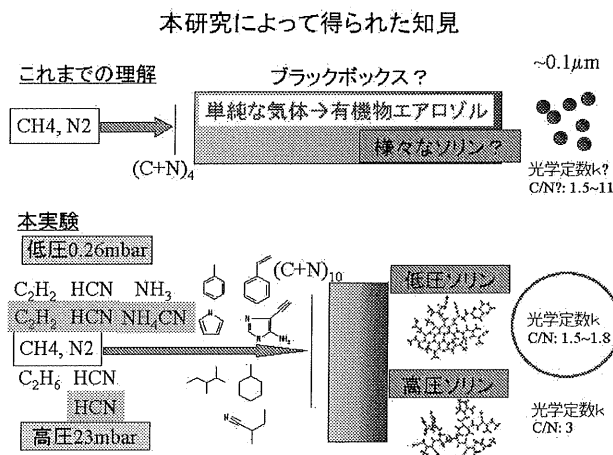


図 2：本研究によって得られた知見。タイタン大気中を模擬した低圧コールドプラズマ実験(0.26mbar)による気相生成物・有機物ソリンには、芳香族をはじめとする不飽和な化合物が存在する。生成物中に含まれる芳香族成分は、有機物エアロゾルを形成する反応に重要な役割をし、その光学定数を支配していることが示唆される。一方、高圧実験(23mbar)では、気相・固相ともに飽和した炭化水素が主として含まれる。今日までの観測によって得られているタイタン大気組成の不飽和成分や幾何アルベド・温度構造は、低圧実験がタイタン大気中の複雑な有機化学をより良く模擬していることを示唆する。低圧実験において生成される NH_3 は HCN と反応して、低温では NH_4CN の凝縮物として存在する。

5. タイタン表層での有機物生成反応

タイタン大気中において形成された有機物エアロゾル及び凝縮物は最終的にはタイタン

表層に達すると考えられる。この有機物に富んだ表層の氷が、衝突現象や火成活動によって暖められた場合に進行する有機化学反応を模擬して、氷混合物をゆっくり暖める実験を行った。この結果、白い氷が温度 200 から 250 K 付近で黒色の有機物固体に変化することが観察された。この黒色有機物の GCMS 分析から、アデニンやピリミジン塩基などの形成に重要な中間体である HCN の 4 量体などが検出された。以上の結果は、カッシーニ・ホイヘンス探査によって、タイタン表層に黒色のクレーター・火口が発見される可能性を示唆する。

6. まとめ

本研究をもとにしたタイタンの有機物エアロゾルと凝縮雲のモデルを図 3 に示す。これらの一連の有機化学反応を水素の挙動に着目して統一的に理解することを試みた。本研究の低圧実験によれば、メタンの分解によって生じた余剰な活性水素 H は、炭素と結合せずに、気相生成物では NH_3 に（凝縮して NH_4CN に）、有機物ソリンではアミン基 (NH, NH_2) に含まれることが示唆される。このことはタイタンで観測される不飽和な気相生成物や有機物ソリンの光学的性質と調和的である。以上から、活性な水素原子が、タイタン大気上層から散逸するだけでなく、窒素と結合することにより、有機物エアロゾル・凝縮物としてタイタン大気から表層へ運ばれるという新たな物質循環が提案される。

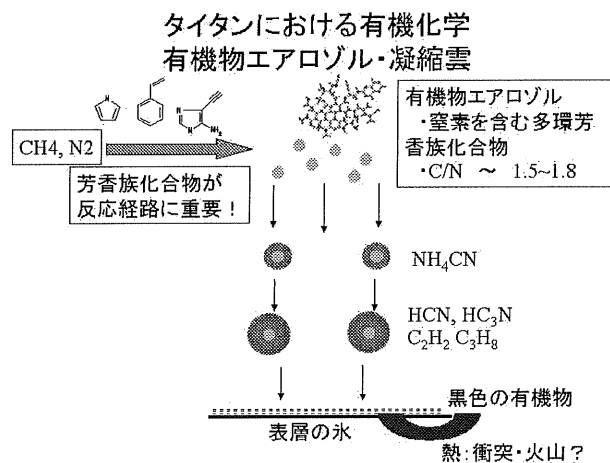


図 3：本研究によって得られたタイタンにおける有機化学のモデル。タイタンの高層大気では、複雑な化学反応によって、窒素に富んだ多環芳香族化合物を含んだ有機物エアロゾルが生成される。有機物エアロゾルの形成には、芳香族化合物が重要な役割を果たしている。それらが、降下していく際に、シアン化アンモニウムが高度 100 km 付近で凝縮し、さらにシアン化水素やプロパン・アセチレンなどが凝縮する。これらの混合物が最終的に表層に達する。表層に堆積した氷の混合物は、衝突や火山によって暖められると、黒色の有機物を形成する。