

タイタン大気における有機物エアロゾルの表面不均一反応とその役割

関根 康人¹, 今中 宏², 杉田 精司¹, セバスチャン レボノア³,
エマ バイクス^{4,5}, ビシュン カレー^{4,5}, クリス マッケイ⁵,
松井 孝典¹

(要旨) タイタンは、現在も大気中で活発な有機物の高分子化が起きていることが知られている太陽系唯一の天体である。惑星・衛星大気中において有機物の高分子化が進行するためには、光化学反応の際に生成する反応性の高い水素原子が、大気中から効率よく除去されることが必要である。しかし、タイタンにおいて、どのようなプロセスがその役割を果たしているのかはよく分かっていなかった。本研究では、タイタン大気中の水素原子と有機物エアロゾルとの表面不均一反応に注目し、反応メカニズムと反応速度を室内実験により求めた。そして、得られた実験データを大気化学モデルに組み込んだ結果、この反応が中層大気の水素原子を効率的に除去し、タイタン大気中で有機物の高分子化を促進する役割を果たしていることが明らかになった。

1. はじめに: タイタンはなぜオレンジ色か

タイタンは、土星系最大の衛星であり、窒素(N₂)と数%のメタン(CH₄)を主成分とする厚い大気(地表面で約1.5気圧)をもっている。この大気中では、太陽紫外線や土星磁気圏からの荷電粒子をエネルギー源に活発な化学反応が起きており(図1)、その結果、CH₄やN₂といった単純な分子から、ベンゼン(C₆H₆)やジアセチレン(C₄H₂)などの中程度の質量の分子や、さらに質量数1000を超える高分子からなる有機物エアロゾルまでが生成されている[1, 2, 3]。生成した褐色の有機物エアロゾルは大気中で全球的に分布し、タイタンを太陽系でもユニークなオレンジ色の天体にしている。特に、大気高度500km以下では厚いエアロゾル層が存在し、これが太陽光の大部分を吸収することで大気の熱収支をコントロールし、大気循環やCH₄循環(CH₄の雲、降雨、河川や湖の形成)の維持・駆動に重要な役割を果たしている(図1)[4, 5]。また、このような還元

大気での高分子有機物の合成は、生命の起源論において、また、原始地球での大気進化を考える上でも多くの示唆に富んでおり[6]。タイタンの重要性は、それが惑星スケールでの有機物の化学進化プロセスを調べることの出来る、太陽系唯一の天然実験場に喩えられることから明らかである。

では、タイタンを現在のタイタンたらしめる、高分子有機物の活発な合成を可能にしている要因は何であろうか?それは、端的に言えば、光化学反応の過程で生成する水素が効率的に除去されているということである。大気中での有機分子の高分子化とは、言い換えればCH₄のような単純な分子から水素(H)原子を除去し、不飽和分子化(例えば、C₄H₂、C₆H₂や、これらから生成されるさらに高分子の炭化水素)していくプロセスであるといえる。したがって、もし反応性の高いH原子が大気から効率的に除去されなければ、不飽和分子はH原子と反応してCH₄にもどり、高分子化はおきにくくなる。

惑星と衛星の大気において、水素を効率的に除去する最も重要な条件は、天体の重力が小さいことである。実際、重力が大きく水素(H₂)分子が大気から逃げられない木星や土星では、不飽和分子がH原子やH₂分子と反応しCH₄に戻ってしまうため、CH₄を含む大気を

1. 東京大学大学院新領域創成科学研究科
2. University of Arizona
3. CNRS/UPMC
4. SETI Institute
5. NASA Ames Research Center

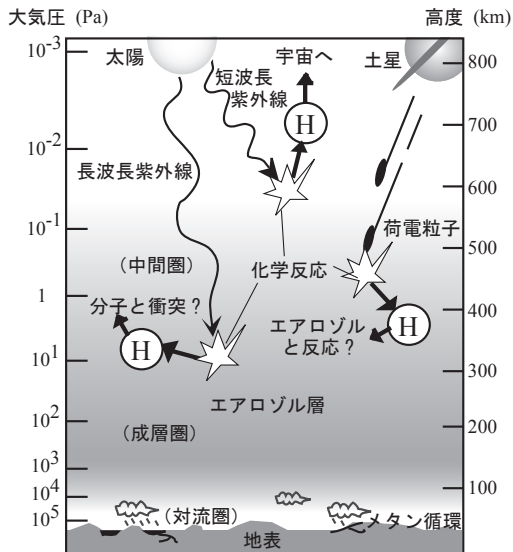


図1: タイタン大気構造と大気中の化学反応の概念図。タイタン大気では、紫外線や荷電粒子によって活発な化学反応が起きており、その結果、生成される水素原子(H)の行方が大気組成やエアロゾル生成率に大きく影響する。

もちながら、タイタンのような濃密な有機物エアロゾル層は形成されていない。一方で、重力の小さいタイタンでは、H原子や H_2 分子は宇宙空間にすばやく散逸するため、不飽和な高分子を生成しやすい環境にあるといえる[1]。

しかしながら、重力が小さければ水素が効率よく除去されるかという点、話はそれほど単純ではない。タイタンの高度600km以上の高層大気では、 CH_4 などの光分解で生成された反応性の高いH原子は、不飽和分子と反応する前に宇宙空間に逃げることができる[7]。しかし、高度600km以下の中層大気(成層圏・中間圏)では、大部分のH原子は宇宙空間に逃げていく前に不飽和分子と衝突し、反応してしまう(図1)[1, 7]。つまり、厚い大気が存在するタイタンのような天体の場合、高層大気以外で生成された多くのH原子は簡単には宇宙空間に散逸できず、有機物の高分子化を阻害してしまう可能性がある。実際、現在のタイタン大気における不飽和炭化水素の濃度を、光化学モデルで再現しようとする、何らかの効率の良いH原子の除去プロセスが中層大気に必要となるということも示唆されている[1]。過去の光化学モデルでは、この不飽和炭化水素量を観測と合わせるため、実験的にほとんど調べられていないH原子除去プロセス(例えば、 C_4H_2 触媒反応[1]

やエアロゾルの表面不均一反応[7, 8])の反応率を仮定的に与えてきたが、現実のタイタン中層大気で、どのようなプロセスがH原子の効率的な除去を行っているのかは、長らく未解決の問題であった。

本稿では、このタイタン中層大気におけるH原子の除去プロセスとして、我々が近年行ってきた、有機物エアロゾルの表面不均一反応(詳細は2節)に注目した一連の研究を紹介する[9, 10]。この研究において、我々は、不均一反応によるH原子除去プロセスの定量的な反応速度を室内実験により求め[9](3節)、この反応が、タイタン中層大気における主要なH原子の除去プロセスである可能性が高いことを示した[10](4節)。さらに、本稿ではこれらの結果に加え、タイタン表層環境進化に対し、エアロゾル不均一反応が果たした役割や今後の課題についても議論したい。

2. 有機物エアロゾルの不均一反応

固体有機物と気相中のH原子との不均一反応は、これまで主に表面化学や応用物理の分野で広く研究が行われてきた[11, 12, 13]。例えば、カーボンナノチューブにH原子を照射し水素の貯蓄材として機能化させる研究や、水素化アモルファス炭素膜(以下、a-C:H)の半導体特性を変化させる研究が行われている。これらの研究結果によると、固体有機物とH原子との化学反応は、主に、(1)気相中のH原子が固体有機物に含まれている別のHと結合し、気体 H_2 として放出される反応(H_2 結合反応)と、(2)H原子が固体有機物中の不飽和結合($C=C$ など)に付加され、固体有機物を水素飽和化していく反応(水素化反応)の2つのプロセスで成り立っていると考えられる。

これらの反応は、タイタンの有機物エアロゾル表面でも同様に起き、活性なH原子を中層大気から除去している可能性が考えられる(H_2 結合反応で生成された H_2 は、反応性が非常に低く、他の分子と反応することなく宇宙空間に散逸するため、結果的にH原子の除去プロセスになる[1])。Bakesら[8]は、化学構造がタイタンの有機物エアロゾルに近いと考えられるa-C:Hへ、室温(300K)でH原子を照射する実験により求められた H_2 結合反応の反応速度を、活性化エネルギーを仮定することで、タイタン中層大気の温度領域(160–180K)まで外挿し、この不均一反応による大気組成や

水素収支への影響を調べた。しかしながら、表面化学における過去の実験では、温度条件(>300K)や固体有機物がタイタンの条件とは大きく異なり、また仮定した活性化エネルギーも実験により求められたものではないため、この外挿結果には大きな不確定性が残る。

そこで本研究で行う実験では、まずタイタンの有機物エアロゾル模擬物質を固体有機物として用いた場合でも、上記の不均一反応が起きるかどうかを定性的に確かめることを第1の目的とする。その上で、室温(300K)からタイタン大気条件の低温(160K)まで温度を変化させ、不均一反応の反応速度を求めていく。

3. 不均一反応実験

3.1. 実験装置・手順

本研究では、有機物エアロゾルとH原子との不均一反応を調べるため、気相中のH原子に対し同位体ラベリングを行った。具体的には、タイタン有機物エアロゾル模擬物質(以下、タイタンソリン(Titan tholin)と呼び、実際のタイタン大気有機物エアロゾルと区別する)を N_2 と CH_4 の混合ガスから生成し、それに重水素(D)原子を照射した。したがって、気体HD分子の生成はタイタンソリンにおける上記の H_2 結合反応の証拠となり、タイタンソリン中のD濃度の増加は水素化反応の証拠となる。本研究では分析として、照射後の気体分子のガス分析を四重極質量分析計(QMS)(SRS; RGA200)を用いて行い、照射後のタイタンソリンの赤外分光分析をフーリエ変換赤外分光計(FT-IR)(Nicolet; Nexxus 670)、元素分析を二次イオン質量分析計(SIMS)(dynamic SIMS at Evans Analytical Group)を用いてそれぞれ行った。実験装置の詳細は、文献[9]を参照していただきたい。

以下に実験手順を簡単に述べる。石英ガラス製真空反応管内に、KBr基板($\Phi 25 \times 2\text{mm}$)(PIKE社製)をセットし、真空排気した後、 N_2/CH_4 混合ガス($N_2/CH_4 = 9/1$, 圧力40Pa)(Matheson Tri-Gas; Research purity)を電子式流量計を介して導入する。そして、低温プラズマ照射(RF power supply; Advanced Energy; RFX600A)を行うことにより、真空反応管の内壁及びKBr基板の上にタイタンソリンを作成した。BET法による表面積測定と電子顕微鏡観察の結果、基板上に生成

されたソリンの形状は、凹凸の少ないフィルム状であることが確認された。この実験条件で生成されたソリンの光学特性は、ボイジャー探査機によるタイタンエアロゾルの観測結果を良く説明することが知られている[4, 14]。

低温プラズマ照射後、タイタンソリンが蒸着したKBr基板を石英反応管から取り出し、D原子照射実験装置に移した。D原子照射実験装置は、D原子源部と真空チェンバー部からなり、D原子源部では、マイクロ波放電(2.45GHz)(Ophos Inst.; MPG4M)で標準 D_2 ガス(Matheson Tri-Gas; Research purity)からD原子を生成する。D原子源部とチェンバー部の間は、テフロン製のプラグでつながっており、D原子はテフロンプラグを通り、真空チェンバー部にセットされたタイタンソリンに照射される。タイタンソリン表面へのD原子フラックスは、約 $8 \times 10^{16}/\text{min}/\text{cm}^2$ であった[9]。D原子照射前後、タイタンソリンの赤外分光分析およびSIMS分析を行った。ガス分析では、タイタンソリン生成に用いた石英ガラス製反応管に直接D原子源を取り付け、 D_2 ガスを真空反応管に流す。その後、D原子源のマイクロ波放電によりD原子照射を開始させ、下流側で気体の質量分析を行った。

3.2. 実験結果

3.2.1. 反応メカニズム

タイタンソリンへのD原子照射実験の分析結果より、タイタンソリンにおいても H_2 結合反応と水素化反応が進行することが確かめられた(図2)。また、両反応

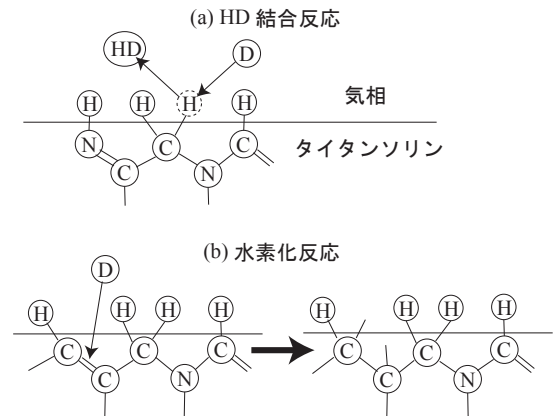


図2: タイタンソリンへのD原子照射による不均一反応((a)HD結合反応と(b)水素化反応)の反応メカニズム概念図。

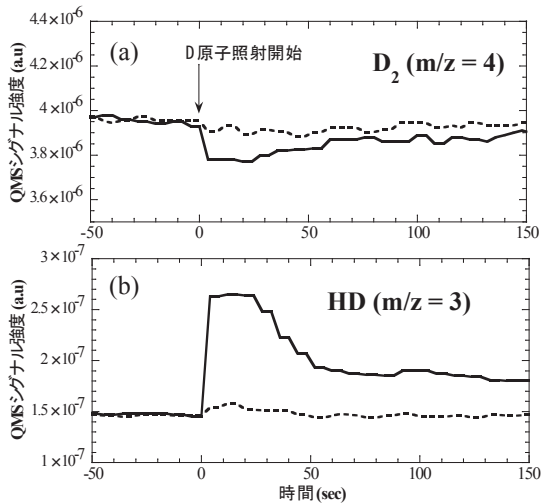


図3: タイタンソリンへのD原子照射による、(a) D_2 分子 ($m/z = 4$)と(b) HD分子 ($m/z = 3$)のQMSシグナル強度の変化(実線)。破線は、タイタンソリンが蒸着していない真空反応管へD原子照射を行った結果である。両実験とも、D原子照射は時間0秒に開始した。

の反応速度を比較した場合、水素化反応の方が H_2 結合反応よりも早く進行し、タイタンソリンの表面がD原子照射によって、徐々に水素で飽和化していることが分かった。以下では、それぞれの分析に関する詳細な結果を紹介する。

気体分子の質量分析: タイタンソリンへのD原子照射前後の D_2 及びHD量の時間変化を図3に示す(実線)。照射前には、 D_2 とHD(標準 D_2 ガスの不純成分)がおよそ一定流量でQMSに流れ込んできている。しかし、D原子照射の開始と共に、HDは急増し D_2 は減少しているのが分かる。これは、 D_2 分子から生成したD原子が、ソリンに含まれるHと結合し、HD分子として放出されたためであると考えられる。一方、タイタンソリンの蒸着していない真空反応管へD原子照射を行った実験(破線)では、HDの顕著な増加は見られなかった。これらの結果は、タイタンソリンとD原子の間で、HD結合反応が起きていることを示唆する。

タイタンソリンの赤外分光分析: 図4は、D原子照射後と照射前のタイタンソリンの赤外吸光度の変化量である。波数2500-2000 cm^{-1} 領域において、D原子照射後にC-D、N-D結合が生成していることから、ソリンへのD原子の付加(水素化反応)がおきていることが分かる。また、波数3500-2800 cm^{-1} 領域では、C-H、N-H結合がD原子照射により減少しており、この結果

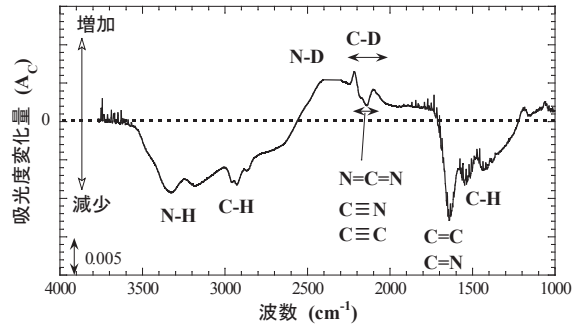


図4: D原子照射後(15分)と照射前のタイタンソリンの赤外吸光度の変化量($A_c = A - A_0$) (ここで、 A は照射後のタイタンソリンの吸光度、 A_0 は照射前の吸光度)。したがって、 A_c が正(点線より上)になるバンドは、D原子照射によりその結合が生成していることを意味し、逆に負に(点線より下)になるバンドは、その結合が失われていることを意味する。

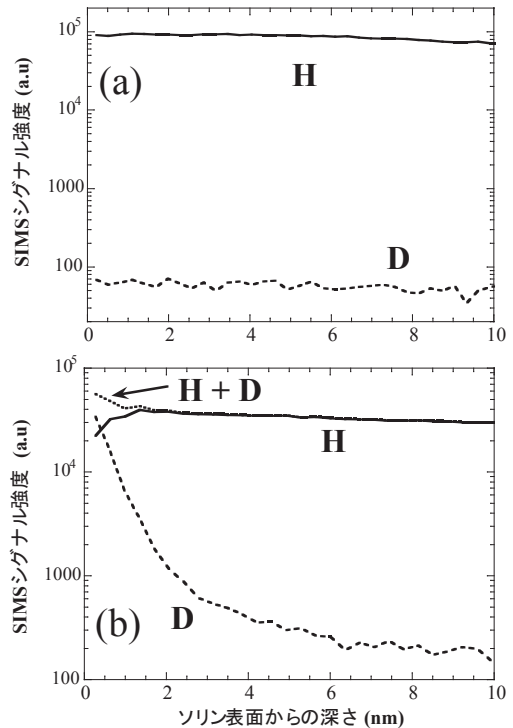


図5: SIMSによる、(a) D原子照射前と(b) 照射後のタイタンソリンのHとD濃度の深さプロファイル。D原子照射時間は、15分間である。

は、HD生成によりソリン表面のHが失われていることで説明される。HD生成はソリン内の水素をはぎ取るためソリン表面を水素不飽和にするが、一方で、D原子が付加される水素化反応は、不飽和結合を減少させ、ソリン表面を水素飽和化していく。赤外分光分析

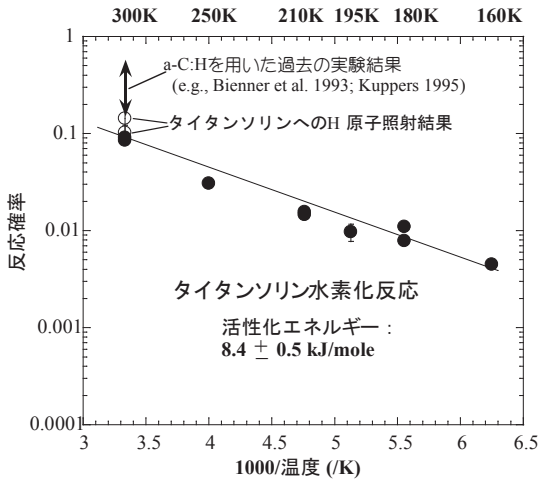


図6: タイタンソリン表面温度に対する水素化反応の反応確率のアレニウスプロット(黒丸点: 実験結果). 300 Kにおける矢印と白丸点は, a-C:Hを用いた過去の実験による[11, 12] 水素化反応の反応確率の範囲と, 本研究によるH原子照射によるタイタンソリンの水素化反応の反応確率をそれぞれあらわす.

の結果, 不飽和結合(C=C, N=C=Nなど)がいずれもD原子照射により減少していることから, 水素化反応がHD結合反応よりも早く進行し, タイタンソリン表面は水素飽和化されていることが示唆される.

タイタンソリンの元素分析: これらの結果は, SIMSを用いた元素分析結果によっても確認された. 図5は, D原子照射前後のタイタンソリン表面からのH濃度とD濃度の深さプロファイルを示す. 照射前に比べ, 照射後には表面1-2nmで急激にD濃度が上昇し, H濃度が減少していることが分かる. 図5で見られるD濃度の上昇は, 水素化反応がソリン表面で起きていることを, またH濃度の減少は, HD結合反応が起きていることをそれぞれ示している. さらに図5を注意深く見ると, HとD濃度の合計が, ソリン内部に比べて表面1-2nmで1.6倍に上昇していることが分かる. この結果は, ソリン表面が水素飽和化していることを示し, 赤外分光分析の結果とも調和的である. またこれらの結果は, 気相中のD原子のタイタンソリンへ侵入することができる侵入深さが, およそ1-2nm程度であることを示唆しており, この値はa-C:HへのDの侵入深さ(~1nm, [13])ともよく一致する.

3.2.2. 水素化反応

本節と次節(3.2.3.)では, タイタンソリンにおける

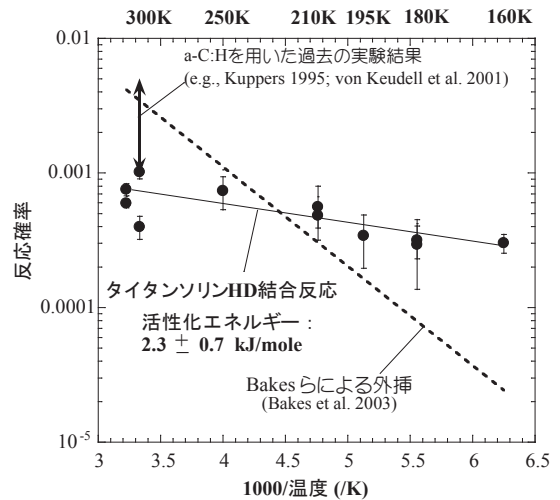


図7: タイタンソリン表面温度に対するHD結合反応の反応確率(η_{abs})のアレニウスプロット. 300 Kにおける矢印は, 図6同様, a-C:Hを用いた過去の実験[12, 13]によるHD結合反応の反応確率の範囲をあらわす. 破線は, Bakesら[8]による, 活性化エネルギーを仮定し, 低温領域に外挿した反応確率を示す.

水素化反応とHD(H₂)結合反応の反応速度を得るために反応確率, すなわち1個のD原子の衝突でその反応が起こる確率を, ソリン表面温度をパラメタにそれぞれ求めていく.

水素化反応の反応確率は, 赤外分光分析によるC=C及びC=N結合(波数1660-1620cm⁻¹)の減少量の時間変化を, D原子照射量の関数としてプロットしたときの傾きから求める. ソリンの温度は, D原子照射装置内にセットしたKBr基板をヘリウム冷凍機(CTI-Cryogenics; Model SC)を用いて冷却することで調整する. 測定した吸光度変化から, C=C, C=N結合の減少量への補正は, 文献[9]を参照していただきたい.

図6は, ソリン表面温度に対する水素化反応の反応確率(η_{hydro})のアレニウスプロットである. 今回の実験結果から, η_{hydro} に関して以下の経験式が得られる;

$$\eta_{\text{hydro}} = 2.08 (\pm 0.64) \times \exp(-1000/T). \quad (\text{式1})$$

ここで, T はソリン表面温度である. また, 図6には過去のa-C:Hを用いた実験結果も示しており(矢印)[11, 12], 我々のタイタンソリンを用いた実験結果は, a-C:Hの結果に比べ反応確率が低く, a-C:Hの反応確率の1/2-1/10倍程度であることがわかる.

この反応確率に見られる差異の理由として, 以下の2つが考えられる. まずは, 用いている固体有機物の元素組成の違いである. 過去の実験で用いていたa-C:

H中のH/C比はおよそ0.4-0.6 [12]であるのに対し、タイタンソリン中のH/(C+N)比はおよそ1.0である。したがって、a-C:Hの方が照射以前に不飽和結合をより多く含んでいるため、D原子が付加できる結合サイトが多く、水素化反応がおきやすいのかもしれない。もう1つの理由は、照射するD原子の並進運動エネルギーの差である。a-C:Hを用いた過去の実験の多くは、D原子源として高温(~2000 K)に熱した金属フィラメントを用いている。その場合、照射されるD原子の並進運動エネルギー(~1 eV)は、本実験で用いているマイクロ波放電による一般的な原子の並進運動エネルギー(0.03-0.05 eV)より20-30倍も大きくなる(文献[9]やその中の参考文献)。したがって、この原子の並進運動エネルギーの差が、水素化反応の反応確率の差にあらわれているのかもしれない。

3.2.3. HD結合反応

HD結合反応の反応確率は、前節の水素化反応と同様、赤外分光分析によるC-H及びN-H結合(波数3500-2800 cm^{-1})の減少量の時間変化を、D原子照射量の関数としてプロットしたときの傾きから求める。図7は、HD結合反応の反応確率(η_{abst})のアレニウスプロットである。これらの実験結果から、 η_{abst} に関する以下の経験式が得られる:

$$\eta_{\text{abst}} = 0.19 (\pm 0.06) \times 10^{-2} \times \exp(-300/T). \quad (\text{式2})$$

図7には、比較のためa-C:Hを用いた過去の実験の反応確率も示してある(矢印) [12, 13]。水素化反応と同様、我々のタイタンソリンを用いた実験結果は、a-C:Hの結果に比べて反応確率が低く、a-C:Hの反応確率の1/5-1倍程度である。この原因は、前節で述べたように原子の並進運動エネルギーの違いによるものかもしれない。また、図中の破線は、Bakesらによって見積もられた、室温(300K)でのa-C:Hの反応確率を、タイタン大気温度へ外挿した際に用いられた理論式の計算結果である[8]。Bakesらは外挿の際、不均一反応に対し高い活性化エネルギーを仮定していた。そのため、タイタン温度領域(160-180K)で、我々の実験結果と比較すると、反応確率を1/10倍程度小さく見積もっていたことがわかる。我々の実験において確認された、反応確率がソリン表面温度に大きく依存しないという結果は、不均一反応の反応メカニズムが、D原子が表面に吸着・拡散した後にHと反応するタイプ(Langmuir-

Hinshelwood(LH)メカニズム)ではなく、表面衝突したD原子が吸着せずに、そのまま衝突地点のHと反応するタイプ(Eley-Rideal(ER)メカニズム)で主に進行していると考えるところで説明ができる。Bakesらは、反応が表面温度に強く依存するLHメカニズムを暗に仮定していたため、タイタン温度領域での過小見積もりにつながったと考えられる。

3.3. タイタンへの応用と不確定性

今回の実験結果は、タイタン大気においても、H原子が有機物エアロゾルと衝突することで水素化反応とH₂結合反応が起こる可能性を強く示唆する。しかし、いくつかの点において実験室とタイタン大気の反応条件は異なるため、実験により得られた反応確率が、タイタン大気へ直接適用できるかについては議論が必要である。ここでは、(1) D原子を用いたことによる反応確率への影響、(2) 実験室とタイタン大気での原子の並進運動エネルギーの違い、(3) 表面が水素で飽和する可能性について、それぞれタイタンに応用した場合の問題点・不確定性を簡単に述べる。

(1) D原子による影響: 本研究では、気相中の原子を同位体的にラベリングするためD原子を用いた。しかしながら、実際のタイタン大気では、不均一反応のほとんどがH原子によって引き起こされる。したがって、もしH原子による反応確率がD原子と大きく異なっていた場合、実験によって得られた結果を直接タイタンに適用することはできなくなる。そこで我々は、室温でタイタンソリンにH原子を照射し、C=CおよびC=N結合の変化率から水素化反応の反応確率を求める実験も行った(図6)。その結果、H原子を用いた反応確率は、D原子を用いた反応確率の1.0-1.5倍の違いしかなく、両者に顕著な違いはあらわれなかった。a-C:Hを用いた過去の実験でも、HとD原子による反応確率の比較が行われているが、その結果でも両者に大きな差はなく、我々の結果とも整合的である[11]。赤外分光分析では、H原子を照射した場合のH₂結合反応の反応確率を求めることは出来ないが、上記の水素化反応の結果やa-C:Hを用いた実験結果から判断して、D原子を用いたことによるH₂結合反応の反応確率への影響も小さいと考えられる。

(2) 原子の並進運動エネルギー: 不均一反応が上記のERメカニズムで進行しているとする、照射され

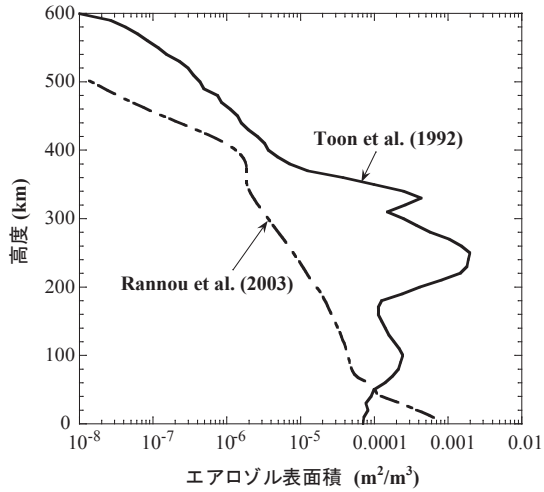


図8: Toonら[16]とRannouら[17]のエアロゾルモデルによるタイタン大気中の単位体積当りのエアロゾル表面積。

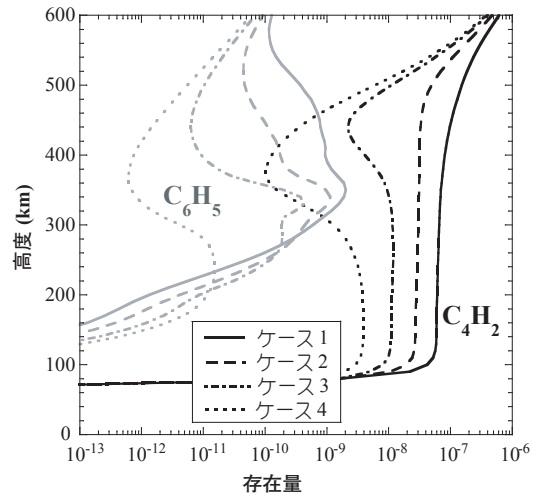


図9: 大気中のC₄H₂とC₆H₆の存在量の計算結果。図中のケース1と2は、本研究によって得られた実験結果をモデルに組み込んだ結果。ケース3はBakesら[8]の反応確率を用いた場合の結果で、ケース4はエアロゾルによる不均一反応を組み込まない場合の結果を示す。

る原子の並進運動エネルギーが、反応確率の決定に大きな影響を与えている可能性がある。実際、我々の実験条件でのD原子の並進運動エネルギーは約0.03–0.05 eVであり、これは過去のa-C:Hを用いた実験の並進運動エネルギー(～1 eV)よりは低いものの、それでもタイタン中層大気でのH原子の並進運動エネルギー(0.01–0.02 eV)に比べると2–5倍程度大きい(文献[9]やその中の参考文献)。単純に原子の並進運動エネルギーと反応確率がアレニウス則の関係にあると仮定すれば、a-C:Hを用いた過去の実験と我々の実験の反応確率から判断して、我々の実験によって得られた反応確率は、タイタン大気での反応確率に比べ2–3倍程度大きい見積りになる。しかし、次節や文献[10]にあるように、反応確率で最大2–3倍程度の違いが、大気組成に与える影響は、C₄H₂やC₆H₆など最も影響を受けやすい不飽和分子に対しても、大気存在量が1–1.5倍増加する程度であり、大気中の水素取支に与える影響も小さい。一方、エアロゾルの不均一反応を考慮する場合と考慮しない場合を比べると、これら分子の大気存在量は最大で約500倍も増加する。したがって、原子の並進運動エネルギーの違いによる反応確率の不確かさが、今回の研究の結論を大きく左右することはないと考えられる。しかしながら、これは単純に原子の並進運動エネルギーと反応確率がアレニウス則にある

と仮定した場合であり、今後は原子の並進運動エネルギーを変化させ、よりタイタンに近い条件での反応確率の測定実験を行う必要があるだろう。

(3) エアロゾル表面の水素による飽和: 我々の実験結果は、タイタンの温度条件でもD原子照射によってソリン表面が徐々に水素で飽和化することを示している。もし、タイタン大気中で有機物エアロゾル表面の飽和化が進行すると、不飽和結合が少なくなり、水素化反応の反応確率は徐々に低下すると考えられる。そして、最終的にH原子が侵入できる深さ(～1nm)まで完全に水素で飽和されると、水素化反応はH₂結合反応によるHのはぎ取りに律速されると考えられる。

タイタンソリンが、表面1 nmまで完全に水素化されるのに必要な単位表面積当りのD原子の衝突回数を、ソリンの密度、元素比、水素化反応確率から見積もると、およそ(2–5) × 10¹⁹ cm⁻²となる。一方、タイタンエアロゾルの沈降モデルと光化学モデルによると、高層大気で生成したエアロゾルが、中間圏(高度300–600km)を沈降する間に、その表面に衝突するH原子の衝突回数は10¹⁶–10¹⁷ cm⁻²と見積もられる[9]。この衝突回数では、エアロゾル表面を完全に水素化するには足りないため、中間圏では水素化反応とH₂生成反応は共に活発におきていると考えられる。一方、エアロゾルが中間圏を通過し、成層圏(高度50–300km)を沈降している間、

エアロゾル表面に衝突するH原子の衝突回数は 10^{20} – 10^{21} cm⁻² [9]に達すると見積もられる。その場合、エアロゾル表面は水素で飽和し、水素化反応の反応確率が低下するだろう。したがって、我々が求めた水素化反応の反応確率(式1)を適応できるのはタイタンの中間圏までであり、成層圏には適応できない。しかしながら、成層圏下部において表面が水素化してしまった場合でも、水素化反応はH₂結合反応によって律速され、式2の反応確率で進行し続ける。そして、エアロゾルは、H原子を取り込む働きは失われるものの、H原子をH₂分子に結合させる触媒として働くことで、反応性の高いH原子を大気から除去する役割を果たすと考えられる。

4. タイタン大気化学への影響

最後に、実験によって得られた不均一反応の反応確率を、タイタンの大気化学モデルに組み込み、大気組成や水素原子の収支への影響を調べる。用いたモデルはタイタン大気の1次元鉛直光化学モデルである。扱う化学種はC₆化合物までの42種、317反応式であり、それ以上の高分子になった場合は、計算の都合上、エアロゾルになったとみなし、光化学反応計算から除いた。詳細なモデルに関する記述は、文献[7, 10, 15]を参照していただきたい。

今回は特にエアロゾルの不均一反応の影響に焦点をあてるため、有機物エアロゾルの高度分布と反応確率のみを可変な設定パラメータとし、他の計算条件(大気中の拡散係数など)は文献[15]のものを用いた。エアロゾルの高度分布は、ポイジャーによるタイタンのアルベド観測結果を再現する2種類のモデルを用いた。1つは、エアロゾルを0.1 μmの球粒子と仮定し、エアロゾルの合体成長は扱っていないToonらのモデル[16]、もう1つは、エアロゾルの合体成長を考慮に入れ、0.06 μmのモノマーが集まったアグリゲイトの形状を考えているRannouらのモデル[17]である。それぞれの高度での単位体積あたりのエアロゾル表面積を図8に示す。

不均一反応については、4通りの計算を行った。ケース1では、エアロゾルの表面が水素で飽和することなく、水素化反応とH₂結合反応がそれぞれ式1, 2の反応確率で起きる場合。ケース2では、エアロゾルの表面は水素で飽和しており、水素化反応がH₂結合反応

によって律速されている(両反応とも式2の反応確率で起きる)場合である。3.3節で述べたように、エアロゾルは大気を沈降中に表面が水素で飽和すると考えられるため、現実のタイタン大気ではケース1と2の中間的なH原子の除去効率であると考えられる。比較のため、ケース3ではBakesら[8]の外挿式による反応確率を与え、ケース4は、不均一反応が起きない場合を計算した。

4.1. 大気化学モデル計算結果

有機物エアロゾルの不均一反応を導入することにより、エアロゾルが分布する中層大気(高度100–600km)の大気組成や水素収支に大きな影響が現れる。ここでは、紙面の都合によりすべての計算結果を紹介することは避け、最も重要な結果のみを紹介したい。

(1) 大気組成への影響: 不均一反応の導入により、H原子が効率よく大気から除去されることで、飽和炭化水素の量が減少し、不飽和炭化水素の量が増加する。また、大気中の不飽和炭化水素存在量への影響は、高分子炭化水素ほど大きい。これは、低分子炭化水素にあらわれる小さな影響が、それらを材料に生成される高分子では大きく拡大されるためと考えられる。代表的な高分子不飽和炭化水素であるC₄H₂やフェニルラジカル(C₆H₅)の大気存在量の高度プロファイルを図9に示す。不均一反応を考慮しないケース4に比べ、それを考慮するケース1, 2の不飽和炭化水素の大気存在量は数10から数100倍も大きくなる。実際のタイタン大気では、これらの炭化水素が、さらなる長鎖の炭化水素や多環芳香族炭化水素へと重合され、エアロゾルを構成する材料物質になると考えられており、それらの大気存在量が増加するという事は、大気中でのエアロゾルの生成も活発に行われていることを示唆している。一方、分子量の小さいC₂炭化水素(アセチレン(C₂H₂)など)の大気存在量は、エアロゾルによる不均一反応を組み込んでも最大10%程度しか変わらず、不均一反応による影響は非常に小さい。

(2) 水素収支への影響: 図10に、中層大気におけるH原子の消費率の合計(実線)と、エアロゾル不均一反応によるH原子の消費率(破線)の高度プロファイルを示す。エアロゾル不均一反応によるH消費は、中層大気全体のH消費の約50–70%を占め、この反応がH原子除去の主要プロセスであることが分かる。一方、不均一反応を考慮しないケース4では(図10c)、H原子は

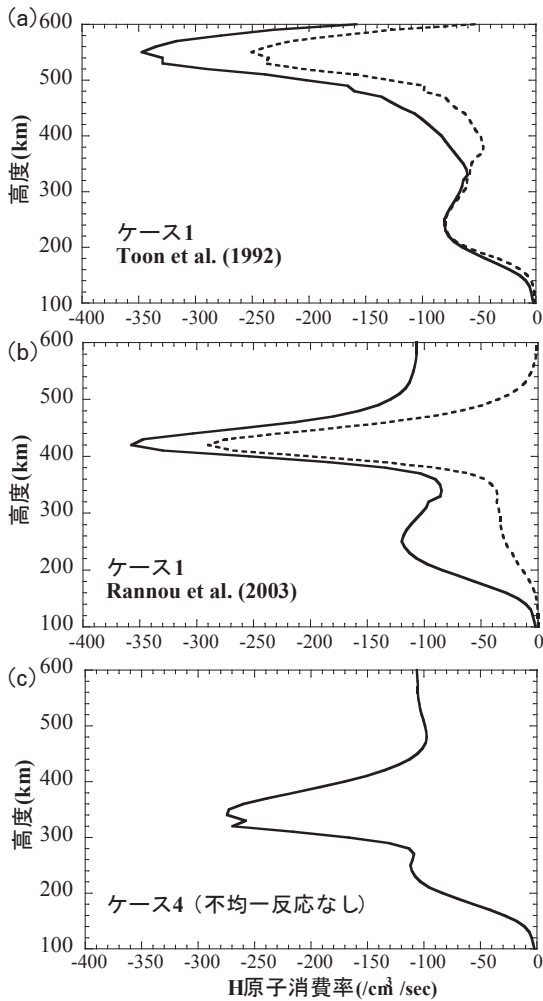


図10: H原子の消費率の合計(実線)と、その中でエアロゾル不均一反応によるH原子の消費率(破線)の高度プロファイル。(a) Toonら[16]のエアロゾル分布を用いたケース1の結果。(b) Rannouら[17]のエアロゾル分布を用いたケース1の結果。(c) 不均一反応なしのケース4の結果。

不飽和分子との反応によって消費され、不飽和炭化水素の大気存在量を低下させ、飽和炭化水素量を増加させている。

不均一反応が、タイタン大気上端からのH₂の散逸率に与える影響は、エアロゾルの表面の水素飽和の度合いにより異なる。ケース1の場合、H原子は主にエアロゾル内に取り込まれるため、不均一反応を考慮しない場合(ケース4)に比べ、中層大気でのH₂生成率は低く、H₂散逸率も5-10%ほど小さくなる。一方、水素飽和しているケース2の場合、H原子はH₂分子となることで消費されるため、中層大気でのH₂生成率

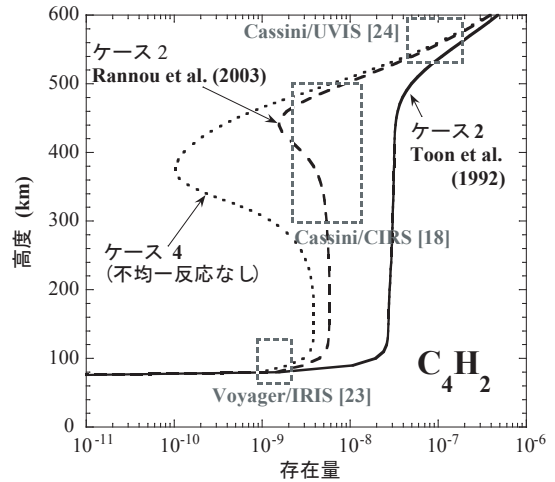


図11: Toonら[16]とRannouら[17]のモデルを用いた場合(それぞれケース2)と、不均一反応なしのケース4の場合のC₄H₂存在量の計算結果と、ボイジャー探査機[24]、カッシーニ探査機による観測結果[18, 25]との比較。

が高く、H₂散逸率はケース4に比べ5-10%ほど大きくなる。近年のカッシーニ探査機による、H₂散逸率の観測値はおよそ $1.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり[26]、この値は、ケース2のH₂散逸率、 $1.11 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ に近い。一方、H原子の散逸率は、ほとんど高層大気における光化学反応によるH原子の生成プロセスにコントロールされているため、中層大気での不均一反応の影響は非常に小さい。

(3) カッシーニ探査結果との比較: 近年のカッシーニ探査によって、これまで良くわかっていなかった中層大気の詳細な化学組成が明らかになってきた[18]。図11は、カッシーニやボイジャー探査機による中層大気C₄H₂存在量の観測結果と、Toonら[16]とRannouら[17]のエアロゾル分布モデルを用いたときのC₄H₂高度プロファイルの計算結果を比較したものである。特に、高度300-500kmでは、Rannouらのエアロゾル分布モデルの方が、Toonらのモデルや不均一反応を考慮しないケース4より、観測値をよく再現していることがわかる。Toonらのモデルでは、エアロゾル形状を単一の球粒子と仮定しているが、Rannouらのモデルではエアロゾルの合体成長を考慮し、形状はアグリゲイト状であると考えている。これに対し、近年のホイヘンスプローブによる観測結果では、成層圏下部ではエアロゾルの形状がアグリゲイトであることが示さ

れており[19]、我々の結果も、間接的ではあるが、タイタン中層大気のエアロゾル分布や形状が、Rannouらのアグリゲイトモデルに近いことを支持している。また、不均一反応を考慮しないケース4では、高度300–500kmの C_4H_2 観測量を再現することは難しい。これらの結果は、エアロゾル不均一反応により、タイタン中層大気の化学組成を再現できるだけの十分な効率でH原子が除去されていることを示している。

4.2. タイタン表層進化への応用と課題

4.2.1. エアロゾル・フィードバック

数値計算の結果、エアロゾル不均一反応は、大気中のH原子を効率的に除去し、タイタン大気中の高分子の不飽和炭化水素の存在量を増加させることがわかった。このことは、エアロゾルと大気組成の間に正のフィードバックが存在することを示唆している。例えば、何らかの原因で大気中のエアロゾル数密度が上昇したとする。エアロゾル数密度の増加は、不均一反応の表面積増加を意味し、これにより大気中のH原子はより多く除去される。その結果、大気中の高分子不飽和炭化水素量が増加する。前節で述べたように、高分子不飽和炭化水素はエアロゾルの材料物質となるため、この大気組成変化はさらなるエアロゾル数密度の増加とH原子の除去を引き起こし、エアロゾル層は濃密なものになっていく。

このエアロゾル・フィードバックは、2つの要因で最終的にとまると考えられる。1つは、大気化学反応のエネルギー源(太陽紫外光や荷電粒子)がフィードバックを制約する場合である。つまり、たとえエアロゾル・フィードバックが働いたとしても、化学反応を引き起こす太陽紫外光や荷電粒子などのエネルギーの総量は変わらないため、それらが大気中での不飽和炭化水素やエアロゾルの生成率の上限になることが考えられる。もう1つの可能性は、エアロゾルの反温室効果による大気 CH_4 濃度の減少がエアロゾル生成率を制約する場合である。エアロゾルは、太陽光遮蔽による反温室効果で地表を冷却する[4]。したがって、エアロゾル・フィードバックが働き、濃密なエアロゾル層が生成されると、地表温度の低下と大気中の CH_4 濃度の低下を引き起こす。その結果、大気中では高分子不飽和炭化水素の存在量が低下し、最終的にエアロゾル・フィードバックにブレーキがかかる可能性も考えられる。

このエアロゾルによる正のフィードバックは、タイタンの表層環境進化に対しどのような役割があるのだろうか？カッシーニ探査機の観測と内部進化モデルから、タイタン大気中の CH_4 は、内部の熱対流に起因した大規模な低温火山ブリュームのような間欠的イベントで供給された可能性があることが示唆されている[20]。その場合、大気中に大量に供給された CH_4 の温室効果と、広範囲にわたる大規模な低温マグマの噴出により、表面気温が急上昇することが予想される。しかし一方、 CH_4 の供給により大気中でエアロゾルの生成が開始すると、上記のエアロゾル・フィードバックで比較的短時間で現在のような濃密なエアロゾル層が形成されることになる。この濃密なエアロゾル層は、上記のように反温室効果で地表を冷却し、 CH_4 放出による地表の急激な温度変化を抑える可能性がある。したがって、エアロゾルは低温火山の噴火や隕石衝突といった急激な環境変動にブレーキをかける役割があるかもしれない。本研究のモデルでは、エアロゾル分布を固定させていたため、タイタンにおいて上記のようなフィードバックが本当に働くのかは分からない。今後、大気組成とエアロゾル数密度、地表温度がカップリングした大気化学放射伝達モデルによって、エアロゾルがタイタン表層進化に対して果たした役割を検証していく必要があるだろう。

4.2.2. エタンはどこへ消えた

1980年のボイジャー探査機のフライバイの後、タイタンの地表は、深さ数100–1000mにも達する液体のエタン(C_2H_6)の海で全球的に覆われているかもしれないという予測があったことは有名である[1]。この予測は、 CH_4 の光化学反応の主な生成物である、 C_2H_6 の45億年間の積算の生成量に基づき見積もられたものであった。しかし、カッシーニ探査機の観測の結果、タイタンの地表には、いくつかの小さな湖は存在するものの、全球的な海は存在しないということが明らかになった[5]。しかしそうになると、予想されていた膨大な量の C_2H_6 はどこへ行ってしまったのかという問題が残る。

この問題に対する1つの解決案は、現在のような厚いタイタン大気は40億年以上という長期間維持されていたのではなく、内部活動などで CH_4 が地表に供給されたごく最近(数億年以内)に形成されたという考えで

ある。確かに、低温火山らしき地形や、若い地表クレータ年代や内部海の存在を考えると、比較的最近の火成活動によって、 CH_4 大気が形成された可能性は高いかもしれない[5, 20]。しかしながら、地表面下の液体量の見積もりに不確定性が残るものの、現在見つまっている地表の湖の推定体積(地表全体の0.2-2%、深さ100m程度[5])は、 C_2H_6 の予想量に比べて1/100-1/1000程度と非常に小さい。

一方で、光化学モデルにより見積もられた C_2H_6 の生成率にも疑問が残る。タイタン大気中での C_2H_6 生成は、 CH_4 が光分解しH原子とメチル(CH_3)ラジカルが生成されるところからはじまる。生成した CH_3 ラジカルは、成層圏で起きる3体反応($\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$)によって C_2H_6 になる。ところが、過去の表面化学の研究結果を見ると、H原子と同様に CH_3 ラジカルもエアロゾルとの不均一反応を起こす可能性も考えられる。例えば、 CH_3 ラジカルをa-C:Hへ照射し、反応確率を求める実験結果では、 CH_3 ラジカルは、反応確率 10^{-4} - 10^{-2} というH原子と同程度の反応確率で、a-C:H内に取り込まれる反応や、表面のHと結合し CH_4 を生成する反応を起こす[13]。本研究のH原子の結果から判断して、タイタンの有機物エアロゾルでも、この CH_3 ラジカルの不均一反応が起きている可能性は非常に高いだろう。その場合、大気中の CH_3 ラジカルは、エアロゾルとの不均一反応で消費され、 C_2H_6 の生成率はその消費率の分だけ減少する。我々の計算結果では、不均一反応により中層大気の約50-70%のH原子が消費されたが(図10)、仮に、H原子と同程度の反応確率で CH_3 ラジカルの反応が起きるとすると、成層圏の CH_3 ラジカルも半分以上が不均一反応によって消費されることになる。そして結果的に、不均一反応を考慮した C_2H_6 の生成率は、従来の見積もりに比べ、1/2-1/4程度小さくなることが予想される。タイタンで本当に上記のことが起きうるのかを調べるためには、今後 CH_3 ラジカルとタイタンソリンの反応確率を求める実験を行う必要がある。このように不均一反応は、タイタンの大気化学やエアロゾルの成長過程のみならず、地表環境形成の理解に対しても重要な課題のひとつになりうる。

5. まとめ

本研究では、タイタンを例に、大気中で複雑な有機物が生成するための条件を考えてきた。特に、タイタン大気に存在する有機物エアロゾルに注目し、その表面における不均一反応の反応メカニズムと反応速度を実験的に調べた。いくつかの不確定要素があるものの、このプロセスがタイタン中層大気における、効率的なH原子の除去を担っている可能性が高い。このようなH原子の効率的な除去により、タイタン大気中では活発に不飽和高分子が生成され、現在の姿が維持されていると考えられる。

我々の描くタイタン有機物エアロゾルのライフサイクルは、以下のようなものである。高層大気(高度600km以上)では、H原子が直接宇宙空間に散逸するため、有機物の高分子化は比較的容易におこり、質量数100-1000程度のエアロゾルの“たね”が生成される[3]。これらエアロゾルのたねは、大気中を沈降し、中層大気で不均一反応により、エアロゾル自身の成長や新たなエアロゾルの生成を活性化させる。そのようにして、成層圏には濃密なエアロゾル層が形成されていく。最終的に、エアロゾルは、対流圏まで沈降し CH_4 雲や雨の凝縮核になり、地表に到達・堆積することで、砂丘などの地形を形作っていく[5]。

我々の結果は、 H_2 が散逸する程度に重力が小さく、かつ CH_4 がある程度の濃度で大気中に存在する天体であれば、エアロゾルの不均一反応によって、大気中での有機分子の複雑化は普遍的におきうることを示唆している。そのような天体の候補には、もちろん原始地球や原始火星も含まれる。原始地球においてもエアロゾルが生成していたならば、それらが果たした役割は何であろうか。近年の地球化学的研究では、エアロゾルによる太陽紫外・可視光の遮蔽効果が、地質記録に見られる硫黄循環の変化[21]や太古代・原生代におきた大規模な氷河期を引き起こした可能性も指摘され始めている[22]。また、大気中のH原子がエアロゾルに付加され地表へ再供給されることにより、大気表層の不可逆的な酸化[23]を遅らせていた可能性があるかもしれない。今後、本研究を始めとするエアロゾル研究が、タイタンのみならず、惑星科学と地球化学・地質学や表面化学を結ぶ1つのインターフェイスとなり、原始地球進化をはじめとする多くの謎に対して、新たな視

点を与えてくれることに期待したい。

謝 辞

まず、本稿を執筆する機会を与えてくださいました田中秀和博士(北海道大学)に感謝申し上げます。また、本稿に対し、有意義なコメントと丁寧な修正を加えていただいた、査読者の倉本圭博士(北海道大学)に感謝申し上げます。さらに、永原裕子博士、岩上直幹博士、佐々木岳彦博士(以上、東京大学)、渡部直樹博士(北海道大学)、Delphine Nna-Mvondo博士(Centro de Astrobiologia, Spain)には、多くの適切なコメントをいただきました、御礼申し上げます。また、Pascal Rannou博士(CNRS, France)には、カッシーニ探査によるエアロゾル観測について有益な情報をいただき、Mark Smith博士(Univ. of Arizona, USA)には、表面反応プロセスに関する助言をいただきました、感謝いたします。本研究の一部は、NASA Exobiology Grant (NNG05GQ68)と日本学術振興会の支援を受けており、併せてここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] Yung, Y. et al., 1984, *Astrophys. J. Suppli.* 55, 465.
- [2] Wilson, E. H. and Atreya, S. K., 2004, *J. Geophys. Res.* 109, E06002.
- [3] Waite, J. H., et al., 2007, *Science* 316, 870.
- [4] McKay, C. P., et al., 1989, *Icarus* 80, 23.
- [5] Lunine, J. I. and Atreya, S. K., 2008, *Nature Geosci.* 1, 159.
- [6] Kasting, J. F., 2005, *Precam. Res.* 137, 119.
- [7] Lebonnois, S., et al., 2003, *Icarus* 161, 474.
- [8] Bakes, E. L. O., et al., 2003, *Icarus* 161, 468.
- [9] Sekine, Y., et al., 2008, *Icarus* 194, 186.
- [10] Sekine, Y., et al., 2008, *Icarus* 194, 201.
- [11] Biener, J., et al., 1993, *J. Chem. Phys.* 99, 3125.
- [12] Küppers, J., 1995, *Surf. Sci. Rep.* 22, 249.
- [13] von Keudell, A., et al., 2001, *J. Appl. Phys.* 89, 2979.
- [14] Imanaka, H., et al., 2004, *Icarus* 168, 344.
- [15] Lebonnois, S., 2005, *Planet. Space Sci.* 53, 486.
- [16] Toon, O. B., et al., 1992, *Icarus* 95, 24.
- [17] Rannou, P., et al., 2003, *Planet. Space Sci.* 51, 963.
- [18] Vinatier, S., et al., 2007, *Icarus* 188, 120.
- [19] Tomasko, M. G., et al., 2005, *Nature* 438, 765.
- [20] Tobie, G., et al., 2006, *Nature* 440, 61.
- [21] Farquhar, J., et al., 2007, *Nature* 449, 706.
- [22] Lowe, D. R., and Tice, M. M., 2004, *Geology* 32, 493.
- [23] Catling, D. C., et al., 2001, *Science* 293, 839.
- [24] Coustenis, A., et al., 1995, *Icarus* 115, 126.
- [25] Shemansky, D. E., et al., 2005, *Science* 308, 978.
- [26] Yelle, R. V., et al., 2006, *Icarus* 182, 567.