

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 4 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2022

課題番号：21K18614

研究課題名(和文) 外太陽系氷天体クライオプラズマ環境シミュレーターの創成

研究課題名(英文) Development of a cryo-plasma environment simulator for icy bodies in the outer solar system

研究代表者

寺嶋 和夫 (Terashima, Kazuo)

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・教授

研究者番号：30176911

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：太陽系外惑星で観測される赤色有機物質の解明を目指し、本研究では、85Kでクライオプラズマを照射し、その後クライオプラズマを用いずに85Kから200Kまで昇温した際に、赤色を呈する氷を赤外線(IR)吸収分光法(2500-1700 cm⁻¹)で分析した。原料とは異なるIRピークの強度は、赤色発色中は照射時間と共に増加した。120K-150Kでの赤色化の消失とともに、2170cm⁻¹と1790cm⁻¹のIRピーク強度が減少した。これらのピークは、Cおよび/またはNを含む三重結合または累積二重結合とカルボニル基に由来するものと考えられる。以上より、赤色物質は、これらの官能基を含むと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

宇宙環境における“分子進化”の解明は、宇宙や生命の起源といった人類が持つ根源的な疑問に対して答えを与え、宇宙がどのように進化し、今後未来どこへ行くのか、宇宙における人類の居住は実現可能なのか、という今後の人類の生命活動に大きな指針を与える我々人類が持つ最重要な課題の一つである。本研究では、当該分野で最近熱い注目と進展を見せている“深宇宙(外太陽系)探索研究”の大きな一助とすべく“氷惑星クライオプラズマ環境シミュレーター”の開発・創成そして具体的な課題(氷惑星での赤色物質の理解)を通じて、以上のような人類の過去、そして未来にとって新しい展開が期待できる学術的および社会的な意義の高い研究である。

研究成果の概要(英文)：Recently, cryoplasma has been demonstrated to form reddish coloration on methanol- and water-containing ice surfaces below 150 K. This cryogenic-temperature-only reddish coloration could provide a clue for understanding the composition of the red organic materials observed in the outer solar system. In this study, ice with reddish coloration was analyzed by infrared (IR) absorption spectroscopy (2500-1700 cm⁻¹) during cryoplasma irradiation at 85 K and subsequent increase of the temperature from 85 to 200 K without cryoplasma. The intensities of the IR peaks, differing from those of the raw materials, increased with the irradiation time during reddish coloration. When the reddish coloration disappeared at 120-150 K, the IR peak intensities at 2170 and 1790 cm⁻¹ decreased. These peaks are thought to originate from C- and/or N-containing triple bonds or cumulative double bonds and carbonyl groups. Therefore, the reddish materials are considered to contain these functional groups.

研究分野：プラズマ材料科学、プラズマ物質科学

キーワード：外太陽系 氷惑星 クライオプラズマ 環境シミュレーター 赤色物質 IR吸収分光 質量分析 発光分光

1. 研究開始当初の背景

宇宙物質科学に貢献するプラズマ反応場

宇宙物質科学: 宇宙環境において、メタンや窒素など単純な分子が宇宙線や紫外線などのエネルギー源に作用され、生命の誕生に関与するアミノ酸や核酸等の複雑な有機物が生成されると考えられている (分子進化)。宇宙環境における分子進化の解明は、上記のように今後の人類の生命活動にも大きな指針を与える。

宇宙環境の実験シミュレーション: 宇宙における分子進化の研究法として、宇宙探査によるその場分析やはやぶさのような試料採取、さらに電波・赤外観測など様々なアプローチがあるが、効率的な探査の実現のためには、地上での実験的なアプローチによる調査対象環境への理解が重要である。そのため、宇宙物質科学においては、例えば組成や温度などのパラに着目しながら宇宙環境を室内の実験室で模擬し、エネルギー照射による宇宙環境での有機物の生成の実験研究が数多く行われてきた。

プラズマ反応場の重要性: 照射エネルギー源としては、紫外線や宇宙線を模擬する重粒子線以外に、室温の非平衡放電プラズマが用いられてきた。プラズマは、とりわけ惑星大気など気相反応場の反応を模擬するのに最適であり、生命の起源となる前駆物質を合成しうる大気成分を持つ土星最大の衛星タイタンの大気分子進化の研究が活発に進められてきた。

【問題点】宇宙物質科学に不可欠な低温環境・温度制御の欠如

- ① **宇宙環境の温度の正確な温度制御性の欠如:** 既往の研究の多くは、室温の非平衡プラズマが使われ、例えば太陽系においては、多くの惑星環境が室温以下の低温領域にあるため液体窒素など冷媒を用いて反応雰囲気温度をタイタン大気の200 K以下の温度に再現する研究はわずかに数件あるものの、連続的に温度を室温以下の領域で制御しながらの宇宙環境の分子進化模擬実験は例を見ない。
- ② **氷天体の模擬が不可能:** 太陽から遠く離れた小惑星帯より外側の外太陽系では氷天体 (例: 冥王星) が多く存在するが、ガス温度が室温のプラズマでは氷への直接照射ができず、プラズマを用いた氷天体環境の模擬実験は困難である。温度は物質の状態、そして化学反応の特性を影響する重要なパラメータであり、連続的に温度を室温以下の領域で制御できるプラズマが必要不可欠である。

【解決のためのキイテクノロジー】冷たいプラズマ“クライオプラズマ”の利用

代表者の研究室では、クライオプラズマという、極低温環境での派生が可能なプラズマを開発してきた。その特徴は、ガス温度を室温以下の幅広い低温領域 (5-300 K) で制御可能でありながら、エネルギーの高い電子や反応活性種の寄与により、クライオプラズマを使うことにより、① **惑星大気の温度をより正確な模擬実験**、② **氷へプラズマを直接照射も可能であり氷天体の模擬実験**、が実現可能となる。

2. 研究の目的

宇宙環境における”分子進化”の解明は、宇宙や生命の起源といった人類が持つ根源的な疑問に対して答えを与え、宇宙がどのように進化し、今後未来どこへ行くのか、宇宙における人類の居住は実現可能なのか、という今後の人類の生命活動に大きな指針を与える我々人類が持つ最重要な課題の一つである。以上を背景として、**本研究では、最近熱い注目を集めている”深宇宙 (外太陽系) 探索研究”の大きな一助とすべく“氷惑星クライオプラズマ環境シミュレーター”の開発、創成**を目指す。具体的には、氷惑星における赤色物質の解明を目指す。外太陽系と呼ばれ

る領域では冥王星など赤色の氷天体が観測されており、この赤色はソリンと呼ばれる複雑な有機物が原因と考えられている[1]。同様な赤色は太陽系の中心近傍では観測されておらず、太陽系における天体の色分布の一つの要因として、天体が太陽系の中心近傍へ移動した際の、温度上昇に伴う赤色の消失が考えられている[2]。この有機物の説明は、太陽系形成過程のみならず生命の起源の理解にもつながると考えられている[2,3]。宇宙空間では宇宙線や紫外線などの高エネルギー源によって化学反応が引き起こされるため、それらを模擬したエネルギー源を、メタンなどの揮発性の氷に照射することで有機物を実験的に生成し研究が進められてきた[4]。いくつかの生成された有機物の光学特性は、外太陽系の氷天体に類似していることが報告されている[5]。しかしこれらの有機物は室温でも赤色を示し、温度上昇に伴う消失は見られない。本課題を通じて、上記の“氷惑星クライオプラズマ環境シミュレーター”の開発、創成を目指す。

3. 研究の方法

図1に、*in-situ* IR測定用に作製した電極構造を示す。赤外光を透過させるために、誘電体バリア放電クライオプラズマ発生用電極として、従来のソーダ石灰ガラスに支持されたITO電極に代わり、メッシュ状の銅電極を本実験では上部電極に用いた。さらに、ボロシリケートガラスの代わりにフッ化カルシウムガラス(CaF₂)を誘電体として用いた。CaF₂は氷を形成するための基板としての役割も担い、雰囲気冷却過程(冷却速度: 0.6 K/min.)において、下部電極上に配置したCH₃OH/H₂O混合液体(2 μl)の蒸発を経てCH₃OH/H₂O混合氷を形成した。下部電極には、CaF₂と氷を通過してきた赤外光を反射するためにAuを用いた。85 Kまでの冷却過程の後、8 × 10³ PaのHe/N₂(3%)混合ガス中でクライオプラズマ照射(10 kHz 正弦波、ピーク電圧: 3.0 kV)を12時間行った。この過程で、氷表面近傍に赤色物質が形成される。その後、雰囲気温度を85 Kから200 Kまで1 K/min.の速度で上昇させた。この昇温過程で赤色が消失する。赤色物質が形成されるクライオプラズマ照射過程と、その後の昇温に伴う赤色消失過程において、外部受光素子を備えたフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、赤色物質が形成される領域を含むIRスペクトルを取得した。

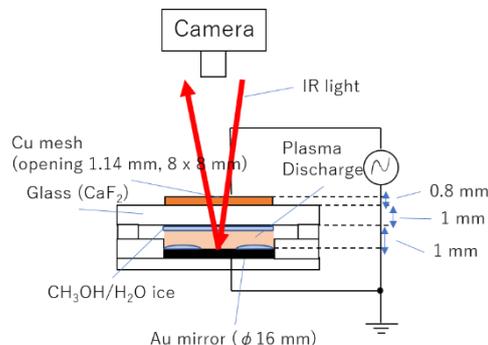


図1. 電極構造の模式図

4. 研究成果

図2はクライオプラズマ照射前後での電極上部から撮影した写真(a)と、クライオプラズマ照射過程における、各時間のIRスペクトル(b)である。写真より、先行研究[6]と同様に赤色が確認できる。図2(b)のIRスペクトルは、各時間における透過スペクトル(I)から、照射前の透過スペクトル(I₀)を基準とした、物質の変化量に対応する吸光度(ln(I₀/I))をプロットしたものである。IRスペクトルにおけるピーク強度は、照射時間に比例して増加している。2200 cm⁻¹付近に見られるピークは、三重結合(C≡C、C≡N)や累積二重結合(N=C=N などの伸縮振動に由来すると考えられる[9]。1900-1700 cm⁻¹のピークはカルボニル基やHCOラジカルなどのC=Oの伸縮振動に由来すると考えられ[9,10]、特に1790 cm⁻¹のピークは、環構造を有すると考えられる[9]。1600 cm⁻¹以下のピークは、NHやCNの伸縮振動など様々な官能基が候補として挙げられるため、明確な帰属は難しい。しかし、1400 cm⁻¹のピークはCHかOHの伸縮振動由来と考え

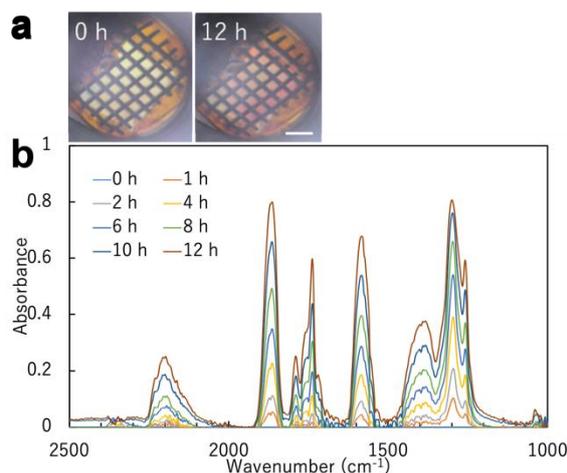


図2. (a): クライオプラズマ照射前後の写真(スケールバー: 5 mm)。 (b): IR スペクトル。

られる[9]。以上のピークは、反応物として導入した $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ では見られないピークであり、反応物とは異なる物質の生成が確認された。

図3に、クライオプラズマ照射後の昇温過程のうち、赤色が消失する150 Kまでの写真(a)とIRスペクトル(b,c)を示す。写真の通り、先行研究[6]と同様に120 K付近から赤色が消失し始め、150 K付近で完全に消失した。図3(b)のIRスペクトルは、図2(b)同様に、プラズマ照射前の透過スペクトルを基準とした各温度での吸光度であり、図3(c)のIRスペクトルは90 Kでの吸光度を基準とした各温度での差分スペクトルである。赤色の消失温度域(120-150 K)では、差分スペクトル(図3(c))において複数の負のピークが見られる。それらの内、2200、1900、1750、1580、1280 cm^{-1} に見られるものは吸収スペクトルにおけるピークシフト由来と考えられるが、2170、1790、1300 cm^{-1} に見られる負のピークは、吸収スペクトルの消失によるものと考えられる。既に述べた通り、2170、1790 cm^{-1} のピークは三重結合や累積二重結合と環を有するカルボニル基が原因と考えられる。Bernsteinらの研究報告[11]を踏まえ、2170 cm^{-1} のピークはニトリル($\text{C}\equiv\text{N}$)由来ではない可能性が高い。

本研究で検出された官能基が含まれており、先行研究[6]における、 CH_3OH 、 H_2O の同位体を用いた昇温過程での脱離種の質量分析結果を説明し得る分子は、 CN_2O_2 、 CH_4N_4 、 $\text{CH}_3\text{N}_3\text{O}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$ 、 C_2O_3 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ に限定される。これらの構造とともに報告されている構造異性体の中で、候補となる構造式は図4の31種類が挙げられる[12,13]。仮に昇温過程において官能基が脱離物中で保持されているとすると、赤色物質群にはこれらの構造が含まれている可能性が高い。

まとめ

本研究では、低温でのみ安定な赤色物質群の *in-situ*での赤外吸収分光測定を行った。赤色に寄与すると思われる物質のIRスペクトルを、 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 氷へのクライオプラズマ照射による生成過程と、その後の昇温での消失過程で得ることができた。赤色の生成過程では、クライオプラズマ照射時間の増加に伴って反応物の CH_3OH 、 H_2O とは異なるピークの増加が観測された。赤色が消失した120 Kから150 Kでは、三重結合または累積二重結合によるものと考えられる2170 cm^{-1} と、環を持つカルボニル基によるものと考えられる1790 cm^{-1} のピークの減少が見られた。これらの官能基を含む物質が低温でのみ安定な赤色現象に関与していると考えられる。本研究により、“氷惑星クライオプラズマ環境シミュレーター”の開発、創成の第一歩が踏み出した。

<謝辞> 本プロジェクトの達成において代表者の研究室の大学院生であったポア・ユーユさん、井出祥太さんの実験上の絶大な貢献に感謝する。

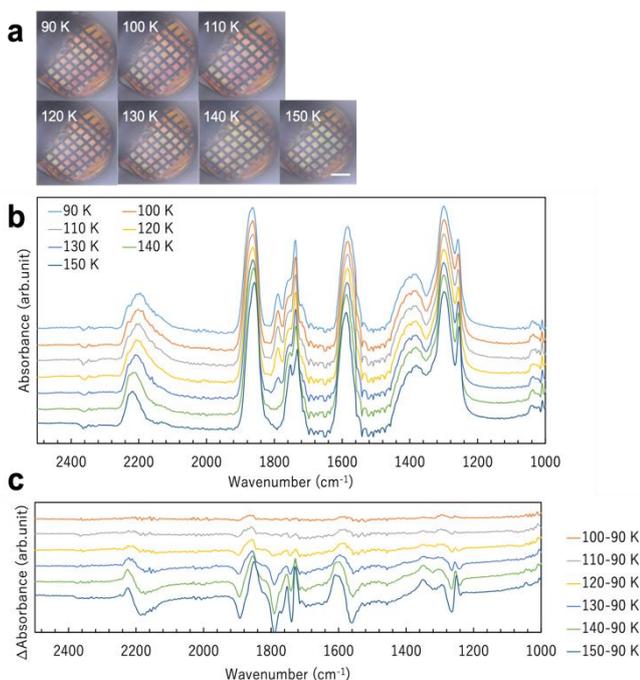
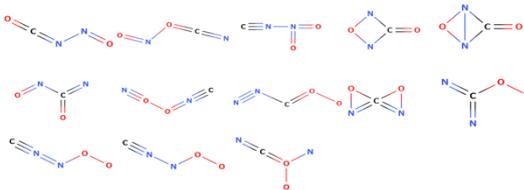


図3. (a)：赤色生成後の昇温過程での写真。スケールバーは5 mm。(b)：昇温過程でのIRスペクトル。(c)：昇温過程での差分IRスペクトル。

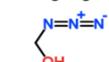
CN_2O_2



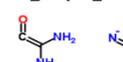
CH_4N_4



$\text{CH}_3\text{N}_3\text{O}$



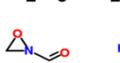
$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}$



C_2O_3



$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$



$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$

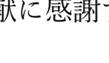
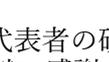
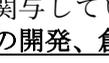
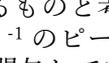
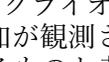
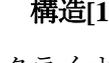
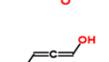
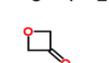


図4. 昇温過程での脱離種の推定される構造[12,13]。

<引用文献>

- [1] D. P. Cruikshank, H. Imanaka, and C. M. Dalle Ore, "Tholins as coloring agents on outer Solar System bodies," *Adv. Space Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 178–183, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.asr.2005.07.026.
- [2] S. S. Sheppard, "THE COLORS OF EXTREME OUTER SOLAR SYSTEM OBJECTS," *Astron. J.*, vol. 139, no. 4, pp. 1394–1405, Mar. 2010, doi: 10.1088/0004-6256/139/4/1394.
- [3] D. p. Cruikshank *et al.*, "Prebiotic Chemistry of Pluto," *Astrobiology*, vol. 19, no. 7, pp. 831–848, Jul. 2019, doi: 10.1089/ast.2018.1927.
- [4] R. Brunetto, M. A. Barucci, E. Dotto, and G. Strazzulla, "Ion Irradiation of Frozen Methanol, Methane, and Benzene: Linking to the Colors of Centaurs and Trans-Neptunian Objects," *Astrophys. J.*, vol. 644, no. 1, p. 646, Jun. 2006, doi: 10.1086/503359.
- [5] T. Gautier *et al.*, "Mid- and far-infrared absorption spectroscopy of Titan's aerosols analogues," *Icarus*, vol. 221, no. 1, pp. 320–327, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.icarus.2012.07.025.
- [6] N. Sakakibara, P. Y. Yu, T. Ito, and K. Terashima, "Cryogenic-specific Reddish Coloration by Cryoplasma: New Explanation for Color Diversity of Outer Solar System Objects," *Astrophys. J.*, vol. 891, no. 2, p. L44, Mar. 2020, doi: 10.3847/2041-8213/ab75c5.
- [7] S. Stauss, H. Muneoka, and K. Terashima, "Review on plasmas in extraordinary media: plasmas in cryogenic conditions and plasmas in supercritical fluids," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, no. 2, p. 023003, Feb. 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aaaa87.
- [8] Y. Y. Phua, N. Sakakibara, T. Ito, and K. Terashima, "Temperature-dependent kinetic analysis of cryogenic-specific reddish coloration synthesized with cryoplasma," *Icarus*, p. 115152, Jun. 2022, doi: 10.1016/j.icarus.2022.115152.
- [9] J. Coates, R. A. Meyers (ed, " Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach, in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*," ed. R. A. Meyers, John Wiley & Sons Ltd, 2006.
- [10] T. Butscher *et al.*, "Formation mechanism of glycolaldehyde and ethylene glycol in astrophysical ices from HCO• and •CH2OH recombination: an experimental study," *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 453, no. 2, pp. 1587–1596, Oct. 2015, doi: 10.1093/mnras/stv1706.
- [11] M. P. Bernstein, S. A. Sandford, and L. J. Allamandola, "The Infrared Spectra of Nitriles and Related Compounds Frozen in Ar and H2O," *Astrophys. J.*, vol. 476, no. 2, p. 932, Feb. 1997, doi: 10.1086/303651.
- [12] F. He and Y. Ding, "Global picture of isomerization and dissociation of CN 2 O 2 : new metastable isomers," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 31, pp. 26441–26450, 2016, doi: 10.1039/C5RA27576H.
- [13] ChemSpider | Search and share chemistry. <http://www.chemspider.com>

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Y.Y. Phua, N.Sakakibara, T.Ito, and K.Terashima	4. 巻 387
2. 論文標題 Temperature-dependent kinetic analysis of cryogenic-specific reddish coloration synthesized with cryoplasma	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Icarus	6. 最初と最後の頁 115152-1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.icarus.2022.115152	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 S. Ide, Y. Y. Phua, N. Sakakibara, H. Muneoka, T. Ito, and K. Terashima
2. 発表標題 Infrared absorption spectroscopy of astronomically relevant reddish substances produced by cryoplasma irradiation of ice surface
3. 学会等名 11th International Conference on Reactive Plasmas / 75th Annual Gaseous Electronics Conference, Sendai, Japan (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------