

木星衛星イオ環境を模擬した低温二酸化硫黄固体の変性と 中間赤外線分光イメージング測定

(名古屋大学^a, 産総研^b, 東北大学^c)

○根岸 昌平^a・古賀 亮一^a・趙 彪^a・李 源^a・高間 大輝^a・平原 靖大^a・伊藤 文之^b・笠羽 康正^c

Denaturation of low-temperature sulfur dioxide solids simulating the environment
of Jupiter's moon Io and mid-infrared spectroscopic imaging measurements

(Nagoya Univ.^a, AIST^b, Tohoku Univ.^c)

Shohei Negishi^a, Ryoichi Koga^a, Biao Zhao^a, Yuan Li^a, Daiki Takama^a, Yasuhiro Hirahara^a,
Fumiyuki Ito^b, Yasumasa Kasaba^c

In order to simulate the formation and denaturation process of SO₂ solid under low-temperature and low-pressure conditions on the surface of Jupiter's moon Io, we conducted the condensation experiment of SO₂ by employing our new experimental system. By the 2D FT-MIR imaging spectrograph, the broad bands of SO₂ solid were observed at the wavelength around 7.5 μm (SO₂ ν₃ region), associated with weaker peak at around 8.7 μm (SO₂ ν₁ region) at liquid N₂ temperature. By the mild heating and cooling to the SO₂ solid between ~105 K and ~120 K, we found the enhancement of the band intensity for the ν₁ region by about 1.5 times. Subsequent irradiation of the UV light from the deuterium lamp in the vacuum chamber resulted in the formation of a new spectrum at 7.2 μm, which is assignable to the ν₃ band of SO₃. In addition, the intensity of the 7.2 μm band increased with the UV irradiation time. The results show that the mid-infrared spectroscopic observation of the amorphous SO₂ solid may clarify thermal history affected by the variations of volcanic activities and solar irradiation on the Io surface, as implied by the first observations of the Io surface by the Voyager I spacecraft.

木星の衛星であり、ガリレオ衛星のひとつでもあるイオは、太陽系内で最も活発な火山活動を有しており、火山噴火によって二酸化硫黄 (SO₂) を主成分とするガスが供給される。夜や木星蝕中において表面は約 90 K まで冷却され、大気中の SO₂ ガスが凝華 (凝縮) することで霜状の SO₂ 固体が表面に堆積する。一方で、昼になると太陽光によって表面が約 120 K まで加熱されることで SO₂ 固体は昇華し、10⁻³ Pa 程度の希薄な大気が形成される。以上のように、イオでは昼夜の周期 (~1.8 日) に応じて、大気と表面の間で SO₂ の気相-固相循環が成立している。また、火口周辺で表面が変色している場所が存在することから、紫外線や木星磁気圏プラズマによる SO₂ 固体の変性が予想される。

イオにおける SO₂ の大気および表面の固体については、観測と実験により様々な知見が得られてきた。Koga *et al.* (2021) の ALMA (Atacama Large Millimeter/Submillimeter Array) によるサブミリ波観測では、木星蝕前後でスペクトル線強度が大きく変化したことからプルーム内で SO₂ ガスの凝縮が発生した可能性が示唆されている (古賀ほか, 第 22 回分子分光研究会, L14)。しかしながら、純回転遷移に対応する電波領域では、分子の回転運動が制約される固体を観測することは原理的に不可能である。一方で、振動-回転遷移に対応する赤外領域では、ガスに加えて凝縮後の固体を観測することも可能である。Voyager I 探査機は大気の熱赤外スペクトルを観測し、~8.7 μm に SO₂ ν₁ 振動 (対称伸縮振動) の弱いバンドを、~7.4 μm に SO₂ ν₃ 振動 (逆対称伸縮振動) の強いバンドを検出した (Pearl *et al.*, 1979)。表面の SO₂ 固体については、Galileo 探査機がイオ表面の近赤外線を分光観測し、SO₂ 固体の大きさや疎密がイオ

表面の場所によって異なることを明らかにした (Douté *et al.*, 2001)。また、SO₂ 固体の物性の解明を目的とした模擬赤外分光実験が過去に数例行われてきた。Nash and Betts (1995)では、イオ表面環境を模擬して様々な相状態における SO₂ の赤外拡散反射吸収スペクトルを測定している。彼らは相状態によって中間赤外線波長域のバンド形状が大きく異なることなどを報告したが、イオ環境下における熱や紫外線による SO₂ 固体の変性メカニズムとスペクトルとの対応関係はこれまでに解明されていない。

本研究では、実験室でイオ表面の低温低圧な環境を再現して SO₂ 固体を堆積し、アニーリングや紫外線照射を行った。そして、その中間赤外線スペクトルを *in-situ* 測定することで、イオ表面の SO₂ 固体の変性プロセスの解明を目指した。液体窒素クライオスタットの真空チャンパー内 (≥ 80 K, $\geq 10^{-4}$ Pa) にパルスノズルを用いて SO₂ ガスを噴出し、100 K 程度に冷却された加熱体付サンプルホルダーの貫通穴上 ($\phi 3$ mm) に固定した ZnSe 基板に SO₂ 固体を堆積した。そこへ光源の中間赤外線を垂直照射させ、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線分光器 (2D FT-MIR) を用いて 360 μm 四方の間隔で縦横 11 \times 11 の透過吸収イメージングスペクトルを取得した。本実験の結果ではスペクトルの空間的な差異は小さく、代表的な視野のスペクトルで議論すると、図 1 に示すとおり ~ 7.5 μm (SO₂ ν_3 領域) に強いバンドが、 ~ 8.7 μm (SO₂ ν_1 領域) に弱いバンドが観測された。そして、アニーリング: ~ 105 K \sim 120 K を行うと ν_1 領域のバンド強度 $I(\nu_1)$ が不可逆的に約 1.5 倍増強した。この不可逆的なバンド強度の増強は、イオ表面の SO₂ 固体の熱履歴の指標となる可能性がある。その後、重水素ランプの紫外線: ~ 190 nm \sim 340 nm を 3 時間程度照射すると、三酸化硫黄 (SO₃) ν_3 領域 (縮重伸縮振動) に相当する 7.2 μm にピークが出現し (図 2)、その強度は照射時間とともに増大することを見出した。SO₂ 分子の結合解離エネルギーが 218.7 nm であることから、解離・再結合反応と、電子励起 (B \leftarrow X バンド) にともなう項間交差で獲得する余剰エネルギーによって引き起こされる協奏反応 (Ito *et al.*, 2023) との競合反応で SO₃ が生成したと考えられる。イオ表面における SO₃ の存在は Voyager I 探査機の観測スペクトルから存在が予想されており (Khanna *et al.*, 1995)、イオ表面環境下での SO₃ の安定性・反応性に示唆を与える可能性がある。今後はこれらの変性結果に対し、量子化学計算や反応速度論などを駆使して定量・定性的な解釈の実現に取り組む。

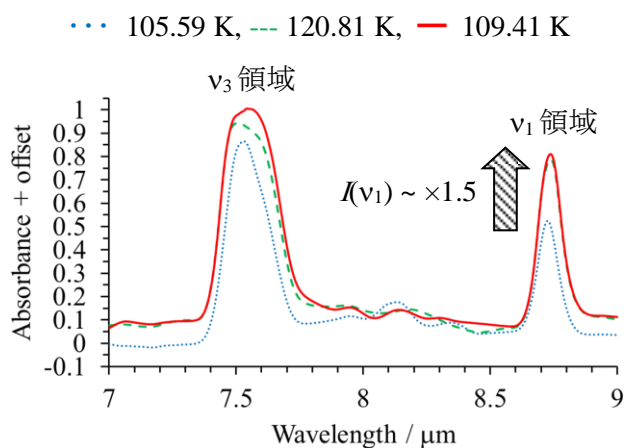


図 1 SO₂ 固体のアニーリングによるスペクトル変化。 ν_3 領域ではバンド形状とバンド幅がわずかに変化したのに対し、 ν_1 領域ではバンド強度 $I(\nu_1)$ が不可逆的に 1.5 倍ほど増強した。

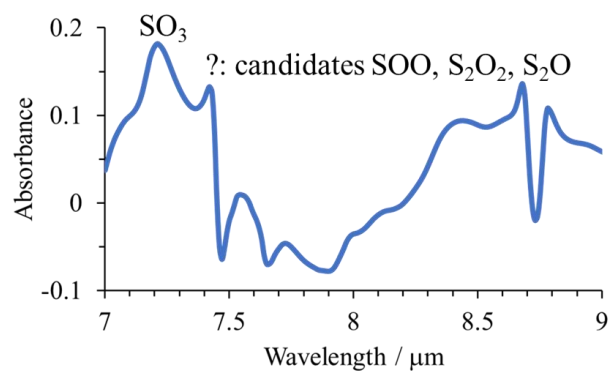


図 2 SO₂ 固体に 184 分間、紫外線を照射した前後の差スペクトル。SO₃ ν_3 領域に相当する 7.2 μm にピークが出現した。また、7.4 μm 付近にも小さなピークが出現しており、他の解離生成物だと考えられる。