



Title	Isotopic analyses of water vapor and ammonia gas using cavity ring down spectroscopy for planetary exploration
Author(s)	村山, 純平
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96416
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名 (村山 純平)	
論文題名	Isotopic analyses of water vapor and ammonia gas using cavity ring down spectroscopy for planetary exploration (惑星探査のための、キャビティリングダウン分光法を用いた水蒸気およびアンモニアガスの同位体分析)
論文内容の要旨	

本論文では、惑星探査での同位体測定における、CRDS(cavity ring down spectroscopy) と呼ばれる手法の有用性を、測定実験の結果とともに示す。

1、2 章ではまず、月面を含む惑星環境において揮発性元素を測定分析することがいかに重要であるかを議論する。特に月面における H₂O、CO₂、NH₃ といった揮発性分子の供給源や振る舞いを理解することは、人類にとっての長年のテーマであるだけにとどまらず、今後人類が月面に進出した際の足がかりとして非常に重要な情報となりうる。これら揮発性分子を測定・分析し、より深い理解を得るために開発された装置として我々が推し進めているのが、CRDS という手法を用いた装置である。CRDS はその構造故に非常に長い光路長を持ち、微量なガス種を検出することに長けてい る。1 章で触れることになるが、JAXA(Japan Aerospace Exploration Agency) による探査計画である LUPEX(Lunar Polar Exploration) が2024年以降にローンチされ、月面に存在する水をCRDSを用いて直接観測し、その同位体測定を行う予定である。CRDSの特徴は、吸光度において 10^{-10} に達する高い感度である。光の多重反射を用いる手法により、15 cm³ のサンプルセルに含まれた、たった 1 ng の水分子も検出 することができる。更に、限られたスペースの中で長大な光路長を稼ぐことが可能なため、数cmのキャビティで数kmの光路長といった、非常な小型化を実現できる。

3 章では、5cm のキャビティを採用した小型のCRDS を用いて、水蒸気の同位体測定を行った結果を示す。我々は異なる D/H 比をもつ標準資料を用意し、それらの吸収スペクトル測定を行い、Voigt関数によるフィッティングを適用した。結果、既知の値との検量線を得たことに加え、 $\delta D = -980\text{\textperthousand}$ の D が非常に枯渇したサンプルの同位体比を、検出限界を大幅に上回る SN比 7.17 で測定することに成功した。月面に太陽風から供給される水素原子はDに枯渇していると考えられており、月面微量水に対するそういう寄与を我々の CRDS で検出することが期待される。

4章では、CRDSによるアンモニア同位体測定の結果を報告する。アンモニアは産業的にも非常に重要な資源であり、水素及び窒素の媒体としての役割も期待される分子である。もちろん地球環境においても重要な物質であり、その光学的性質についても長年研究がなされているものの、同位体という観点から見ると情報が限られている。本研究では、この観点から、CRDS を用いたアンモニア同位体測定の実現を目指した。まず最初に、98 %純度の ¹⁵NH₃ガスを用いて実際にスペクトル測定を行い、吸収線を探査した。その結果、1.5 μm 付近に、同位体測定に適した3つの ¹⁵NH₃ 吸收線候補を発見した。そのうちの1つを用い、測定したスペクトルから $\delta^{15}\text{N}$ を算出した上で、時系列測定においてアラン分散を求め、測定のばらつきを検証した。更に、異なる ¹⁵N/¹⁴N比の試料を調整・作成し、検量線測定を行った。検量線は想定される精度として設定した100% を下回るような良い一致を示し、100%変動時における検量線のずれを約 1% に抑えられる結果となった。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (村山 純平)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査 教授	寺田 健太郎
	副査 教授	近藤 忠
	副査 教授	佐々木 晶
	副査 教授	住 貴宏
	副査 教授 (茨城大学)	橋爪 光
	副査 准教授	山中 千博

論文審査の結果の要旨

太陽系においてスノーラインよりも内側における水素、炭素、窒素、酸素などの揮発性物質の挙動の理解は太陽系科学の大命題である。特に月面における H_2O 、 CO_2 、 NH_3 といった揮発性分子の同位体測定は、「地球一月システムにおける生命必須元素の供給源」の知見だけではなく、今後人類が月面に進出した際の「資源」の理解としても重要である。

村山純平氏は、これら揮発性分子の同位体組成を月面で（オンラインで）測定可能な CRDS(Cavity Ring Down Spectroscopy) の開発を行った。CRDS の最大の特徴は、光の多重反射を用いる手法により、数 cm の小型キャビティでも数 km の光路長を持ち、吸光度に置いて 10^{-10} に達する高い感度を有する点である。15 cm³ のサンプルセルに含まれた、たった 1 ng の水分子も検出可能なことから、同装置は JAXA(Japan Aerospace Exploration Agency) が進める月面探査計画 LUPEX(Lunar Polar Exploration) で採用され、我が国初の月面水を直接観測する装置として期待されている。

村山氏は、まず 5cm のキャビティを採用した小型の CRDS を用いて、水蒸気の水素同位体測定に取り組んだ。異なる D/H 比をもつ標準試料の吸収スペクトル測定を行い、既知の値との検量線を得た。また $\delta D = -980\text{\textperthousand}$ という重水素に枯渇したサンプルの同位体比を、月面での「水」採取の想定値 $5 \mu l$ において、S/N 比 7.17 で検出することに成功した。これにより、月面水が重水素 D に枯渇した太陽風起源の場合であっても、有意に同位体比が測定できることが示された。

次に村山氏は、月極域での存在が示唆されているアンモニアに着目し、CRDS によるアンモニアの窒素同位体測定の世界初の実現を目指した。まず最初に 98 %純度の $^{15}NH_3$ ガスを用いて広い波長範囲でスペクトル測定を行い、測定可能な吸収線を探査した。その結果、1.5 μm 付近に窒素同位体測定に適した 3 つの $^{15}NH_3$ 吸収線候補を発見した。次に測定したスペクトルから $\delta^{15}N$ を算出した上で、時系列測定においてアラン分散を求め測定のばらつきを検証し、最適な波長域を決定した。更に、任意の異なる $^{15}N/^{14}N$ 比のアンモニアガスを生成し CRDS に導入するラインをデザインし、同位体比の検量線を引くことに成功した。その結果、探査の要求分析精度 ($<\pm 100\text{\textperthousand}$) を満たし、かつ、 $\delta^{15}N = 100\text{\textperthousand}$ 時における検量線のずれを約 1‰ に抑えられたことを示した。

このように村山氏の博士論文は、世界初となる小型 CRDS 同位体分析の基礎データを多く含み、将来の月面探査や太陽系外縁天体惑星探査に向けた装置開発の礎となる重要な知見を与えるものである。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あると認める。