

九州シンクロトロン光研究センター

課題番号：081254PT

(様式第4号)

実施課題名 地球外有機物の化学結合状態分析 English XANES analysis of extraterrestrial organic matter

著者氏名 奈良岡 浩
English Hiroshi Naraoka

著者所属 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門
English Department of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University

1. 概要

地球外有機物の化学構造を解析するために、炭素質隕石から精製した不溶性有機物の炭素の K 殻に由来する X 線吸収端近傍構造 (XANES) スペクトルを SAGA-LS のビームライン 12(BL12)を用いて行った。280-320 eV のエネルギー領域において、 σ^* 、 π^* 遷移に由来する微細構造を得ることができた。

(English)

To investigate chemical structure of extraterrestrial organic matter, C-XANES spectra were measured for insoluble organic matter (IOM) purified from carbonaceous meteorites using BL12 of SAGA-LS. Characteristic fine structures are observed between 280-320 eV regions, which are attributable to $1s \rightarrow \sigma^*$ and π^* excitation.

2. 背景と研究目的：

太陽系における元素存在度で最も多い水素(H)・酸素(O)・炭素(C)・窒素(N)などは有機化合物を作る元素であり(反応性のないヘリウムを除く)、星間空間には電波望遠鏡で多くの有機分子の存在が確認され、地球外からの隕石中にも固有な有機物が存在する。

隕石中には炭素の大部分を占める不溶性有機物(Insoluble Organic Matter, IOM)が存在する。IOM は芳香族・脂肪族炭素の他に窒素や酸素のようなヘテロ原子を様々な官能基として含む高分子量物質と考えられているが、その詳細は未だに明らかになっていない。また、様々なタイプの炭素質隕石において、その起源と変質過程に伴って、IOM の化学構造は多様であると考えられている。近年、X 線吸収端近傍構造(XANES)が有機物の局所構造分析を可能とする微小分析法であることが示され[例えば、1]、惑星科学における XANES の重要性が高まっている。

本研究の最終的な目的は、地球外有機物の起源と生成環境および生成メカニズムを明らかにすることである。比較的始原的な炭素質隕石に含まれる IOM の化学構造および水質変質における構造変化を知るために、模擬水質変質を施した IOM の C-, N-, O-XANES スペクトルを測定し、隕石有機物中の C, N, O の原子間の結合

状態を考察する。炭素質隕石は、その起源と変質過程の度合いの違いにより様々なグループに分類される。太陽系形成初期に起こった多様な化学作用を詳細に理解するために、それらをよく記録していることが期待される IOM の化学構造を明らかにする意義は大きい。エネルギー分解能の高い XANES を利用することによって、官能基の変化を総合的に定量評価することがねらいである。本研究の特色は太陽系最古(太陽系形成以前のものも含まれる可能性がある)の有機化合物の化学構造を明らかにすることであり、原始地球上での有機物の進化(化学進化)や生命の起源などの研究にも影響を与えらる。今回は九州シンクロトロン光研究センターの利用が初めてであるので、隕石 IOM の C-XANES スペクトル測定が可能であるかどうかを調べた。

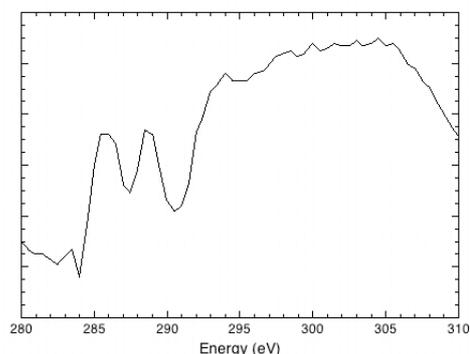
3. 実験内容：

炭素質隕石から精製した IOM を 10x10mm 程度の大きさの銅板に圧着したものを試料として用い、炭素の K 殻に由来する X 線吸収端近傍構造測定を BL12 で行った。SAGA-LS 所有の NEXAFS 測定装置を利用させていただいた。隕石 IOM として用いたのは、Murchison, 南極産炭素質隕石合わせて 3 種類であった。

4. 結果、および、考察：

グラファイト標準試料を含め、Murchison 隕石および南極産炭素質隕石 Yamato-791198, Belgica-7904 の IOM, および Murchison IOM を 270°C と 300°C の熱水中で加熱した試料について、計6つの C-XANES スペクトルを測定することができた。隕石 IOM についてはスペクトルに大きな違いは見られていないが、Murchison IOM を 270°C で加熱した試料の 280-310 eV 領域の C-XANES スペクトルを一例として下図に示す。

炭素の K 殻の 1s 電子の σ^* 軌道への遷移が約 292 eV 付近に、 π^* 軌道への遷移が約 285 eV 付近に明瞭に吸収としてあらわれている。約 287 eV 付近の吸収と、300-305 eV 付近の微細構造は試料によって異なっていたので、異なる化学構造を示していると考えられる。したがって、炭素 60%程度を含有する試料については BL12 で測定が可能であることがわかった。今後、種々の標準化合物を測定することによって、化学結合状態を解明するとともに、隕石有機物が被った履歴との関係を明らかにする。



5. 今後の課題：

今回は SAGA-LS の初めての使用であったために、試料の調製に時間を要した。また、隕石 IOM 試料からの脱ガスが予想以上に高く、測定のための真空度に達するのに3時間程度かかり、分析時間を削らざるを得なかった。

次回からはマシンタイムを2日以上確保する必要があり、試料調製と真空引きに要する時間を削減する必要がある。現在6個の試料ホルダーの数を増やせば、前もって試料をホルダーに装着しておくことによって試料交換に要する時間を短縮できるので、この点を希望したい。

今回は炭素吸収端のみの測定で、横軸のエネルギーのステップが粗い測定しかできなかった

が、次回はより密な測定とともに窒素・酸素吸収端についても測定したい。また、今回は、真空引きに時間を取られたため、炭素含有量が少ない試料の測定は行えなかった。次回は炭素含有量の測定下限を押さえるとともに、バックグラウンドについても、もう少し確認する必要がある。

将来的には試料の空間的分解能を得るために、アメリカ・ヨーロッパで導入されているような走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) などによる顕微システムが XANES スペクトル測定に組み込まれることが望ましい。

6. 論文発表状況・特許状況

今回測定した試料については、まだ論文発表できる状況にないが、地球外物質の有機物分析法および同位体分析について以下の論文が発表予定である。

1. 奈良岡浩 (2009) 宇宙物質, 有機元素・同位体/有機物を目的として, 「地球化学講座」第8巻, 「地球化学実験法」A 1章, 培風館, 印刷中.
2. H. Naraoka (2009) Characteristics of organic matter in carbonaceous chondrites with relevance to its occurrence on asteroids. *Astronomical Society of the Pacific Conference Series*, 印刷中.
3. Y. Oba and H. Naraoka (2009) Carbon and hydrogen isotope behavior of macromolecular organic matter from CM chondrites during hydrous pyrolysis. *Meteoritics and Planetary Science*, 投稿中.

7. 参考文献

1. S.A. Sandford et al. Organics captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science* **314**, 1720-1724 (2006)

8. キーワード

・炭素質隕石

様々な隕石の中で、揮発性元素や有機物に富んでおり、太陽系における始源的物質と考えられている。宇宙における有機物の化学進化や生命の起源の研究に使われている。

・XANES

X線の照射によって、C, N, O 原子の内殻(K 殻、M 殻)軌道に存在する電子が励起する。その際にX線スペクトルの吸収端近傍に現れるC, N, O の原子間の結合状態に依存した X 線吸収端構造と呼ばれる特有なスペクトル。