

東京大学大学院新領域創成科学研究科

複雑理工学専攻

平成 24 年度

修士論文

CH_3OH への衝突脱ガス実験

一月の揮発性物質とガリレオ衛星への応用

2012 年 3 月提出

指導教員 杉田 精司 教授

47-116111 武藤 祐太

要旨

メタノール (CH_3OH) は、原始太陽系外側領域に存在した氷微惑星に、比較的豊富に含まれていたことが、原始太陽系星雲の理論計算、分子雲や彗星の観測からも示唆されている。近年、月の永久影内に H_2O をはじめとする揮発性分子が存在することが月探査によって明らかになった。月永久影内には、月や地球型惑星上の地質過程では生成されにくい CH_3OH も存在していたことから、これらの揮発性分子は彗星による外側太陽系からの供給によるものではないかと考えられている。しかしながら、彗星が月へ衝突する際に、 CH_3OH は熱分解された可能性もあり、これら分子の起源はよくわかっていない。一方、木星のガリレオ衛星は、周木星系円盤内の氷微衛星の集積により形成されたと考えられている。これらの氷微衛星にも、 CO 、 CH_4 、 CO_2 に比べて凝固点が高い、 CH_3OH が含まれていた可能性がある。もし CH_3OH がガリレオ衛星へ供給されれば、エウロパの内部海における化学進化を考える上での可溶性有機炭素源にもなり、また凝固点降下を起こすため、カリストやガニメデの内部海を維持する役割も果たすため重要となる。しかしながら、ガリレオ衛星の場合にも、氷微衛星の集積時の衝突で CH_3OH が分解する可能性があり、これら衛星の内部の含有炭素量もほとんど制約されていない。

そこで本研究では、レーザー銃を用いた CH_3OH 氷への高速衝突実験を行ない、衝突時の衝撃波圧力に対する CH_3OH の分解率を調べた。また、衝突に伴い生成する気体のその場分析を行ない、脱ガス化学組成の衝撃波圧力依存性を明らかにした。その結果、 CH_3OH 氷の衝突による分解は、衝撃波圧力が $\sim 7-8 \text{ GPa}$ に達すると開始し、衝撃波圧力の増加に伴い分解率が線形に上昇することがわかった。そして、衝撃波圧力が $\sim 27-28 \text{ GPa}$ で CH_3OH が完全に分解することがわかった。衝突により生成するガスは、 CO 、 CH_4 を主成分とし CH_4 に比べ CO に富むことがわかった ($\text{CO}/\text{CH}_4 > 1$)。また、衝撃波圧力の増加に伴い、 CO/CH_4 比も上昇することが明らかになった。一方、衝突時に達成される温度圧力条件での熱力学平衡組成を求めると、 CO に比べて CH_4 が多くなる ($\text{CO}/\text{CH}_4 < 1$)。 CH_3OH からの

脱ガス化学組成が、衝突実験結果と熱力学平衡計算で大きく異なる原因としては、標的内でのせん断応力による局所的加熱の影響、もしくは実験室スケールでの衝突現象では反応時間が短いために、熱力学平衡に達していない可能性が考えられる。

本研究で得られた衝撃波圧力と CH_3OH 分解率の関係と、月への彗星衝突で発生する衝撃波圧力を比較した結果、彗星中に含まれる CH_3OH は完全に分解するか、分解を免れるものは月の脱出速度を超えて宇宙空間に散逸することが示唆された。そのため、月永久影内の CH_3OH は、彗星などによる外因的な供給ではなく、衝突により供給された CO に太陽風起源の H が低温環境で付加して生成された可能性が高いと言える。また、ガリレオ衛星については、衝突速度が低いため、集積時の氷微衛星に含まれていた CH_3OH は分解することなく、衛星内部に供給される可能性が高いことがわかった。一方、衛星形成後に発生する高速度の彗星衝突では、氷地殻中に含まれる CH_3OH が効率的に分解することが示唆される。その場合、 CH_3OH の衝突分解によって、ガリレオ衛星には一時的に CO や CH_4 の大気が形成されていた可能性があるかもしれない。

目次

1. 序論：惑星科学におけるメタノールの重要性	4
1.1. 外側太陽系領域物質供給のトレーサー	4
1.2. 木星系衛星の化学進化・アストロバイオロジー	6
1.3. 本研究の目的	8
2. 実験	9
2.1. 過去の衝突実験における脱ガス分析	9
2.2. 実験装置	10
2.2.1. レーザー銃と弾丸	11
2.2.2. 衝突速度と最大衝撃波圧力	13
2.2.3. 標的物質と氷作製手順	16
2.2.4. 分析方法と校正	22
3. 結果	25
3.1. 脱ガス成分の化学組成	25
3.2. 衝突によるメタノールの分解率	29
4. 議論	32
4.1. 脱ガス成分の化学組成と惑星スケールへの応用	32
4.2. 惑星・衛星における衝突現象への応用	39
4.2.1. 月の永久影のメタノールの起源	39
4.2.2. ガリレオ衛星	42
5. 結論	44
6. 謝辞	46
7. 参考文献	47

1. 序論：惑星科学におけるメタノールの重要性

1.1. 外側太陽系領域物質供給のトレーサー

地球を始めとする、太陽系の内側領域に存在する地球型惑星の表面には、海洋、大気、極冠といった形で、様々な揮発性分子が存在している。これら揮発性分子の起源については、大きく 2 つの可能性が考えられている。1 つは、原始太陽形成雲において、元々太陽系に存在していた岩石微惑星内に含まれていた含水鉱物や有機物が、惑星形成時の脱ガスを経て、現在の大気(あるいは海洋)になったという説である (例えば、Matsui and Abe, 1986, Drake and Righter, 2002; Drake, 2005)。もう 1 つは、外側太陽系領域に存在していた揮発性物質を大量に含む氷微衛星が、惑星形成後に内側太陽系に散乱され (例えば、Gomes et al., 2005)、地球型惑星に衝突し揮発性分子を供給したというものである (例えば、Owen and Bar-Nun 1995)。地球の H_2O の水素同位体比 ($\text{D}/\text{H}=10^{-3}-10^{-4}$) は、氷微惑星の生き残りと考えられる彗星の H_2O 分子の D/H 比とは大きく異なる (300×10^{-6} ; Robert, 2001)。一方、岩石微惑星の生き残りと考えられる隕石中の含水鉱物や有機物中の D/H 比 ($\text{D}/\text{H} \approx 10^{-3}-10^{-4}$; Drake and Righter, 2002) とは近い値を示す (例えば、Mier et al., 1998)。これらのことから、地球の H_2O の起源については前者の形成時における岩石微惑星からの供給説が有力である (例えば、Drake, 2005)。しかしながら、隕石中の希ガス存在量比と地球上の希ガス存在量比が一致しないなど、地球上の揮発性分子全体の起源を考えるとまだ多くの問題が残っている (Drake and Righter, 2002)。これらのことを明らかにするためには、外側太陽系から供給される、揮発性分子の化学組成や、定量的な供給フラックスを見積もることが重要である。

本研究では、外側太陽系物質が供給されたことを示す指標 (トレーサー) としてメタノール (CH_3OH) に注目する。 CH_3OH は、太陽系形成の前段階である分子雲中で生成されていたと考えられている (例えば、Tielens and Whittet, 1997, Hiraoka et al., 2002)。分子雲中に存在する星間塵では、その表面に吸着した CO に、水素原子 (H) が逐次孵化す

ることで CH_3OH が生成すると考えられており、この表面反応は分子雲のような極低温環境 ($\sim 20 - 30\text{K}$) でのトンネル効果で進行することが実験的に確かめられている (Watanabe et al., 2002)。また、彗星核の望遠鏡観測でも CH_3OH は H_2O に対して $\sim 1 - 6\%$ 存在しており (Bockelee et al., 2002)、他の炭素を含む分子種の存在率と比べても (CO_2 : $\sim 2 - 15\%$ 、 CO : $\sim 2 - 23\%$ 、 CH_4 : $0.3 - 4.5\%$; Mumma et al., 1995, Bockelee et al., 2000, Bockelee et al., 2002)、 CH_3OH は彗星に含まれる主要な炭素を含む分子種の 1 つであるといえる。一方、太陽系内側の地球型惑星上で起きる、様々な地質活動やそれに伴う化学反応 (例えば、火星活動や大気化学反応、隕石衝突など) では、 CO_2 、 CO 、 CH_4 は生成されうるが、 CH_3OH はほとんど生成しない (例えば、Pavlov et al., 2001; Kress and McKay, 2004)。したがって、惑星表面上に CH_3OH が存在する場合、それは外側太陽系物質からの供給であることが示唆される。

実際、近年そのような CH_3OH を含む揮発性分子が、地球の月に存在している可能性が示された (Colaprete et al., 2010)。

これまで、月には数多くの彗星を含む小天体が衝突している。月に供給された揮発性分子は月表面を浮遊し、月極域にある永久影と呼ばれる 1 年中太陽光が当たらない極低温 ($\sim 20 - 30\text{K}$) のクレーター底に到達し凝固すると考えられている (Paige et al., 2010)。2009 年に行なわれた LCROSS (Lunar Crater Observation and Sensing Satellite) 探査では、月の永久影に飛翔体を衝突させ、探査機が衝突による放出物の分光分析を行なった (例えば、Colaprete et al., 2010)。その結果、月南極付近に存在する永久影の地下に H_2O の他、 NH_3 や CH_3OH を含む揮発性分子が存在することが示唆された (Colaprete et al., 2010)。上記のように、 CH_3OH が存在するということは、これらの月永久影内の揮発性分子の供給源は、外側太陽系由来の彗星である可能性がある (Berezhnoy et al., 2012)。もし、これらの揮発性分子の大部分が彗星由来であれば、月とほぼ同じ軌道に存在する地球への外側太陽系物質の供給フラックスを制約することや、将来の月の永久影内のサンプルリタ

ーン探査による揮発性分子の詳細な化学組成分析や同位体分析などが行なえるようになる。しかしながら、彗星の月への典型的な衝突速度（ ~ 20 km/sec : Chyba, 1991）を考えると、 CH_3OH が熱分解して残らない可能性も示唆されている（Berezhnoy et al., 2012）。

このように、 CH_3OH は外側太陽系物質が内側太陽系に供給されたことを示すトレーサーになる可能性がある。しかしながら、供給される際の高速衝突による熱分解効率が不明であるため、 CH_3OH の存否から単純に外側太陽系物質の供給があったことを判断することや、存在量から供給フラックスを見積もることはできない。

1.2. 木星系衛星の化学進化・アストロバイオロジー

CH_3OH は、外側太陽系における衛星の物質進化や、そこでの生命存在可能性を考える際にも、重要な揮発性分子となる。木星にはイオ、エウロパ、ガニメデ、カリストと呼ばれる4つの巨大衛星（ガリレオ衛星）が存在する。木星や土星といったガス惑星は、原始太陽系円盤において原始惑星が円盤ガスを重力的に捕獲することで形成されたと考えられている（図 1.1）（例えば、Mizuno, 1980）。その際、原始ガス惑星の周囲に円盤（周ガス惑星系円盤）が形成される（例えば、Canup and Ward, 2006）。木星の巨大衛星は、このような周木星系円盤に存在していた固体成分である氷微衛星が集積して形成されたと考えられている（図 1.1）（例えば、Canup and Ward, 2006）。周木星系円盤では、中心の原始木星に近いほど円盤温度が高くなることが示唆されており、それぞれ温度圧力条件で凝縮する成分が異なるため、動径方向に異なる組成をもつ氷微衛星から、多様な衛星群が形成されたと考えられている（例えば、Schubert et al., 1986; Mousis et al., 2009）。

エウロパをはじめとするガリレオ衛星が、近年、アストロバイオロジー的な観点からも注目を集めるのは、氷地殻の内部に主に液体の水からなる内部海を持つためである（Carr et al., 1998）。これらの衛星は木星を公転する際、中心の木星と外側の衛星との間で重力的に引き延ばされる変形を周期的に繰り返すことにより、内部で摩擦熱（潮汐加熱）が生じる。エウロパなどの内部海は、この潮汐加熱によって内部が温められることで維持されて

いる (Ross et al., 1987)。地球上でも、海底熱水噴出孔において、微生物が火山ガスを使った化学反応によりエネルギーを獲得して生息していることを考えると、同様の現象がエウロパなどの衛星内部でも起きている可能性も考えられる (Lowell et al., 2005)。

しかしながら、エウロパのような衛星の内部海では、生体関連分子の材料となる、炭素を含む分子種が非常に不足している可能性も指摘されている (Pierazzo and Chyba, 2001)。それは、周木星系円盤において円盤温度が高くなるにつれて氷微衛星に含まれる揮発性分子の種類が減少するからである。実際、原始太陽系円盤や周木星系円盤での炭素を含む分子の凝固点は、CO は ~ 40 K、CH₄ は ~ 60 K、CO₂ は ~ 70 K であり (Mousis et al., 2009)、H₂O の ~ 160 - 170 K に比べると低い。そのため、氷微衛星には H₂O は含まれるが炭素を含む分子が乏しいということは起こりうる (Mousis et al., 2009)。一方、CH₃OH の凝固点は他の炭素を含む分子に比べて高く、 ~ 100 K 程度まで氷微衛星に含まれる (Mousis et al., 2009)。ガリレオ探査機の観測の結果、カリストの内部は CO₂ が多く存在していることが示唆されており (Hibbitts et al., 2000, Hibbitts et al., 2004)、このことは、周木星系円盤内で CH₃OH が凝縮し氷微衛星に含まれていた可能性が高いことを示している。しかしながら、CH₃OH が凝縮して氷微衛星に含まれた場合でも、氷衛星が合体集積する際に高速衝突することで、CO や CH₄, H₂ に熱分解して内部には供給されない可能性がある。したがって、ガリレオ衛星内部への炭素分子の供給量を見積もるためには、高速衝突時の CH₃OH の分解率を明らかにすることが重要となる。

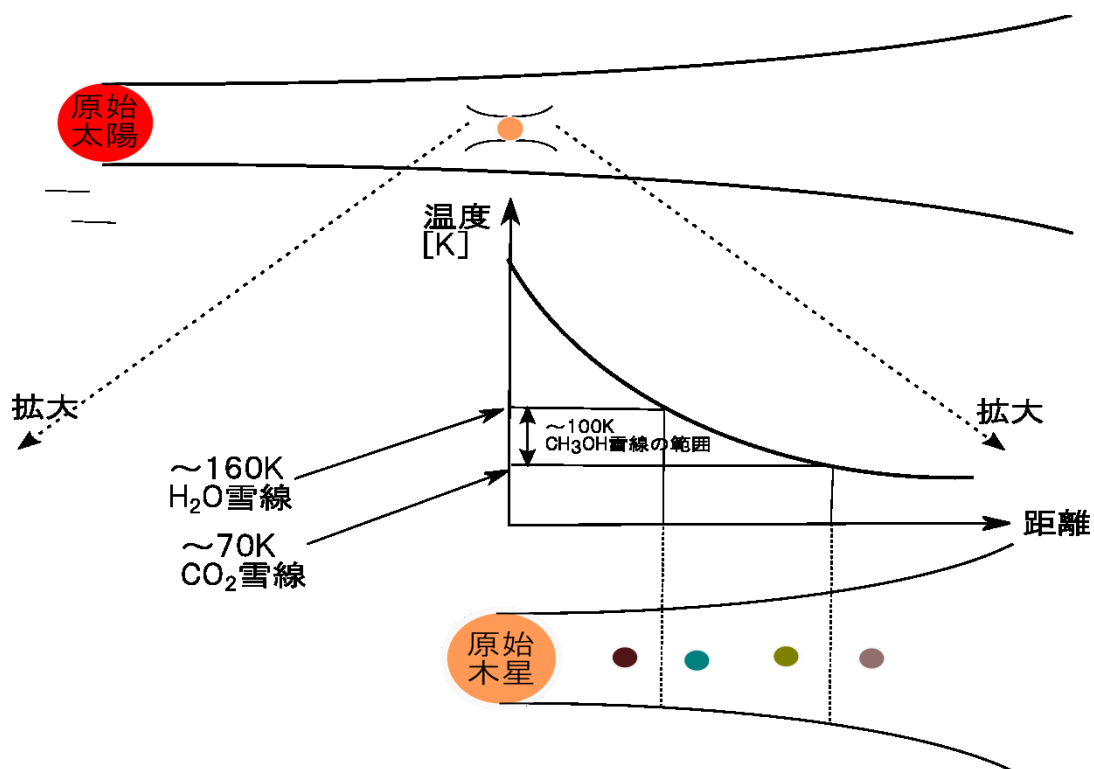


図 1.1. 原始太陽系円盤と周木星系円盤の概念図。周木星系円盤では、ガリレオ衛星が氷微衛星の合体衝突により形成される。円盤温度は、原始木星に近いほど高く、氷微衛星の化学組成も動径方向で大きく変化する。カリスト内部には CO_2 が含まれていることから、周木星系円盤内の温度は、カリストが形成した位置で 70 K 以下であることを示唆する。このことは、周木星系円盤内で CH_3OH （100 K 以下で凝縮）が凝縮して、氷微衛星に含まれていた可能性を示唆する。

1.3. 本研究の目的

本研究では、 CH_3OH を含む氷物質を標的として用いた高速衝突実験と、生成する気体のその場質量分析を行なう。上記のように、 CH_3OH には、外側太陽系物質の供給を示すトレーサーとしての重要性や、ガリレオ衛星の内部海への炭素の供給源となりうるという重要性がある。しかしながら、その両者に共通する問題点は、 CH_3OH が天体に供給される

際に経験する高速衝突によって、どれだけ分解されるかが不明なため、定量的な議論が行なえなかったことにある。本研究では、実験により得られた衝突時に発生する最大衝撃波圧力に対する CH_3OH の分解率に基づき、月永久影内の CH_3OH の起源と、ガリレオ衛星へ CH_3OH が供給される可能性について論ずる。まず 2 章においては、本研究で行った衝突実験に関して、実験装置や手順、解析方法を述べる。3 章では、衝突により生成した気体の化学組成や、 CH_3OH 分解率に関する実験結果を記す。4 章ではこれら実験結果に対する解釈を行い、衝突現象を通じた上記の天体への CH_3OH の供給可能性を議論する。

2. 実験

2.1. 過去の衝突実験における脱ガス分析

氷物質への高速衝突室内実験は、これまで水氷（例えば、Lange and Ahrens, 1982）、 CO_2 を含む氷（例えば、Arakawa et al., 2000）、 NH_3 を含む氷（Grey and Burchell, 2004）などを標的として、数多くなされてきた。しかし、衝突による脱ガス成分の化学組成を明らかにする実験的研究は、ほとんど行なわれてこなかった。それは、これまでの研究では、主に弾丸の加速に二段式軽ガス銃を使っており、銃の発射時に発生するデブリや燃焼ガスが、衝突したことで生成したガス成分に混入し、正確な脱ガス成分の化学分析が行なえなかったためである（Tyburczy and Ahrens, 1986）。

近年では、この問題に対して、弾丸の加速に高エネルギーレーザー照射を用いる新たな弾丸加速方法（レーザー銃）が開発された（Ohno et al., 2008, Kwaragi et al., 2009, Fukuzaki et al., 2010, Sekine et al., 2011）。本研究では、このレーザー銃を用いて、 CH_3OH 氷からの脱ガス成分の分析を行なう。図 2.1. にレーザー銃法による、弾丸の加速方法の概念図を示す。まず、真空チャンバー内に標的と弾丸となる金属箔を固定し、箔に高エネルギーレーザー光を照射する（図 2.1 A）。レーザー照射により、金属箔の表面（厚さ $\sim 1 \mu\text{m}$ ）が蒸発し、プラズマ蒸気を生成する（図 2.1. B）。すると、照射された反対側の箔が、

プラズマ蒸気の膨張の反作用により、膨張とは逆方向に加速される（図 2.1. B：以後、これを弾丸（インパクター）と呼ぶ）。弾丸はチャンバー内に設置された標的物質に衝突し脱ガスが起きる。脱ガス成分の化学組成は、質量分析などによってその場分析される。このように化学的にクリーンな弾丸の加速方法の確立により、近年では、炭酸塩（Kawaragi et al., 2009）、硫酸塩（Fukuzaki et al., 2010）、 NH_3 氷（Sekine et al., 2011）などの惑星・衛星表面物質からの脱ガス化学組成が調べられている。

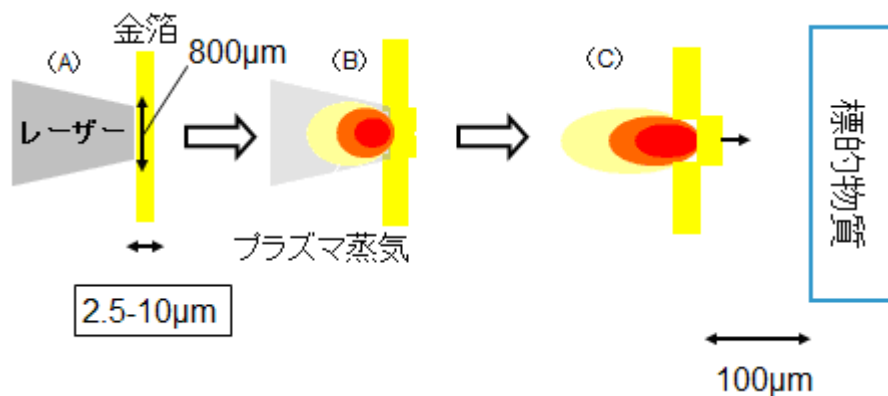


図 2.1. レーザー銃によって弾丸が加速するメカニズムを示す概念図。(A) レーザーが真空チャンバー内の金属箔に照射される。(B) レーザー照射によって、プラズマ蒸気が発生し、膨張する。(C) プラズマ蒸気の膨張による反作用で、金属箔が加速され弾丸となり、標的物質へ衝突する（図は、Fukuzaki et al. 2010; Sekine et al., 2011 を改編）。

2.2. 実験装置

本研究で用いた実験装置の概念図を、図 2.2. に示す。高エネルギーガラスレーザー（以後、レーザーと記す）から発せられたレーザー光が、真空チャンバー内に設置されている金箔（純金製：99.95%；厚さ：2.5-10 μm 、ニラコ株式会社）に照射された後、弾丸となって標的物質に衝突する。衝突後に発生する気体は、四重極質量分析計（QMS：BGM-202Qulee、ULVAC）を用いて分析した。以下の 2.2.1. 節では、レーザー銃の装置概略について述べ、弾丸の衝突速度と標的物質内の最大衝撃波圧力の算出方法については

2.2.2. 節で述べる。標的物質の化学組成や作製手順については 2.2.3. 節で述べる。2.2.4. 節では、ガス分析の校正の方法を述べる。最後に 2.2.5. 節で、実験手順を述べる。

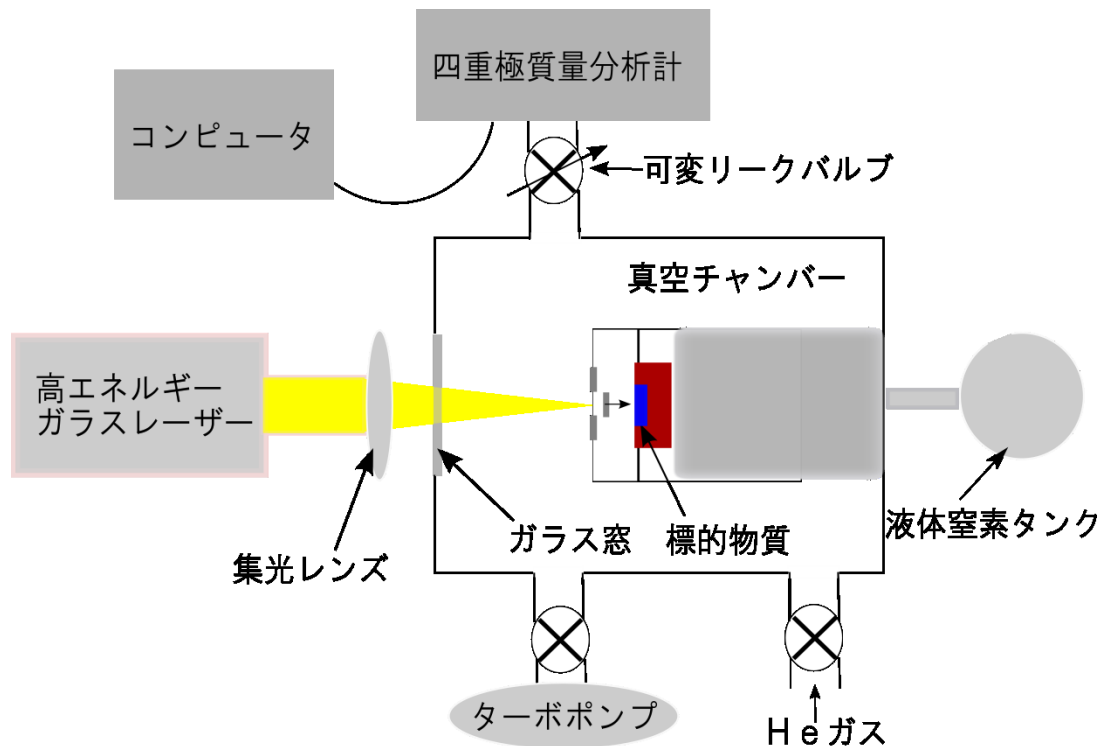


図 2.2. 実験装置の概念図。実験装置は、高エネルギーガラスレーザー、真空チャンバー、ターボポンプ、四重極質量分析計からなる。

2.2.1. レーザー銃と弾丸

本研究で用いたレーザー銃部分の写真を、図 2.3. に示す。レーザーは、Nd : YAG レーザーの発信器と、3 つのガラス増幅器からなる。Nd:YAG レーザー発信器では、エネルギーが ~ 400 mJ、パルス幅 15 n 秒、波長 1064 nm のレーザー光を発生させる。このレーザー光を 4 つの増幅器を用いて、約 20 – 50 J に増幅させる。増幅されたレーザー光は、レンズによって集光されて真空チャンバー内に照射される。

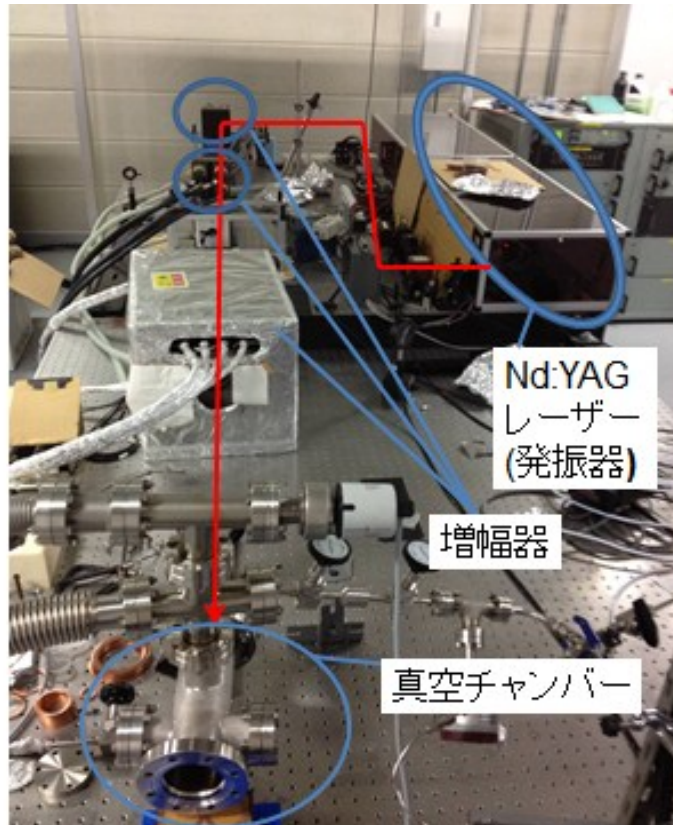


図 2.3.レーザー銃の写真。赤い矢印のようにレーザーが進む。青で囲った 3 つの増幅器でエネルギーが増幅される。

本実験では、厚さが 2.5、5、10 μm の純金製の金箔を弾丸として使用した。金属である弾丸が標的と効率的に反応してしまうと、標的物質を還元することで衝突脱ガスの化学組成に影響を及ぼす。本研究で純金を利用したのは、金が他の物質（例えば Fe、Au）に比べ反応性に乏しく、標的物質の還元反応を引き起こしにくいと考えられるからである（Kawaragi et al., 2009, Fukuzaki et al., 2011）。真空チャンバー内に照射されたレーザー光は、金箔上で直径は約 800 μm まで集光される。レーザー照射により、金箔は弾丸となって 100 μm 先に置かれた標的に衝突する。飛行中の弾丸の形状は、直径がほぼレーザー光の直径に等しく（つまり、約 800 μm ）、厚さは元々の金箔の厚さ（2.5—10 μm ）から、レーザー照射による蒸発分（約 1 μm ）減少した 1.5-9 μm の薄い円盤状であると考えられる（Fukuzaki et al., 2010）。

2.2.2 衝突速度と最大衝撃波圧力

本研究で行なった衝突実験における弾丸の衝突速度 v_i は、同じレーザー銃実験装置を用いて行なわれた先行研究 (Ohno et al., 2008, Kwaragi et al., 2009) で得られた、レーザーエネルギー、弾丸の物質密度、弾丸の厚さに関する経験式を用いて算出した。先行研究 (Ohno et al., 2008) では、様々な種類の金箔を用い、レーザーエネルギーを変化させた衝突実験を行ない、フッ化リチウム標的との衝突時の発行を超高速カメラでとらえることで各弾丸の衝突速度を求め、以下の経験式を得ている。この経験式は、レーザーエネルギー E_{laser} が金属の運動エネルギーに変換されることに基づいて、以下のように記述される (Ohno et al., 2008)。

$$\rho_p \pi r^2 t v_i \sim E_{laser} \quad (\text{式 2.1})$$

$$v_i^2 \sim E_{laser} / \rho_p \pi r^2 t \quad (\text{式 2.2})$$

$$v_i \sim \sqrt{I / \rho_p t} \equiv \sqrt{\xi} \quad (\text{式 2.3})$$

ここで、 ρ_p 、 r 、 t 、 $I = E_{laser} / \pi r^2$ はそれぞれ金属箔の密度、半径、厚さ、レーザー強度を表す。 ξ は、レーザーエネルギーを金箔の密度、面積、厚さの積で割った値で定義する。

衝突実験から得られた v_i と ξ の関係は以下の通りである (Ohno et al., 2008) ;

$$v_i (km/sec) = (1.13 \pm 0.06) \times \xi^{0.51 \pm 0.04} \quad (\text{式 2.4})$$

上式の誤差は、先行研究における実験結果のばらつきの標準偏差である (Ohno et al., 2008)。衝突による衝撃圧縮時の標的内で到達される最大衝撃波圧力は、流体力学におけるランキン・ユゴニオの関係から理論的に求めた (Melosh, 1989)。本研究では、簡略化のため 1 次元のインピーダンスマッチング法により最大衝撃波圧力を算出した (Gault and Heitowit, 1963, Melosh, 1989)。1 次元のインピーダンスマッチング法とは、厚さが有限で横方向には無限に広がった弾丸が、半無限の標的に衝突する場合の、波の伝播および物質

の運動を 1 次元的に記述する方法 (Melosh, 1989) であり、以下の式で与えられる。

$$P = \rho_t u_t (C_t + s_t u_t) \quad (\text{式 2.5})$$

ここで ρ_t 、 u_t は、それぞれターゲット物質の密度、粒子速度であり、 C_t 、 s_t はターゲットを構成する物質によって決まっている固有の値 (ユゴニオ定数と呼ばれる) であり、単位は C_t が [km/sec]、 s_t が無次元量である。 u_t は、以下の (2.7)、(2.8)、(2.9) 式を、(2.6) の 2 次方程式に代入することで求めた (Melosh, 1989) ;

$$u_t = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4AC}}{2A} \quad (\text{式 2.6})$$

$$A = \rho_t S_t - \rho_p S_p \quad (\text{式 2.7})$$

$$B = \rho_t C_t + \rho_p C_p + 2\rho_p S_p v_i \quad (\text{式 2.8})$$

$$C = -\rho_p v_i (C_p + S_p v_i) \quad (\text{式 2.8})$$

ここで、 C_p 、 S_p は弾丸の物質固有の定数 (ユゴニオ定数) を表す。本研究で用いた弾丸と標的物質のユゴニオ変数を、表 2.1 に示す。次節で述べるように、本研究では標的に CH₃OH 水溶液 (CH₃OH : H₂O 体積比 = 1 : 3) の氷 (以下、CH₃OH-H₂O 氷と記す) を用いた。CH₃OH 純物質のユゴニオ定数は求められていないため、本研究では標的物質のユゴニオ定数を主成分である水氷のものとして計算を行なった。式 2.8 の右辺に含まれる衝突速度 v_i には、式 2.4 で得られたレーザー銃によって達成される速度 v_i を代入することで、本実験における標的中の最大衝撃波圧力を計算した。

表 2.2 には、本研究で行なった CH₃OH-H₂O 氷への衝突実験条件 (標的物質、金箔の厚さ、レーザーエネルギー、衝突速度、最大衝撃波圧力) を示す。本研究では、レーザー照射によって真空チャンバーの壁面などから加熱脱離する気体を評価するため、CH₃OH を含まない純粋の H₂O 氷への衝突実験も行なった (表 2.2 中のショット 1 と 12)。

表 2.1. インピーダンスマッチング法で用いた物質定数

物質	$\rho_0(\text{kg/m}^3)$	$C_0(\text{km/sec})$	s_t	引用文献
水(H ₂ O)氷	915	1593 ($0.17 \leq u \leq 1.97$)	1.8 ($0.17 \leq u \leq 1.97$)	Zhernokletov et al., 1997
		2.64 ($1.97 \leq u \leq 35$)	1.27 ($1.97 \leq u \leq 35$)	
Au	19300	3.06	1.56	Trunin et al., 2001
CH ₃ OH	791.8			Bolme et al., 2009

u: 粒子速度(km/sec)

表 2.2. 本研究で行った衝突実験条件のまとめ

	ターゲット 物質	金箔の厚さ [μ m]	レーザーエ ネルギー[J]	衝突速度 [km/sec]	最大衝撃波 圧力[GPa]
ショット 1	H ₂ O 氷	2.5	32.1	3.92 \pm 0.59	23.5 \pm 5.6
ショット 2	Me-OH-W 氷	2.5	46.3	4.72 \pm 0.78	31.7 \pm 8.5
ショット 3	Me-OH-W 氷	2.5	42.9	4.55 \pm 0.74	29.8 \pm 7.8
ショット 4	Me-OH-W 氷	2.5	34.0	4.04 \pm 0.62	24.7 \pm 6.0
ショット 5	Me-OH-W 氷	2.5	30.9	3.85 \pm 0.58	22.8 \pm 5.4
ショット 6	Me-OH-W 氷	5	39.8	3.07 \pm 0.40	16.1 \pm 3.3
ショット 7	Me-OH-W 氷	5	33.5	2.81 \pm 0.35	14.1 \pm 2.7
ショット 8	Me-OH-W 氷	10	22.6	1.62 \pm 0.13	6.33 \pm 0.7
ショット 9	Me-OH-W 氷	10	51.7	2.46 \pm 0.28	11.6 \pm 2.0
ショット 10	Me-OH-W 氷	2.5	31.6	3.89 \pm 0.59	23.2 \pm 5.6
ショット 11	Me-OH-W 氷	5	48.1	3.38 \pm 0.47	18.7 \pm 4.1
ショット 12	H ₂ O 氷	10	48.3	2.38 \pm 0.27	11.0 \pm 1.8
ショット 13	Me-OH-W 氷	2.5	27.4	3.61 \pm 0.52	20.7 \pm 4.7

* MeOH-W 氷は CH₃OH-H₂O 氷を示す。

2.2.3 標的物質と氷作製手順

真空チャンバー内におけるレーザー銃による高速衝突で発生した気体成分は、同チャンバーに接続している四重極質量分析計により定量分析した。四重極質量分析計は、可変リークバルブを通じて、真空チャンバーに接続されており、衝突前後の真空チャンバー内の気体の一部を導入することができる。図 2.4. に、真空チャンバーに接続されている四重極質量分析計とターボポンプを示す。

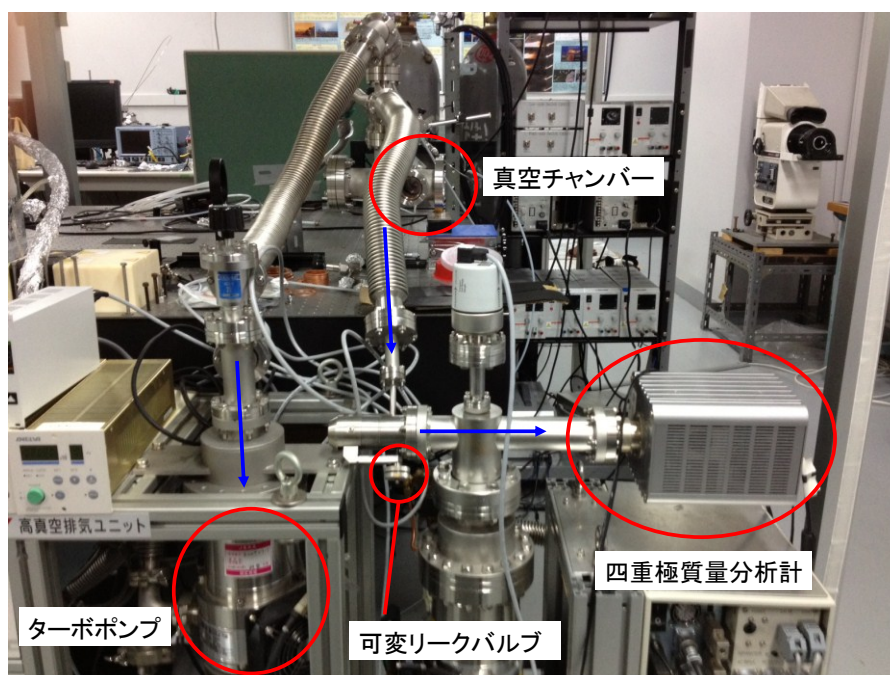


図 2.4. 本研究で用いた四重極質量分析計、ターボポンプに接続している真空チャンバー。

$\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷からの衝突脱ガス成分として、熱力学平衡計算から CO や CH_4 の生成が予想される (4.1 章を参照)。一方、レーザー銃におけるレーザー照射によっても、真空チャンバー内に吸着している CO_2 から、 CO が無視できない量生成される (Kawaragi et al., 2009)。本研究では、衝突により生成した CO や CO_2 の生成量を正確に見積もるため、標的物質となる CH_3OH に同位体ラベリングを行ない、 ^{13}C からなる $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ ($^{13}\text{C} > 99\%$; ISOTECH 社製) を用いることで、レーザー照射由来のガスと衝突由来のガスを区別した。

本研究では、真空チャンバー内で $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷標的を露出させ、これに弾丸を衝突させる必要がある。前述のように、弾丸の厚さが $1.5\text{--}9\ \mu\text{m}$ のため、チャンバー内で氷を作成してそれを導入すると、表面が大気中の水蒸気の霜で覆われてしまう可能性がある。したがって、真空チャンバー内で氷を作成し、チャンバー内部を真空排気した後、氷表面を露出させて霜で覆われていない氷面を作成する必要がある。本研究では、過去の研究における NH_3 氷への衝突実験で確立された氷標的物質作成方法 (Sekine et al., 2011) に従い、氷標的物質を作成した。以下では、その手順を説明する。

まず $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を、氷標的物質を充填する銅製充填セル (図 2.5) にマイク

ロピペット（微量分注機）で $200\mu\text{l}$ 注ぎ、金箔で蓋をした。充填セルの本体は、銅でできているが、 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液に触れる部分は金でコーティングされている。これは、一部の銅イオンが $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷に溶けてしまうのを防ぐためである。

次に、充填セルをターゲットホルダー（図 2.6）に固定した（図 2.2）。ターゲットホルダーは、回転シャッター、回転ノブ、液体窒素プール、ステンレス製の液体窒素タンクからなる（図 2.6）。ターゲットホルダーを図 2.2 に示すように真空チャンバーに取り付け、液体窒素タンクに液体窒素を注ぎ、ターゲットホルダー全体を冷却した。約 15 分で充填セル内が十分に冷え、内部の $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液が $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷になる。

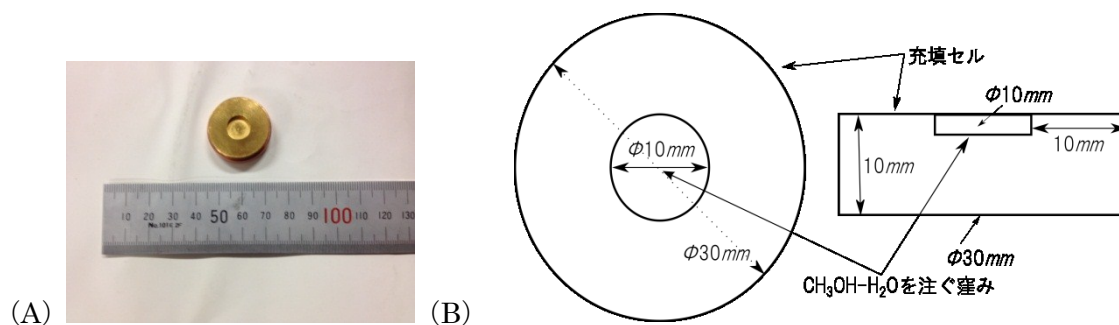


図 2.5. (A) : $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を封入する銅製充填セルの写真。銅製。充填セルの前方表面は金のコーティングを施してある。(B) : $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 充填セルの設計図。左側と右側は、それぞれ真上から見た図と、真横から見た図を表す。

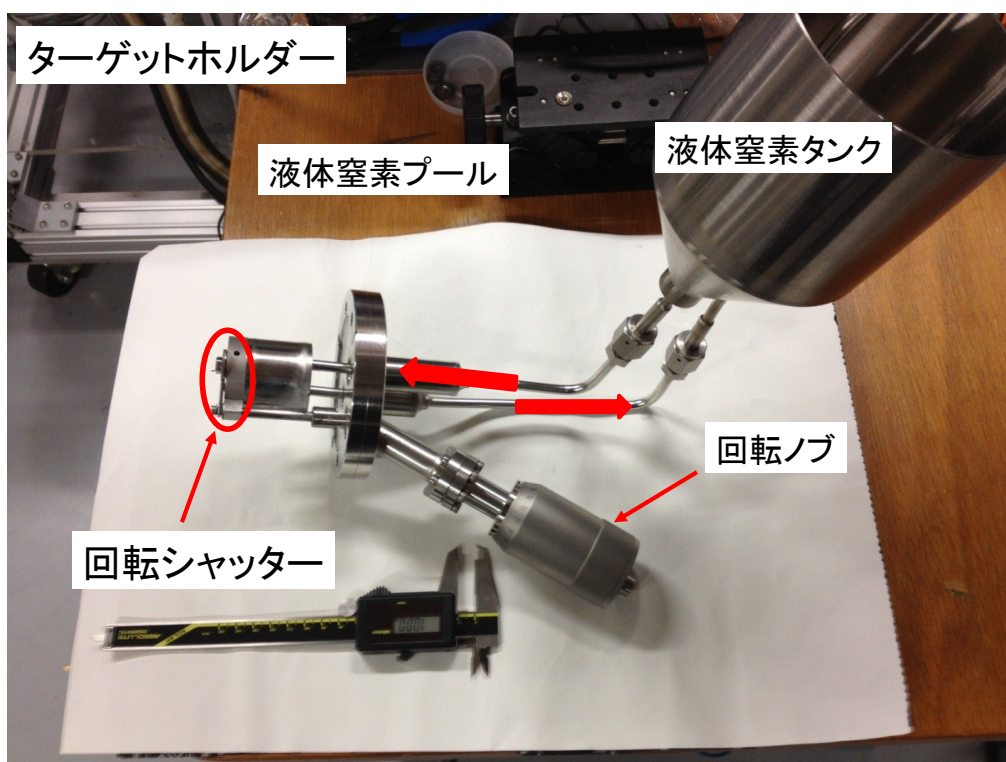


図 2.6. 液体窒素プール、液体窒素タンク、回転ノブ、回転シャッターからなるターゲットホルダー。

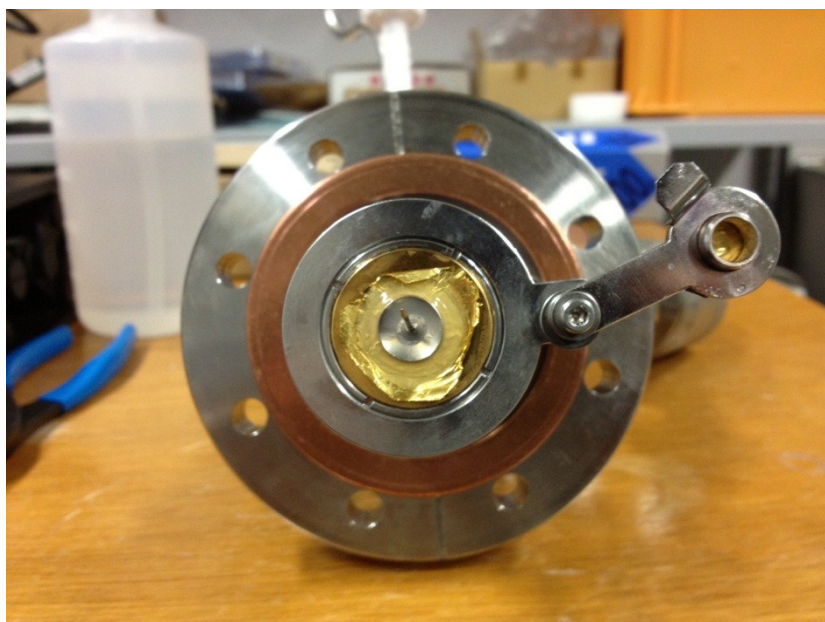


図 2.7. 充填セルがはめ込まれたターゲットホルダーの様子。

$\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷が作成された後、真空チャンバー内をターボポンプにより排気する。

約 1 時間排気し、真空チャンバー内の圧力が $\sim 10^{-1}$ Pa 以下になったことを確認後、回転ノブを操作し、 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷の表面を覆っている金箔が取り付けられている回転シャッターを下ろすことではがす (図 2.8 および図 2.9)。回転シャッターと氷標的物質の表面との距離は、約 $100\ \mu\text{m}$ である (図 2.8 (C) および (D)) 回転シャッターの中央には、弾丸となる金箔が取り付けられており (図 2.8)、これにレーザーが照射され (図 2.8 (D))、弾丸となって標的物質に衝突する。

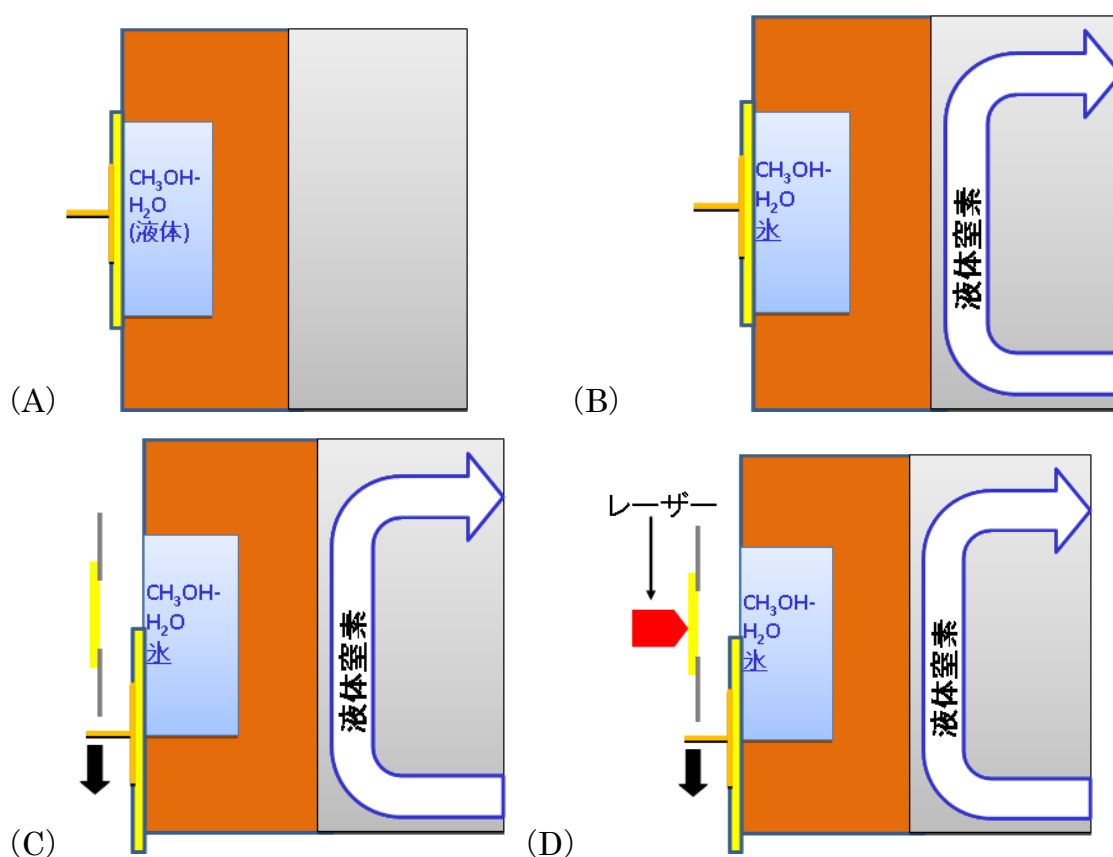


図 2.8. 真空チャンバー内で $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷を作成し、レーザーを照射するまでの手順を示した概念図。(A) $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 水溶液を入れ、蓋をした充填セルを、真空チャンバー内に設置する。(B) 設置と同時に液体窒素を液体窒素タンクに注ぎ、液体窒素プール内に液体窒素を循環させる。約 15 分間待機し、 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷にした後、真空チャンバー内を $\sim 10^{-1}$ Pa に排気する。(C) 回転ノブを使い、回転シャッターを蓋に取り付けられた突起へ接触させ、充填セルの金箔を除去する。同時に、標的物質の約 $100\ \mu\text{m}$ 上方に弾丸となる金箔が

設置される。(D) 弾丸となる金箔に、レーザーが照射される。

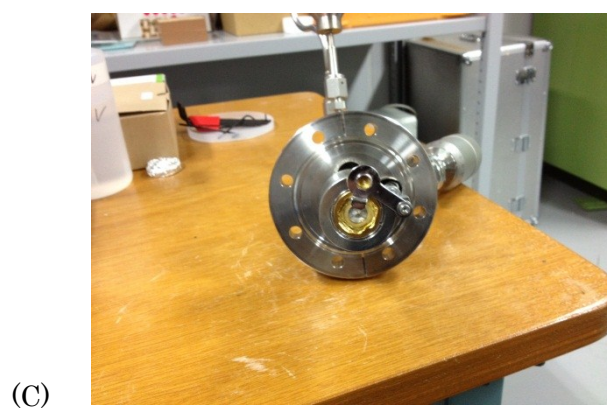
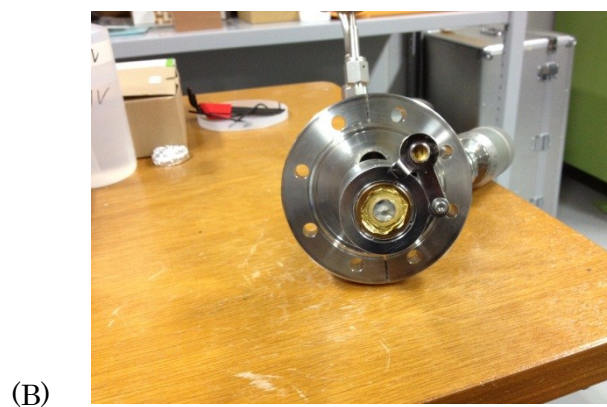


図 2.9. (A) – (C) 回転シャッターが回転する様子を示す写真。

2.2.4. 分析方法と校正

四重極質量分析計：本研究で用いた四重極質量分析計およびガス導入部分の写真を図 2.10. に示す。四重極質量分析計は、主にイオン源と四重極部、検出部に分けられる。イオン源では、高温フィラメントによる測定ガスのイオン化を行ない、イオンは四重極に送られる。四重極では、互いに平行に配置された 4 本の円柱ロッド電極からなり、各々のロッドに電圧を印加することで、電圧に応じた特定の m (質量) / Z (電荷) のイオンを測定できる。

本研究で用いた四重極質量分析計には、2 つの測定モードが存在する。1 つは質量スペクトルモード、2 つ目は、時間変化モードである。質量スペクトルモードは、四重極内のガス種の質量スペクトルを測定するモードである。一方、時間変化モードは、特定の m/Z におけるイオン電流値の時間変化を見るモードである。本研究では、主に質量スペクトルモードで、衝突前と衝突後それぞれで真空チャンバー内のガス種を分析した。質量スペクトルモードの分解能は 2000 である、本実験では m/Z 1—100 まで測定を行なった。

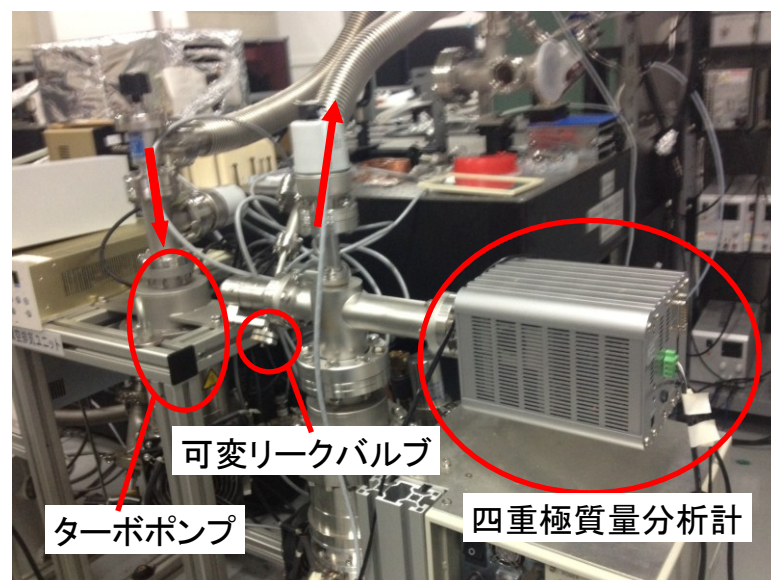


図 2.10. 真空チャンバーに接続されている四重極質量分析計の写真。

質量スペクトルの校正：衝突由来のガス種 ^{13}CO 、 $^{13}\text{CH}_4$ の生成量 (mol) を得るため、四重極質量分析計の $m/Z=17$ および 29 における電流値の校正を行なった。本研究では、衝突前後での $m/Z=17$ および 29 のときの質量分析計での電流値の増加から、 CH_4 および CO の生成量 (mol) を算出するため、内部標準ガスとして He を用いた。 He ガスは衝突前後に内部が $\sim 10\text{Pa}$ となるように、衝突前に真空チャンバー内へ導入する。この He 由来の $m/Z=4$ の電流値を使い、これと $m/Z=17$ および 29 の電流値との比 (I_{17}/I_4 および I_{29}/I_4) から CH_4 および CO の生成量 (mol) を測定した。 I_{17}/I_4 および I_{29}/I_4 は、以下の式で記述される；

$$\frac{I_{17}}{I_4} = \frac{\alpha_{\text{CH}_4} n_{\text{CH}_4}}{\alpha_{\text{He}} n_{\text{He}}} \quad (\text{式 2.10})$$

$$\frac{I_{\text{CO}}}{I_{\text{He}}} = \frac{\alpha_{\text{CO}} n_{\text{CO}}}{\alpha_{\text{He}} n_{\text{He}}} \quad (\text{式 2.11})$$

ここで、 α_j 、 n_j はそれぞれイオン化効率を表す (j はガス分子種を表す)。 He と CO および CH_4 のイオン化効率の比 (それぞれ $\alpha_{\text{CO}}/\alpha_{\text{He}}$ と $\alpha_{\text{CH}_4}/\alpha_{\text{He}}$) を求めるため、既知の量の CO と He 、および CH_4 と He を四重極質量分析計に導入し、電流値を測定する校正実験を行った。図 2.11 と図 2.12 は、それぞれ校正実験により求められた He と CO および CH_4 の混合モル比 (それぞれ $n_{\text{CO}}/n_{\text{He}}$ および $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{He}}$) と I_{17}/I_4 および I_{29}/I_4 との関係である。これらの結果と式 2.10 および式 2.11 から、 $\alpha_{\text{CO}}/\alpha_{\text{He}}$ と $\alpha_{\text{CH}_4}/\alpha_{\text{He}}$ が、それぞれ 11.7 ± 0.29 、 4.9 ± 0.07 と求められた。衝突前の真空チャンバー内の He のモル数 (n_{He}) は、真空チャンバーの体積 ($\sim 7.5 \text{ l}$) と He ガスの圧力 ($\sim 10 \text{ Pa}$) と温度 ($\sim 288 \text{ K}$) を、理想気体の状態方程式に代入することで求めた。そして、式 2.10 と式 2.11 に上記のように求められた $\alpha_{\text{CO}}/\alpha_{\text{He}}$ と $\alpha_{\text{CH}_4}/\alpha_{\text{He}}$ を代入することで、衝突後の I_{29}/I_4 および I_{17}/I_4 から生成した ^{13}CO および $^{13}\text{CH}_4$ のモル数を求めた。

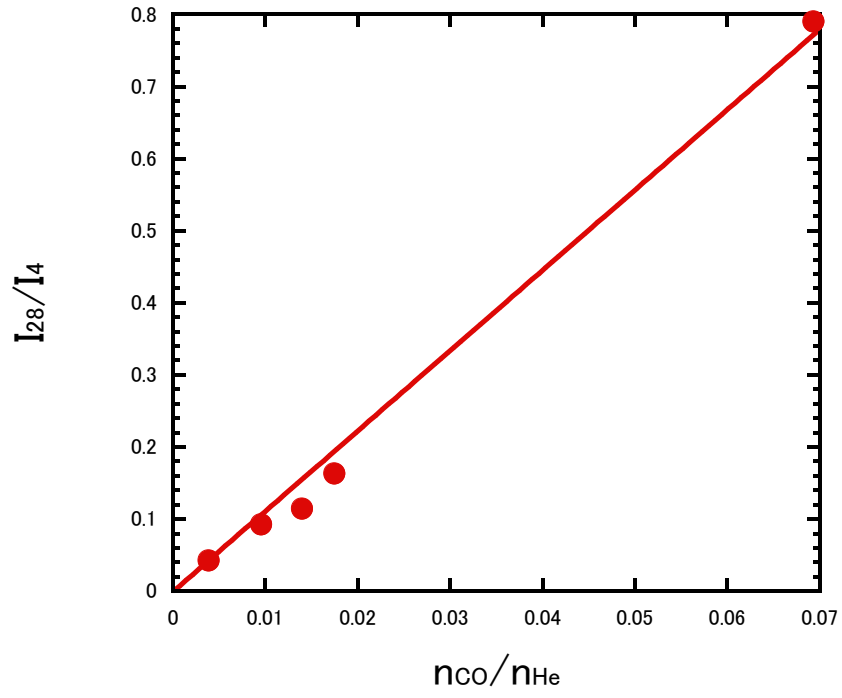


図 2.11. 校正実験により求められた $n_{\text{CO}}/n_{\text{He}}$ に対する I_{29}/I_4 の関係。

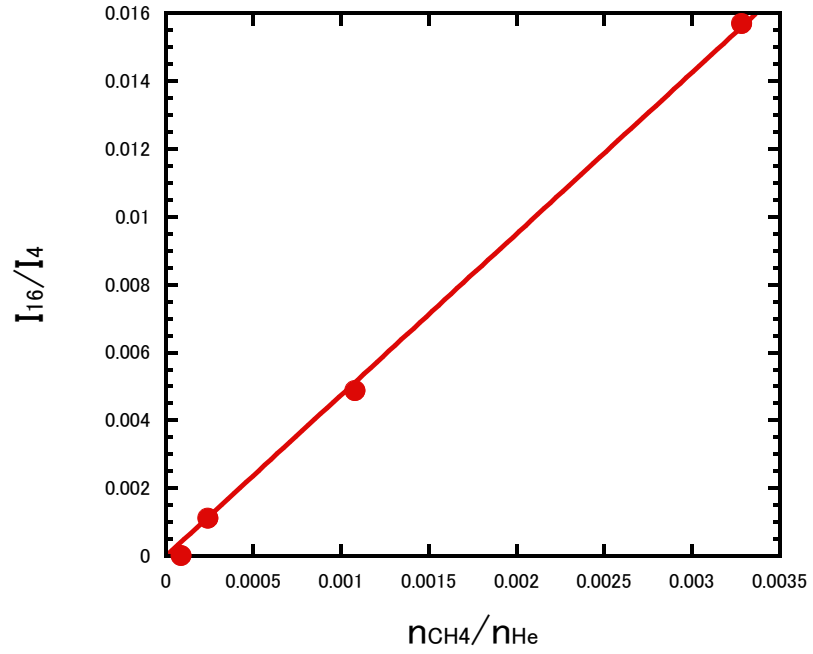


図 2.12. 校正実験により求められた $n_{\text{CH}_4}/n_{\text{He}}$ に対する I_{17}/I_4 の関係。

3. 結果

本章では、レーザー銃を用いた $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷への衝突実験によって生成するガス種の分析結果を 3.1 節に示す。その後、衝突で達成される最大衝撃波圧力に対する CH_3OH の分解率については、3.2 節でその結果をまとめる。

3.1. 脱ガス成分の化学組成

図 3.1. に、衝突後の $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷の写真を示す。衝突により、ターゲットの表面には、直径約 1 mm のクレーターができています。

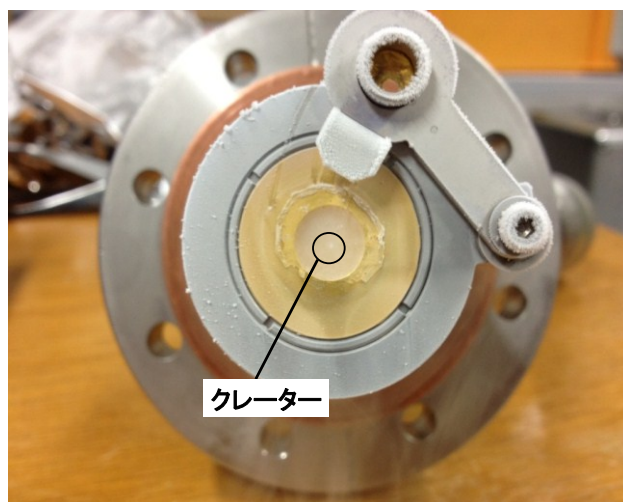


図 3.1. レーザー銃による高速衝突後のターゲット物質($\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷)。衝突によってできたクレーターが黒枠内に存在する。

図 3.2 (a) に、 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷への衝突後における、真空チャンバー内のガスの典型的な質量スペクトルを示す。比較のために、 H_2O 氷への衝突後（以後、ブランクショットと呼ぶ）の質量スペクトルも図 3.2 (b) に示す。ブランクショット後の質量スペクトルから、真空チャンバー内には、内部標準ガスである He ($m/Z = 4$)の他に、レーザー照射時に発生する CO や H_2 (真空チャンバー内に吸着した CO_2 や H_2O の熱分解起源: Kawaragi et al., 2009) が存在していることがわかる(図 3.2.b)。また、質量分析計内に吸着した H_2O も質量スペクトル上に表れている (図 3.2.b)。

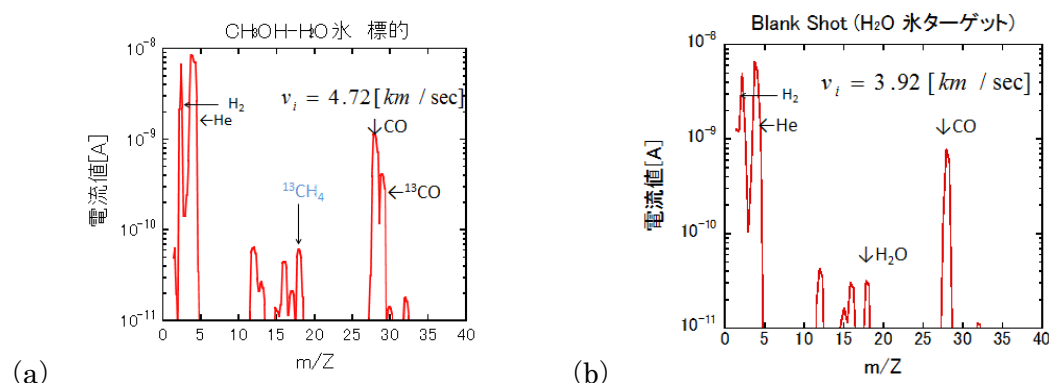


図 3.2. レーザー銃による高速衝突後の質量スペクトルの結果。(a) CH₃OH-H₂O 氷ターゲットへの衝突 (表 2.2 のショット 2)、(b) H₂O 氷ターゲット (表 2.2 のショット 1) への衝突 (ブランクショット)。

図 3.2 から、CH₃OH-H₂O 氷への衝突後の $m/Z=29$ の電流値が、ブランクショットのときのそれに比べて、顕著に大きな値を示していることが見て取れる。地球上で天然に存在する ¹³C/¹²C 比 (~ 0.011) を考慮すれば、レーザー照射で生成する CO に含まれる ¹³CO により、CH₃OH-H₂O 氷への衝突後の $m/Z=29$ の上昇を説明することはできない。また、CH₃OH-H₂O 氷への衝突とブランクショットの $m/Z=17$ および 18 の割合を比較すると、CH₃OH-H₂O 氷への衝突時には $m/Z=18$ に対する $m/Z=17$ の割合が高いことがわかる (図 3.3)。ブランクショット時の $m/Z=17$ は、H₂O が質量分析装置内でイオン化されるときに分解してできた OH である (クラッキング)。そして、H₂O から OH ができる割合は、四重極分析計の測定が同じ条件で行われれば大きく変化することはない。したがって、CH₃OH-H₂O 氷への衝突時の $m/z=17$ の電流値の上昇は、H₂O のクラッキングでは説明できない。以上から、 $m/Z=17$ および 29 における電流値の増加は、それぞれ CH₃OH-H₂O 氷への衝突脱ガスにより生成した ¹³CH₄、¹³CO であると考えられる。

しかしながら、 $m/Z=17$ と 29 には、H₂O のクラッキング成分である OH と、レーザー照射によって生成した CO 由来の ¹³CO が、それぞれ重なって存在しており、電流値の

上昇から直接脱ガス生成量を求めることはできない。衝突脱ガス成分以外の寄与を除くため、CO についてはブランクショット時に生成した ^{13}CO と CO の電流値の比 (I_{29}/I_{28}) を測定し ($I_{29}/I_{28} = 0.013 \pm 0.002$)、 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷へのショット時の $m/Z = 28$ の電流値 (I_{28}) に掛けることで、レーザー照射で発生した CO に含まれる ^{13}CO を算出した。OH についても同様に、OH と H_2O の電流値の比(クラッキングパターン)を測定し($I_{17}/I_{18} = 0.254 \pm 0.049$)、 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷へのショット時の $m/Z = 18$ の電流値 (I_{18}) に掛けることで OH による寄与を求めた。そして、これらの寄与を $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷へのショット時の $m/Z = 17, 29$ の電流値から引くことで、 $^{13}\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷への衝突により生成した $^{13}\text{CH}_4$ 、 ^{13}CO 量をそれぞれ求めた。

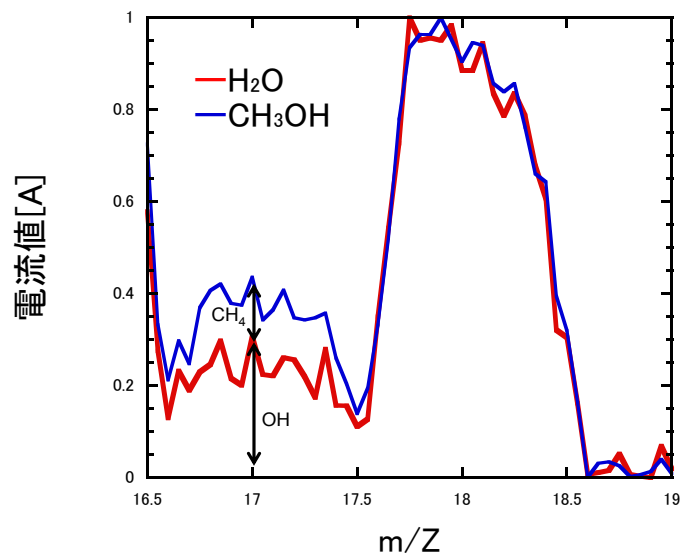
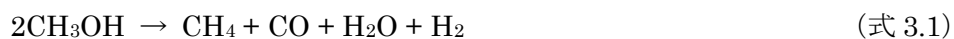


図 3.3. $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷への衝突 (ショット 2) とブランクショット (ショット 1) の $m/Z = 18$ に対する $m/Z = 17$ の上昇の割合の関係。 $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷への衝突時には $m/Z = 18$ に対する $m/Z = 17$ の割合が高い。

図 3.4 は、衝突によって生じた脱ガス成分中の CO/CH_4 比と、衝突によって達成した最大衝撃波圧力との関係を表している。この結果から、 CH_3OH からの脱ガス成分には、 CH_4 よりも CO が多く含まれていることがわかる。さらに、 CO/CH_4 比は、最大衝撃波圧力の増加に伴い、上昇する傾向があることがわかる (図 3.4)。以上の結果は、 CH_3OH の分解

が、下の式 3.1 のような CH_4 の生成を伴う反応で進行する割合は少なく、主に、式 3.2 のような CO と H_2 を生成する反応で進行していることを示唆している。



上の反応式が示すように、衝突実験時の CH_3OH の分解によって H_2 も生成しているはずである。実際、図 3.2 (a) を見てわかるように質量分析計の $m/Z=2$ の電流値 (H_2 を示す) は衝突後に高くなっている。しかしながら、 $m/Z=2$ には、レーザー照射によってチャンバーの壁面に吸着した H_2O が分解してできる H_2 や、質量分析計内の H_2O のクラッキングによる H_2 なども寄与しており、 CH_3OH からの衝突脱ガス由来の H_2 を分離することは難しい。

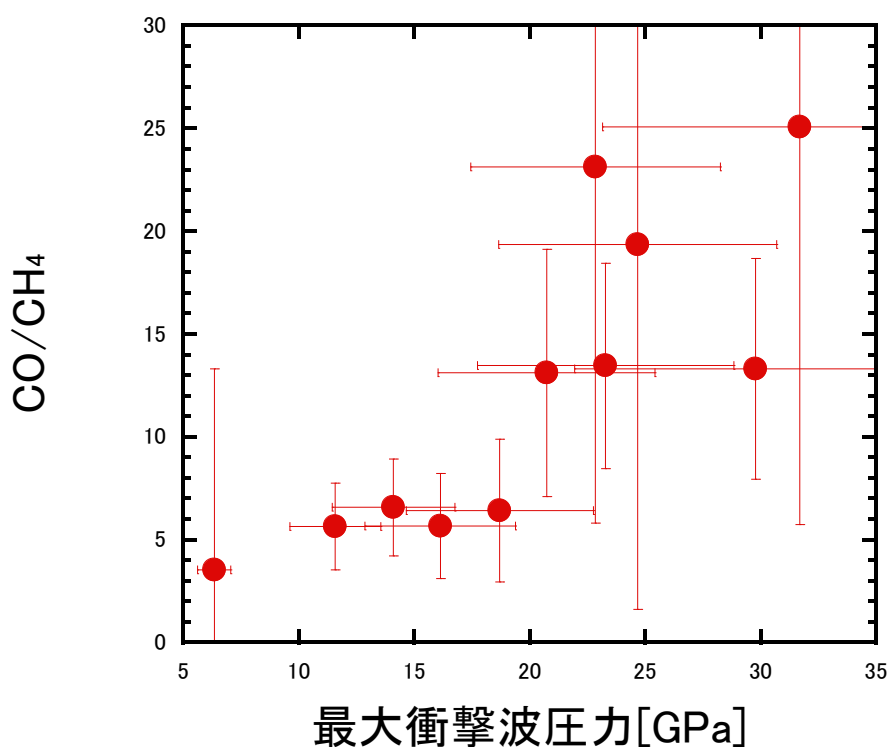


図 3.4. $\text{CH}_3\text{OH}\text{-H}_2\text{O}$ 氷への衝突によって生じた、脱ガス成分中の CO/CH_4 比と最大衝撃波圧力の関係。

3.2. 衝突によるメタノールの分解率

本研究では、以下に示す手順により、最大衝撃波圧力に対する CH_3OH の分解率を求める。 CH_3OH の分解率を以下のように定義する。

$$\text{分解率} = \frac{n_{\text{deg_CO}} + n_{\text{deg_CH}_4}}{n_{\text{me-OH}}} \quad (\text{式 3.3})$$

ここで、 $n_{\text{me-OH}}$ は高温高压を経験した標的中の CH_3OH のモル数、 $n_{\text{deg_CO}}$ と $n_{\text{deg_CH}_4}$ はそれぞれ脱ガス生成した CO と CH_4 のモル数である。上記のように $n_{\text{deg_CO}}$ と $n_{\text{deg_CH}_4}$ は、衝突後の質量分析によって求めることができる。一方、 $n_{\text{me-OH}}$ を求めるためには、まず標的中の高温高压を経験した領域を求めなくてはならない。1次元のインピーダンス・マッチング法によると（2.2.2節を参照）、2つの平板物体の衝突時には、弾丸と標的の接触面からそれぞれの内部に伝播する2つの衝撃波が発生する。弾丸の後方表面に達した衝撃波は、希薄波となって反射する。希薄波は、弾丸内を衝撃波の速度の2倍の速度で伝播し、標的内を伝播している衝撃波に追いつく。希薄波に追いつかれるまでの標的内の領域は、衝撃波により高温高压状態になり、ほぼ等圧の最大衝撃波圧力を経験する（この領域を等圧コアと呼ぶ：図 3.5）。一方、希薄波が追いつかれた後の領域では、最大衝撃波圧力は急激に減衰する（図 3.5）。本研究では、近似的に脱ガスは全てこの等圧コア内で起きると仮定し、その外側領域からの脱ガスを無視する。そして、等圧コア中に元々含まれている CH_3OH のモル数を $n_{\text{me-OH}}$ として、 CH_3OH の分解率を求めた。ここで、等圧コアの質量は、弾丸と同じであると仮定し（Fukuzaki et al., 2010; Sekine et al., 2011）、そこに含まれる CH_3OH のモル数を、本研究で用いた $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷の CH_3OH 混合率（ $\text{CH}_3\text{OH}:\text{H}_2\text{O}$ 体積比 = 1:3）から求めた。

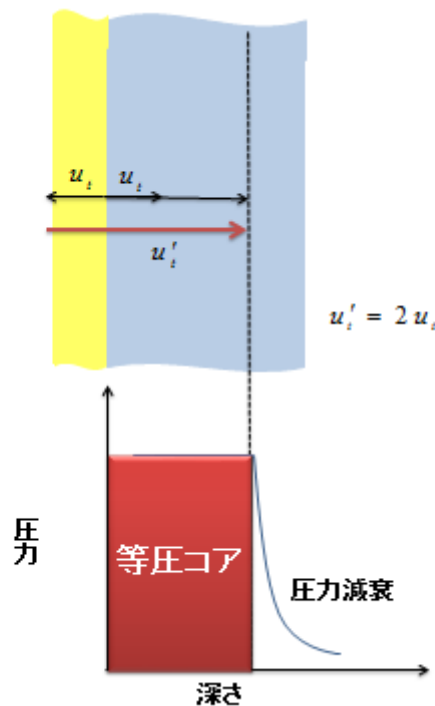


図 3.5 等圧コアの概念図。 u_t 、 u'_t は、それぞれ衝撃波速度、希薄波の速度を表す。衝撃波が弾丸後方に到達後、希薄波となって衝撃波速度の 2 倍の速度で伝播し、標的中の衝撃波に追いつく。この、希薄波が追いついた領域までを、等圧コアという。

図 3.6 に、実験によって求められた $\text{CH}_3\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 氷が経験した最大衝撃波圧力に対する CH_3OH の分解率を示す。この結果から、 CH_3OH の分解が開始するのは $\sim 7 - 8 \text{ GPa}$ であり、最大衝撃波圧力の増加に伴い分解率が線形に増加していることがわかる (図 3.6)。また、 CH_3OH が完全に分解していることを示す、分解率が 1 となる時の最大衝撃波圧力は、およそ $27 - 28 \text{ GPa}$ であることがわかる (図 3.6)。このような最大衝撃波圧力と標的物質の分解率の線形関係は、同様のレーザー銃を用いた炭酸塩からの CO 、 CO_2 生成や (Kawaragi et al., 2009)、硫酸アンモニウムや NH_3 氷からの N_2 生成 (Fukuzaki et al., 2010; Sekine et al., 2011) でも報告されている。Sekine et al. (2011) によると、 NH_3 氷から N_2 への分解が開始する衝撃波圧力は $\sim 8 \text{ GPa}$ 、完全に分解する圧力は $\sim 22 - 23 \text{ GPa}$ であり、本研究による CH_3OH 氷の値に近い。これは、 N-H の結合エネルギー ($\sim 390 \text{ kJ/mol}$; NIST, Mass Spec

Data Center) と C-H や O-H の結合エネルギー(それぞれ、~410, ~460 kJ/mol; NIST, Mass Spec Data Center) が同程度であるため、それぞれの分子の分解に必要なエネルギーも近いからであると考えられる。

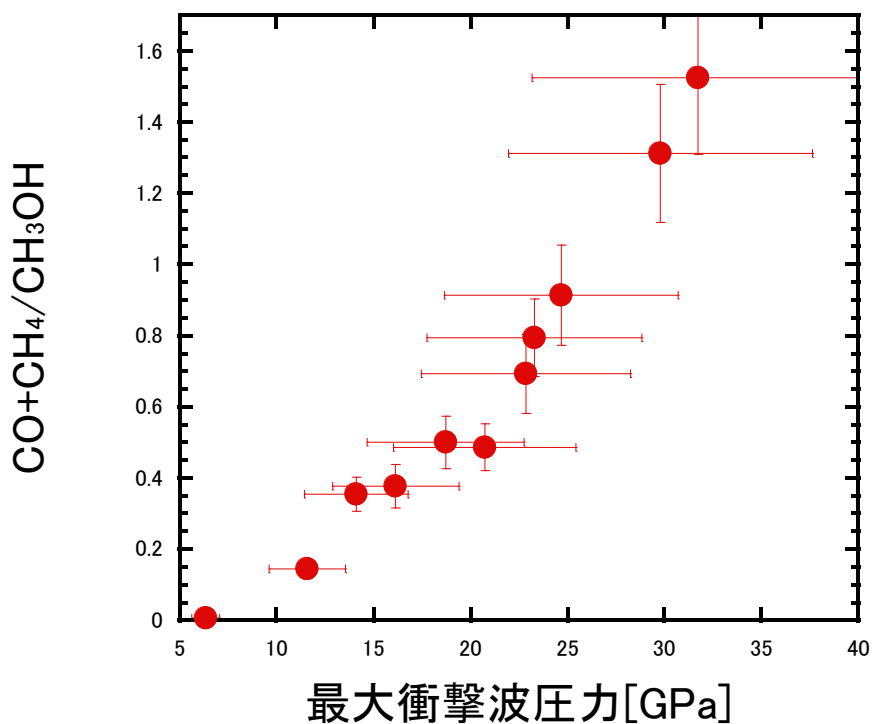


図 3.6. CH_3OH の分解率と最大衝撃波圧力の関係。標的の分解率と、最大衝撃波圧力を、黒線で示している。

4. 議論

4.1. 脱ガス成分の化学組成と惑星スケールへの応用

3.1 節で述べたように、 CH_3OH からの衝突脱ガスによって生成する気体は、 CO が主成分であることがわかった ($\text{CO}/\text{CH}_4 > 1$: 図 3.4)。本節では、この化学組成に関して熱力学平衡計算に基づく考察を行い、この結果が惑星スケールでの天体衝突にも適応できるかを議論する。

高速衝突現象では、衝突によって衝突天体と標的の一部が蒸発し、衝突蒸気雲が形成されると考えられる (Melosh, 1989)。惑星スケールでの衝突で形成した蒸気雲内では、形成直後は高温高压のため、内部の化学組成は熱力学平衡に達していると考えられる。その後、高温高压の蒸気雲は、ただちに断熱膨張を開始し冷却する。その際、内部の化学反応速度が蒸気雲の冷却速度に追いつけず、膨張時途中で化学組成がクエンチすると考えられる。そして、クエンチ時の化学組成をもつ脱ガス成分が、惑星表層に供給されることになる。

本研究では、まず今回の衝突実験で到達した衝突直後の最大衝撃波圧力と、そのときの到達温度 (ユゴニオ温度) を算出する。そして、その状態から断熱膨張した際の温度圧力変化を求め、その条件における熱力学平衡計算を行う。そして、計算結果と実験結果を比較する。まず、本実験で達成される最大衝撃波圧力は、2.2 節の式 2.5 を用いて求める。Stewart et al. (2005) は、 H_2O 氷への衝突実験による最大衝撃波圧力計測と理論計算に基づき、以下のような最大衝撃波圧力とユゴニオ温度との関係式を求めた。

$$T = 14.7 + 59.6P + 0.341P^2 \quad (\text{式 4.1})$$

図 4.1 に、式 4.1 を用いて求めた、最大衝撃波圧力とユゴニオ温度の関係を示す。

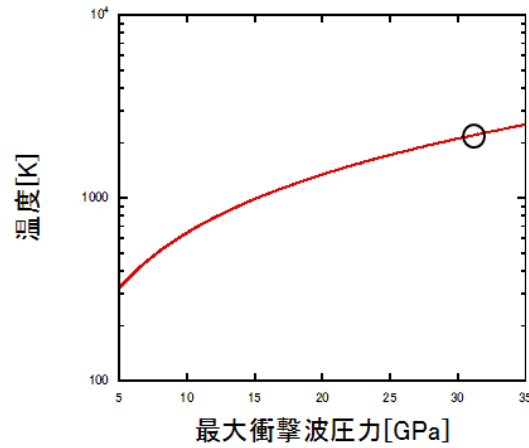


図 4.1. H₂O 氷への衝突で生じる最大衝撃波圧力とユゴニオ温度の関係 (Stewart et al., 2005 に基づく)。図中の円で囲った部分は、最大衝撃波圧力が～32 GPa の点を示す。

図 4.1 中の、円で囲った部分は、最大衝撃波圧力が～32 GPa、温度が～2250 K の点であり、本実験における表 2.2 のショット 2 における衝突直後の条件に近い。本節では、例としてこの点を初期条件としたときの蒸気雲の断熱膨張を考える。断熱膨張する衝突蒸気雲中の体積 V と圧力 P の変化は、ポアソンの方程式 (式 4.2) を用いて計算できる。

$$P^{1-\gamma} V^{\gamma} = \text{const} \quad (\text{式 4.2})$$

ここでは、簡単のため比熱比 γ は 7/5 とし、最大衝撃波圧力が～32 GPa、温度が～2250 K の蒸気雲が断熱膨張する際の、温度圧力曲線を求めた (図 4.2)。実際、 γ は蒸気雲の膨張に伴い変化する可能性が高いが、可能な範囲内で γ を変化させても、後述の結論は変わらない。

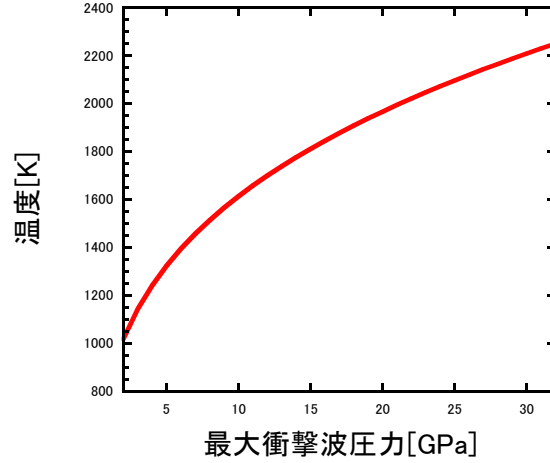


図 4.2. 最大衝撃波圧力が～32 GPa の時の蒸気雲が断熱膨張する際の温度圧力変化。

このように膨張する衝突蒸気雲中の気体の熱力学平衡組成を、ギブス自由エネルギー最小化法を用いた化学平衡計算コード CEA (Gordon and McBride, 1996) により求めた。気体分子のギブス自由エネルギーは、以下の式で記述できる。

$$\begin{aligned}
 G_i &= H_i - TS_i \\
 &= n_i C_{p,i} (T - T_0) - n_i T \left(C_{p,i} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \\
 &= n_i \left\{ C_{p,i} (T - T_0) - C_{p,i} T \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \right\} \\
 &= n_i \left(h_i^0 - TS_i^0 + RT \ln \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (\text{式 4.3})
 \end{aligned}$$

ここで、 n_i 、 $C_{p,i}$ 、 p_i 、 T 、 G_i と R は、それぞれ定圧熱容量、気体 i の分圧、温度、気体 i のギブス自由エネルギー、気体定数を表す。 T_0 、 p_0 は、それぞれ 288 K、 10^5 Pa を表す。そして、CEA 計算コードで考慮する各分子に対してこのギブスエネルギーを計算し、ギブスエネルギーの和 (式 4.4) が最小になるように、それぞれの分子の組成比を決定する。

$$G = \sum_i G_i \quad (\text{式 4.4})$$

熱力学平衡計算における元素組成比は、本研究の衝突実験における標的の化学組成比 ($\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$) に基づいて与えた。CEA 計算コードには、 CH_3OH の分解に係りうる、以下の分子種も考慮されている： CH_3OH , H_2O , CO , CH_4 , H_2 , CO_2 , O , H , C_2H_2 ,

C_2H_4 , C_2H_6 。CEA 計算コードを用いて計算された、断熱膨張による温度圧力変化に対する熱力学平衡組成（CO モル分率、 CH_4 モル分率、CO/ CH_4 比）を図 4.3 に示す。

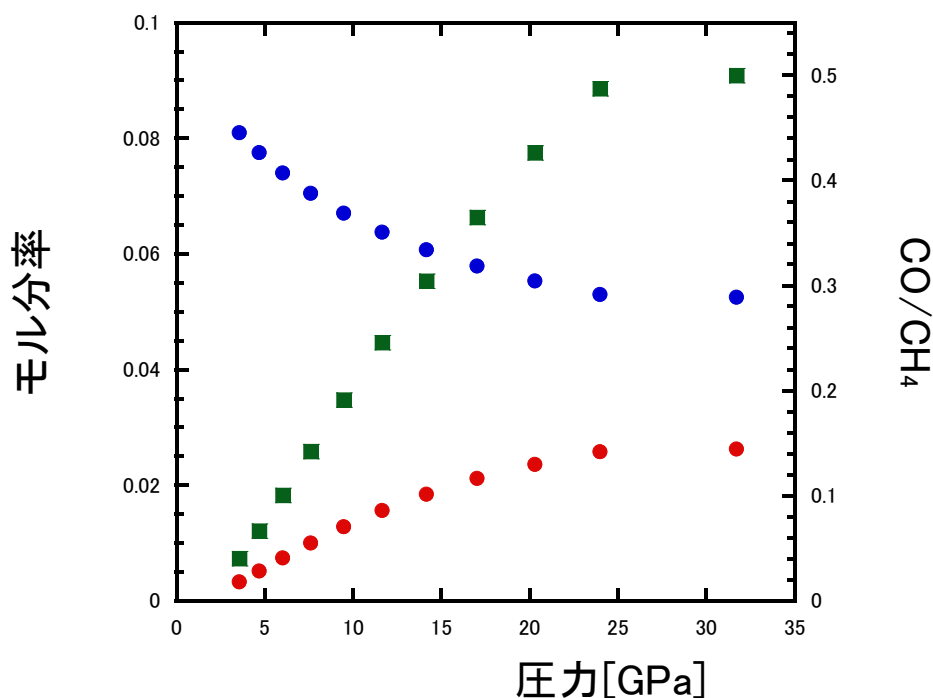


図 4.3. CEA 計算コードによって得られた、図 4.3.の断熱曲線に沿った熱力学平衡組成。

青の点が CO、赤の点が CH_4 を表す。図 4.3 を見ると、熱力学平衡計算により求められた CO/ CH_4 比（緑の点、CO/ $CH_4 < 0.5$ ）は、衝突実験により得られた CO/ CH_4 比（CO/ $CH_4 = \sim 25$: 図 3.4）とは 50 倍以上小さいことがわかる。図 4.4 は、衝突によって達成される温度圧力範囲における、CO/ CH_4 比（= 0.1, 1, 10）のコンター図である。これを見ると、本研究で行った衝突実験で実現されと考えられる温度圧力領域では、常に CO/ CH_4 比が 1 を下回ることがわかる。衝突実験では CO が脱ガス成分の主たる分子である（CO/ $CH_4 > 1$ ）のに対して、熱力学平衡計算では CH_4 が主たる脱ガス成分となり（CO/ $CH_4 < 1$ ）、推定されるユゴニオ曲線上や断熱膨張時の温度圧力条件のいずれの点でも実験で得られた CO/ CH_4 比と一致しない（図 4.4）。

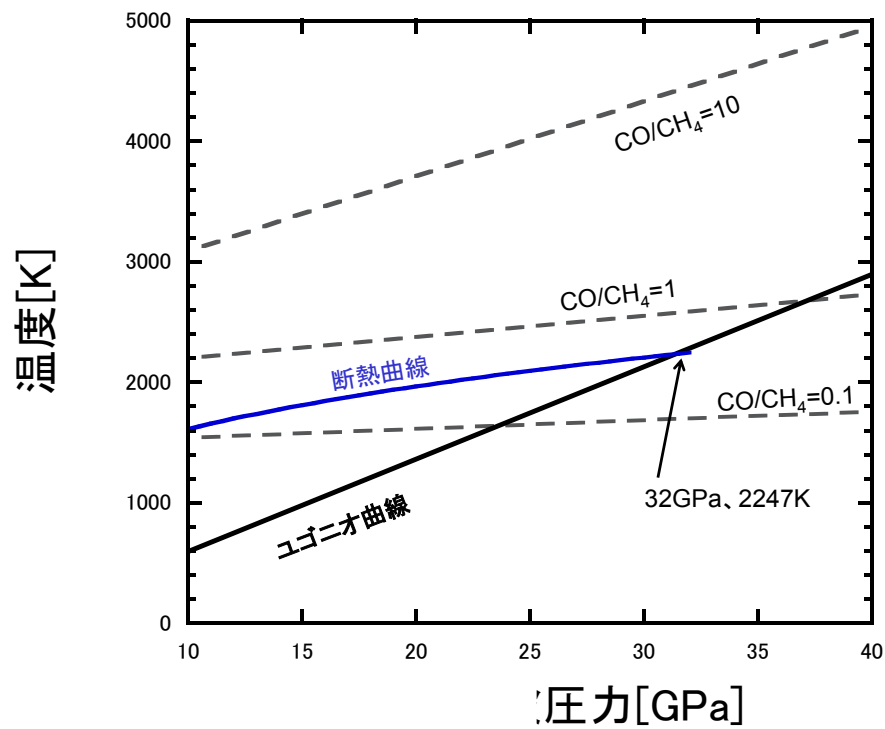


図 4.4 衝突によって達成される温度圧力範囲における、CO/CH₄ 比 (= 0.1, 1, 10) のコーナー図。

以下では、実験結果と平衡計算における、このような脱ガス成分の CO/CH₄ 比の相違が何故生じたのかについて議論する。

1) 局所高温の効果が卓越している可能性：図 4.4 から分かるように、CO の熱力学的安定性を考慮すれば、実験で得られた脱ガス成分中の CO/CH₄ 比 (～3 – 25) になるためには、衝突時の標的内の温度が、推定されるユゴニオ温度より高温 (> ~1400 K) に達している必要がある。先行研究における衝突脱ガス実験においても、炭酸塩粉末の標的から脱ガスした気体中の CO/CO₂ 比は高く、衝突時に予想されるユゴニオ温度よりも高温になっている可能性が報告されている (Kawaragi et al., 2009)。計算上求められるユゴニオ温度は、標的が均質にエネルギーを受けて加熱された場合の到達温度であり、局所的にエネルギーが集中して加熱が起きることがあれば、ユゴニオ温度よりも高温状態に到達しうる。Kawaragi et al. (2009) では、標的内の粒子に働いたせん断応力により、そのような高温状態が実現されたのではないかと推測している (Kawaragi et al., 2009)。また、過去の炭酸塩や硫酸塩の単結晶への高速衝突においても、標的内の非均質的なせん断応力によると考えられる局所的加熱が報告されている (例えば、Kondo and Ahrerns, 1983)。したがって、本研究でも過去の衝突実験と同様に、局所加熱による高温状態で CO に富むガス種が生成していた可能性はある。このようなせん断応力による加熱は、スケールの大小に関わらず生じうるので、惑星スケールの衝突現象でも CH₃OH を含む物質の衝突波加熱により CO に富むガスが生成された可能性はある。

2) 熱力学平衡に到達しなかった可能性：本研究で行なった衝突実験では、弾丸が数 μm という厚さである (2 章参照)。その場合、惑星スケールの衝突とは異なり、衝撃波通過直後の高温高压状態においても熱力学平衡にならなかった可能性もある。実際、標的内部を伝播する衝撃波や希薄波の速度は数 km/s であり、衝突直後に達成されるユゴニオ温度が持続される時間スケールは、およそ 1 – 10 ns というごく短時間である。したがって、反応速度論的に CH₃OH 分解による CH₄ 生成反応が、CO 生成反応より遅ければ、熱力学平衡に到る前の CO に富んだ非平衡状態で、化学組成が凍結するかもしれない。

過去の研究では、衝撃波管実験に基づく、CH₃OH 分解の化学反応モデルが構築さ

れている (Tsuboi et al., 1981)。表 4.1 には、Tsuboi et al. (1981) で提唱されている CH_3OH から CO が生成する逐次反応過程を示す。これを見ると、 CO が CH_3OH から生成するためには、 CH_4 の生成を経る必要があることがわかる。したがって、衝撃波管実験と同様の反応経路で CH_3OH が分解した場合、 CO の方が CH_4 よりも速度論的に生成しやすいという可能性は低いであろう。しかしながら、下の反応過程ではなく、 CH_3OH から C-H や O-H 結合が切断され CO が直接出来る可能性もあり、今後、燃焼計算コードなどの反応速度モデルとの比較が必要である。

もし、本研究における高い CO/CH_4 比が、衝突実験スケールでの非平衡の結果生じた場合、惑星スケールでの脱ガス組成は、より熱力学平衡状態に近い CH_4 に富むものになると考えられる。しかしながら、空間スケールの大小が大きく影響を及ぼすのは、 CH_3OH が分解した後のラジカルや分子間の化学反応過程とその最終生成物である。したがって、本研究で求められた、 CH_3OH の分解率と最大衝撃波圧力の関係 (図 3.6) は、惑星スケールでの衝突現象にも応用可能であろうと推測される。

表 4.1. CH_3OH から CO が生成する逐次反応 (Tsuboi et al., 1981)。

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$	(1)
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3 \rightarrow \underline{\text{CH}_2\text{OH}} + \text{CH}_4$	(2)
$\underline{\text{CH}_2\text{OH}} + (\text{M}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + (\text{M})$	(3)
$\text{CH}_2\text{O} + (\text{M}) \rightarrow \text{CHO} + \text{H} + (\text{M})$	(4)
$\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	(5)
$\text{CHO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	(6)
$\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	(7)

4.2. 惑星・衛星における衝突現象への応用

本節では、得られた実験結果をもとに、天体衝突により CH_3OH が月やガリレオ衛星へ供給される可能性について議論する。過去の研究では、実験によって得られた衝撃波圧力と分解率の関係を、流体力学に基づく高速衝突数値シミュレーションに組み込むことで、惑星・衛星への脱ガス成分の供給量を定量的に見積もっている (Fukuzaki et al., 2009; Sekine et al., 2011)。本研究で得られた CH_3OH の分解率に関する実験結果は、過去の研究と同様に、そのまま流体力学シミュレーションに組み込むことが可能である。本論文では、実際に流体力学シミュレーションに実験結果を組み込むことを行っていないが、以下の節において、 CH_3OH の供給に関して、実験結果から予想される定性的な見積もりを行った。今後は、得られた実験データと流体力学シミュレーションを使って、 CH_3OH 供給に対する定量的な評価を行うことが重要となるであろう。

4.2.1. 月の永久影のメタノールの起源

1.1 節で述べたように、月の永久影には H_2O や CH_3OH などの揮発性分子が存在していることが、近年の探査によって示唆されている (Colaprete et al., 2010)。これらの揮発性分子の起源として有力なのが、彗星の月への衝突に伴う外側太陽系からの供給である (1.1 節参照)。図 4.6 は、1 次元インピーダンス・マッチング法 (式 2.5 – 式 2.8) により求めた、玄武岩と水氷の衝突における、衝突速度と最大衝撃波圧力の関係である。玄武岩は月表面、水氷は彗星の代表的構成要素である。

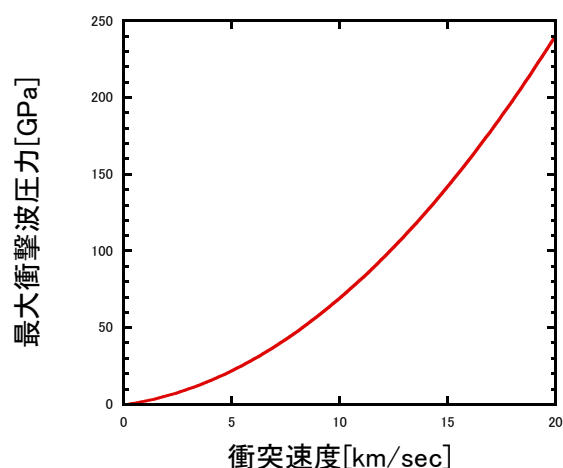


図 4.6. 玄武岩と水氷との衝突における、衝突速度と最大衝撃波圧力の関係。

この結果から、彗星が月に典型的な衝突速度（20 km/s: Chyba, 1991）で衝突した場合、衝撃波圧力がおよそ 240 GPa に達することが分かる（図 4.6）。本研究で求めた、 CH_3OH の完全分解が起きる衝撃波圧力は、およそ 27–28 GPa であり（図 3.6）、彗星中の CH_3OH は完全に分解されることが示唆される。

ただし、惑星・衛星への小天体の衝突は、必ずしも垂直に近い衝突角度（衝突地点における水平方向と小天体の入射方向の間の角度）でおきる訳ではなく、むしろ斜め衝突の方が確率的に起きやすい（Shoemaker, 1962）。斜め衝突の場合、衝突速度の鉛直成分が小さくなるので、同じ衝突速度であっても、斜め衝突の方が垂直衝突に比べて最大衝撃波圧力も小さくなる。本研究では、斜め衝突の場合に達成される最大衝撃波圧力を、衝突速度の鉛直成分（ $= v_i \times \sin \theta$: v_i が衝突速度、 θ が衝突角度）での衝突速度で達成される最大衝撃波圧力であると近似し、彗星中の CH_3OH が供給されうる可能性を議論する。

図 4.7 (a) に、上記の近似に基づいて、衝突速度（ v_i ）が 20 km/s (Chyba, 1991) のときに達成される最大衝撃波圧力と衝突角度の関係を示す。衝突角度が $\sim 6^\circ$ 以下のときの最大衝撃波圧力は ~ 25 GPa 以下となり（図 4.7. a）、衝突が低角度でおきた場合、彗星中の CH_3OH は完全分解を免れることがわかる。しかしながら、衝突角度が $\sim 6^\circ$ の場合、衝

突速度の水平成分は 19km/s を超えている（図 4.7. b）。月の脱出速度が ~ 2.4 km/s であることを考えると、分解を免れた大部分の CH_3OH は宇宙空間へ散逸することが予想される。さらに、天体衝突時の衝突角度の確率分布 $dP(\theta)$ から（式 4.1: Shoemaker, 1962）、衝突角度 6° 以下の低角度衝突が起きる確率は $\sim 0.005\%$ であることがわかる。

$$dP(\theta) \propto \sin 2\theta d\theta \quad (\text{式 4.1})$$

LCROSS 探査結果が示す月永久影に存在している H_2O に対する CH_3OH の割合は $\sim 1 - 2\%$ （Colaprete et al., 2010）である。一方、これまで観測された彗星に含まれている CH_3OH の割合は $\sim 1 - 6\%$ であり（Bockelee et al., 2002）、このことは、これまで月に衝突した多数の彗星に含まれていた CH_3OH のおよそ $1/3$ 以上が分解を免れて月に供給されていなければならない。したがって、本研究における衝突実験結果は、月の永久影内に存在する CH_3OH は彗星衝突による直接的な供給でもたらされたものではない可能性が高いということを示唆している。

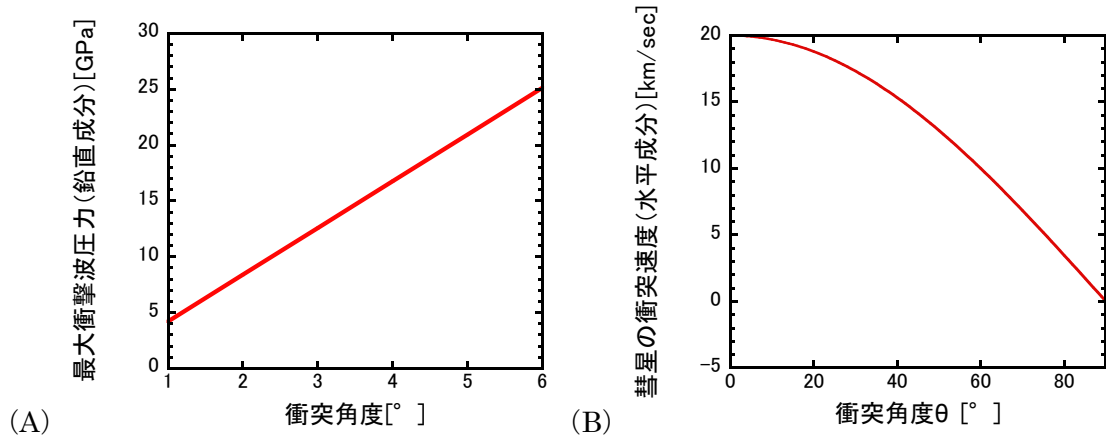


図 4.7. (A)：衝突速度を 20 km/s とした時の、玄武岩と水氷の衝突で生じる最大衝撃波圧力と衝突角度の関係。(B)：上記の場合の衝突速度の水平成分と衝突角度の関係。

月永久影中の CH_3OH が彗星による供給でもたらされたのでない場合、他にどのような起源があるのだろうか。彗星の衝突輸送以外の可能性としては、分子雲における表面

反応と同様に（1.1 節参照：Watanabe et al., 2002）、月永久影内の低温環境でその場で生成している可能性がある（Crider and Vondark, 2002）。本実験結果は、彗星や小惑星の衝突により、 H_2O に加えて大量の CO が月に供給されることを示唆する。この CO の一部は、永久影（ $\sim 20 - 30 \text{ K}$ ）で凝縮あるいは岩石に物理吸着し、太陽風に含まれる H 原子による逐次付加反応により、 CH_3OH に変換されたのかもしれない（Crider and Vondark, 2002）。

4.2.2. ガリレオ衛星

1.2 節で述べたように、ガリレオ衛星を形成した周木星系円盤内の氷微衛星には、 CH_3OH が含まれていた可能性がある（Mousis et al., 2009）。ここでは、これらの氷微衛星中の CH_3OH が、ガリレオ衛星集積時に分解されず内部に供給されうるかを議論する。氷微衛星の集積では、衝突天体も標的天体も共に主成分は水氷である。そこで、水氷同士の衝突で発生する最大衝撃波圧力をインピーダンス・マッチング法で算出し（2 章）、氷同士の衝突で発生する衝撃波圧力と衝突速度の関係を求めた。そして、それを用いて図 3.4 を氷同士の衝突時における、衝突速度に対する CH_3OH の分解率との関係に変換した（図 4.8）。

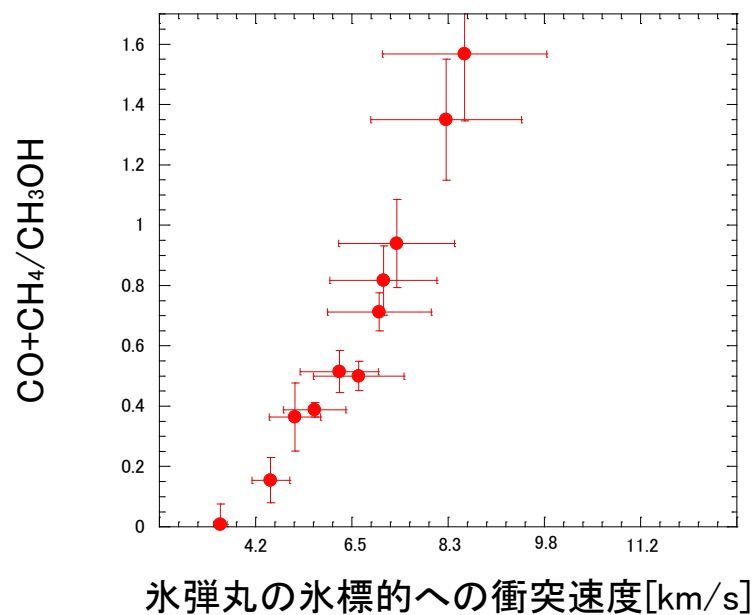


図 4.8. 氷弾丸の氷標的への衝突速度と、最大衝撃波圧力の関係。

周木星系円盤内での氷微衛星が原始衛星に衝突する際の速度は、周土星系円盤内での氷微衛星が原始衛星に衝突する速度（ $\sim 2 - 4 \text{ km/s}$ ）と近いと考えられる（例えば、Kuramoto and Matsui, 1992, Mckay et al., 1988）。この結果は、氷微衛星に CH_3OH が含まれていた場合、集積時の衝突による分解は起きずに衛星内部に供給されることを示唆している。

一方、氷衛星には、集積後も太陽系外縁部から彗星などの小天体が衝突する（例えば、Gomes et al., 2005）。これら彗星は、彗星が元々持っていた位置エネルギーに加え、木星の重力エネルギーによって、高速度でガリレオ衛星に衝突することが知られている（各衛星への彗星の平均衝突速度：エウロパ $\sim 26 \text{ km/s}$ 、ガニメデ $\sim 21 \text{ km/s}$ 、カリスト $\sim 16 \text{ km/s}$ ；Zahnle and Dones, 1998）。図 4.8 から、このような集積後におきる彗星衝突では、 CH_3OH は完全分解を起こし、 CO や CH_4 、 H_2 に分解することがわかる。また、彗星に含まれていた CH_3OH だけでなく、衝突地点近傍の衛星表面に存在していた CH_3OH も彗星の衝突を受けて、上記のガスに分解することが示唆される。このような形成後の衝突現象による物質進化は、今後の木星系探査（例えば、JUICE 探査計画：Dougherty et al., 2011）における表面物質の解釈にも重要となる。また、後期隕石重爆撃期（例えば、Gomes et al., 2005）のような彗星衝突が頻発していた時期には、 CH_3OH や他の分子の分解により、ガリレオ衛星も一時的に大気をまとっていた可能性も考えられる。ガニメデやエウロパ表面に見られるランパート・クレーター（ローブ状の放出物がクレーター周辺に堆積しているクレーター；Moore et al., 1998）、そのような一時的な大気がこれらの衛星に存在していたことによって形成したのかもしれない。

5. 結論

本研究では、外側太陽系の氷微惑星に多く含まれる CH_3OH に注目し、これが衝突過程を経て、惑星や衛星に供給される可能性を評価することを目的として、衝突実験を行った。レーザー銃を用いた高速衝突実験、および生成気体のその場分析により、衝突により達成される衝撃波圧力に対する CH_3OH 氷の分解率や脱ガス気体組成を明らかにした。これらの実験結果は、流体力学に基づく天体衝突数値シミュレーションに直接組み込むことが可能であり、地球型惑星や月表層の揮発性物質の起源や、将来の外側太陽系探査結果を解釈する上でも重要となる。実験室と惑星上で起きる衝突現象の空間スケールの相違に起因する不確定性はあるものの、本研究の結果、以下のような知見が得られた。

1) CH_3OH 氷からの脱ガス組成は、 CO と CH_4 を主成分とし、 CO に富む組成

となることがわかった ($\text{CO}/\text{CH}_4 > 1$)。また、脱ガス成分中の CO/CH_4 比は衝撃波圧力の増加に伴い、上昇することがわかった。

2) 衝突による衝撃波圧力が、 $\sim 7 - 8 \text{ GPa}$ に達すると CH_3OH 氷の分解が開始

し、衝撃波圧力の増加に伴い、分解率が線形に上昇することがわかった。

また、 CH_3OH 氷が完全に分解するのに必要な衝撃波圧力は、 $\sim 27 - 28 \text{ GPa}$ であることがわかった。

衝突時に達成される温度圧力条件での熱力学平衡組成は、 CO に比べて CH_4 が多い ($\text{CO}/\text{CH}_4 < 1$)。衝突実験結果と熱力学平衡組成が大きく異なる原因として、a) 標的内でのせん断応力による局所的加熱の影響、もしくは b) 実験室スケールでの衝突現象では反応時間が短いために、熱力学平衡に達していない可能性が考えられる。

本研究で得られた衝撃波圧力と CH_3OH 分解率の関係から、月永久影中に存在する CH_3OH の起源と、木星系ガリレオ衛星の集積時に CH_3OH が内部に供給される可能性について、以下のような考察が得られた。

3) 月への彗星衝突では、彗星中に含まれる CH_3OH は完全に分解するか、分

解を免れるものは月の脱出速度を超えて宇宙空間に散逸することが示唆される。したがって、月永久影内に存在する CH_3OH は、彗星などの外因的な供給ではない可能性が高い。

- 4) ガリレオ衛星形成時には、集積する氷微衛星の速度が遅いため、含まれていた CH_3OH は分解することなく、衛星内部に供給されることが示唆された。一方、衛星形成後の彗星の高速衝突では、彗星や衛星表面に含まれていた CH_3OH が効果的に分解する可能性が高いことがわかった。

6. 謝辞

本研究を進めるに当たり、多くの方々にお世話になりました。この場を借りて深く感謝の意を表します。2年間の研究活動全般にわたり格別なるご指導と御高配を賜りました複雑理工学専攻、杉田精司教授、並びに関根康人講師に心から感謝致します。関根康人講師には、本研究の実験手法、考察にわたり幅広く御指導を頂き大変感謝しています。特に、ターゲットホルダーのネジがつぶれたり、液体窒素が詰まったりした時に一緒に原因を考え、修正してくださりました。また修士論文提出の間近には私のために週末を潰し研究室に来ていただきました。この場を借りて深くお礼を申し上げます。杉田研究室、田近研究室の皆様方には、セミナー発表では鋭い指摘やご助言を頂き、その後の研究に示唆を与えていただきました。同学年の桑原君、三嶋君、常君には、研究生活が大変な時に互い励ましあって研究した思い出の他、ビリヤードなどの息抜きを共にし、楽しい思い出も与えてくれました。感謝しています。鎌田さん、羽村さん、洪さんには毎日遅くまで研究している姿を拝見し、私の励みになりました。長さん、岡村さんにも感謝いたします。また田近研究室の門屋君、原田さん、M1のみなさんにも感謝いたします。最後に、応援してくれた学部時代、地元の友人、そして家族に心から感謝しています。

7. 参考文献

- Arakawa, M., Shirai, K., Kato, M. 2000. Shock wave and fracture propagation in water ice by high velocity impact. *Geophysical Research Letters*, 27, 305-308.
- Berezhnoy, A. A., Kozlova, E. A., Sinitsyn, M. P., Shangaraev, A. A., Shevchenko, V. V. Origin and stability of lunar polar volatiles. *Earth and Planetary Science*. 50, 1638-1646
- Bockelee-Morvan, D., Lis, D.C., Wink, J. E., Despois, D., Crovisier, J., Bachiller, R., Benford, D.J., Biver, N., Colom, P., Davies, J. K., Gerard, E., Houde, M., Mehringer, D., Moreno, R., Paubert, G., Phillips, T. G., Rauer, H. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Astron. Astrophys*, 353, 1101-1114.
- Bockelee-Morvan, D., Gautier, D., Hersant, D., Hure, J.-M., Robert, F. Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *Astron. Astrophys*, 384, 1107-1118.
- Bodenheimer, S. V. W., Pollack, J. B. 1986. Calculation of the accretion and evolution of giant planets: The effects of solid cores. *Icarus*, 67, 391-408
- Bolme, C. A., Eakins, D. E., Funk, D. J., McGrane, S. D., Moore, D. S. Whitley, V. H. 2009. single shot hugoniot of toluene and methanol. *AIP Conf. Proc.* 1195, 293-296.
- Carlson, R. W. 1999. A Tenuous Carbon Dioxide Atmosphere on Jupiter's Moon Callisto. *Science*, 283, 819-821
- Carr, M. H., Belton, M. J. S., Chapman, C. R., Davies, M. E., Geissler, P., Greenberg, R., McEwen, A. S., Tufts, B. R., Greeley, R., Sullivan, R., Head, J. W., Pappalardo, R. T., Klaasen, K. P., Johnson, T. V., Kaufman, J., Senske, D., Moore, J., Neukum, G., Schubert, G., Burns, J. A., Thomas, P., Veverka, J. 1998. Evidence for a subsurface ocean on Europa. *Nature*, 391, 363-365

463-467.

Chambers, J. E. 2003. Planet Formation. Davis, A. M. ed. Meteorites, Comets, and Planets, Volume 1: Treatise on Geochemistry. Elsevier, pp. 756.

Chyba, C. F., Terrestrial mantle siderophiles and the lunar impact record. 1991. *Icarus*, 92, 217-233

Colaprete, A. et al. 2010. Detection of Water in the LCROSS Ejecta Plume. *Science*, 330, 463-468.

Crider, D. H., Vondark, R. R. 2002. Hydrogen migration to the lunar poles by solar wind bombardment of the moon. *Adv. Space Res.* 30, 1869-1874.

Dougherty, M. K., Grasset, O., Bunce, E., Coustenis, A., Titov, D. V., Erd, Ch. Blanc, M., Coates, A. J., Coradini, A., Drossart, P., Fletcher, L., Hussmann, H., Jaumann, R., Krupp, N., Prieto-Ballesteros, O., Tortora, P., Tosi, F., Van Hoolst, T., Lebreton, J. –P. 2011. JUICE (Jupiter Icy moon Explorer): a European-led mission to the Jupiter system. EPSC-DPS Joint Meeting2011, 6, EPSC-DPS2011-1343-1.

Drake, M. J., Righter, K. 2002. Determining the composition of the Earth. *Nature*, 416, 39-44

Drake, M. J. 2005. Origin of water in the terrestrial planets. *Meteoritics & Planetary Science* 40, 519-527

Fukuzaki, S., Sekine, Y., Genda, H., Kadono, T., Matsui, T. 2007. Impact-induced N₂ production from ammonium sulfate: Implications for the origin and evolution of N₂ in titan's atmosphere. *Icarus*, 209, 715-722.

Gault, D. E., Heitowit, E. D. 1963. The partition of energy for hypervelocity impact craters formed in rock. NASA Tech. Memo., NASATM-X-57428, 38pp.

Gomes, R., Levison, H. F., Tsiganis, K., Morbidelli, A. 2005. Origin of the cataclysmic

- Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435, 466-469.
- Gordon, S., MaBride, B. J. 1996. Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications. NASA Reference Publication. 1311.
- Grey, I. D. S., Burchell, M. J. 2004. Hypervelocity impact craters in ammonia rich ice. *Icarus*, 168, 467-474.
- Griffith, C. A., Zahnle, K., 1995. Influx of cometary volatiles to planetary moons: The atmosphere of 1000 possible Titans. *Journal of Geophysical Research*, 100, 16907-16922.
- Hibbitts, C. A., McCord, T. B., Hansen, G. B. 2000. Distribution of CO₂ and SO₂ on the surface of Callisto. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 105, E9, 22,541-22,557.
- Hibbitts, C. A., Szanyi, J., McCord, T. B. 2004. Carbon dioxide in the Surfaces of the Icy Satellites. *Bulletin of the American Astronomical Society*, 36, 1123.
- Kawaragi, K. Sekine, Y., Kadono, T., Sugita, S., Ohno, S., Ishibashi, K., Kurosawa, K. Matsui, T., Ikeda, S. 2009. Direct measurements of chemical composition of shock-induced gases from calcite: an intense global warming after the Chicxulub impact due to the indirect greenhouse effect of carbon monoxide. *Icarus*, 282, 56-64.
- Kondo, K., Ahrens, T. J. 1983. Heterogeneous shock-induced thermal radiation in minerals. *Phys. Chem. Miner.* 9, 173-181.
- Kuramoto, K., Matsui, T. 1992. Loss of ice from Accreting Giant-icy-Satellites by the Escape of Hot Proto-Atmospheres. *Abstract of LPSC*, 23, 743.
- Lange, M. A., Ahrens, T. J. 1982. The evolution of an impact-generated atmosphere. *Icarus*, 51, 96-120.
- Matsui, T., Abe, Y. Evolution of an impact-induced atmosphere and magma ocean on the

- accreting Earth. *Nature*, 319, 303-305.
- Melosh, H. J. 1989. *Impact Cratering: A Geologic Process*. Oxford Univ. Press, New York.
- Mier, R., Owen, T. C., Matthews H. E., Jewitt, D. C., Bockelee-Morvan, D., Biver, N., Crosvisier, J., Gautier, D. 1998. A Determination of the HDO/H₂O Ratio in Comet C/1995 O1 (Halle-Bopp). *Science*, 279, 842-844.
- Mizuno, H. 1980. Formation of the Giant Planets. *Progress of Theoretical Physics*, 64, 554-557.
- Mousis, O., Lunine, J. I., Thomas, C., Pasek, M., Marboeuf, U., Alibert, Y., Ballenegger, V., Cordier, D., Ellinger, Y., Pauzat, F., Picaud, S. 2009. CLATHRATION OF VOLATILES IN THE SOLAR NEBULA AND IMPLICATIONS FOR THE ORIGIN OF TITAN'S ATMOSPHERE. *Astrophys. J.* 691, 1780-1786.
- Mumma, M. J., Disanti, M. A., Tokunaga, A. T., Roettger, E. E. 1995. Ground-based Detection of Water in Comet Shoemaker-Levy 1992 XIX; Probing Cometary Parent Molecules by Hot-band Fluorescence. American Astronomical Society, DPS Meeting #27, #33.09; *Bulletin of American American Astronomical Society*, 27, 1144.
- Ohno, S., Kadono, T., Ishibashi, K., Kwaragi, K., Sugita, S., Nakamura, E., Matsui, 2008. Direct measurements of impact devolatilization of calcite using a laser gun. *Geophysical Research Letters*, 35, L13202.
- Ong, L., Asphug, E. I., Korycansky, D., Coker, R. F. 2010. Volatile retention from cometary impacts on the Moon. *Icarus*, 207, 578-589.
- Owen, T., Bar-Nun, A. 1995. Comets, Impacts, and Atmospheres. *Icarus*, 116, 215-226
- Paige, D. A. et al. 2010. Diviner Lunar Radiometer Observations of Cold Traps in the Moon's South Polar Region. *Science*, 330, 479-482

- Pavlov, A. A., Kasting, J. F., Eigenbrode, J. L., Freeman, K. H. 2001. Organic haze in Earth's early atmosphere: Source of low- ^{13}C Late Archean kerogens?. *The Geology Society of America*, 29, 1003-1006.
- Pierazzo, E., Chyba, C. F. 2001. Cometary Delivery of Biogenic Elements to Europa. *Icarus*, 157, 120-127
- Sekine, Y., Genda, H., Sugita, S., Kadono, T., Matsui, T. Replacement and late formation of atmospheric N_2 on undifferentiated Titan by impacts. *Nature geoscience*. 4, 359-362.
- Schubert, G., Spohn, T., Reynolds, R. T. 1986. Thermal histories, compositions and internal structures of the moons of the solar system. Univ. of Arizona Press, Tucson, 224-292.
- Shoemaker, E. M. 1962. Interpretation of lunar craters. *Physics and Astronomy of the Moon*, 283-359.
- Showman, A. P. 1999. The Galilean Satellites. *Science*, 286, 77-84.
- Stewart, S. T., Ahrens, T. J. 2005. Shock properties of H_2O ice. *J. Geophys.* 110, E03005.
- Tera, F., Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J. 1974. ISOTOPIC EVIDENCE FOR A TERMINAL LUNAR CATAclysm. *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 1-21.
- Trielens, A. G. G. M., Whittet, D. C. B., E. F. van Dishoeck ed. 1997. in *Molecules in Astrophysics: Probe and Processes*. 45.
- Tsuboi, T., Katoh, M., Kikuchi, S., Hashimoto K., 1981. Thermal Decomposition of Methanol behind Shock Waves. *Japanese journal of applied physics*, 20, 985-992.
- Tyburczy, J. A., Ahrens, T. J. 1986. Dynamic compression and volatile release of carbonates. *J. Geophysical Research*. 91, 4730-4744.
- Watanabe, N., Shiraki, T., Kouchi, A. 2003. THE DEPENDENCE OF H_2CO AND

CH₃OH FORMATION ON THE TEMPERATURE AND THICKNESS OF H₂O-CO
ICE DURING THE SUCCESSIVE HYDROGENATION OF CO. *Astrophys. J.* 588,
L121-L124.

Zahnle, K., Dones, L. 1998. Cratering Rates on the Galilean Satelites. *Icarus*, 136,
202-222

Zahnle, K., Dones, Luke., Levison, H. F., 1998. Cratering Rates on the Galilean
Satellites. *Icarus*, 136, 202-222.

Zahnle, K., Schenk, P., Levison, H., Dones, L. 2003. Cratering rates in the outer Solar
System. *Icarus*, 163, 263-289