

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 26 年度  
修士論文

有機化合物の衝撃変成実験：  
氷衛星エンセラダス探査への応用と  
隕石中の有機物変成過程の理解

2015 年 2 月提出  
指導教員 関根 康人 准教授

47-136100 兒玉 賢哉



## 要旨

太陽系小天体に存在する有機物の構造や化学・同位体組成はそれらが生成された環境を反映しており、初期太陽系における揮発性分子の分布やこれら天体の熱史を制約するための重要な手掛かりとなる。これらの有機物は天体形成後の進化過程において、他天体の高速衝突を受けることで衝撃変成を受けると考えられる。また、探査機がこれら有機物を捕獲・回収すること自体も衝撃変成を伴う可能性がある。したがって、隕石中や太陽系探査における捕獲サンプル中の地球外有機物試料からそれらの形成時の初期情報を引き出す上でも、太陽系天体の衝突史を明らかにする上でも、有機物の衝撃変成の定量化は重要である。これまでの衝突実験では有機物の分解率に着目した研究が多く、その化学構造や元素組成の変化を調べた研究はない。近年では隕石有機物の化学構造・組成の微小分析も進んでおり、衝撃変成と有機物の化学構造の変化の定量的な対応付けは必要である。

そこで本研究では、氷衛星エンセラダスおよび C 型小惑星に存在しうる複数の模擬有機物を作成し、これに対して高速衝突実験を行った。そして、最大衝撃波圧力とそれに伴う到達温度に対する有機物の化学構造・組成の変化の関係を明らかにした。その結果、衝撃変成は有機物の組成や構造の違いにはほとんど依存せず、到達温度に依存して系統的に進行していることが明らかになった。最大衝撃波圧力 2–5 GPa、到達温度 200–300℃では、脱水反応に伴う有機物の縮合・重合が起きているものの、生的組成や官能基は保たれることがわかった。一方、衝撃波圧力 7–9 GPa、温度 350–500℃では官能基が解離することで炭化が急激に進行し、初生的な情報は失われることがわかった。さらに、衝撃波圧力 11 GPa、温度 700℃では芳香族環の縮合が進行し、一部がグラファイト化していることも明らかになった。このような系統的な構造の変化は、静的な加熱過程での有機物の変成と共通している。

さらに、過去の研究で得られた岩石的・鉱物的特徴から衝撃変成を受けたと思われる

ていた数種類の隕石（GRA 06100、WIS 91600）に含まれる有機物の分析結果と、本研究の結果を比較することで、これら隕石の衝撃変成の定量化を行った。その結果、GRA 06100 に含まれる有機物は、最大衝撃波圧力 7 GPa 以上、到達温度が 350°C 以上を経験していることが示唆された。一方、WIS 91600 は最大衝撃波圧力 5 GPa 以下、温度 200–300°C 以下しか経験しておらず、初生的な情報を保持している可能性が高いことがわかった。

また、本研究の結果を将来の探査計画に応用した。氷衛星エンセラダスのプリュームサンプルリターン探査において、プリューム中に含まれる有機物が熱変成を起こさないためには、探査機とプリュームとの相対速度が 3 km/s 以下となる必要があることがわかった。そのような相対速度を実現するためには、探査機をエンセラダスの周回軌道に投入させるだけでなく、より軌道設計・探査機設計上コストの低い土星周回軌道からのエンセラダスへのフライバイにおいても実現可能であることがわかった。

# 目次

1. 序論	1
1.1. 土星氷衛星エンセラダス	2
1.2. 隕石や小惑星の有機物	7
1.3. 有機物の衝撃変成	7
1.4. 本研究の目的	9
2. 手法	10
2.1. 有機物作成	10
2.2. 高速衝突実験	13
2.2.1. 衝突銃	13
2.2.2. コンテナと封入試料	16
2.2.3. 実験条件と最大衝撃波圧力・温度の測定	18
2.2.4. 試料回収後の処理	21
2.3. 有機物分析	24
2.3.1. 赤外分光分析	24
2.3.2. ラマン分光分析	25
2.3.3. 元素・同位体分析	26
3. 結果	28
3.1. 赤外分光分析結果	28
3.2. ラマン分光分析結果	35
3.3. 元素・同位体分析結果	44
4. 議論	48
4.1. 衝撃変成のメカニズム	48
4.2. コンドライト隕石中の有機物との比較	53

4.3. 太陽系探査への応用 .....	63
4.3.1. 氷衛星エンセラダスのサンプル捕獲 .....	63
4.3.2. 小惑星表面の有機物のサンプリング .....	68
5. まとめ .....	70
6. 謝辞 .....	72
7. 付録 1 .....	73
8. 付録 2 .....	81
9. 参考文献 .....	104

## 1.序論

太陽系の惑星、衛星、小惑星や彗星には数多くの有機物が存在することが知られている。それらの起源としては、分子雲内の低温環境でのイオン反応で生成された可能性や、原始太陽系円盤での化学反応で生成した可能性 [永原, 1997]、天体内部に存在する熱源による加熱によって生成された可能性 [永原, 1997] などが考えられている。これらの有機物の化学構造や元素・同位体組成は、それが生成された温度条件や出発物質、液体の水の有無などの生成環境を反映しており、初期太陽系の揮発性物質の分布や天体の熱史を制約する手掛かりとなり得る。

しかしながら、我々が手にすることのできる太陽系天体に存在する有機物は、必ずしも生成当時の情報をそのまま保持しているとは限らない。太陽系初期に形成した小惑星や彗星中の有機物は、その後の進化段階で天体衝突に代表される熱変成を受けている可能性がある (1.2 章)。このような有機物の衝突変成の時期や程度を明らかにすることができれば、初生的な情報を取り出すだけでなく、太陽系内の天体衝突史を理解することにも有用である。また、現在、有機物生成が起きている可能性のある地質活動を有する天体においても、我々の送り込んだ探査機によって天体試料がサンプリングされる際に、その捕獲方法によっては探査機とサンプルとの相対速度によって衝撃変成を受ける可能性もある (1.2 章)。したがって、我々が手にする有機物サンプルが、どれだけ衝撃変成によって初期情報を失っているのかを評価すること、また、探査によってサンプリングする際に初期情報を失わないようにするためには、どのような方式でサンプリングすべきかを理解することは、太陽系物質科学や深宇宙探査学にとって重要な課題である。

本研究では、内部活動によって現在も有機物を生成している可能性を持つ土星の氷衛星エンセラダスや (1.1 章)、過去に有機物を生成する環境が存在したと考えられる C 型小惑星に関して (1.2 章)、それぞれの天体に存在する有機物を模した試料を作成し、

それに対して高速衝突実験を行うことで、これら有機物の化学構造や元素組成に対する衝撃変成の影響を定量的に評価する。本研究の具体的な目的や意義を述べる前に、1.1 章では土星系探査機カッシーニによって明らかになった、活発な内部活動を有するエンセラダスの観測結果と問題点についてまとめ、1.2 章では近年の隕石中の有機物の微小分析の結果をまとめる。そして、1.3 章で有機物に対する過去の高速衝突実験について問題点をまとめ、1.4 章で本研究の目的を述べる

## 1.1. 土星氷衛星エンセラダス

太陽系のガス惑星である土星は、数多くの衛星を持っている。ほぼ円軌道で同心面上を回る土星の規則衛星は、直径 5150 km の巨大衛星であるタイタンと、直径約 400 ~ 1500 km の 6 つの中型質量衛星であり、これら規則衛星は土星形成と同時に周土星系円盤中の氷微衛星の集積で形成されたと考えられている [e.g., Canup and Ward, 2002,]. 1997 年に打ち上げられた NASA のカッシーニ探査機は、2004 年に土星系に投入されてから 10 年以上、土星本体とその衛星系の探査を行っている。この探査により近年注目されている衛星に、中型質量衛星のエンセラダスがある。エンセラダスは直径約 500 km 程度と、中型質量衛星の中でも比較的小さな天体であるが、他の衛星に見られない活発な地質活動を有することが知られている [Porco et al., 2006]。例えば、エンセラダスの南半球は北半球に比べてクレーター密度が低くその表面年代は北半球が約 20-40 億年であるのに対し南半球は数百万年と大きな差があり、南北の地質活動に不均質性があることが示唆されている [Spencer et al., 2006]。また、南極付近にはタイガー・ストライプという 4 本のリッジ地形が存在し、これに沿って高い熱流量 ( $5.8 \pm 1.9$  GW/m<sup>2</sup>) が観測されている (図 1) [Spencer et al., 2006]。このような地質活動をもたらす加熱源として、共鳴軌道にある同じく中型質量衛星のディオオーネとの潮汐加熱が考えられている [e.g., Spencer et al., 2006]。



エンセラダスにおける特筆すべき地質活動は、タイガー・ストライプに沿って存在する、内部物質が宇宙空間に噴出するプルームである（図 2）[Porco et al., 2006]。エンセラダスから噴出するプルームは、気体成分と固体成分からなることが明らかになっている [Spahn et al., 2006; Waite et al., 2006]。プルームの噴出量は 200 kg/s であり [Hansen et al., 2006]、プルーム噴出速度は気体成分で 400 m/s、固体成分で 60 m/s である [Spencer et al., 2006]。現在観測される噴出速度を実現するためには、内部物質の供給源の温度が 240–260 K となる必要があり、プルームはエンセラダス内部の液体の海に由来する可能性が示唆される [Schmidt et al., 2008]。

これまで、カッシーニ探査機はプルーム物質の分光観測及びその場質量分析を行い、その化学組成や噴出過程を明らかにしている [e.g., Spahn et al., 2006; Waite et al., 2006; 2009]。プルーム中の固体成分については、カッシーニ探査機に搭載されたダスト分析器による飛行時間型質量分析計によって、その化学組成が調べられている [Postberg et al., 2009]。ダスト分析器によると、固体成分は水(H<sub>2</sub>O)の水を主成分とし、その他に高分子有機物やナトリウム塩、炭酸塩を含む [Postberg et al., 2009; 2011]。これら塩化物や炭酸塩を構成するナトリウムは、もともとエンセラダスの岩石コア中のケイ酸塩鉱物に含まれており、これが内部に存在する液体の海に溶出することでプルームに含まれたと考えられている [Postberg et al., 2009]。そのため、プルームの固体粒子流の塩化物・炭酸塩の発見は、内部に岩石コアと接する液体の海の存在を示す物質科学的証拠であると考えられている [Postberg et al., 2009]。このような内部海の存在は、カッシーニ探査機による重力観測でも支持されている [Iess et al., 2014]。重力観測に基づく内部モデルによると、エンセラダス内部には南極の地下 30–40 km に液体層が存在すると考えられている [Iess et al., 2014]。さらに近年、プルーム固体成分中にシリカナノ粒子が発見されている [Hsu et al., 2015]。このようなシリカナノ粒子が、岩石-水反応で生成するためには温度条件が 100℃以上という高温を必要とする

[Sekine et al., 2014a; Hsu et al., 2014]。そのため、エンセラダス内部海の海底には、地球上の熱水噴出孔のような環境も存在すると考えられている [Sekine et al., 2014a; Hsu et al., 2014]。一方、プリューム気体分子の主たる化学組成は、気体成分の主たる化学組成は、カッシーニ探査機に搭載されている質量分析計によるフライバイ時のその場分析、および紫外可視分光計による恒星光の掩蔽観測によって調べられている [Waite et al., 2006, 2009; Hansen et al., 2006, 2008, 2011]。プリューム気体成分の質量分析の結果、その主成分  $\text{H}_2\text{O}$  であり、これに二酸化炭素( $\text{CO}_2$ )やアンモニア( $\text{NH}_3$ )、メタン( $\text{CH}_4$ )、ホルムアルデヒド( $\text{CH}_2\text{O}$ )などの炭化水素が含まれていることが明らかになった ( $\text{H}_2\text{O}$  : 90%;  $\text{CO}_2$  : 5%;  $\text{NH}_3$  : 0.8%;  $\text{CH}_4$  : 0.9%;  $\text{CH}_2\text{O}$  : 0.3% : Waite et al. 2009)。しかし、フライバイ時には探査機はプリュームと高い相対速度 (6.7-17.7 km/s) でサンプリングを行うため、サンプリング時のプリューム分子の熱分解の可能性も指摘されており、主成分以外の組成には大きな不確定性が残る [Waite et al., 2009]。例えば、その場質量分析により得られたマススペクトルには水素( $\text{H}_2$ ) や一酸化炭素( $\text{CO}$ )のピークも観測されているが、その一部はそれぞれ  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{CO}_2$  がサンプリング時の衝突によって熱分解して生成された可能性がある [Waite et al., 2009]。実際、カッシーニ探査機のサンプリング速度と得られたマススペクトルを比較すると、探査機の速度が高い時ほどプリュームに含まれる  $\text{H}_2$  や  $\text{CO}$  の存在量が多い [Waite et al., 2009]。このような分子の熱分解による質量スペクトルへの影響は  $\text{H}_2\text{O}$  や  $\text{CO}_2$  のみならず種々の分子 (特に、有機化合物) で起きていると考えられるため、主要成分以外の分子種の組成や量は決定していない。

以上のような探査結果から、エンセラダス内部には岩石コアと触れ合う内部海が存在し、それが潮汐加熱によって維持されているという描像が広く受け入れられている [e.g., Spencer et al., 2006]。では、エンセラダス内部では生命につながるような化学進化や有機物合成は起きているのであろうか。実際、プリューム中には多くの有機化合物

が、気体成分でも固体成分でも検出されている[Waite et al., 2006, 2009; Postberg et al., 2009; 2011]。もし、内部海に 100℃を超えるような高温環境が局所的に存在していた場合 [Sekine et al., 2014a; Hsu et al., 2014]、エンセラダスのプリューム成分に含まれていた  $\text{CH}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$  から高分子有機物の合成も起きうる [Cody et al., 2011]。このような内部での有機化学反応の有無を調べる方法としては、大型地上望遠鏡によるプリュームの分光観測（付録 1）や、高精度の質量分析計やクロマトグラフを搭載したエンセラダスの再探査が考えられる。

現在、米国や日本を中心として検討されている次世代エンセラダスの探査として、プリューム物質のサンプルリターンを行う LIFE(Life Investigation For Enceladus)探査が計画されている[Tsou et al., 2012; Sekine et al., 2014b]。これらの探査計画ではサンプルリターンだけではなく、高分子化合物の検出が可能な質量分析計 (>300 Da) によるその場分析も行う予定である[Tsou et al., 2012; Sekine et al., 2014b]。しかしながら、探査機によるプリューム物質のサンプリング時には、上述のようにカッシーニ探査と同様に、有機化合物が熱変成・熱分解してしまう可能性がある [Waite et al., 2009]。そのため、リターンサンプルの地上分析やその場分析から、もともと内部に存在していた有機化合物の化学組成や構造に関する情報を最大限に引き出すためにも、高速衝突による衝撃加熱で有機化合物が受ける変成を事前に評価しておくことが必須となる。十分な理学的成果を得るためのプリュームと探査機との相対速度を決定しておくことは、光学的な探査機の軌道設計などミッション全体の構成に大きく影響する重要事項である。

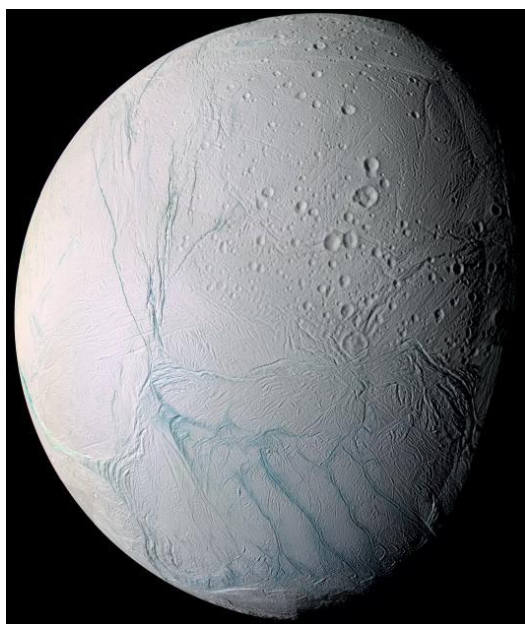


図 1.1. カッシーニ探査機に搭載されている可視光カメラによって撮影された、エンセラダスの写真 [PIA06254 NASA/LPL]。南極付近に見られる青白い割れ目がタイガー・ストライプ。

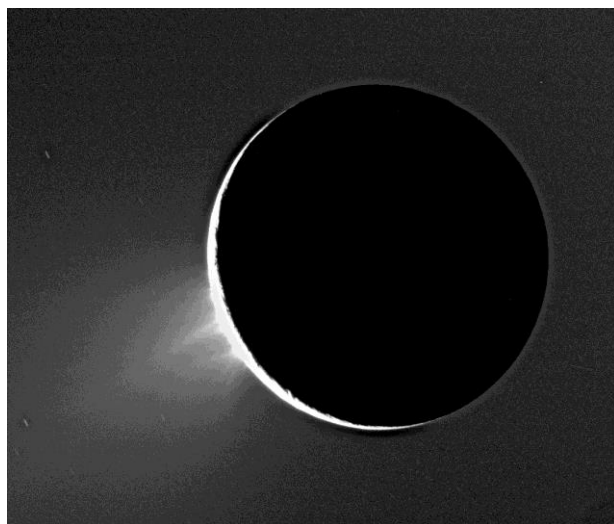


図 1.2. カッシーニ探査機に搭載された可視カメラにより撮影された、エンセラダスのタイガー・ストライプから噴出するプルーム画像 [PIA07758 NASA/JPL]。プルーム中の粒子が太陽光を散乱することで、白く光っている。

## 1.2. 隕石や小惑星の有機物

我々が手にしている隕石には、有機物が含まれていることが古くから知られていた。隕石中の有機物の起源としては、分子雲や原始太陽系星雲での生成 [永原 1997] の他に、母天体と考えられる小惑星内での化学反応が考えられている [Cody et al., 2008]。小惑星内部での有機物生成のための熱源としては、初期太陽系に存在した短寿命放射性熱源による長時間 ( $10^6$ – $10^7$  年) 加熱があり、その後の進化過程で他天体の衝突による衝突加熱や太陽風や宇宙線による変成を受けたと考えられている [永原 1997]。これまでは、隕石中の鉱物の化学分析からこのような熱変成の履歴を読み解く研究が行われてきたが、近年では有機物の化学構造や組成からこれらを制約することが行われ始めている。例えば、顕微赤外・ラマン分析の技術進展によって、炭素質コンドライト中に存在する微小な有機物の化学構造や組成が調べられている [e.g., Busemann et al., 2007, Yabuta et al., 2010; Quirico et al., 2014]。その結果、CH 結合などの官能基や多環芳香族炭化水素の存在量から、各隕石に対して有機物の変成度を定性的に比較することは行われている [e.g., Busemann et al., 2007, Yabuta et al., 2010; Quirico et al., 2014]。しかし、そのような有機物の変成がどのくらいの衝撃波圧力に対応しているのかといった、定量的な評価はなされていない。

## 1.3. 有機物の衝撃変成

上記のような太陽系天体における有機物の衝撃変成を定量的に評価するためには、制御された条件での地上室内実験との対比が不可欠である。これまでの研究で有機物を含むターゲットへの衝撃変成実験は多く行われている [e.g., Lange et al., 1982; Tyburczy et al. 1986, 2001; Mimura et al. 2007]。特に 2000 年以前の研究では、惑星集積過程における大気形成の定量化を目的とし、炭素質コンドライトをターゲットとし

て用いた実験が行われてきた[e.g., Lange et al., 1982; Tyburczy et al. 1986, 2001; Mimura et al. 2005, 2007]。例えば Tyburczy et al. 1986 では炭素質コンドライトの 1 つであるマーチソン隕石に対する高速衝突実験により、衝突時の最大衝撃波圧力と H<sub>2</sub>O の脱ガス率の関係が調べられている。2000 年以降の近年では、このような脱ガス成分の分析だけでなく、衝撃変成後の試料を回収して分析する研究もおこなわれている[e.g., Blank et al., 2001; Mimura et al., 2005; 2007]。例えば、Mimura et al. (2007) では高速衝突後のマーチソン隕石の溶媒抽出から、脱ガス率や同位体分別の最大衝撃波圧力に対する依存性を調べている。さらに、Blank et al., (2001)、Mimura et al. (2005)、や Sugahara and Mimura (2014) では、アミノ酸やフェナントレンなどの多環芳香族炭化水素を標的とした高速衝突実験も行われ、最大衝撃波圧力に対するこれら分子の分解率や生成した化合物の同定が行われている。その結果、アミノ酸と多環芳香族炭化水素では衝撃加熱に対する分解率も顕著に異なり [Blank et al., 2001; Mimura et al., 2005; 2007]、標的となる有機物の化学構造の違いも分解率を決定する重要な要素であることが示唆されている。

このように、これまでの研究の多くは有機物の分解率や脱ガス率に着目している。しかしながら、衝撃変成による有機物の化学組成や構造の変化を評価した研究はない。特に、隕石の微小有機物に対する赤外・ラマン分光分析が近年進展しつつあることを踏まえれば、同様の手法を用いて衝撃変成後の有機物の官能基や化学構造、元素組成を定量化し、隕石試料と対応付けを行うことは重要となる。さらに、これまで衝撃変成のターゲットとされてきた有機物は特定の炭素質コンドライト内の有機物、もしくはアミノ酸などの純物質である。したがって、エンセラダスなどの我々がまだ手にしていない天体の有機物に対して、衝撃変成の評価を行う際の不確定性も存在する。

## 1.4. 本研究の目的

本研究の目的は、エンセラダスや炭素質コンドライトの母天体と考えられる C 型小惑星に存在する有機化合物の模擬物質に対して、様々な速度での高速衝突実験を行い、衝撃加熱による化学構造や組成の変化を系統的に明らかにすることである。本研究では、エンセラダスや C 型小惑星に存在する有機化合物を、 $\text{H}_2\text{CO}$  や  $\text{NH}_3$  などの氷微惑星に含まれる単純な始原的有機分子の脱水縮合によって作成する[Cody et al., 2011]。標的となる有機化合物を自ら作成することで、出発物質の化学構造や組成の違いが衝撃変成後の有機物の化学構造や組成に及ぼす影響を系統的に評価することが可能となる。本研究では、衝突前後の有機化合物に対して赤外分光分析、ラマン分光分析、元素・同位体分析を行う。これらの結果を基に、将来のエンセラダス探査や小惑星探査における、有機化合物の回収時に満たすべき条件や、炭素質コンドライト中の有機物の経験した衝撃変成について定量的な評価を行う。

第 2 章では模擬有機物の作成手法及び高速衝突実験における手順や条件、その後回収した有機物試料の分析手法について述べる。第 3 章では回収した有機物試料に対する赤外分光分析、ラマン分光分析、元素・同位体分析の結果を述べる。さらに第 4 章では、衝突時に達成された最大衝撃波圧力・最大温度と有機物の衝撃変成の関係から、変成のメカニズムに対する考察を行い、惑星探査への応用を議論する。最後に第 5 章で本研究のまとめを行う。

## 2. 手法

本章では衝撃変成の評価に用いた有機物の作成手法（2.1 章）、高速衝突実験の概要（2.2 章）、衝撃変成試料に対する分析手法（2.3 章）について説明する。

### 2.1. 有機物作成

本研究では、氷衛星エンセラダスおよび C 型小惑星などの小天体に存在する有機物の模擬試料を作成し、これに対して高速衝突実験を行い衝撃変成の評価を行う。C 型小惑星に由来すると考えられる炭素質隕石には含水鉱物や炭酸塩が存在し、かつて内部で液体の水による水質変成や熱水反応が起きていたと考えられている [永原 1997]。また、エンセラダスでは近年のプリューム中に含まれていたナノシリカの発見から [Hsu et al., 2014]、内部で 100°C を超える熱水環境が存在していることが示唆されている [Sekine et al., 2014a; Hsu et al., 2014]。

このような熱水環境においては、氷衛星や小惑星の材料物質に含まれていた、分子雲由来の始原的な有機分子が、脱水・縮合反応を起こして高分子有機物を作成すると考えられている [Cody et al., 2011; Kebukawa et al., 2013]。過去の実験的研究によると、ホルムアルデヒド( $\text{CH}_2\text{O}$ )やグリコールアルデヒド( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ )、 $\text{NH}_3$  のような始原的な有機分子を含む水溶液を 200°C で数日間加熱することで 3-6 糖を合成するホルモース反応や環化付加反応によって、芳香族炭化水素やピリジンが生成し、これらの構造を含む高分子有機物が生成すると考えられている [Kebukawa et al., 2013]。このようにして作成された有機物に対して核磁気共鳴分析、赤外分光分析、X 線吸収分光分析を行い、その結果をマーチソン隕石やタギッシュレイク隕石といった炭素質コンドライト中の有機物と比較することが行われている [Kebukawa et al., 2013]。その結果、合成した有機物と炭素質コンドライト中の有機物は近い化学構造を持つことが示唆されている



[Kebukawa et al., 2013]。

本研究では、Kebukawa et al. (2013) に基づき、 $\text{CH}_2\text{O}$  と  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 、および  $\text{NH}_3$  を出発物質として有機物を作成した。その際、出発物質中の  $\text{NH}_3$  の含有量 ( $\text{NH}_3 = 2.6 \text{ mol/L}$  と  $0.26 \text{ mol/L}$ )と、作成温度 ( $130^\circ\text{C}$  と  $200^\circ\text{C}$ )を変えることで、計 4 種類の模擬有機物試料を作成した。 $\text{NH}_3$  含有量の多い条件で作成する有機物は、同様に  $\text{NH}_3$  を内部海に多く含むエンセラダスで生成される有機物を模擬した試料である。土星系以遠の原始太陽系円盤では、円盤温度が低温の為  $\text{NH}_3$  も凝縮し、固体として氷衛星の材料物質に豊富に含まれていたと考えられる [Mousis et al., 2009]。実際、カッシーニ探査機によるエンセラダスのプルームの気体成分のその場質量分析によると、 $\text{NH}_3$  は  $\text{H}_2\text{O}$  に対しておよそ 1 %含まれている [Waite et al., 2009]。一方、 $\text{NH}_3$  含有量の低い条件で作成する有機物は、C 型小惑星に存在する有機物を模擬した試料である。火星と木星軌道の間にある小惑星帯付近では、原始太陽系円盤の円盤温度が比較的高かったと推測されている [永原 1997]。その場合、 $\text{NH}_3$  が固相に凝縮できず、小惑星を作った固体材料物質には窒素が枯渇していたと考えられる。本研究の  $\text{NH}_3$  の少ない条件は、Kebukawa et al. (2013) の有機物作成条件と同一である。

本研究では Kebukawa et al. (2013) で行われた有機物作成手法に則り、次のような手順で有機物の作成を行った。

1. ホルムアルデヒド 2 mol (60 mg)、グリコールアルデヒドダイマー 1 mol (60mg)、水酸化カルシウム 15 mg を、一端を閉じたパイレックスガラス管に入れる。
2. 純水 1 ml を加え、パイレックスガラス管内の材料物質を、超音波洗浄機を用いて 5 分間、混合し溶解させる。
3. 水酸化アンモニウム (12%) を 54  $\mu\text{l}$  ( $\text{C/N} = 10$ )、もしくは 540  $\mu\text{l}$  ( $\text{C/N} = 1$ )、パイレックスガラス管に加える (図 2.1)。
4. パイレックスガラス管をガスバーナーで封入する。

5. 130℃もしくは 200℃の温度に保たれたオーブンで 3 日間加熱を行う (図 2.1)。
6. 加熱後のパイレックスガラス管から固相と液相が混合状態となった試料を取り出して遠沈管に入れる。
7. 試料の入った遠沈管を回転数 2500 rpm で 30 分間遠心分離器にかけ、上澄み液を除去する。
8. 材料物質として加えた Ca イオンを除去するために 1N HCl を 2 ml と純水 40 ml を遠沈管に加えた混合し、 回転数 2500 rpm で遠心分離器に 30 分間かける。その後上澄み液を除去する。この過程は 3 度繰り返す。
9. 塩酸由来の Cl を除去する為、純水 40 ml を遠沈管に加え回転数 2500 rpm で 30 分間遠心分離し、その後上澄み液を除去する。この過程は 5 度繰り返す。
10. 上澄み液を除去した遠沈管を、90℃に保ったオーブンに入れて 1 日以上乾燥させる。

上記の手順により、材料物質の  $\text{NH}_3$  含有量と加熱温度の異なる、4 種類の有機物試料を作成した。表 2.1 に作成した有機物試料の作成条件をまとめる。衝突実験に十分な量の試料を作成するため、上記の出発物質を封入したパイレックス管を作成条件ごとに 45 本から 63 本作成し、合計 387 mg から 721 mg の試料を作成した。以下では、出発物質の  $\text{NH}_3$  の含有量の違いを反映して、 $\text{NH}_3$  の多い有機物試料 ( $\text{NH}_3 = 2.6 \text{ mol/L}$ ) を試料名として HA (High Ammonia) と呼び、 $\text{NH}_3$  の少ない有機物試料 ( $\text{NH}_3 = 0.26 \text{ mol/L}$ ) を LA (Low-Ammonia) と呼ぶ。さらに加熱温度の違いは、試料名に続けて記す数字で表す。すなわち、HA の出発物質から 130℃で作成した有機物試料は HA-130 と表記し、LA の出発物質から 200℃で作成した試料は LA-200 と表す。



図 2.1. 模擬有機物加熱前後 左が加熱前、右が加熱後。試料名は LA-130。

表 2.1 作成した有機物試料の作成条件。加熱温度は 130℃と 200℃の 2 通り、材料物質は  $\text{NH}_3$  の多少( $\text{NH}_3 = 2.6 \text{ mol/L}$ ,  $0.26 \text{ mol/L}$ ) が異なる。

	加熱温度 130℃	加熱温度 200℃
$\text{NH}_3 = 0.26 \text{ mol/L}$	LA-130	LA-200
$\text{NH}_3 = 2.6 \text{ mol/L}$	HA-130	HA-200

## 2.2. 高速衝突実験

### 2.2.1. 衝突銃

高速衝突実験は、物質・材料研究機構に設置されている一段式火薬銃を用いて行った(図 2.2.)。飛翔体にはアルミニウム (Al 6061)、およびステンレス合金 (SUS 304) 製の平板 (共に直径 40 mm、厚さ 2 mm) を用いた (図 2.2)。試料を封入したコンテナ (SUS304L 製、大枝製作所) の設計図と写真を図 2.3 に示す。実験における飛翔体の衝突速度は、一段式火薬銃の銃身の最下流に 10 cm の間隔をもって設置された 2 つのコイルに生じる電磁誘導を利用して測定した。金属製の飛翔体が銃身内部を通過する際

に、2つのコイルにそれぞれ電磁誘導による起電力が発生する。この電流値の変化をオシロスコープで記録し、その変化の現れる時間差から速度を算出した。速度は、飛翔体の通過時を境に正と負のピークを持つ。この波形ピークの正の最大値、負の最大値、及び0点の通過時間の平均から算出し、その分散を誤差とした。また、衝突の際はチャンバーの中を真空ポンプで引き、中低真空で衝突を行った。

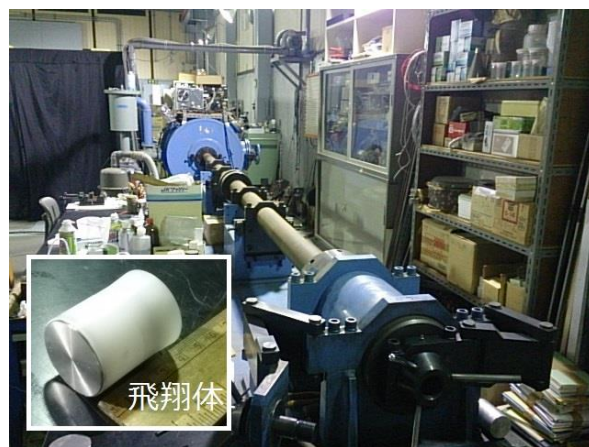


図 2.2. : 衝突実験に用いた一段式火薬銃と飛翔体の写真。飛翔体の先端に金属製のプレートが取り付けられている。

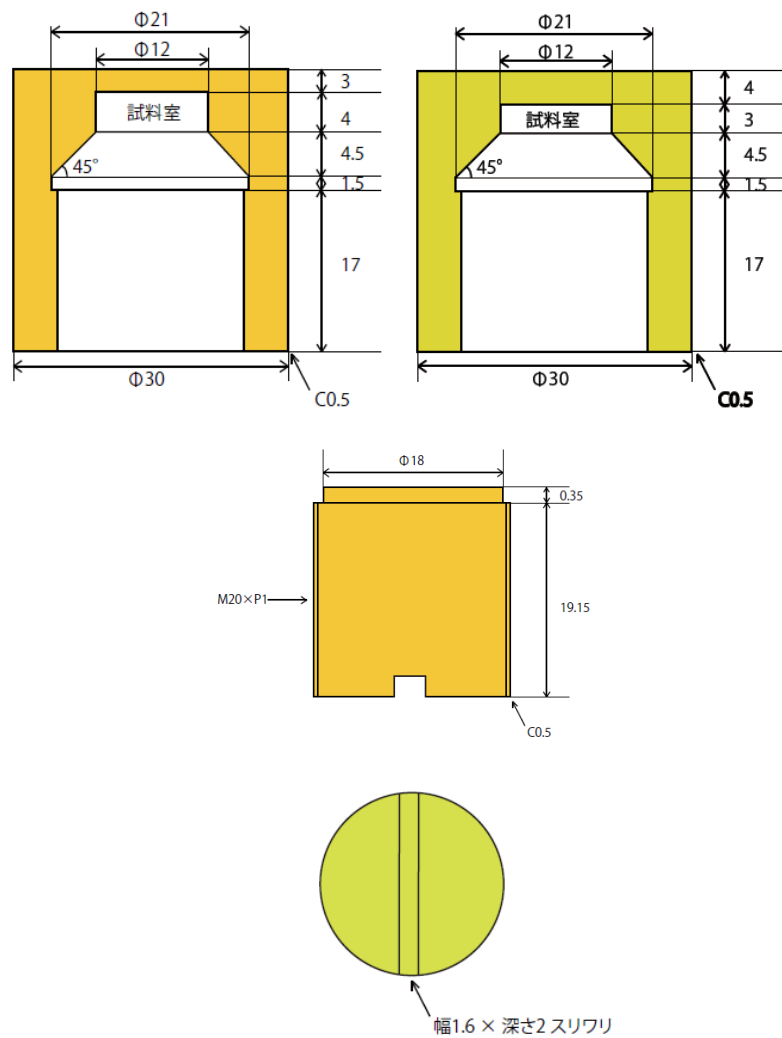


図 2.3. 試料封入用コンテナの設計図と写真（上左：低速度用コンテナ設計図 上右：高速度用コンテナ 設計図 中：ネジ設計図 下左：コンテナ写真（側面） 下中：コンテナ写真（内部） 下右：ネジ写真）。画像黄色部分は金属。コンテナの白部にネジを挿入。試料の密閉の為、ネジはコンテナと触れ合う部分を 30° にしている。

### 2.2.2. コンテナと封入試料

図 2.4.に試料を封入したコンテナへの、飛翔体の衝突によって生じる衝撃波の伝搬過程の模式図を示す。飛翔体の高速衝突によって、衝突面に衝撃波が発生し飛翔体とコンテナ内部にそれぞれ衝撃波が伝播する（図 2.4.）。衝撃波の通過に伴い、物質はユゴニオ曲線で表される高温・高圧状態を経験する [Melosh 1989]。飛翔体の後方に到達した衝撃波は、自由端で反射することで圧力を解放する希薄波となり、衝撃波の 2 倍の速度で衝撃波と反対方向に伝播する [Melosh 1989]。そして、最終的にコンテナ内で衝撃波に追いつく（図 2.4.）。コンテナ内において、この希薄波が到達するまでの領域は、高温・高圧状態となりほぼ等圧の最大衝撃波圧力を経験する（図 2.4.） [Melosh 1989]。当該領域を等圧コアと呼ぶ [Melosh 1989]。一方、希薄波が追い付いた後の領域では最大衝撃波圧力は急激に減衰する [Melosh 1989]。

コンテナ内の試料室の厚さが薄い場合、試料室の背面で衝撃波が反射し、試料室内部を何度も往復することでさらに高圧状態に達してしまう。しかし、実際の天体場では衝撃波の通過は通常単一である。本実験では、単一の衝撃波による有機物試料への影響を調べるため、このような試料室背面での衝撃波の反射を防ぐことを目的とし、試料室の厚さを長く設計した。具体的には、本実験条件下での衝撃波伝播速度から等圧コアは深さ 2 mm 程度と見積もられるため、試料室の厚みを 3 mm とした（図 2.3）。また、衝突速度の速い実験では、衝突面を中心としたコンテナの破損が起きやすい。これを防ぐため、衝突速度の速い実験では、衝突面を中心としたコンテナの破損が起きやすい。これを防ぐため、衝突面と試料室との間の厚さを、通常の 3 mm より厚い 4 mm のコンテナも作成した（図 2.3）。

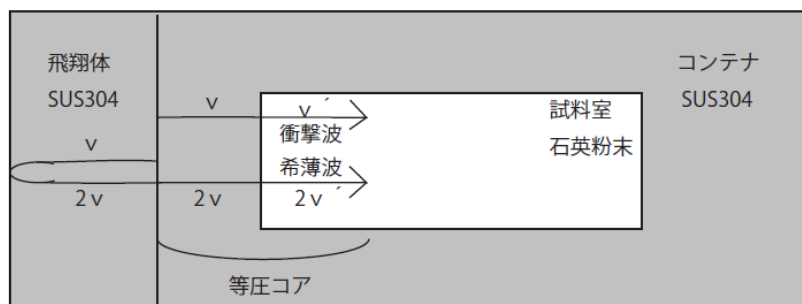


図 2.4. 等圧コアの概念図。左側の飛翔体が右側のコンテナの左端に衝突すると、衝突面で発生した衝撃波が右側（コンテナ内部）と左側（飛翔体内部）に伝播する。飛翔体背面で反射した衝撃波は、希薄波となり右に向かって衝撃波速度の 2 倍の速さで伝播する。図中のコンテナの金属部の衝撃波速度を  $v$ 、試料室内の石英粉末内での速度を  $v'$  で表す。

本研究では、作成した有機物を石英砂と重量比で、1 : 7、1 : 20 あるいは 1 : 30 で混ぜて、試料室に封入した。石英砂を混ぜた理由は、衝突速度から衝撃波圧力を求めるためのユゴニオ定数が作成した有機物について不明であり、そのよく知られている石英砂を主成分としてこれと混合させることで最大衝撃波圧力を見積もるためである。また、石英はそれ自身酸化・還元を起こしにくく、有機物の分解反応に関与しないためでもある。さらに、試料室すべてを有機物で満たすほどの大量の有機物（およそ 1 g）を作成することが、上記の有機物作成手順上、困難であることも理由に挙げられる。

本研究では、作成した粉末状の有機物試料と石英砂を混ぜ、めのう乳鉢を用いて均質になるまでよく混合した。混合後の石英砂の粒径は約 0.2 mm である。これらの混合粉末を SUS304L 製のコンテナ内の試料室に封入した（図 2.3.）。封入の際、ミニ油圧プレスキット (*P/N GS03940* : Specac 製)を用いて、石英砂と有機物試料の混合物を試料室に入れたコンテナに、コンテナ内径よりわずかに直径の小さい SUS304 棒を差し込み、ミニ油圧プレスを用いて約 24 MPa で 1 分間、押し固めた。これにより、試料室

内の空隙率を 1 %以下にした。

### 2.2.3. 実験条件と最大衝撃波圧力・温度の測定

試料の経験する最大衝撃波圧力は、1 次元のインピーダンス・マッチング法を用いて算出した [Melosh 1989]。1 次元のインピーダンス・マッチング法とは、衝撃波の進行方向に半無限に伸びた標的に、飛翔体が衝突する際の各媒質内部での波の伝搬を記述する手法である。これによると、媒質内部での最大衝撃波圧力は以下のように記述される [Melosh 1989]。

$$P_t = \rho_t u_t (C_t + S_t u_t) \quad (1)$$

ここで  $\rho_t$ 、 $u_t$  はそれぞれターゲットの密度、粒子速度であり、 $C_t$ 、 $S_t$  はユゴニオ定数と呼ばれる、物質に固有のパラメータである。 $C_t$  は速度の次元のパラメータであり、 $S_t$  は無次元のパラメータである。上式の粒子速度  $u$  は以下の式を用いて求めることが出来る [Melosh 1989]。

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

$$A = \rho_t S_t - \rho_p S_p \quad (3)$$

$$B = \rho_t C_t + \rho_p C_p + 2\rho_p S_p v_i \quad (4)$$

$$C = -\rho_p v_i (C_p + S_p v_i) \quad (5)$$

最大衝撃波圧力時の試料の最大到達温度 (ユゴニオ温度)  $T$  は、Sugita et al. (2003) に示されたランキン・ユゴニオの関係と力学関係式より、以下の微分方程式で表される。

$$\frac{dT}{du_t} = \frac{C_t \Gamma_o T}{(C_t + S_t u_t)^2} + \frac{1}{C_v} \frac{S_t u_t^2}{C_t + S_t u_t} \quad (6)$$

ここで、 $\Gamma_o$  はグリュナイゼン定数、 $C_v$  は物質の定積比熱である。本研究では過去の研究の結果を用い [Sugita et al., 2003; 2012]、グリュナイゼン定数は  $\Gamma_o = 2S_t - 1$  とした。また、定積比熱は  $C_v$  はデュロン=プティの法則  $C_v = 3R = 3N_A k_B$  ( $R$ : 気体定数、 $N_A$  :



アヴォガドロ定数、 $k_B$ ：ボルツマン定数）により与えた。温度の初期条件に関しては、室温を 300K と仮定してその温度からの最大到達温度を算出した。本実験では有機物に対し石英が質量にしてその 10 倍程度と支配的であるため、試料室全体の経験圧力及び最大到達温度は均一であると仮定し、石英粉末のユゴニオ定数を用いて算出した。本研究における、最大衝撃波圧力とユゴニオ温度の算出で用いたパラメータは、表 2.2.の通りである。

表 2.2.：インピーダンス・マッチング法で用いた石英、Al6061、SUS304 の密度、ユゴニオ定数。

物質	$\rho_0(kg/m^3)$	$C_0(km/s)$	$S$	引用文献
石英粉末	2204	1.88	1.41	Marsh 1980
Al6061	2703	5.35	1.34	Marsh 1980
SUS304	7890	4.58	1.49	Marsh 1980

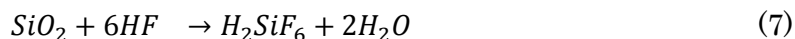
表 2.3 には、本研究で行った有機物試料の種類、有機物：石英の混合比、衝突実験の衝突速度と、推定される衝突時の最大衝撃波圧力とユゴニオ温度をまとめる。本研究では、4 種類の有機物試料に対して、最大衝撃波圧力がおよそ 2–3 GPa、 3–5 GPa、7–8 GPa、そして 10–11 GPa と 4 段階の圧力を経験するように、計 16 回の衝突実験を行った。

表 2.3. : 衝突実験で用いた有機物試料、石英の質量混合比、それに対して行った衝突実験の衝突速度、その際に試料が経験した最大衝撃波圧力とユゴニオ温度を示す。

有機物試料	有機物:石英質量混合比	衝突速度(km/s)	最大衝撃波圧力(GPa)	ユゴニオ温度(°C)
LA-130	1 : 7	0.639±0.004	2.61±0.02	230
LA-130	1 : 7	0.827±0.005	4.49±0.03	330
LA-130	1 : 7	1.340±0.007	8.53±0.06	550
LA-130	1 : 20	1.614±0.021	11.05±0.20	700
LA-200	1 : 7	0.629±0.006	2.57±0.03	230
LA-200	1 : 7	0.749±0.006	3.17±0.04	300
LA-200	1 : 7	1.150±0.008	6.93±0.06	460
LA-200	1 : 20	1.607±0.015	10.98±0.14	700
HA-130	1 : 30	0.598±0.003	2.42±0.01	220
HA-130	1 : 7	0.859±0.006	4.71±0.04	340
HA-130	1 : 7	1.171±0.004	7.10±0.03	470
HA-130	1 : 20	1.659±0.020	11.49±0.19	730
HA-200	1 : 30	0.626±0.001	2.55±0.01	230
HA-200	1 : 7	0.816±0.005	3.51±0.03	330
HA-200	1 : 7	1.153±0.007	6.95±0.05	460
HA-200	1 : 20	1.626±0.014	11.16±0.14	710

#### 2.2.4. 試料回収後の処理

高速衝突実験後のコンテナの写真を図 2.5.に示す。実験後、試料はコンテナ底面を旋盤で慎重に削ることで取り出した。その後、試料中の石英を取り除くため、50 %フッ化水素酸を用いて加熱分解を行った。フッ化水素酸により石英の分解反応式は以下の通りである。



以下に、石英加熱分解過程の手順を示す。また、衝撃変成を受けておらず石英粉末を混ぜていない有機物試料に対しても同じフッ化水素酸の処理を行い、フッ酸による有機物自体への変成も評価した。

1. テフロンジャーにコンテナから取り出した試料を入れて秤量を行う。
2. 上記のテフロンジャーに 50 %フッ化水素酸を 2 ml 加え、80℃のホットプレート上で加熱を行う（図 2.6.）。
3. 2 時間おきにテフロンジャーを超音波洗浄機を用いて内部の試料とフッ化水素酸を攪拌する。
4. 3 を 3 回程度繰り返し 18 時間反応させたのち、テフロンジャーのふたを解放してフッ化水酸を蒸発させる。
5. フッ化水素酸が完全に蒸発した後、超純水をフッ素樹脂ジャーに適量加え、ホットプレート上で乾固させることで残ったフッ化水素酸を蒸発させる。
6. 5 を 3 回程度繰り返したのち、再びフッ素樹脂ジャーごと秤量する。

フッ化水素酸処理前後の試料の重さは表 2.4 にまとめる。衝突前の有機物についても、1 割程度質量の低下がみられる。これは固体有機物に吸着した可溶性の有機化合物がフッ酸処理等で取り除かれた可能性が考えられる。

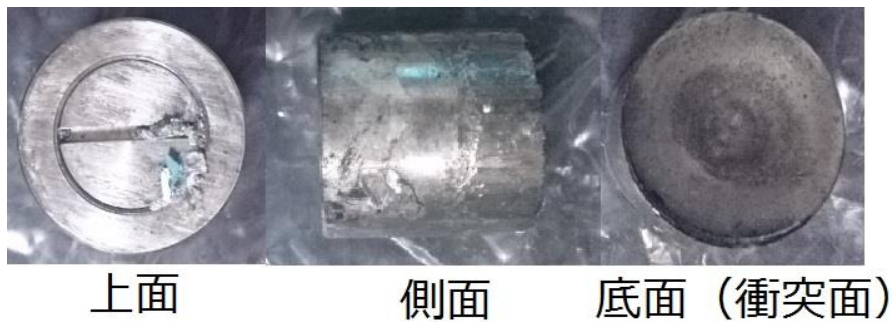


図 2.5. 衝突後のコンテナ(LA-200 6.9GPa)の上面、側面、底面（衝突面）の写真。



図 2.6. フッ化水素酸処理中のテフロンジャーとホットプレート

表 2.3. 有機物試料のフッ化水素酸処理前後の試料の質量

有機物試料 (最大衝撃波圧力)	フッ化水素酸処理前試料 (mg)	フッ化水素酸処理後試料 (mg)
LA-130 (衝突前)	19.2	17.2
LA-130 (2.6GPa)	162.9	27.4
LA-130 (4.5GPa)	147.0	17.1
LA-130 (8.5GPa)	221.1	17.3
LA-130 (11.1GPa)	93.8	6.5
LA-200 (衝突前)	16.6	13.4
LA-200 (2.6GPa)	131.2	18.8
LA-200 (3.2GPa)	128.5	19.1
LA-200 (6.9GPa)	294.4	23.8
LA-200 (11.0GPa)	95.9	7.4
HA-130 (衝突前)	20.0	18.3
HA-130 (2.4GPa)	219.6	18.3
HA-130 (3.7GPa)	205.1	27.7
HA-130 (7.1GPa)	272.9	24.6
HA-130 (11.5GPa)	105.7	3.0
HA-200 (衝突前)	20.82	15.6
HA-200 (2.6GPa)	297.7	5.1
HA-200 (3.5GPa)	135.8	18.4
HA-200 (7.0GPa)	269.1	21.7
HA-200 (11.2GPa)	70.3	34.6

## 2.3. 有機物分析

本研究では、衝突実験前後の有機物試料に対して、赤外線分光分析(2.3.1.章)、ラマン分光分析 (2.3.2.章) を行うことで、官能基の有無や化学構造に関する比較を行った。また、炭素と窒素に関する元素・同位体分析 (2.3.3.章) を行うことで、衝撃変成による組成変化を調べた。ここでは、それぞれの分析について、原理を簡単に述べたのち、本研究で行った分析方法について説明する。

### 2.3.1. 赤外分光分析

物質に光を入射した際、入射光のエネルギーを吸収した分子結合のエネルギー準位は励起する[Hesse et al., 2000]。特に、分子の振動や回転状態は赤外領域の光を吸収することによって励起される[Hesse et al., 2000]。それぞれの振動や回転の励起に必要な光の波長は分子の結合ごとに決まっており、分子振動は物質内で局所的に起きる。そのため、吸収後、透過及び反射した入射光の各波長を見ると特定の波長帯の光は分子の運動状態の変化に使われたエネルギー分だけ弱くなっている。この弱くなった波長(赤外領域)から物質内の分子結合を同定し、吸光度によって物質中の結合の存在量を調べる手法が赤外分光分析である[Hesse et al., 2000]。

本研究では、東京大学複雑理工学専攻関根研究室に設置されたフーリエ変換赤外分光光度計 (Frontier FTIR/NIR、パーキンエルマージャパン) (図 2.7) を用いて、臭化カリウム (KBr) 錠剤法によって有機物の赤外分光スペクトルを取得した。回収した有機物試料とオープンで乾燥させた KBr 粉末を、非衝突試料及び最大衝撃波圧力が 5GPa 以下の有機物試料は 1 : 100 で、それ以上の最大衝撃波圧力を経験した有機物試料は 1 : 2000 で混合し、めのう乳鉢で均質になるようにすりつぶした。この粉末を、ミニ油圧プレス機(P/N GS03940 : Specac 製)を用い、約 24 MPa で 1 分間加圧することで錠剤を作成した。この錠剤を赤外分光分析器内の赤外ビーム光路上に固定し、スペクトルを

得た。作成した錠剤は、吸着水を除去するため、測定前に 90℃のオーブンで 10 分程度脱水を行った。また、バックグラウンドの測定に関しては測定試料を混ぜない KBr のみの錠剤を作成した。



図 2.7. 用いたフーリエ変換型赤外分光分析器の写真。

### 2.3.2. ラマン分光分析

物質に光を入射し分子と衝突をすると吸収や反射のほかに散乱が生じる。散乱光の波長を調べると、そのほとんどは入射光と同じであるが、わずかに入射光と異なる波長に散乱される成分が存在する [Hesse et al., 2000]。前者をレイリー散乱、後者をストークス散乱という。このストークス散乱による振動数の差は、物質中の分子構造に固有の値になっている。そのため、入射光に対してストークス散乱の散乱光の振動数を調べることで、物質中の官能基の同定や固体の物性、物質の構造を知ることができる [Hesse et al., 2000]。この手法をラマン分光と呼ぶ。

本研究で行ったラマン分光分析には、東京大学複雑理工学専攻斉木研究室に設置されたレーザラマン分光光度計（NRS-3100；日本分光製）（図 2.8. 2.9）を用いた。測定波数範囲は  $300\text{--}4000\text{cm}^{-1}$  であり、レーザー光径は  $1\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$  である。有機物試料をアセトンで洗浄したスライドガラス上に乗せ、ラマン分光計に設置した。そして、顕微鏡を用いて、試料にレーザー光の焦点を合わせた。その後、各試料に対し、有機物内の 3 か

所の異なる点で測定を行い、ラマンスペクトルを取得した。

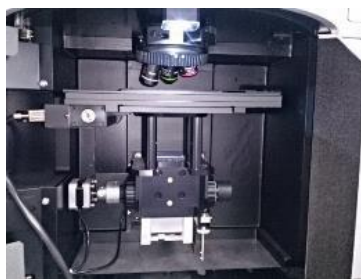


図 2.8. ラマン分光分析器の外観の写真 図 2.9. ラマン分光分析器内部の写真

### 2.3.3. 元素・同位体分析

有機物中に含まれる全炭素・窒素量およびその同位体組成の測定は、海洋研究開発機構に設置された EA (Elemental Analyzer) / IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometer) (Delta Plus XP Isotope Ratio Mass Spectrometers, Thermo Finnigan) を用いて行った。図 2.10 に EA/IRMS の装置の概念図を示す。EA 部では導入した試料を高温加熱し、さらにガスクロマトグラフ内のキャピラリーカラムを用いたガス分離を行う。IRMS 部では、分離されたガスの同位体測定を行う。

本研究では、上記の測定のため、まず EA / IRMS に導入するスズカプセル内に試料を封入した。有機物試料は、直径 4 mm、高さ 8 mm の円筒状のスズカプセルに 0.06 mg ほど入れて秤量した。その後、入れた試料がこぼれないようスズカプセルを折り曲げ、球形になるように折りたたんだ。これを EA/IRMS のサンプル投入口に導入した。導入された試料は、キャリアガスであるヘリウムガスと共に酸化炉に運ばれる。高温の酸化炉内では、酸素雰囲気下での試料を包むスズカプセルの酸化熱によって、有機物が  $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  ガスに酸化される。その後  $\text{NO}_x$  は還元炉で  $\text{N}_2$  に還元され、 $\text{H}_2\text{O}$  はウォータートラップで除去される。残る  $\text{CO}_2$  と  $\text{N}_2$  は、EA 部のガスクロマトグラフ内のカラムによって分離される。その後、これらのガスは流量調整器によってガスの流量が



調整され、IRMS 部に導入される。IRMS 部では、CO<sub>2</sub> 及び N<sub>2</sub> はイオン源でイオン化され、IRMS 内での磁場によるローレンツ力で分子量ごとに分離された後、検出器で検出される（図 2.10.）。全炭素量は m/z=44 の質量分析計のピーク強度から算出し、全窒素量は m/z=44 のピーク強度から算出した。同位体組成は、地球化学で用いられる標準試料に対する δ 値で表す。炭素同位体の場合は、

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = ({}^{13}\text{R}_{\text{sample}} / {}^{13}\text{R}_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad (8)$$

ここで、 ${}^{13}\text{R}_{\text{sample}}$  は測定試料、 ${}^{13}\text{R}_{\text{standard}}$  は標準試料のそれぞれ  ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$  値である。

標準試料は、Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB) の値を用いた。

窒素同位体の場合は、

$$\delta^{15}\text{N} (\text{‰}) = ({}^{15}\text{R}_{\text{sample}} / {}^{15}\text{R}_{\text{standard}} - 1) \times 1000 \quad (9)$$

${}^{15}\text{R}_{\text{sample}}$  は測定試料、 ${}^{15}\text{R}_{\text{standard}}$  は標準試料のそれぞれ  ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$  値である。

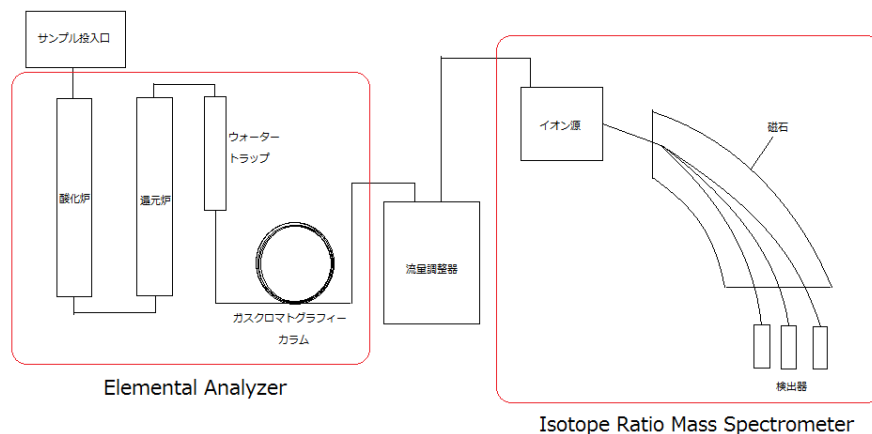


図 2.10. EA/IRMS 装置概略図。サンプル投入口にスズカプセルを投入すると、EA 部の酸化炉と還元炉、ウォータートラップにより有機物中の炭素は CO<sub>2</sub>、窒素は N<sub>2</sub> となる。その後ガスクロマトグラフ内のカラムによりガスは分離される。次に分離されたガスは流量調整器により流量が調整され、IRMS 部に導入される。運ばれたガスはイオン源でイオン化され検出器で検出される。

### 3. 結果

本章では衝撃変成前後の有機物に対し各分析を行った結果を記す。3.1 章では赤外分光分析による衝撃変成に対する有機物中の官能基の変化を示し、3.2 章では、ラマン分光分析による衝撃変成に伴う構造変化を評価する。3.3 章では、元素分析・同位体分析による、有機物の元素組成の変化を示す。

#### 3.1. 赤外分光分析結果

最初に、有機物の作成条件（材料物質と温度）の違いによって生じた、生成物の官能基や化学構造の違いについて述べる。図 3.1 は作成条件の異なる 4 通りの有機物の赤外吸収スペクトルを示す。いずれの試料についても共通する全体的な特徴としては、以下の点があげられる。2800–3500  $\text{cm}^{-1}$  に O-H 結合および N-H 結合の伸縮振動、また 2900  $\text{cm}^{-1}$  に脂肪族炭化水素による  $\text{-CH}_2\text{-}$  結合や  $\text{-CH}_3$  結合の伸縮振動による吸収が見える（図 3.1）。一方、芳香族炭化水素の  $\text{-CH}$  結合による 3050  $\text{cm}^{-1}$  の吸収や、 $\text{C}\equiv\text{C}$  三重結合による 2100  $\text{cm}^{-1}$  付近の吸収は弱い（図 3.1）。1700  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{C=O}$  の伸縮運動による吸収、1650  $\text{cm}^{-1}$  に脂肪族炭化水素による  $\text{C=N}$  二重結合および  $\text{C=C}$  二重結合の伸縮振動に由来する強い吸収が見え、さらに 1580–1600  $\text{cm}^{-1}$  に芳香族炭化水素に由来する  $\text{C=C}$  結合や 1700  $\text{cm}^{-1}$  に  $\text{C=O}$  二重結合による吸収が存在する（図 3.1）。1400  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\text{-CH}_2\text{-}$  結合や  $\text{-CH}_3$  結合の変角振動による吸収が見られるが、1100  $\text{cm}^{-1}$  の  $\text{C-O}$  結合によると考えられる吸収 700–800  $\text{cm}^{-1}$  の芳香族炭化水素の  $\text{-CH}$  結合による隣接変角振動によると考えられる吸収は、顕著にみられる試料とみられない試料が存在する。

以上の結果を整理すると、1650  $\text{cm}^{-1}$  に脂肪族炭化水素の  $\text{C=C}$  や  $\text{C=N}$  二重結合が存在していること、2900  $\text{cm}^{-1}$  に同じく脂肪族炭化水素の  $\text{-CH}$  結合が存在していることから、作成した有機物は主に N や O を含む鎖状炭化水素からなると考えられる（図

3.2)。また、 $1580\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ や $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ の芳香族炭化水素に由来する吸収の存在から、部分的に芳香族炭化水素も含むことも示唆される（図 3.2）。これら鎖状・環状炭化水素に OH や  $\text{NH}_2$  といった水酸基やアミノ基、 $\text{C}=\text{O}$  を含むアルデヒド基やカルボキシル基、エステル結合を含む構造であることが示唆される（図 3.2）。この結果は、Kebukawa et al. (2013) によって作成された有機物の化学構造ともよく一致する。

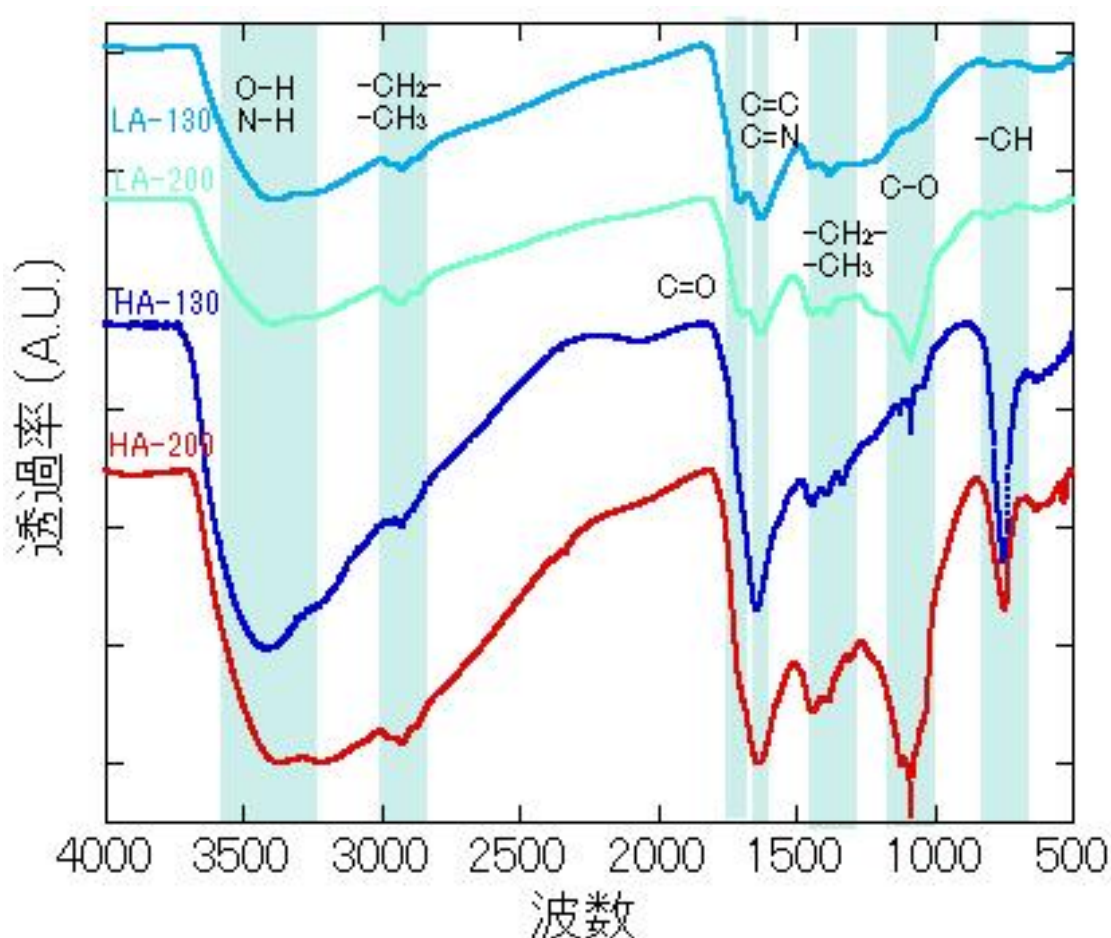


図 3.1. 横軸に波数、縦軸に透過率を取った各有機物の衝突前の赤外吸収スペクトル。上から、出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度( $0.26\text{ mol/L}$ )で作成温度が  $130^\circ\text{C}$  (LA-130 : 水色)、 $\text{NH}_3$  濃度( $0.26\text{ mol/L}$ )で作成温度が  $200^\circ\text{C}$  (LA-200 : 青色)、 $\text{NH}_3$  濃度( $2.6\text{ mol/L}$ )で作成温度が  $130^\circ\text{C}$  (HA-130 : 桃色)、 $\text{NH}_3$  濃度( $2.6\text{ mol/L}$ )で作成温度が  $200^\circ\text{C}$  (HA-200 : 赤色)。

次に、これら 4 種類の有機物の赤外吸収スペクトルの特徴の違いと、その成因について考察する。出発物質の違いに注目すると、 $\text{NH}_3$  濃度の高い出発物質 (HA-130 と HA-200) と  $\text{NH}_3$  濃度の低い出発物質 (LA-130 と LA-200) では、 $1700\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{O}$  二重結合、 $1650\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}=\text{N}$  二重結合および  $\text{C}=\text{C}$  二重結合、 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  の置換芳香族炭化水素による吸収の深さに差が見られる (図 3.3)。 $\text{NH}_3$  濃度の高い HA-130 および HA-200 では、 $\text{NH}_3$  濃度の低い LA-130 および LA-200 に比べて、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{C}$  二重結合による吸収が相対的に大きく  $\text{C}=\text{O}$  二重結合による吸収は小さい (図 3.3)。このことは、 $\text{NH}_3$  濃度の高い条件では出発物質として加えた  $\text{NH}_3$  に含まれていた窒素原子が、有機物中の鎖状炭化水素に効率的に取り込まれたことを示唆している。一方、 $\text{NH}_3$  濃度の低い LA-130 や LA-200 では、アルデヒド由来の酸素原子が炭化水素中に取り込まれたことがわかる。また、 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  の置換芳香族炭化水素による吸収に関しては、 $\text{NH}_3$  濃度の高い HA-130 および HA-200 では吸収が顕著である。これは  $\text{NH}_3$  濃度の高い条件では、有機物中の芳香族炭化水素が水素以外の官能基で多く置換されていることを示す。特に、 $\text{NH}_3$  濃度の高い条件でこの吸収が顕著なため、官能基としてはアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) が多く存在していることが示唆される。作成時の温度条件の違いに注目すると、加熱温度の高い LA-200 および HA-200 では、加熱温度の低い LA-130 および HA-130 に比べて、 $1100\text{ cm}^{-1}$  の  $\text{C}-\text{O}$  結合の吸収の深さに差が見られる。加熱温度の高い LA-200 および HA-200 では、加熱温度の低い LA-130 および HA-130 に比べて、 $\text{C}-\text{O}$  結合の吸収が大きい。これは、高温加熱をすることで脱水反応が起き、2 つの  $-\text{OH}$  結合から  $\text{H}_2\text{O}$  が失われエステル結合が出来たこと (エステル化) を示唆している。図 3.2 には、上記の違いを踏まえて、それぞれの生成条件の異なる有機物の推定された構造を記す。

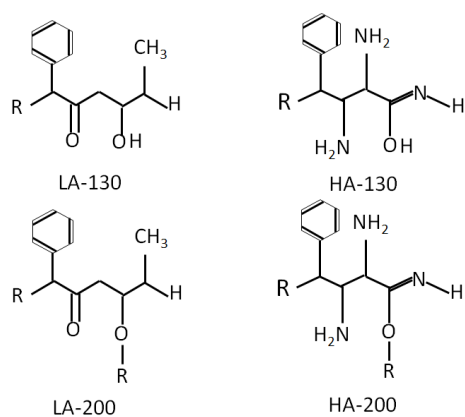


図 4.2. 材料物質と加熱温度の異なる 4 通りの有機物の推定される化学構造の一例。

材料物質の違いに着目すると HA 試料は LA 試料と比べてアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ )、 $\text{C}=\text{N}$  結合、 $\text{C}=\text{C}$  結合が多く、逆に  $\text{C}=\text{O}$  結合が少ない。また、加熱温度の違いに着目すると 200°C 加熱の試料は 130°C 加熱の試料と比べて脱水が進んでおりエステル結合が多いことが推定される。

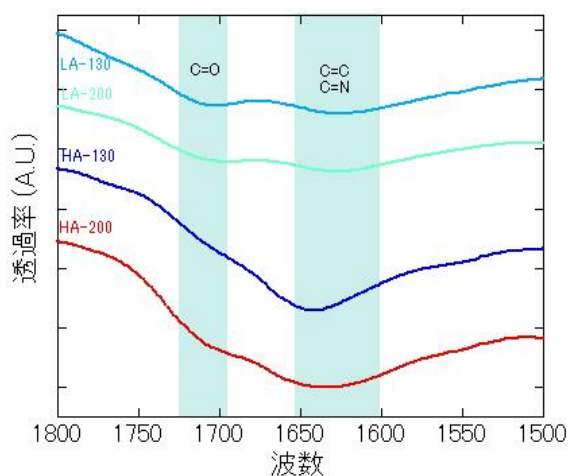


図 3.3. 生成した有機物の 1500–1800  $\text{cm}^{-1}$  付近を拡大した赤外吸収スペクトル。上

から、出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度(0.26 mol/L)で作成温度が 130°C (LA-130 : 水色)、 $\text{NH}_3$  濃度(0.26 mol/L)で作成温度が 200°C (LA-200 : 青色)、 $\text{NH}_3$  濃度(2.6 mol/L)で作成温度が 130°C (HA-130 : 桃色)、 $\text{NH}_3$  濃度(2.6 mol/L)で作成温度が 200°C (HA-200 : 赤色)。

次に、これらの有機物に対して高速衝突実験を行い、回収した試料の赤外透過スペクトルの変化について述べる。図 3.4–3.7 は、作成条件の異なる 4 種類の有機物（LA-130 : 図 3.4、LA-200 : 図 3.5、HA-130 : 図 3.6、HA-200 : 図 3.7）に対して、それぞれの衝突実験後の赤外透過スペクトルを示す。図中には、4 段階の異なる最大衝撃圧力（2–3 GPa、3–5 GPa、7–9 GPa、11–12 GPa）を受けた有機物の赤外透過スペクトルと、比較のため衝突前の赤外スペクトルを示す。

まず、すべての有機物試料に対して共通している特徴として、衝突時の最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下の有機物の赤外スペクトルには、衝突前と変わらず多くの官能基による吸収が存在していることがあげられる（図 3.4–3.7）。一方、最大衝撃波圧力が 7–8 GPa を経験した有機物の赤外スペクトルには C=C や C=O 二重結合や CO 結合は見られるものの、H に関連した結合が消失してスペクトルが平坦化していることがわかる（図 3.4–3.7）。さらに、11–12 GPa を経験した試料は、いずれの条件で作成したものもほとんど官能基のない極めて平坦なスペクトルを示す（図 3.4–3.7）。以上のことから、最大衝撃波圧力 5–7 GPa を境に、有機物に含まれていた官能基が急激に失われていることがわかる（図 3.4–3.7）。

また、LA-130 および HA-130 への衝突では、2–3 GPa や 4–5 GPa の衝撃変成によって、衝突前には顕著にみられなかった  $1100\text{ cm}^{-1}$  の C-O 結合による吸収が現れている（図 3.4、3.5）。 $1100\text{ cm}^{-1}$  の吸収を引き起こす CO 結合は、有機物の作成温度が  $130^{\circ}\text{C}$  の試料（LA-130 と HA-130）には現れておらず、 $200^{\circ}\text{C}$  の試料（LA-200 と HA-200）には衝突前から存在している（図 3.1）。比較的低い衝撃変成（2–5 GPa）で C-O 結合が現れるのは、高温（ $200^{\circ}\text{C}$ ）での CO 結合が生成するのと同様に、経験温度が関係していると考えられる。つまり、最大衝撃波圧力 2–5 GPa では、衝撃波通過時のユゴニオ温度は  $200\text{--}350^{\circ}\text{C}$  となる（表 2.2）。そのため、衝撃変成を受けた  $130^{\circ}\text{C}$  加熱の試料が一時的に  $200^{\circ}\text{C}$  程度にまで上昇し、その際に脱水が起きエステル化が進行し C-O 結合が出来たと推測さ

れる。

また、LA-130やLA-200のように出発物質中の $\text{NH}_3$ 濃度の低い試料では、衝突前には見られなかった  $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  の置換芳香族炭化水素による吸収が、 $2\text{--}3\text{ GPa}$ の衝撃変成後の試料に出現していることがわかる（図3.4、3.5）。この結合を生成する可能性としても、脱水反応が考えられる。つまり、脱水することによって芳香族炭化水素の水素が失われ、エステル化することで酸素や炭素などに置換された可能性が考えられる。しかしながら、最大衝撃波圧力が $4\text{--}5\text{ GPa}$ では置換芳香族炭化水素による吸収は見られなくなり、単純なエステル化だけでなく、様々な反応が関与した結果、 $700\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ の吸収が現れたと推測される。

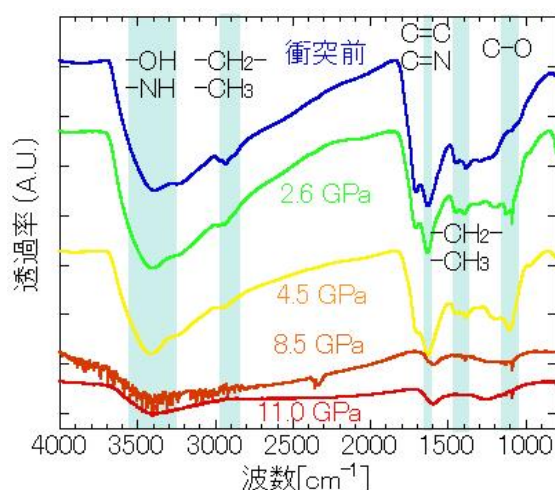


図 3.4. 出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度( $0.26\text{ mol/L}$ )で作成温度が  $130^\circ\text{C}$  (LA-130) の条件で作成した有機物の赤外吸収スペクトルの比較。衝突前有機物（青）、最大衝撃波圧力  $2.6\text{ GPa}$  の試料（緑）、最大衝撃波圧力  $4.5\text{ GPa}$  の試料（黄）、最大衝撃波圧力  $8.5\text{ GPa}$  の試料（緑）、最大衝撃波圧力  $11.0\text{ GPa}$  の試料（赤）のスペクトルを表している。

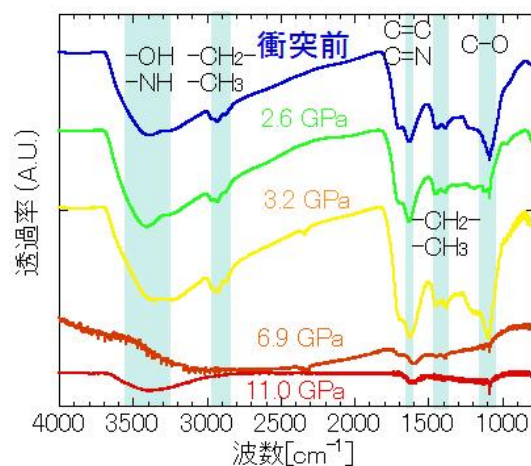


図 3.5. 出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度(0.26 mol/L)で作成温度が  $200^\circ\text{C}$  (LA-200) の条件で作成した有機物の赤外吸収スペクトルの比較。衝突前有機物 (青)、最大衝撃波圧力 2.6GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 3.2GPa の試料 (黄)、最大衝撃波圧力 7.0GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 11.0GPa の試料 (赤) のスペクトルを表している。

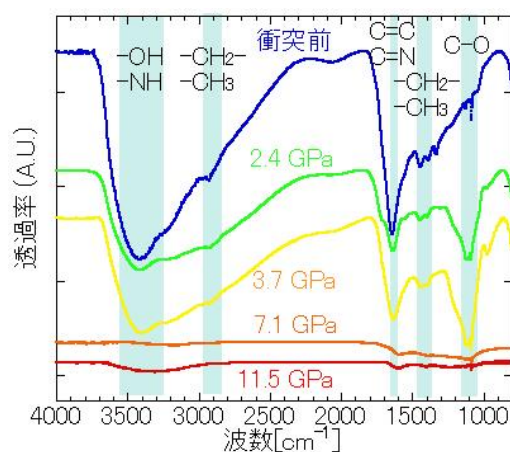


図 3.6. 出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度(2.6 mol/L)で作成温度が  $130^\circ\text{C}$  (HA-130) の条件で作成した有機物の赤外吸収スペクトルの比較。衝突前有機物 (青)、最大衝撃波圧力 2.4GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 3.7GPa の試料 (黄)、最大衝撃波圧力 7.1GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 11.5GPa の試料 (赤) のスペクトルを表している。



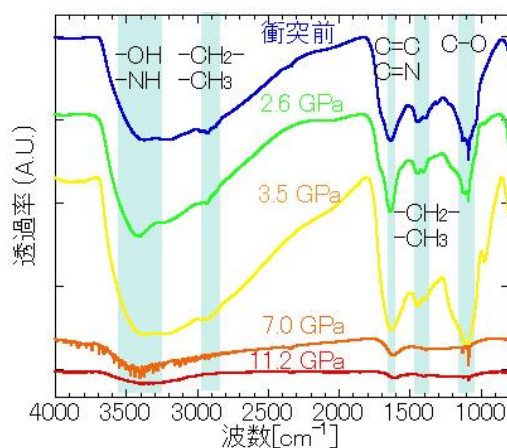


図 3.7 出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度(2.6 mol/L)で作成温度が  $200^\circ\text{C}$  (HA-200) の条件で作成した有機物の赤外吸収スペクトルの比較。衝突前有機物 (青)、最大衝撃波圧力 2.6 GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 3.5 GPa の試料 (黄)、最大衝撃波圧力 7.0 GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 11.2 GPa の試料 (赤) のスペクトルを表している。

### 3.2. ラマン分光分析結果

本研究で用いた衝撃変成前後の有機物に見られるラマンスペクトルには、波数  $1580\text{ cm}^{-1}$  と  $1350\text{ cm}^{-1}$  に2つの顕著なピークが存在する (図3.8)。波数  $1580\text{ cm}^{-1}$  のピークはGバンド、 $1350\text{ cm}^{-1}$  のピークはDバンドと呼ばれ、有機物中の炭素構造によってこれらのピーク強度比やバンド幅、ピーク位置が変化することが知られる [Hesse et al., 2000]。具体的には、Gバンドは炭素の  $\text{sp}^2$  結合に起因するピークであり、炭素のグラファイト構造に由来する [Hesse et al., 2000]。Gバンドの半値幅はグラファイト構造の破れの程度に依存する [Ferrari and Robertson, 2001]。また、Gバンドのピーク位置はグラファイト構造を持つほど高波数側にシフトすることが示されている [Ferrari and Robertson, 2001]。そのため、有機物中にグラファイト構造が多く存在するにしたがって、Gバンドの半値幅は狭くなり、ピーク位置は高波数側にシフトすることになる

[Ferrari and Robertson, 2001]。一方、Dバンドはアモルファスな炭素構造や炭素のグラファイトの破れに起因するピークである[Hesse et al., 2000]。したがって、Gバンドとは逆に、Dバンドの半値幅は有機物がグラファイト構造を持つほど広くなり、Dバンドのピーク位置は低波数側へとシフトする[Ferrari and Robertson, 2001]。Dバンドの強度は、グラファイト構造の欠陥に伴い増加する。そのため、DバンドとGバンドのピーク強度比 ( $I_D/I_G$ ) は、有機物中にグラファイト構造が多いと低くなる [Ferrari and Robertson, 2001]。

本研究では、これらの知見に基づき、有機物の衝撃変成に伴うグラファイト化を評価する。本研究では、取得した衝突前後の有機物のラマンスペクトルに対して、Gバンド、Dバンドのピーク強度の十分小さい  $900\text{ cm}^{-1}$  と  $1900\text{ cm}^{-1}$  の2点を結ぶ直線をバックグラウンドとした。その後、ソフトウェアOrigin 2015(OriginLab製)を用いて、DバンドとGバンドのピークをローレンツ関数で近似することによってフィッティングを行った。そして、ピーク位置の波数 ( $\omega_D$ 、 $\omega_G$ )、ピークの半値幅 (FWHM-D、FWHM-G)、そして両ピークの強度比 ( $I_D/I_G$ ) を得た。本研究では、2章で示したように異なる作成条件で作成した4通りの有機物に対して、4通りの異なる衝撃変成を受けた有機物と、衝突前の有機物の合計20種類に対してラマンスペクトルを取得した。ラマンスペクトルは各有機物試料に対し、有機物内で測定スポットを変化させ3度ずつ取得し、その分散を誤差とした。得られた全ての試料に対するラマンスペクトルは付録に示す。

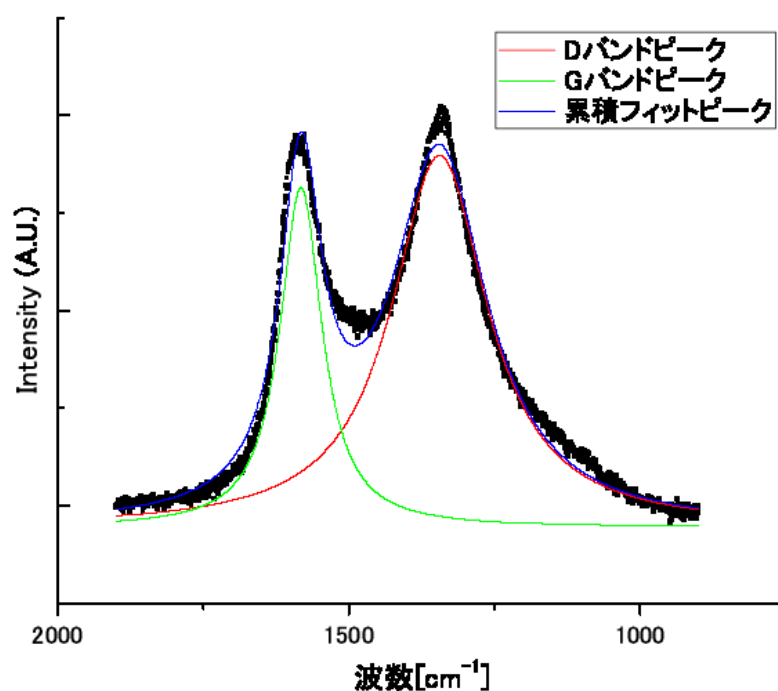


図 3.8. 得られたラマンスペクトル及びそれに対するフィッティングの例。横軸に波数、縦軸にピーク強度を示す。黒点が本研究で得られた出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度 (0.26 mol/L) で作成温度が  $200^\circ\text{C}$  (LA-200) の条件で作成した有機物を最大衝撃波圧力 11.0 GPa で衝撃変成された後の試料のラマンスペクトル、赤線が D バンドピーク、緑線が G バンドピークに対するフィッティング結果である。青線は両ピークのフィッティング結果の合計値である。

図 3.9 に、典型的な衝撃変成に伴う有機物のラマンスペクトルの変化を示す。この図を見ると、最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下の有機物は、衝突前の有機物と比べて、G バンドピーク位置、D バンドピーク位置ともに顕著な変化は見られない (図 3.9)。一方、最大衝撃波圧力が 7 GPa を超えると、G バンドピーク位置は高波数側へ、D バンドピーク位置は低波数側へと、それぞれシフトしていることがわかる (図 3.9)。これらは衝撃変成に伴い、有機物内の環状構造が縮合して、多環芳香族炭化水素からなるグラフ

アイト構造が形成されたためと考えられる。また、最大衝撃波圧力が 11 GPa と高い衝撃変成を受けた試料においても、顕著な D バンドピークが存在している（図 3.9）。もし完全にグラファイト化が進行すれば、D バンドピークは非常に小さくなり、G バンドのピークが支配的になることが知られる。本研究の結果は、11 GPa という高い衝撃変成を受けても、グラファイト化は完全には進行せず、アモルファス化あるいは炭化した状態で保たれることを示している。

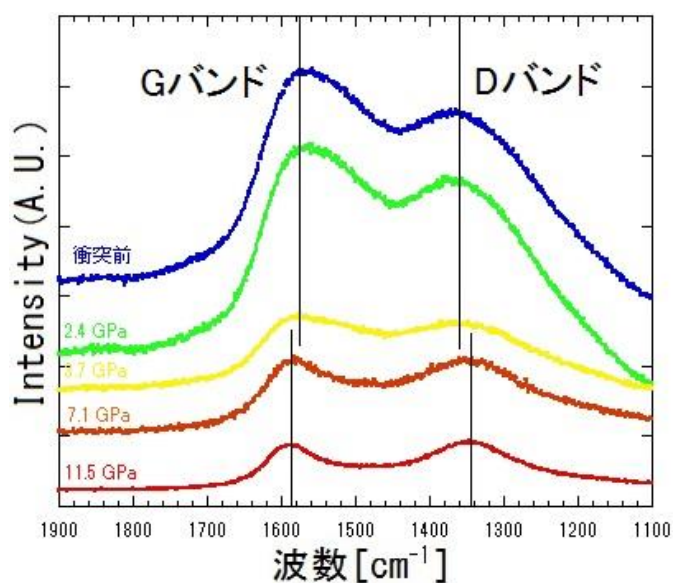


図 3.9. 出発物質の  $\text{NH}_3$  濃度(2.6 mol/L)で作成温度が  $130^\circ\text{C}$  (HA-130) の条件で作成した有機物の最大衝撃波に対するラマンスペクトルの変化。スペクトルは上から衝突前の有機物（青）、最大衝撃波圧力 2.4 GPa を経験した試料（緑）、最大衝撃波圧力 3.7 GPa を経験した試料（黄）、最大衝撃波圧力 7.1 GPa を経験した試料（橙）、最大衝撃波圧力 11.5 GPa を経験した試料（赤）を表す。図中の 4 本の縦線は、衝突前の G バンドおよび D バンドのピーク位置、11.5 GPa での衝突後の G バンドおよび D バンドのピーク位置を示す。

G バンドおよび D バンドの半値幅とピーク強度比に関しても、バンドピーク位置

の変化と同様に有機物の衝撃変成に伴う系統的な変化が見られる。図 3.10 に、D バンドのピーク位置と D バンドの半値幅の関係を示す。変成によってグラファイト化すると、環状構造が縮合されることで、D バンドのピーク位置は低波数側へシフトし、半値幅は狭くなる [Ferrari and Robertson, 2001]。したがって、グラファイト構造を多く持つ有機物（図中の矢印先）ほど、図 3.10 の左下にプロットされる。本研究の有機物に関しても、最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下の有機物に関しては、図の右上に比較的分散されてプロットされており、最大衝撃波圧力に対する明確な依存性は見えない(図 3.10)。一方、最大衝撃波圧力 7 GPa 以上を経験した有機物は、その最大衝撃波圧力に依存して、図中の左下に向かってプロットされ、データ点の分散も小さくなる傾向があることがわかる（図 3.10）。LA-130 の試料の最大衝撃波圧力 7–9 GPa のデータは、他の点に比べて 11 GPa のデータの集合に近い（図 3.10）。これは、LA-130 の場合は、最大衝撃波圧力が 8.5 GPa と他の試料に比べて（7.0–7.1 GPa）高い衝撃変成を経験したためと考えられる。これらのことは、最大衝撃波圧力 5–7 GPa を境に、衝撃変成によって有機物内にグラファイト構造が形成されていることを示す。このように D バンドピークに関して、経験した最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下と 7 GPa 以上の有機物で大きく傾向の異なる様子は、赤外吸収スペクトルの形状が衝撃波圧力 5 GPa 以下と 7 GPa 以上で大きく異なること（3.1 章）とも整合的である。

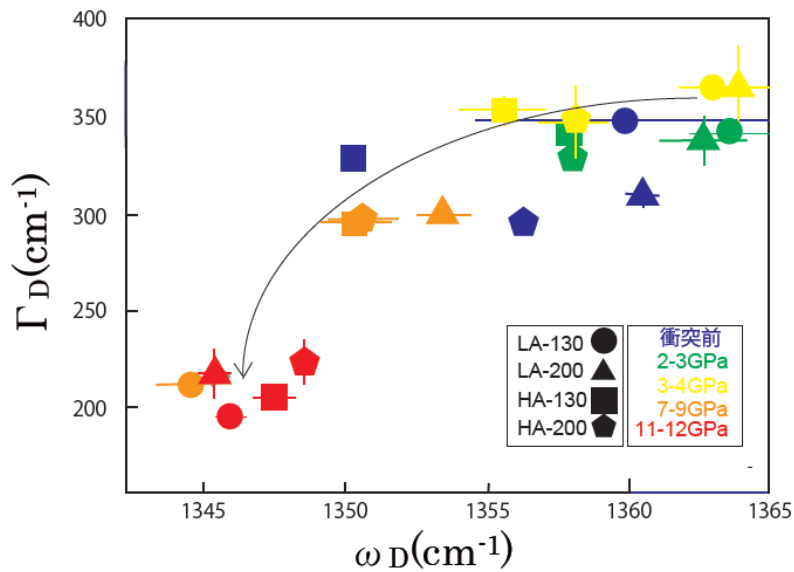


図 3.10. 衝撃変成前後の有機物のラマンスpekトルの D バンドピーク位置( $\omega_D$ ) を横軸に、D バンド半値幅( $\Gamma_D$ )を縦軸に取った関係図。衝突前の試料（青）最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料（緑）、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料（黄）、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料（橙）、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料（赤）。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。図中の矢印の向きに向かって、グラファイト構造を多く持つ。

図 3.11 は G バンドのピーク位置に対する G バンドの半値幅でプロットした図である。変成によってグラファイト化すると、G バンドのピーク位置は高波数側へシフトし、半値幅は狭くなる [Ferrari and Robertson, 2001]。したがって、図の右下ほど環状構造が縮合したグラファイト構造を持つと推測される。本研究の有機物に関しても、最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下の有機物に関しては、図の左上に比較的広範囲に分散してプロットされており、最大衝撃波圧力に対する明確な依存性は見えない (図 3.11)。一方、最大衝撃波圧力 7 GPa 以上を経験した有機物は、その最大衝撃波圧力に依存して、図中の右下に向かってプロットされ、各試料間の分散も小さくなる傾向があることがわかる (図 3.11)。G バンドのピークに関しては 7–9 GPa、11–12 GPa はそれぞれ 4 種類の

試料がかたまって、最大衝撃波圧力ごとに分かれている。7–9 GPa、11–12 GPa の最大衝撃波圧力を経験した有機物と 5 GPa 以下の有機物のプロットは単純な直線上には乗らず、半値幅が 5–7 GPa の間で急激に低下している。このような G バンドピークに関して経験した最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下と 7 GPa 以上の有機物で大きく傾向の異なる様子は、D バンドの半値幅とピーク位置の関係から見られた傾向でも見られており、赤外吸収スペクトルの形状が衝撃波圧力 5 GPa 以下と 7 GPa 以上で大きく異なること (3.1 章) とも調和的である。

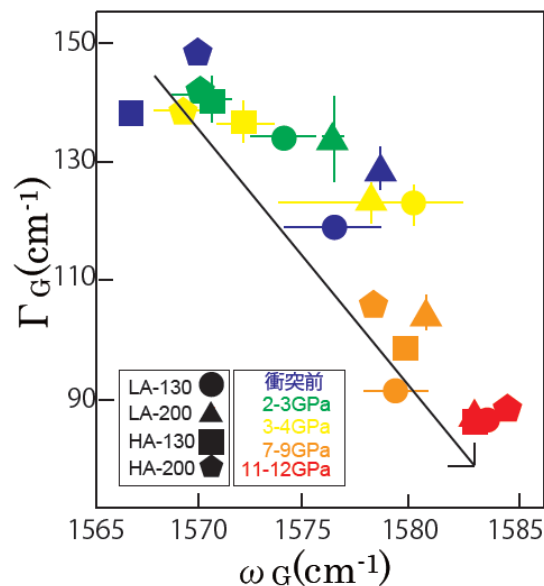


図 3.11. 衝撃変成前後の有機物試料のラマンスペクトルの G バンドピーク位置( $\omega_G$ )を横軸に、G バンド半値幅( $\Gamma_G$ )を縦軸に取った関係図。衝突前の試料 (青) 最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料 (黄)、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料 (橙)、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料 (赤)。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。図中の矢印の向きに向かって、グラフアイト構造を多く持つ。

図 3.12 は G バンドピークの半値幅と D バンドピークの半値幅でプロットした図である。変成によってグラファイト化されると D バンド、G バンド共に半値幅は狭くなる[Ferrari and Robertson, 2001]。したがって、図の左下ほど環状構造が縮合したグラファイト構造を持つと推測される。本研究の有機物に関しても、最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下の有機物に関しては、図の右上にかたまってプロットされており、最大衝撃波圧力に対する明確な依存性は見えない(図 3.12)。一方、最大衝撃波圧力 7 GPa 以上を経験した有機物は、その最大衝撃波圧力に依存して、図中の左下に向かってプロットされる傾向があることがわかる(図 3.11)。最大衝撃波圧力 5 GPa 以下と 7 GPa 以上での傾向が異なる様子は赤外分光分析や D バンドや G バンド単独の分析結果(3.1 章)とも整合的である。

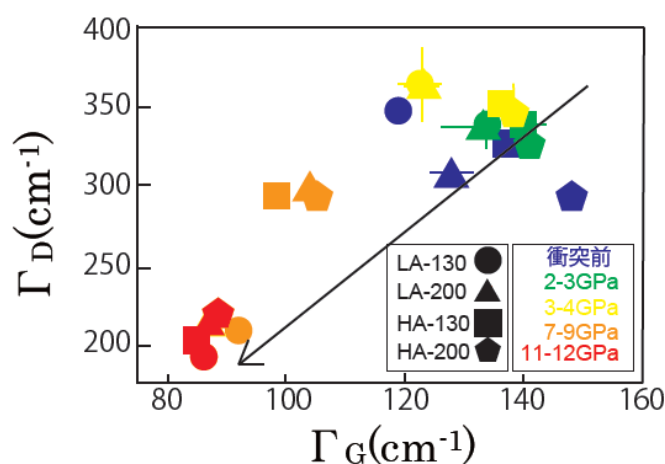


図 3.12. 衝撃変成前後の有機物試料のラマンスペクトルの G バンド半値幅( $\Gamma_G$ )を横軸に、D バンド半値幅( $\Gamma_D$ )を縦軸に取った関係図。衝突前の試料(青)最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料(緑)、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料(黄)、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料(橙)、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料(赤)。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。図中の矢印の向きに向かって、グラファイト構造を多く持つ。



図 3.13 は D バンドピークの半値幅と、G バンドピークと D バンドピークのピーク強度比でプロットした図である。変成によってグラファイト化されると、D バンドの半値幅は狭くなり、ピーク強度比  $ID/IG$  は高い方へとシフトする [Ferrari and Robertson, 2001]。したがって、図の左上ほど環状構造が縮合したグラファイト構造を持つと推測される。前述の通り、図中の 7–9 GPa の結果については、LA-130 のみ (●) が最大衝撃波圧力 8.5 GPa を経験しており、他は 7 GPa である。本研究の有機物を見ると、最大衝撃波圧力が 7 GPa 以下と 8 GPa 以上で、プロット位置が大きく二分されていることがわかる (図 3.12)。両者の違いは D バンドの半値幅によるものであり、ピーク強度比はどの最大衝撃波圧力の有機物も同程度である。 $ID/IG$  はアモルファス構造からグラファイト構造へと遷移するときに増加することが知られる [Ferrari and Robertson, 2001]。したがって、これが大きく変化していないということは、衝撃波圧力 11 GPa においては、グラファイト化も進行しているものの (図 3.10–3.12)、有機物の変成はグラファイト化よりも炭化が支配的であることが示唆される。

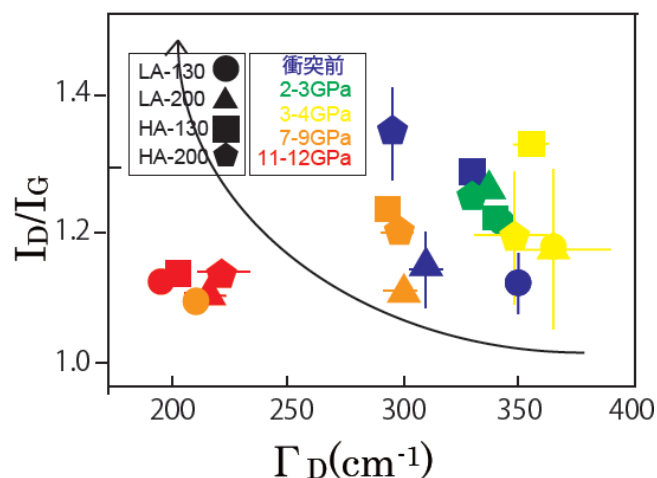


図 3.13. 衝撃変成前後の有機物試料のラマンスペクトルの D バンド半値幅( $\Gamma_D$ )を横軸に、D バンドと G バンドのピーク強度比( $I_D/I_G$ ) を縦軸に取った関係図。衝突前の試料（青）最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料（緑）、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料（黄）、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料（橙）、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料（赤）。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。図中の矢印の向きに向かって、グラファイト化の進行を表す。

### 3.3. 元素・同位体分析結果

図3.14、3.15に、最大衝撃波圧力に対する衝撃変成前後の有機物中の $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{13}\text{C}$ をそれぞれ示す。これら図を見ると、 $\delta^{15}\text{N}$ と $\delta^{13}\text{C}$ 共に衝突前の有機物の値に比べて、どちらも2–3 ‰程度同位体的に軽くなっている、つまり有機物中に $^{12}\text{C}$ や $^{14}\text{N}$ が残り、 $^{13}\text{C}$ や $^{15}\text{N}$ が失われたように見える。しかしながら、衝突実験後は最大衝撃圧力に対する依存性は小さく $\pm 2$  ‰程度のばらつきの範囲に入ることがわかる。このばらつきを起こした原因としては、衝突後の試料の不均質性が考えられる。分析には非常に微量の試料（40–80 mg）を用いており、試料内の不均質の影響が大きく出てしまうことが予想される。このようなばらつきを考慮すると、衝撃変成によって2–3 ‰以上に大きく炭素・窒素同

位体が変わることはないことがわかる。

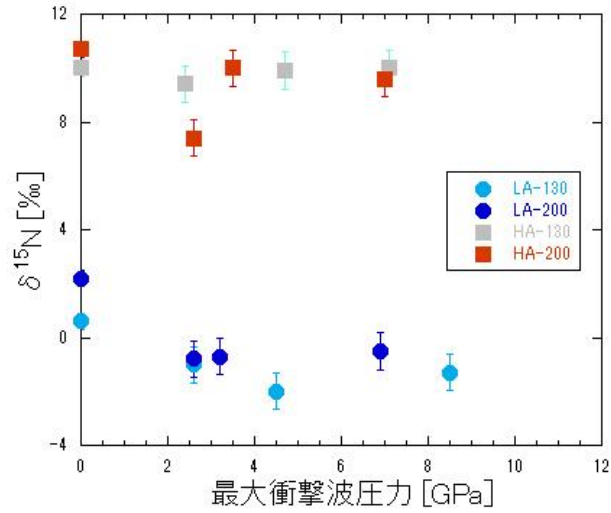


図 3.14. 最大衝撃波圧力に対する有機物中の窒素同位体比 ( $\delta^{15}\text{N}$ ) の関係。シンボルは有機物の生成条件の違いを表す (LA-130 : 水色、LA-200 : 青、HA-130 : ピンク、HA-200 : 赤)。

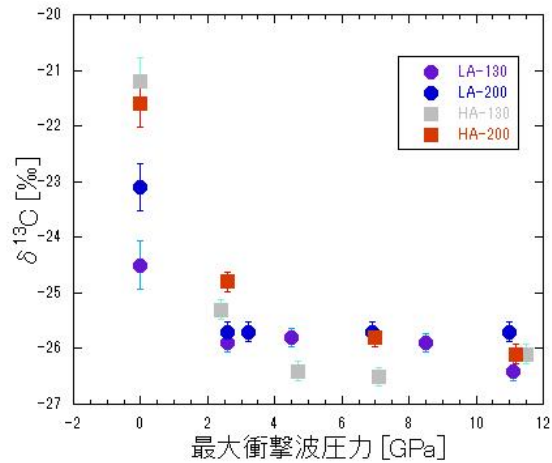


図 3.15. 最大衝撃波圧力に対する有機物中の炭素同位体比 ( $\delta^{13}\text{C}$ ) の関係。シンボルは有機物の生成条件の違いを表す (LA-130 : 水色、LA-200 : 青、HA-130 : ピンク、HA-200 : 赤)。

図3.16に有機物中のC/N重量比と経験した最大衝撃波圧力の関係を示す。衝突前の有機物のC/N重量比を比較すると、出発物質として加えたNH<sub>3</sub>の多い条件で作成した有機物は、NH<sub>3</sub>の少ない条件で作成した有機物よりC/N重量比が5-10倍程度高い(図3.16)。これは出発物質として加えた

NH<sub>3</sub>濃度は、有機物内に存在するN量として反映されることを示しており、赤外分光分析の結果とも調和的である。このような衝突前の有機物のC/N重量比は、最大衝撃波圧力が5 GPa以下では衝突後にも保たれる(図3.16)。一方、最大衝撃波圧力が7 GPaを超えると、有機物中のC/N重量比は増加しはじめ、11 GPaに達すると衝突前のC/N重量比の3倍以上となる(図3.16)。これはアミノ基(-NH<sub>2</sub>)などの官能基として存在していた窒素が、衝突によりその結合が切れて脱ガスし、炭素に比べて優先的に失われたことを示唆する。一方、炭素は一部が炭化やグラファイト化することで(3.4章)固相中に残ったのではないかと推測される。

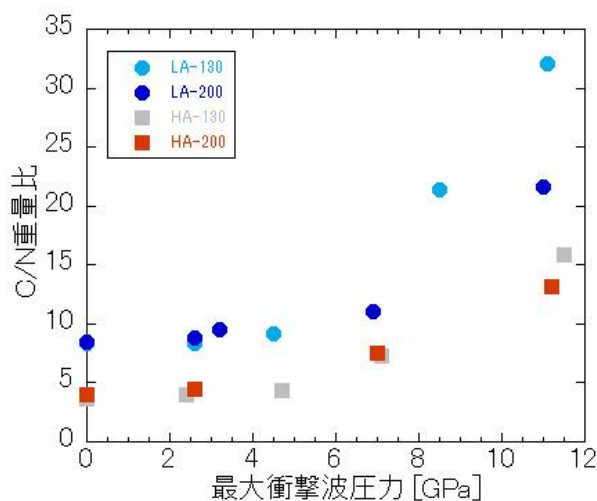


図 3.16. 最大衝撃波圧力に対する有機物中の C/N 質量比の関係。シンボルは有機物の生成条件の違いを表す (LA-130 : 水色、LA-200 : 青、HA-130 : ピンク、HA-200 : 赤)。

図3.17は、図3.16に示した衝突後の有機物のC/N重量比を、衝突前の値で規格化したものである。この図を見ると、7 GPa以上の最大衝撃波圧力を経験した有機物に関して、130℃で加熱された有機物（LA-130とHA-130）は200℃で加熱された有機物（LA-200とHA-200）よりもC/N重量比が大きくなっていることがわかる（図17）。この結果は、130℃で加熱した有機物は、200℃で加熱した有機物よりも衝突によるNの脱ガスが起きやすいことを示唆している。

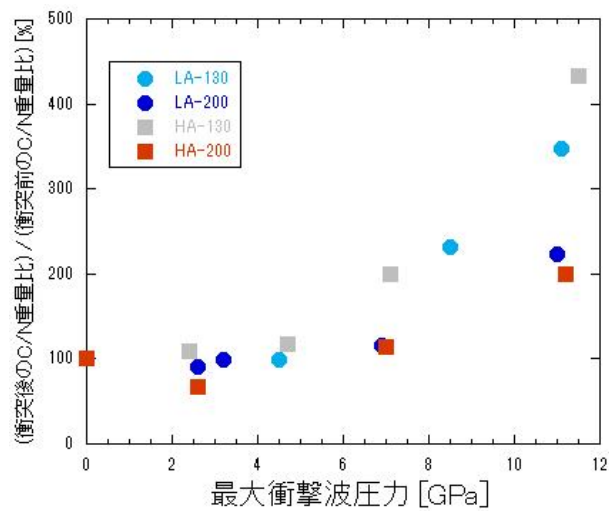


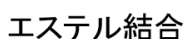
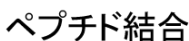
図3.17. 最大衝撃波圧力に対する衝突前の有機物の値で規格化したC/N質量比。シンボルは有機物の生成条件の違いを表す（LA-130：水色、LA-200：青、HA-130：ピンク、HA-200：赤）。

## 4. 議論

4.1章では、実験結果に基づき衝撃変成により化学構造の変成が起きたメカニズムを議論する。4.2章では、本研究の有機物のラマン分光分析の結果と炭素質コンドライト中の有機物のラマン分光分析の結果を比較し、衝撃変成を受けた可能性の高いいくつかの隕石に対して、それが経験した最大衝撃波圧力や衝突速度を議論する。最後に4.3章では、本研究で得られた有機物の衝撃変成の結果を用いて、将来の氷衛星エンセラダスをはじめとする有機物を有する太陽系天体からのサンプルリターン探査における、サンプリングの速度条件を議論する。

### 4.1. 衝撃変成のメカニズム

本研究の結果、有機物の衝撃変成は組成や構造の細かな違いにはあまり依存せず、最大衝撃波圧力に強く依存して系統的に進行していることがわかった。まず、最大衝撃波圧力が2–5 GPaでは、赤外分光分析の結果から、図4.1に示すような脱水反応の進行に伴って、エステル結合やペプチド結合が生成し有機物の縮合・重合が起きると考えられる。このような衝撃波通過時のユゴニオ温度は、およそ200–350°Cと見積もられる（表.2.3）。有機物が生成時にすでにこのような温度を経験していた場合には、衝撃変成による顕著な化学構造や組成の変化は起きない。このような温度では、静的な加熱においても有機物の脱水縮合が進行することが、過去の研究でも示されている [e.g., Kebukawa et al., 2013]。本研究の結果は、衝撃波のような動的な加熱でも、同様の温度において脱水縮合反応が進行することを示している。



ルボキシ基とアミノ基から脱水が行われるペプチド化を示す。下の化学反応式はカルボキシ基とヒドロキシ基から脱水が行われるエステル化を占めず。最大衝撃波圧力 2–3 GPa の衝撃変成では、有機物内ではこのような脱水反応が起きたと推測される。

最大衝撃波圧力 7–9 GPa (ユゴニオ温度: 約 350–550°C) では、赤外分光や元素分析の結果から、水素や窒素に関連する官能基 (アミノ基  $-NH_2$  やメチル基  $-CH_3$ ) が有機物から失われていることがわかった。また、ラマン分光分析の結果から、上記の最大衝撃波圧力において、有機物が炭化、あるいは一部がグラファイト化していることが示された。以上の結果から、最大衝撃波圧力 7–9 GPa では、 $-NH_2$  や  $-CH_3$  の官能基を作る C-C 結合や C-N 結合の解離や、ロビンソン環化反応のような環状構造の縮合反応を通じて、炭化やグラファイト化が進行したものと考えられる (図 4.2)。そのような官能基の解離に伴う炭化は、ジメチルナフタレンなどの芳香族炭化水素の静的加熱実験においても報告されており、本研究のユゴニオ温度と近い 450–500°C (5–10 MPa で 5–50 時間) で進行することが知られる [Greinke and Lewis, 1984]。本研究の結果は、脱水反応と同様に、等しい温度条件においては、衝撃波のような動的な加熱も炭化を引き起こすことを示している。

さらに、ラマン分光分析の結果から、最大衝撃波圧力 11–12 GPa（ユゴニオ温度：約 700℃）では 7–9 GPa に比べて、さらにグラファイト化が進んでいることがわかった。本研究の実験範囲では、完全なグラファイト化までは進行していないが、上記のような衝撃変成で、図 4.2 に示すような芳香族炭化水素のポリマー化が進行していることを示唆している。フェナントレンなどの芳香族炭化水素を標的物質として用いた過去の衝突実験においても、芳香族の縮合重合が進むのは、最大衝撃波圧力で 20 GPa、ユゴニオ温度が 600–900℃である [Mimura et al., 2005]。両者の最大衝撃波圧力に相違があるのは、衝撃波の通過を複数回にするか、単一にするかの違いである。このような最大衝撃波圧力の違いにも関わらず、到達温度が似た条件で多環芳香族炭化水素ができていることや、静的な加熱実験とも整合的であることは、衝撃変成においては圧力よりも温度が変成後の有機物の構造や組成を決定する重要な要因であることを示唆している。

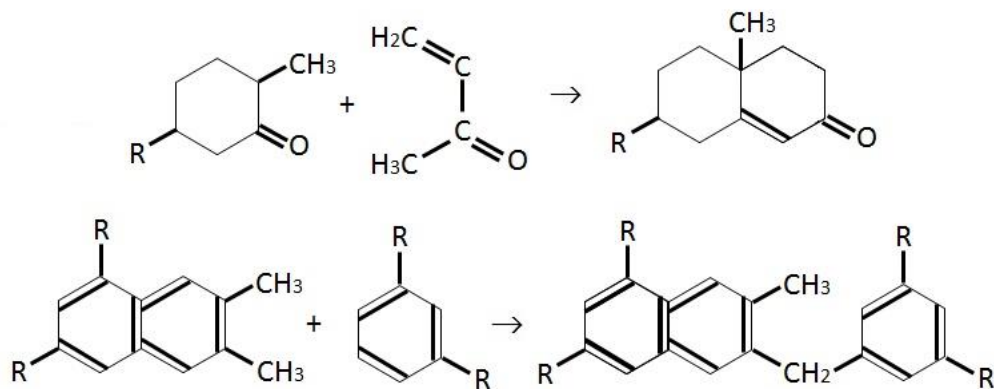


図 4.2. 衝撃変成に伴うアミノ基やメチル基の解離、芳香族環の縮合の化学反応式。

図中の上の化学反応式はロビンソン環化反応と呼ばれる、芳香族環の縮合反応を示す。脂肪族炭化水素に含まれるメチル基が失われて環状構造の縮合が起きている。下の化学反応式は環状構造の縮合の一例。メチル基（またはアミノ基など）が抜け、他の環状構造と結合することで芳香族環をもつ炭化水素になる。



図 4.3 は、衝撃加熱にともなって、本研究で作成した有機物がどのように変成していくのかをまとめた概念図である。最大衝撃波圧力が 2–3 GPa、ユゴニオ温度 200–300℃ までは、衝撃加熱によって脱水反応が進行する。有機物を作成した材料物質組成が同じであれば、作成した温度の違い（130℃と 200℃）によらず、衝撃変成によって生成する有機物の化学構造や組成は似たものとなる（図 4.3）。つまり、この段階までの変成では、有機物を作った材料物質の情報は保たれる可能性が高い。最大衝撃波圧力が

7 GPa、ユゴニオ温度が 350–500℃を超えると、水素を含むメチル基やアミノ基などの官能基が失われ、これと同時に有機物の炭化が起きる。この領域では、有機物を作成した材料物質組成にほとんど依存せず、よく似た炭素を主とする多環芳香族炭化水素の構造になる。さらに最大衝撃波圧力が 11 GPa、ユゴニオ温度が 700℃を超えると、有機物には次第に炭化のみならずグラファイト化も起きてくる。この領域では、出発物質の温度のみならず組成の情報もほぼ完全に失われることがわかる。

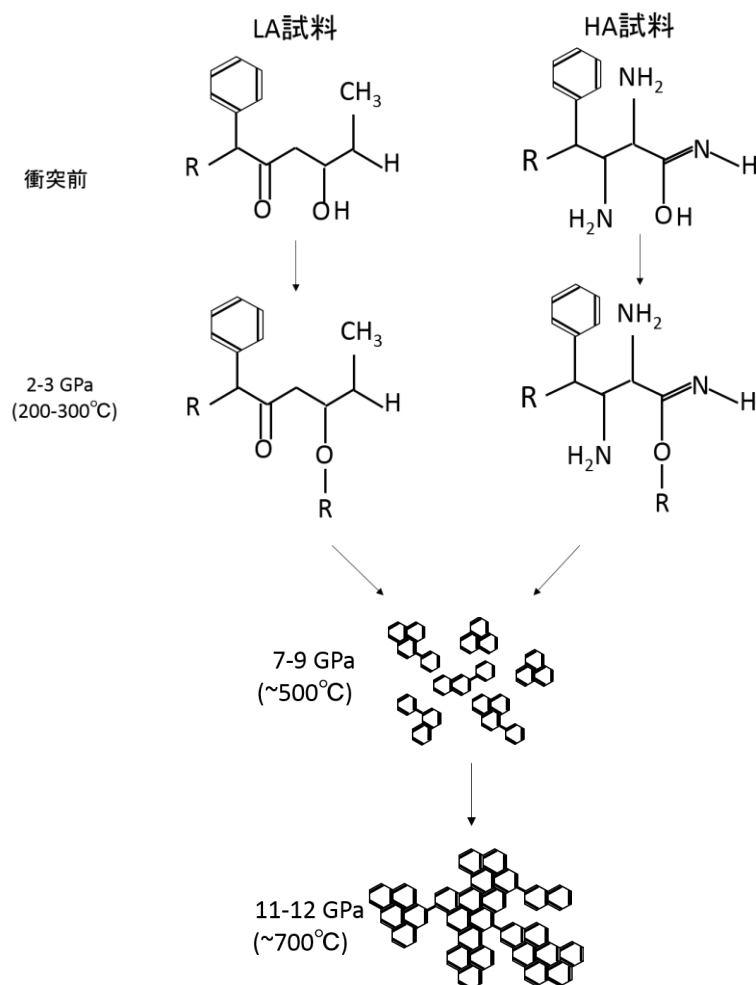


図 4.3. 衝撃加熱に伴う有機物の変成の概念図。130°C加熱で作成した有機物は最大衝撃波圧力 2-3 GPa で脱水反応に伴うエステル化、ペプチド化が起こる。その結果 200°C加熱で作成した有機物と近い構造・組成を持つと考えられる。その後最大衝撃波圧力が 7 GPa、ユゴニオ温度が 350-500°Cを超えると水素を含むメチル基やアミノ基などの官能基が失われ、有機物の炭化が起きる。この領域では、各有機物は材料物質にほぼ依存しない、炭素を主とする多環芳香族炭化水素の構造になる。さらに最大衝撃波圧力が 11 GPa、ユゴニオ温度が 700°Cを超えると、有機物には次第に炭化のみならずグラファイト化も起きると考えられる。

## 4.2. コンドライト隕石中の有機物との比較

隕石は、岩石学的・鉱物学的にその経験温度や熱変成の度合いに応じて、いくつかのタイプに分類されている [永原, 1997]。隕石の母天体である小惑星上で、加熱を引き起こす熱源としては、太陽系形成初期に比較的長期間（106-107 年）にわたって受けた短寿命放射熱源と、進化過程で受けた比較的短時間の他天体との衝突加熱などが考えられている [永原, 1997]。これまで、隕石中の前太陽系粒子や希ガス同位体を使って、母天体の経験温度を求める試みがなされてきたが [Huss et al., 2003]、近年、有機物の顕微ラマン分光分析によって、比較的簡便に変成度や経験温度を見積もる方法が提案されている [Busemann et al., 2007; Cody et al., 2008; Quirico et al., 2014]。本研究では、衝突実験で得られたラマン分光分析の結果と、隕石中の有機物のラマン分光分析結果を比較することで、岩石学的・鉱物学的特徴から分類される隕石中の熱履歴が衝突加熱で説明可能かどうかを考察する。

図 4.4–4.8 は、本研究による衝突実験前後の有機物のラマンスペクトルの D バンド、G バンドの中心波数、半値幅、ピーク強度比の比較（3.2 章の図 3.10–3.13）に、炭素質コンドライトと普通コンドライト中の不溶性有機物のラマンスペクトルの同様の測定結果 [Busemann et al., 2007] を重ねている。炭素質コンドライトは岩石学的・鉱物学的特徴に基づき、始原的なもの（経験温度の低い方）から、CI、CM、CR、CO、CV、そして CK と分類される [永原, 1997]。これを見ると、本研究で得られた有機物の構造の最大衝撃波圧力に対する依存性と、隕石の経験温度の傾向はよく一致していることがわかる（図 4.4–4.8）。つまり、隕石中の経験温度が高くなるにしたがって、D バンドと G バンドの半値幅は狭くなり、D バンドの中心波数は低波数側へ、G バンドの中心波数は高波数側へとそれぞれシフトする [Busemann et al., 2007]。これは本研究で得られた衝撃変成で最大衝撃波圧力の増加に伴って、有機物中の D バンドおよび G バンドの特徴が変化する傾向と同様である。しかしながら、過去の研究による、静的な



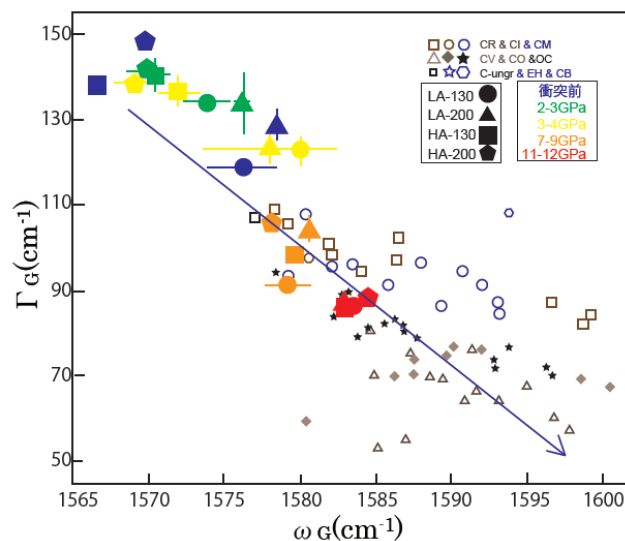


図 4.5. 衝撃変成前後の有機物および炭素質コンドライトと普通コンドライト中の不溶性有機物のラマンスペクトル[Busemann et al., 2007]の G バンドピーク位置( $\omega_G$ )を横軸に、G バンド半値幅( $\Gamma_G$ )を縦軸に取った関係図。衝突前の試料（青）最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料（緑）、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料（黄）、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料（橙）、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料（赤）。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。また、各炭素質隕石の種類は本研究の有機物の点よりも小さな点で示している。シンボルと隕石の種類の関係は図中の注釈を参照。図中の矢印の向きに向かって、変成の程度の高い試料と考えられる。

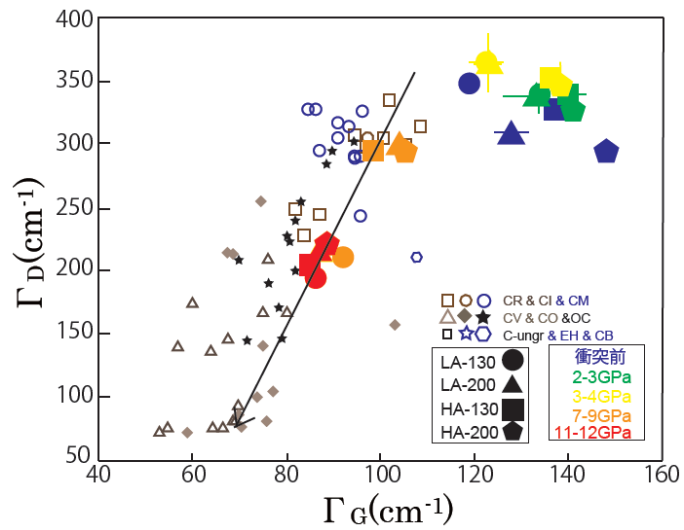


図 4.6. 衝撃変成前後の有機物および炭素質コンドライトと普通コンドライト中の不溶性有機物のラマンスペクトル[Busemann et al., 2007]の G バンド半値幅 ( $\Gamma_G$ )を横軸に、D バンド半値幅( $\Gamma_D$ )を縦軸に取った関係図。衝突前の試料 (青) 最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料 (緑)、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料 (黄)、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料(橙)、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料(赤)。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。また、各炭素質隕石の種類は本研究の有機物の点よりも小さな点で示している。シンボルと隕石の種類の関係は図中の注釈を参照。図中の矢印の向きに向かって、変成の程度の高い試料と考えられる。

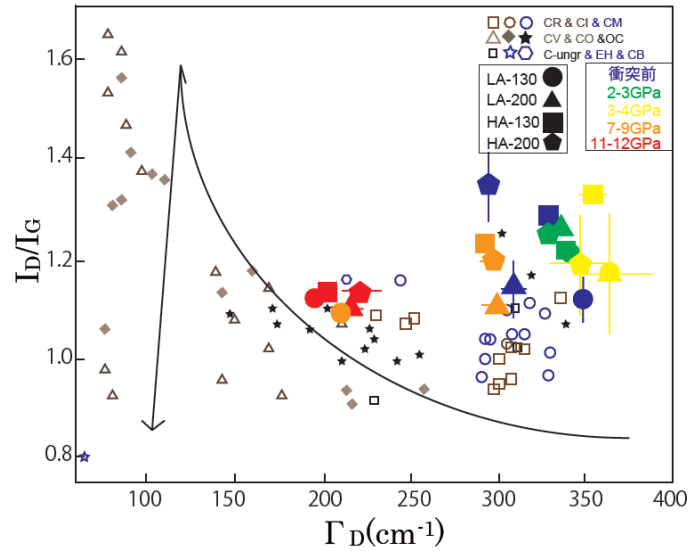


図 4.7. 衝撃変成前後の有機物および炭素質コンドライトと普通コンドライト中の不溶性有機物のラマンスペクトル[Busemann et al., 2007]の D バンド半値幅 ( $\Gamma_D$ )を横軸に、D バンドと G バンドのピーク強度比( $I_D/I_G$ )を縦軸に取った関係図。衝突前の試料（青）最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料（緑）、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料（黄）、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料（橙）、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料（赤）。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。また、各炭素質隕石の種類は本研究の有機物の点よりも小さな点で示している。シンボルと隕石の種類の関係は図中の注釈を参照。図中の矢印の向きに向かって、変成の程度の高い試料と考えられる。

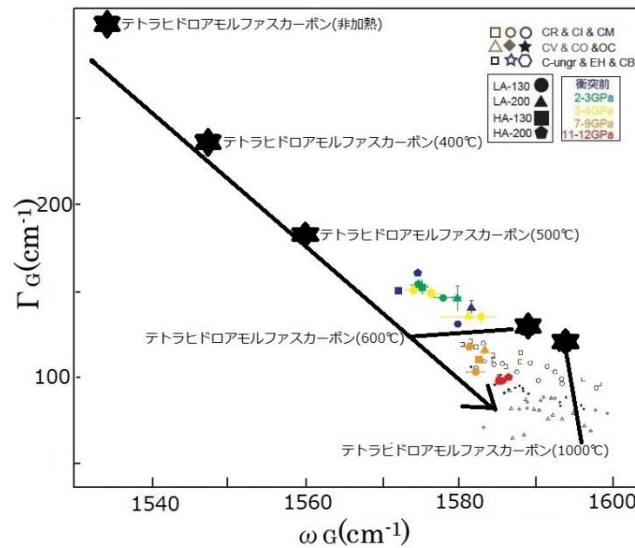


図 4.8. 衝撃変成前後の有機物および炭素質コンドライトと普通コンドライト中の不溶性有機物のラマンスペクトル[Busemann et al., 2007]および様々な温度でのテトラヒドロアモルファスカーボンの静的加熱の G バンドピーク位置( $\omega_D$ )を横軸に、G バンド半値幅( $\Gamma_D$ )を縦軸に取った関係図。衝突前の試料（青）最大衝撃波圧力 2–3 GPa の試料（緑）、最大衝撃波圧力 4–5 GPa の試料（黄）、最大衝撃波圧力 7–9 GPa の試料（橙）、最大衝撃波圧力 11–12 GPa の試料（赤）。シンボルは有機物の作成条件の違いを示す。六角星はテトラアモルファスカーボンを示す。また、各炭素質隕石の種類は本研究の有機物の点よりも小さな点で示している。シンボルと隕石の種類の関係は図中の注釈を参照。図中の矢印の向きに向かって、変成の程度の高い試料と考えられる。

一方、これまで行われてきた炭素質コンドライトの分析から、鉱物学的に同じタイプの隕石のいくつかには短時間の熱変成を経験したものが存在することが示され、その原因として天体衝突の可能性が示唆されている [Yabuta et al., 2010; Brieri et al., 2013; Quirico et al., 2014]。例えば、CIコンドライトに次いで始原的なCMコンドライトのうち、PCA 91008とWIS 91600という隕石には、それぞれ微量元素組成と赤外分光



分析から、形成後に短時間の加熱を経験した可能性が示されている [Yabuta et al., 2010]。図4.9–4.11には、典型的なCMコンドライトとPCA 91008とWIS 91600に関する、DバンドとGバンドのピーク強度比、半値幅、中心波数の関係を示す。PCA 91008は、他の多くのCMコンドライトに比べてDバンドの半値幅は狭く、本研究で得られた最大衝撃波圧力11–12 GPaの衝撃変成の特徴と一致する（図4.9、4.11）。しかしながら、PCA 91008のGバンドの半値幅は他のCMコンドライトに比べてやや広く、このようなDバンドのみの半値幅を狭くさせGバンド半値幅を広げるという変化は衝撃変成では説明はできない（図4.10）。したがって、PCA 91008については、母天体での衝撃変成に加えて、隕石落下後の地球上での酸化的風化など他の変成の要素も考慮する必要があるかもしれない。

他方、WIS 91600のDバンドピーク位置と半値幅は他の典型的なCMコンドライトの値に近いことがわかる（図4.11）。本研究の結果、最大衝撃波圧力が5 GPaを下回ると、衝撃変成を受けてもラマンスペクトルに顕著な違いは生じないことがわかっている（3.2章）。したがって、本研究の結果は WIS 91600の経験した最大衝撃波圧力は5 GPa（最大温度：約350℃）であることを示唆する。また、WIS 91600に含まれている有機物のC/N重量比が他のCMコンドライトの値と変わらないことや、CH結合やC-O結合が存在していることも示されている [Yabuta et al., 2010]。本研究の結果、最大衝撃波圧力が5 GPa以下では、有機物中のC/N重量比は大きく変化しないこと（3.3章）、またCH結合などの官能基も完全に失われることはないことがわかっており（3.1章）、これらのことはWIS 91600の経験した衝撃波圧力の上限が 5 GPaであることと調和的である。インピーダンス・マッチング法によると（2.2.3章：Melosh, 1989）、最大衝撃波圧力が5 GPaに達する最大の衝突速度はおよそ0.8 km/s と推定される。小惑星帯での平均天体衝突速度は約5 km/s であり [Bottke W. et al., 1994]、このことは、WIS 91600 が、母天体である小惑星上で衝撃変成をうけたときは、衝突地点から比較的離れた地点（お

そらくレゴリス層の下部) に存在していたことを示唆する。

また、同様に始原始的な炭素質コンドライトであるCRコンドライトのうち、近年、GRA 06100という隕石に、短時間の加熱を受けた可能性があることが鉱物学的観察や有機物分析から示された [Briani et al., 2014]。図4.9–4.11には、GRA 06100を含むCRコンドライトに関する、DバンドとGバンドのピーク強度比、半値幅、中心波数の関係も示す [Briani et al., 2014]。これを見ると、GRA 06100は他のCRコンドライトに比べて、DバンドとGバンドの半値幅が共に狭く、Dバンドの中心波数が低波数側に、またGバンドの中心波数は高波数側にそれぞれ位置していることがわかる [Briani et al., 2014] (図4.10、4.11)。このような GRA 06100の有機物に見られるDバンド、Gバンドに顕著な変化を引き起こすためには、本研究の結果から最大衝撃波圧力で7–9 GPa以上という比較的大きな衝撃変成が必要となることがわかる (3.2章)。インピーダンス・マッチング法 (2.2.3章 : Melosh, 1989) で求められる、このような最大衝撃波圧力を発生させる衝突速度の下限値は約1.2 km/s である。小惑星帯での典型的な衝突速度 5 km/s [Bottke et al., 1994] から見ても、GRA 06100は母天体上の衝突地点近傍に存在していた可能性が高いといえる。しかしながら、GRA 06100に含まれる有機物には、CH結合などの水素に関連した官能基も存在していることが示されている [Briani et al., 2014]。本研究の結果では、7–9 GPaを超える衝撃変成を受けると、水素に関連した官能基は失われることが示されており、単純に一回の衝突で GRA 06100 に見られる有機物の変成を引き起こしたわけではないと考えられる。今後、はやぶさ2 探査によってC型小惑星から有機物を含むサンプルが地球へと持ち帰れば、上記のようにそれぞれのサンプルに対して衝撃変成の影響を評価することができる。本研究では、そのような評価を行うための基礎データを取得することができたといえる。

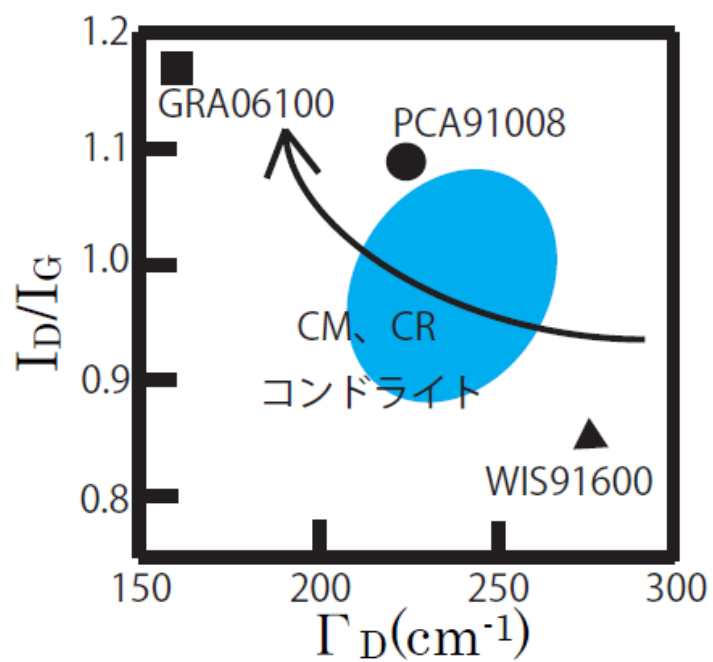


図4.9. CM、CRコンドライトとPCA91008、WIS91600、GRA06100中の不溶性有機物及び本研究の衝撃を受けた有機物のラマンスペクトルのDバンド半値幅( $\Gamma_D$ )を横軸に、DバンドとGバンドのピーク強度比( $I_D/I_G$ )を縦軸に取った関係図。ほとんどのCM、CRコンドライトは青色の領域に含まれる。図中の●はPCA91008、▲はWIS91600、■はGRA06100、矢印の向きは、本研究によって得られた有機物のラマンスペクトルの衝撃変成の傾向を表している。

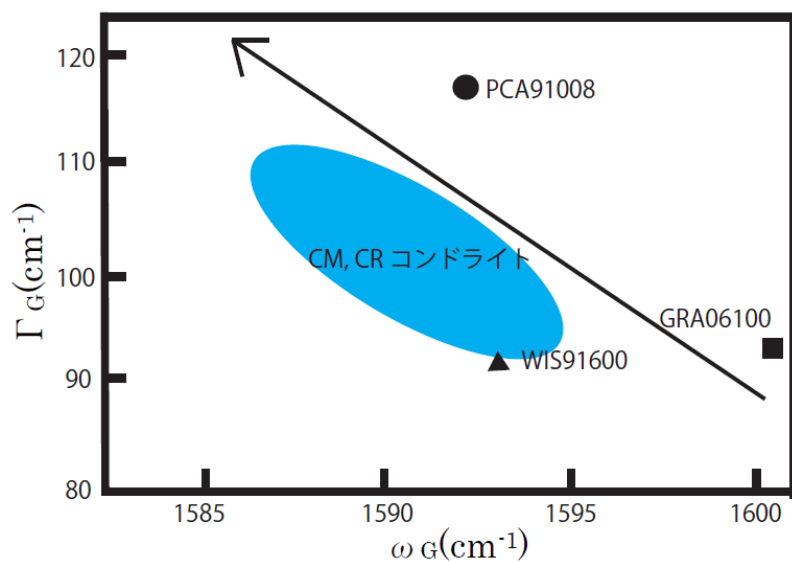


図4.10. CM、CRコンドライトとPCA91008、WIS91600、GRA06100中の不溶性有機物及び本研究の衝撃を受けた有機物のラマンスペクトルの、Gバンドピーク位置( $\omega_G$ )を横軸に、Gバンド半値幅( $\Gamma_G$ )を縦軸に取った関係図。CM、CRコンドライトのピークは青色の領域に含まれる。図中の●はPCA91008、▲はWIS91600、■はGRA06100、矢印の向きは、本研究によって得られた有機物のラマンスペクトルの衝撃変成の傾向を表している。

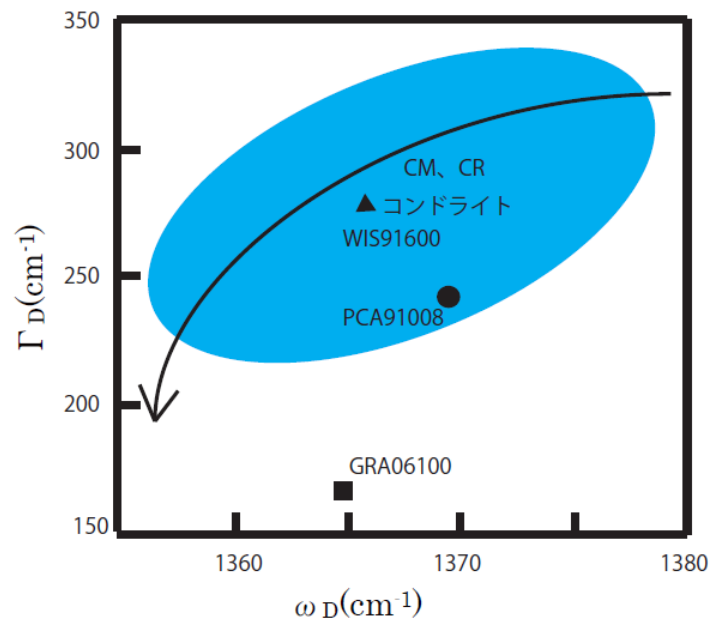


図4.11. CM、CRコンドライトとPCA91008、WIS91600、GRA06100中の不溶性有機物及び本研究の衝撃を受けた有機物のラマンスペクトルの、Dバンドピーク位置( $\omega_D$ )を横軸に、Dバンド半値幅( $\Gamma_D$ )を縦軸に取った関係図。CRコンドライトのピークは青色の領域に含まれる。図中の●はPCA91008、▲はWIS91600、■はGRA06100、矢印の向きは、本研究によって得られた有機物のラマンスペクトルの衝撃変成の傾向を表している。

### 4.3. 太陽系探査への応用

本研究の結果、最大衝撃波圧力が5 GPa以下であれば、有機物中の初生的な化学構造や組成は保たれうることが明らかとなった。本章ではこれに基づいて、将来の太陽系探査において、初生的な情報を残した有機物の回収・捕獲方法を議論する。

#### 4.3.1. 氷衛星エンセラダスのサンプル捕獲

これまでに行われたカッシーニ探査機によるエンセラダスのプリュームへのフラ

フライバイおよびサンプリングでは、探査機とプリュームとの高い相対速度によってプリューム内の分子が熱分解している可能性が指摘されている（1.1章）。カッシーニ探査機と有機物の衝突における最大衝撃圧力を、インピーダンス・マッチング法（2.2.3章：Melosh, 1989）を用いて計算した結果を図4.12にまとめる。その結果、過去のカッシーニ探査機によるエンセラダスへのフライバイ時の相対速度6.5 km/s、8 km/s、14.4 km/s、17.7 km/sでは、それぞれ50 GPa、70 GPa、190 GPa、270 GPaという大きな最大衝撃波圧力が発生していたことがわかる。この最大衝撃波圧力は、本研究で有機物が受けた圧力より優位に大きく、プリューム内の有機物が衝撃変成により初生的な情報を失うには十分である。

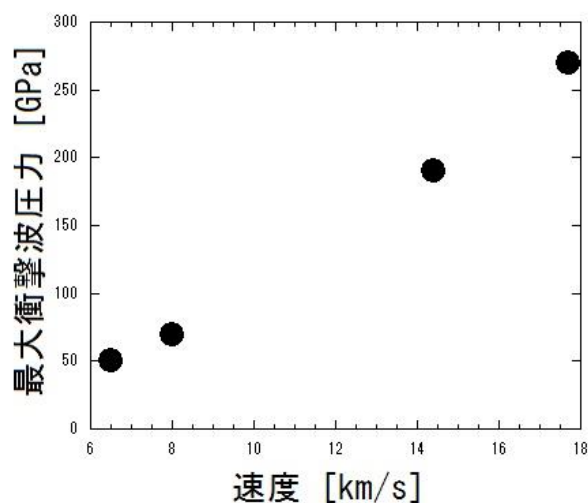


図4.12. カッシーニ探査機のサンプリング速度とその際にプリューム分子の受ける最大衝撃波圧力の関係。

将来のエンセラダス探査におけるプリューム物質の分析や回収において、5 GPa以下の最大衝撃波圧力を達成する相対速度を見積もる。エンセラダスのプリューム物質をサンプリングする際の探査機の軌道には、1) 地球への自由帰還軌道、2) 土星周回軌道からのエンセラダスへのフライバイ、そして3) 土星周回軌道からエンセラダス周回軌

道へ投入する3種類が考えられる[Sekine et al., 2014b]。これまで提案されたエンセラダスへの往復探査の軌道設計では、自由帰還軌道および土星周回軌道からのフライバイが検討されており、探査機とプリュームとの相対速度がそれぞれ 7 km/sと 3–4 km/sを超える [Tsou et al., 2012; Sekine et al., 2014b]。探査機サンプル回収装置の材質をカッシーニ探査機と同様にチタンとすると、速度 1.5 km/sで発生する最大衝撃波圧力は約5 GPaとなる。この速度は、自由帰還軌道および土星周回軌道でのフライバイで達成される相対速度に比べて顕著に低く、衝撃変成を受けない有機物試料を捕獲することは難しい。一方、探査機のサンプル回収装置の壁面の素材、本研究の衝突実験で用いたSUS304L、Al6061の他、ユゴニオ定数（表4.1）の求められている素材の中で最もインピーダンスの小さいマグネシウム合金の一種であるMg AZ31B（質量比、Mg96%, Al 3%, Zn 1%）としたときの、フライバイ速度と最大衝撃波圧力の関係を図4.13に示す。これを見ると土星周回軌道からのフライバイの場合、発生する最大衝撃波圧力はMg AZ31Bの8.8 GPaが最も低いことがわかる。この衝撃変成では、本研究の結果から有機物の官能基の多くが失われてしまうことが示唆される。しかしながら、土星軌道の平衡温度は60–70 K程度と衝突実験を行った室温に比べて低く、その場合 8.8 GPaの最大衝撃波圧力を経験した場合でも最大到達温度は約300°Cとなる。この温度は本研究における衝突実験での最大衝撃波圧力では約5 GPa程度に対応するため、有機物の初生的な情報が維持される可能性がある。今後は、標的を低温に保ちつつ衝撃変成を行って、その変成を評価することが必要となるだろう。

表4.1. ユゴニコ定数のまとめ。値は、Marsh 1980 (SUS 304L、Al 6061、Ti、MgAZ31B、ポリカーボネート)とZhernokletov et al. (1997) (H<sub>2</sub>O)に基づく

物質	$\rho_0(kg/m^3)$	$C_0(km/s)$	$S$
SUS304	7890	4.58	1.49
Al6061	2703	5.35	1.34
Ti	4527	4.92	1.02
MGAZ31B	1391	1.21	1.21
ポリカーボネート	1193	2.21	1.36
H <sub>2</sub> O (氷)	915	2.64	1.27

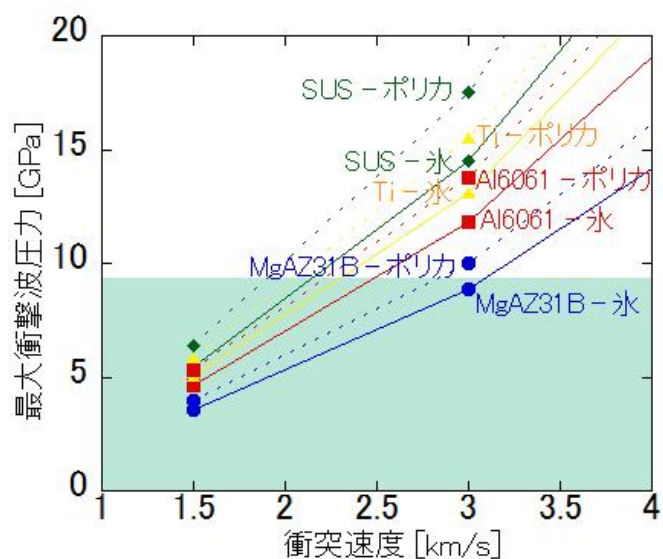


図4.13. SUS304L、Al6061、Ti、Mg AZ31B (質量比、Mg96%、Al 3%、Zn 1%)に氷と有機物が衝突した際の衝突速度と最大衝撃波圧力の関係。横軸に衝突速度、縦軸に最大衝撃波圧力を取る。プリューム中の有機物の組成や構造は未知なため、最大衝撃波圧力の算出にはユゴニコ定数が明らかであるポリカーボネートの値を用いた。水色で塗ってある圧力帯は有機物が初生的な情報を残すと考えられる上限値。



次に、エンセラダスの周回軌道へ探査機を投入した場合の相対速度とサンプリング時の最大衝撃波圧力を見積もる。エンセラダスの半径を $R$ 、質量を $M$ 、探査機の質量を $m$ 、探査機の地表からの高度を $h$ 、万有引力定数を $G$ とする。これらのパラメータを用いて円運動の運動方程式を立てると以下ようになる。

$$m \frac{v^2}{R+h} = G \frac{Mm}{(R+h)^2}$$

これを解くと

$$v = \sqrt{\frac{GM}{R+h}}$$

エンセラダスのプリュームに含まれる水分子および氷粒子の空間分布は、カッシーニ探査機の観測、およびそれに基づいた流体力学モデルによって見積もられている [Postberg et al., 2011; Waite et al., 200]。固体粒子に関してはカッシーニ探査機の宇宙塵分析計により得られたダスト濃度 [Postberg et al., 2011] とフライバイ時の軌跡の関係から、カッシーニ探査機がエンセラダスの南極から 100 km 離れた位置では全粒子のうち有機物が豊富に含まれた粒子の占める割合は 20% まで減衰する [Postberg et al., 2011]。一方、気体分子に関しても同様に質量分析計とフライバイ時の軌跡の関係から空間分布が見積もられており（付録1.図2）、気体分子の密度に関しては南極から 200–300 km 離れた辺りで一桁ほど少なくなる [Dong et al., 2011]。そのため、有機物を含むプリューム物質をより多くサンプリングするには南極地表面から約 100 km 程度の高度まで近接した方が良いと思われる。

エンセラダスの半径を  $2.52 \times 10^5$  m、 $GM = 7.207 \times 10^9$  m<sup>3</sup>/s<sup>2</sup> とすると、 $h = 100$  km としたときの探査機の速度は 0.53 km/s となる。この速度は、チタンや他の材質による捕獲装置を用いたときに、達成すべき相対速度 1.8 km/s よりも十分に遅い速度である。したがって、確実に衝撃変成を受けていないエンセラダス由来の有機物のサンプルリターンをより確実にを行うためには、エンセラダス周回軌道に探査機を投入することが求め

られる。しかしながら、エンセラダス周回軌道に投入するためには、探査機に非常に大きな加速・減速能力（ $\Delta V = 7 \text{ km/s}$ ）が必要となること、探査期間が20年以上になることといった探査機設計上のデメリットも多く存在する [Sekine et al., 2014b]。今後、目標を十分に実現しうる探査を実現するためには、探査機の推進エンジンの比推力・搭載可能燃料重量と装置重量のバランスをとった設計や検討が必要となるだろう。

#### 4.3.2. 小惑星表面の有機物のサンプリング

C型小惑星など揮発性成分を多く含むと考えられる小惑星表面に存在する有機物は、形成後長期間にわたって他天体の衝突による衝撃変成を受けていると考えられる。例えば、過去にフライバイ探査の行われた小惑星エロスやイダの表面は、クレーターで飽和している [e.g., Chapman et al., 2002]。小惑星帯に存在する天体同士の衝突速度は約5 km/sと見積もられており [Bottke et al., 1994]、インピーダンス・マッチング法を用いると（2.2.3章：Melosh, 1989）、小惑星を玄武岩とし衝突角度 $45^\circ$ のときの最大衝撃波圧力は約15.6 GPaとなる。この圧力は本研究で明らかにした、有機物が顕著に衝撃変成を受ける最大衝撃波圧力（7–9 GPa）よりも高いため、小惑星表面に存在する多くの有機物の初生的な情報は失われている可能性が高い。

他方、比較的小さな小惑星は衝突による破壊と再集積を繰り返しており、衝撃変成を受けていない内部物質が表面に露出することもありうる。実際、地上望遠鏡による小惑星テミスの赤外分光分析では、波長 $3 \mu\text{m}$ 付近にCH結合によると考えられる吸収が見られた [Humberto et al., 2010]。本研究の結果は、最大衝撃波圧力7–9 GPa以上の衝撃変成によって、有機物中のCH結合などの官能基が失われることを示している。さらに、他の官能基や化学構造も最大衝撃波圧力5–7 GPaを境に大きく変成している（3.1章）。したがって、小惑星テミスにおいてCH結合の吸収が見られるということは、そこに存在する有機物は初生的な組成や構造を残しているであろうことが推測される。CH結合

に由来する 3  $\mu\text{m}$  付近の吸収は、探査機によるリモセン分光観測でも観測可能であり、今後のはやぶさ 2 やオシリス・レックスなどの小惑星のサンプルリターン探査においても、地表物質の 3  $\mu\text{m}$  吸収帯の有無をトレーサとして、初生情報を多く残したサンプルの捕獲が可能になると考えられる。

## 5.まとめ

本研究では、氷衛星エンセラダスや C 型小惑星に存在し得る有機物に着目し、これらの模擬物質に対して高速衝突実験を行った。そして、衝撃変成の際に経験する最大衝撃波圧力とユゴニオ温度に対して、有機物の化学構造や元素組成の依存性を明らかにした。その結果、以下のような知見が得られた。

- 1) 最大衝撃波圧力が 2–5 GPa、ユゴニオ温度 300°C まででは、衝撃変成によって有機物の脱水反応が起きる。ただし、炭素や窒素を含む官能基の損失はほとんど起きず、衝撃変成を受けた有機物でもその材料物質や元素組成、多くの官能基は初生的情報を保つ。
- 2) 最大衝撃波圧力が 7 GPa、ユゴニオ温度 350°C を超えると、有機物中で環状構造の縮合や水素に関連したメチル基やアミノ基などの官能基の解離による炭化が起きる。衝突後の有機物の化学構造や組成からは、初生的な情報を得ることはできない。
- 3) 最大衝撃波圧力が 11 GPa、ユゴニオ温度が 700°C を超えると、衝突後の有機物の中に炭化に加えて、グラファイト構造が比較的多く存在するようになる。
- 4) これらの衝撃変成を支配している重要な物理量は温度であり、有機物の静的な熱変成の実験結果と比較しても、到達温度が同程度であれば変成の度合いも非常に近くなる。

以上の結果に基づき、本研究では隕石中の衝撃変成履歴の定量化と将来の太陽系探査に関する議論を行った。本研究によって得られた衝突加熱を受けた有機物試料と、あらゆる種類の普通コンドライトや炭素質コンドライト中の不溶性有機物のラマンスペクトルを比較したところ、衝撃変成に伴う有機物のラマンスペクトルの変化の傾向は、

隕石中の有機物の示す熱変成度の傾向と同様の傾向を示した。しかし、静的加熱によっても有機物のラマンスペクトルは同様の変化を見せるため、ラマンスペクトルのみから隕石中の有機物が被った熱変成が静的なものか動的なものかを判断することは難しい。一方、岩石学的・鉱物学的に同じ種類に分類される炭素質コンドライトにおいて、近年、鉱物・化学分析から衝突変成の可能性が指摘されている

WIS 91600、GRA 06100 の衝撃変成度を定量的に評価した。その結果、WIS 91600 は最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下、ユゴニオ温度が 300°C 以下の変成であることが示唆された。また、GRA 06100 は最大衝撃波圧力 7 GPa 以上、ユゴニオ温度が 350°C 以上という変成を受けたことが示唆される。このように本研究の結果は、岩石学的・鉱物学的観察と併用することで、サンプルの衝撃変成の定量的評価を与えることができる。

エンセラダスのサンプルリターン探査においても、プリューム中の有機物に対して、変成を受けずに捕獲するためには、捕獲時の最大衝撃波圧力が 5 GPa 以下で到達温度が 300°C 以下である必要がある。土星周回軌道からのフライバイ（相対速度：3–4 km/s）では、回収装置の材質にマグネシウム合金である MgAZ31B を用いれば、このような条件を達成できる可能性があることを示した。一方、探査機をエンセラダス周回軌道に投入できれば、相対速度が 1 km/s 以下となるため、熱変成によって初生的な情報が失われることは無いと考えられる。しかしながら、エンセラダス周回軌道突入時や離脱時に大量に消費する燃料の重量などを考えると、今後装置重量とのバランスを取った設計や検討が必要となる。

## 6. 謝辞

本研究を行うにあたり、数多くの方にお世話になりました。私は 2013 年、東京大学大学院関根研究室に配属され、関根研究の最初の修士の学生となりました。それから二年間、いつも丁寧に指導をしていただいた関根康人准教授に最初に深く感謝の意をここに示したいと思います。僕のこの二年間の研究での指針を常に示していただき、全てのことにしてお手本を示してくださったことは感謝してもしきれません。ひとたび研究から離れると、楽しい時間も提供していただきました。関根准教授の誕生会を研究室の皆で行ったことはきっと忘れません。

また、研究の完遂に至るまでには本当に数多くの方のお世話になりました。私の研究は、研究室の中だけで成し得るものではありませんでした。一昨年、2013 年には一年間を費やし ALMA 望遠鏡のプロポーザルの作成をしてきました。その際、西合様、佐川様、飯野様、秋山様には電波望遠鏡の仕組みからプロポーザルの書き方、ALMA の提供するツールの使用方法、計算に必要なパラメータの設定方法などあらゆることに関して大変親切な指導をしていただきました。皆様の御協力が無ければプロポーザルの提出は成し得なかったと思っております。

プロポーザルの提出後は有機化合物の衝撃変成実験を始めました。それまで取り組んでいた電波観測とは急に毛色が変わった研究に対し暗中模索する私に対し、関根利守様には数多くのアドバイスをしていただきました。また、衝突実験を行う際には物質・材料研究機構の小林様に装置やノウハウなどを提供していただきました。小林様のお力添えなしには本研究の結果は得られませんでした。実験後の分析に関しても多くの方のお世話になりました。ラマンスペクトルの取得の際には複雑理工学専攻斉木研究室の小幡様に使い方からスペクトルの解釈などラマン分析の全てにおいてお世話になりました。元素・同位体分析に関しては海洋研究開発機構の大河内様、小川様、高野様に相談に乗っていただきました。衝突実験、そして分析、解釈は皆様のお力添えなしには達成し得なかったことだと考えております。

研究室の皆様にも本当にお世話になりました。杉田先生、田近先生にはセミナーの際に鋭いご指摘をいただき研究をしていくうえでの大きな糧になりました。同期では、共に関根研究室に配属された小林潤平君と森愛美さんとは特に仲良くしていただきました。色々なお店で色々なものを食べながら色々な話をしたことは研究生活の中の楽しい記憶の一つです。また、杉田研究室、田近研究室の同期・先輩方には時に優しく、時に厳しく指導をしていただき相談に乗っていただいたことも何度もあります。2 年間という短い間ではございましたが本当にありがとうございました。本当は感謝の想いをまだまだ書き綴りたいのですが残りのスペースが狭すぎるためここで筆を置きます。

最後に、長い間私を育て、支えてくれた両親に心からの御礼を申し上げます。

## 7. 付録

本章では取得した赤外透過スペクトル、ラマンスペクトルを示す。なお、 $\text{NH}_3$  の濃度と加熱温度に関しては本編に習い、 $\text{NH}_3$  の濃度 0.26 mol/L、加熱温度 130°C の有機物は LA-130、 $\text{NH}_3$  の濃度 2.6 mol/L、加熱温度 200°C CHA-200 のように記述する。同一有機物試料内の 3 か所の異なる点で測定した全てのラマンスペクトルを示す。

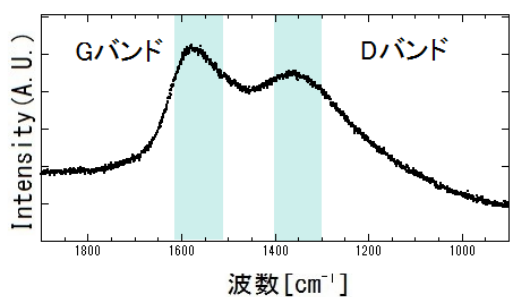


図 1. LA-130、衝突前。

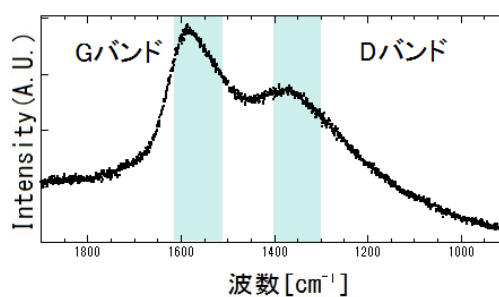


図 2. LA-130、衝突前。

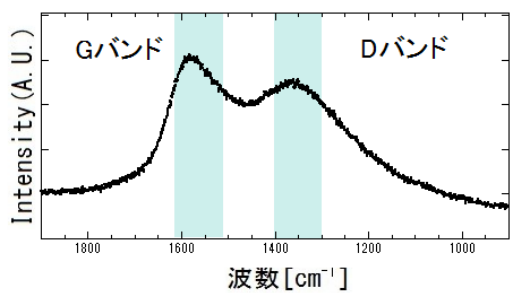


図 3. LA-130、衝突前。

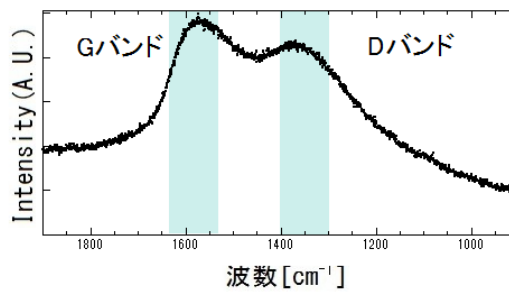


図 4. LA-130、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。

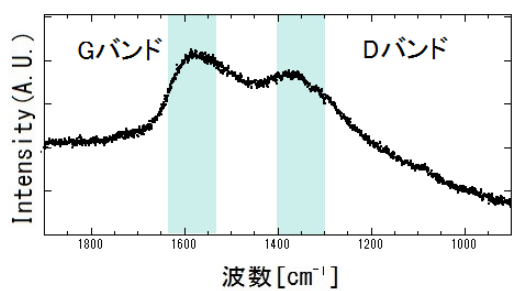


図 5. LA-130、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。

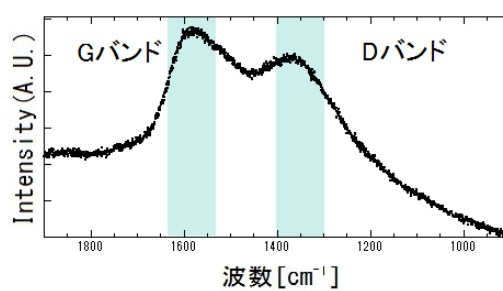


図 6. LA-130、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。

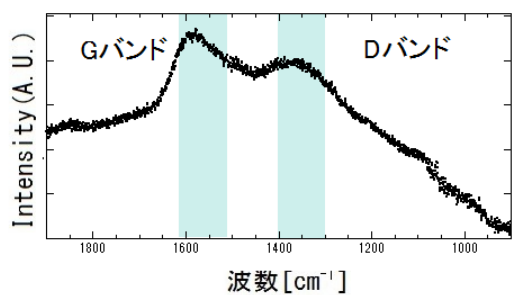


図 7. LA-130、最大衝撃波圧力 4.5 GPa。

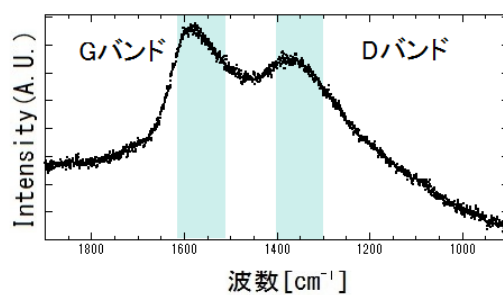


図 8. LA-130、最大衝撃波圧力 4.5 GPa。

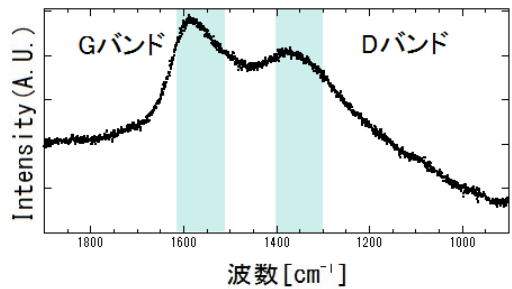


図 9. LA-130、最大衝撃波圧力 4.5 GPa。

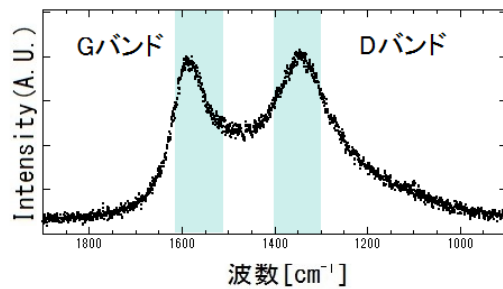


図 10. LA-130、最大衝撃波圧力 8.5 GPa。

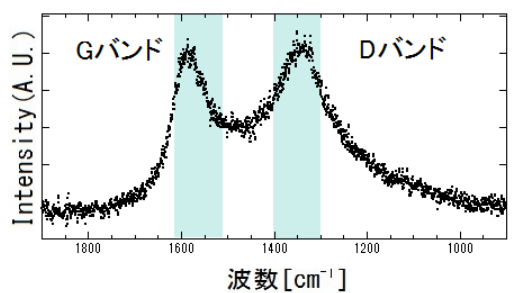


図 11. LA-130、最大衝撃波圧力 8.5 GPa。

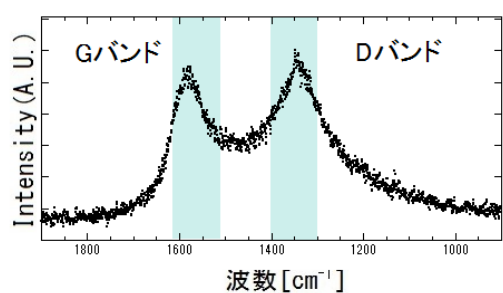


図 12. LA-130、最大衝撃波圧力 8.5 GPa。



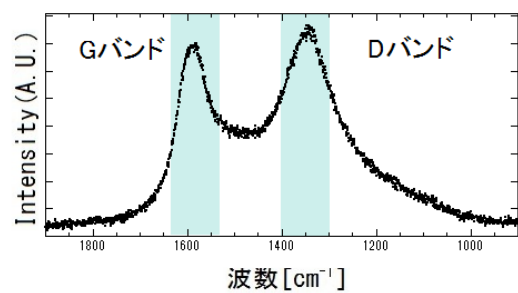
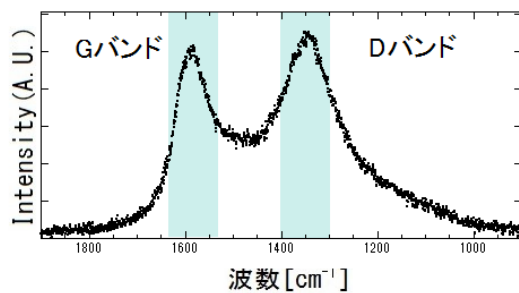


図 13.LA-130、最大衝撃波圧力 11.1 GPa。図 14.LA-130、最大衝撃波圧力 11.1 GPa。

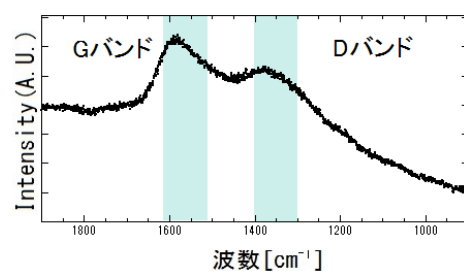
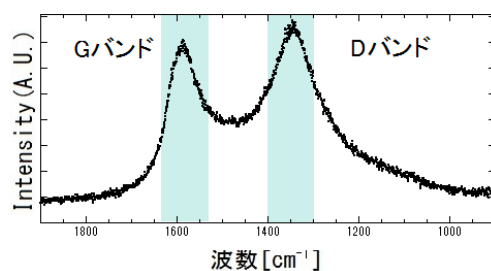


図 15. LA-130、最大衝撃波圧力 11.1 GPa。

図 16. LA-200、衝突前。

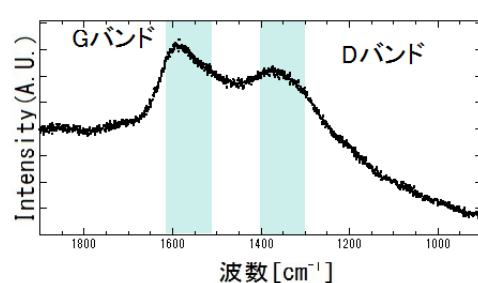
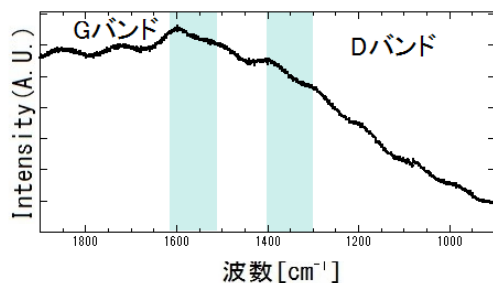


図 17. LA-200、衝突前。

図 18. LA-200、衝突前。

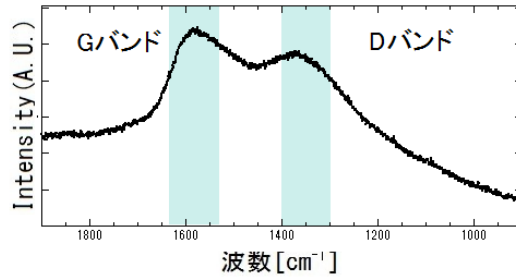
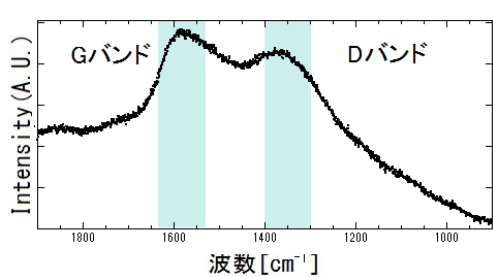


図 19.LA-200、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。図 20. LA-200、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。

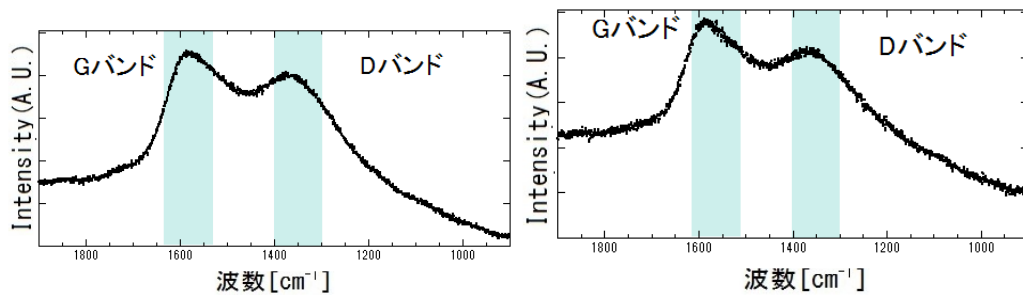


図 21. LA-200、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。図 22. LA-200、最大衝撃波圧力 3.2 GPa。

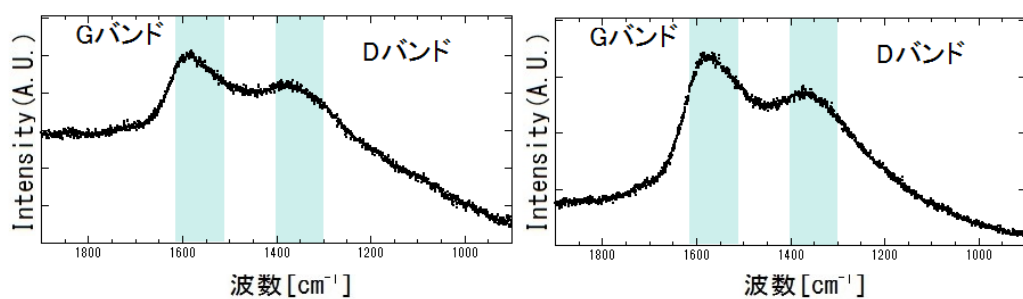


図 23. LA-200、最大衝撃波圧力 3.2 GPa。図 24. LA-200、最大衝撃波圧力 3.2 GPa。

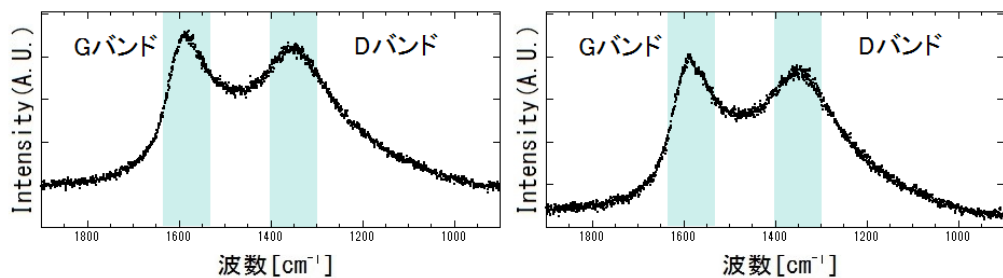


図 25. LA-200、最大衝撃波圧力 6.9 GPa。図 26. LA-200、最大衝撃波圧力 6.9 GPa。

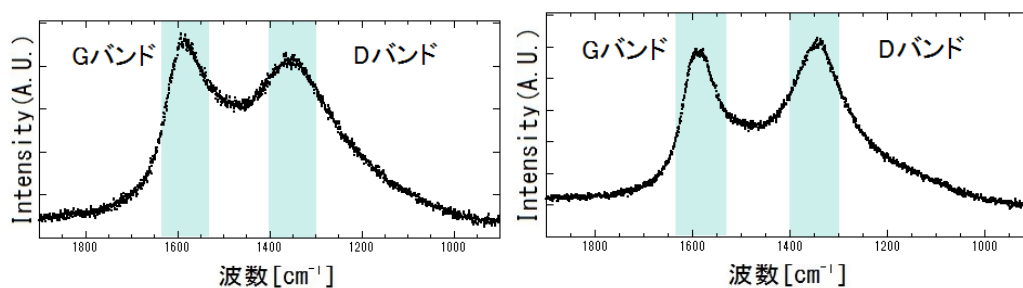


図 27. LA-200、最大衝撃波圧力 6.9 GPa。図 28. LA-200、最大衝撃波圧力 11.0 GPa。

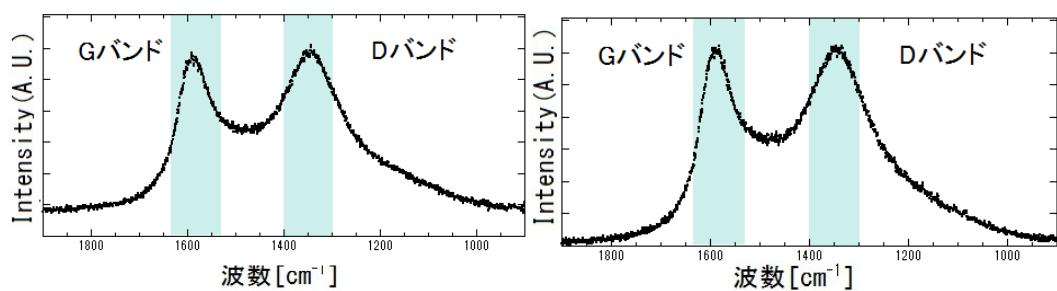


図 29.LA-200、最大衝撃波圧力 11.0 GPa。図 30.LA-200、最大衝撃波圧力 11.0 GPa。

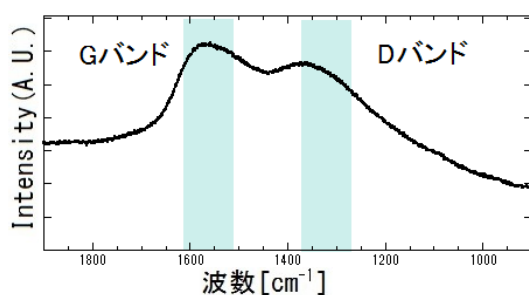


図 31. HA-130、衝突前。

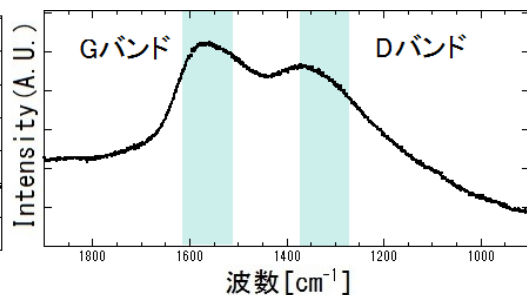


図 32. HA-130、衝突前。

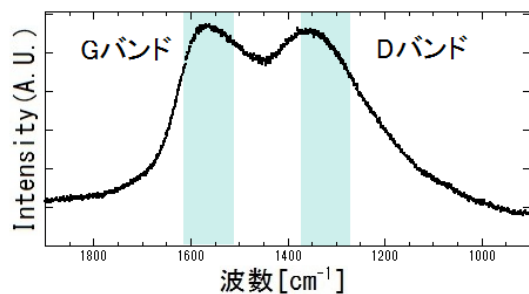


図 33. HA-130、衝突前。

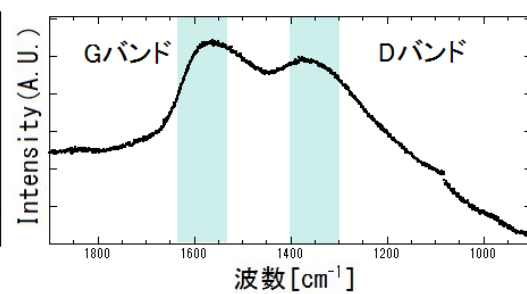


図 34. HA-130、最大衝撃波圧力 2.4 GP。

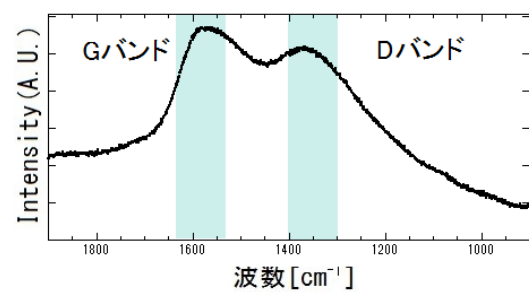
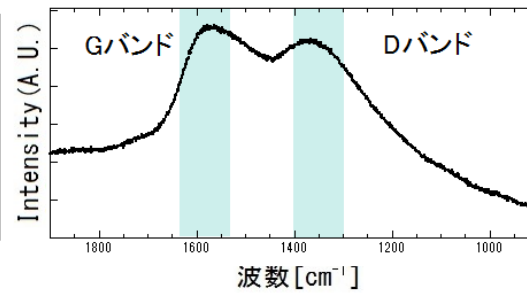


図 35. HA-130、最大衝撃波圧力 2.4 GPa。図 36. HA-130、最大衝撃波圧力 2.4 GPa。



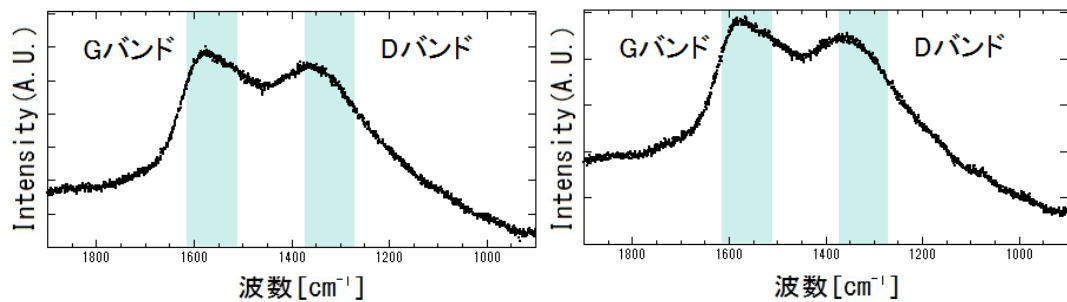


図 37. HA-130、最大衝撃波圧力 3.7 GPa。図 38. HA-130、最大衝撃波圧力 3.7 GPa。

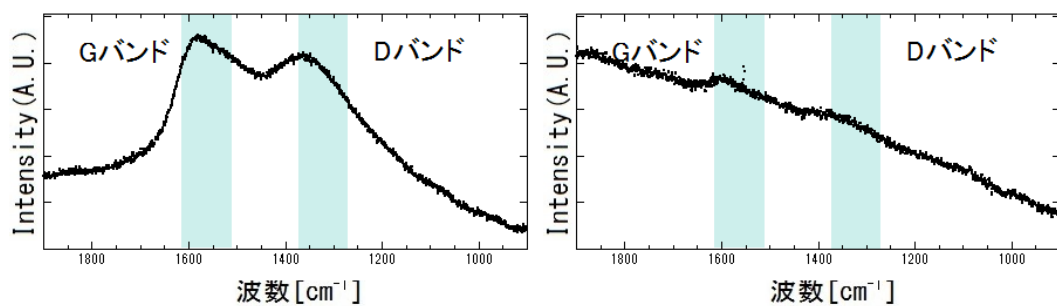


図 39. HA-130、最大衝撃波圧力 3.7 GPa。図 40. HA-130、最大衝撃波圧力 7.1 GPa。

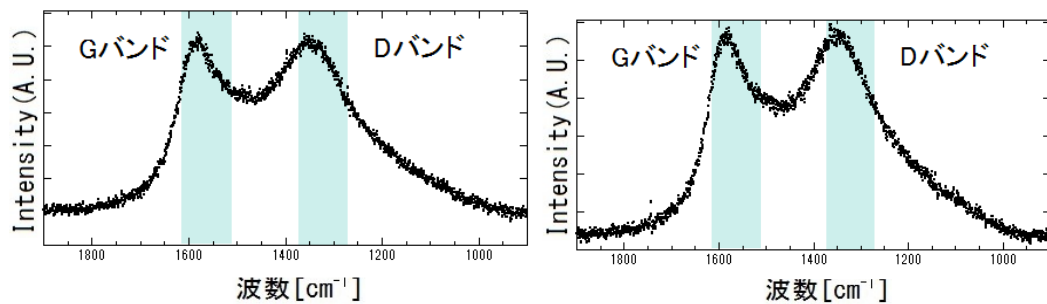


図 41. HA-130、最大衝撃波圧力 7.1 GPa。図 42. HA-130、最大衝撃波圧力 7.1 GPa。

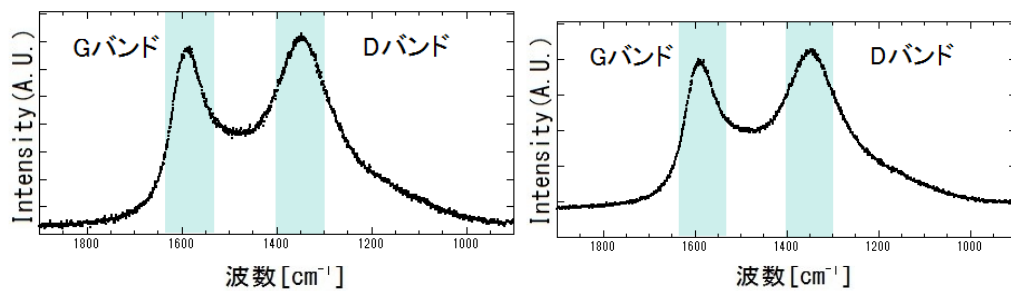


図 43. HA-130、最大衝撃波圧力 11.5 GPa。図 44. HA-130、最大衝撃波圧力 11.5 GPa。

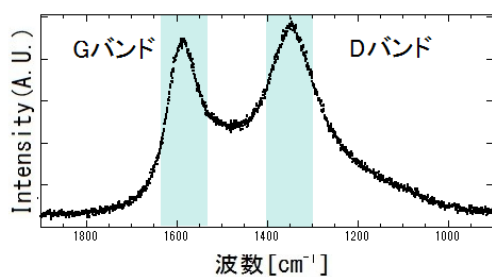


図 45. HA-130、最大衝撃波圧力 11.5 GPa。

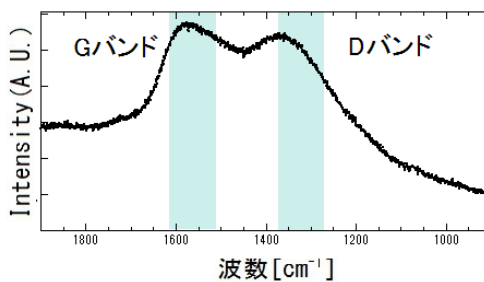


図 46. HA-200、衝突前。

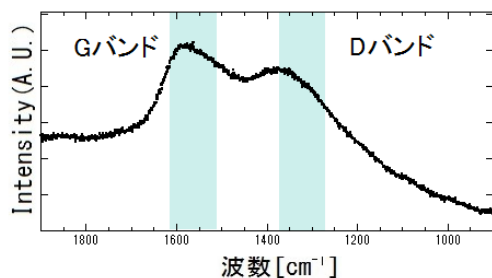


図 47. HA-200、衝突前。

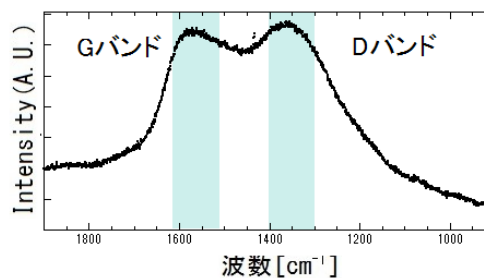


図 48. HA-200、衝突前。

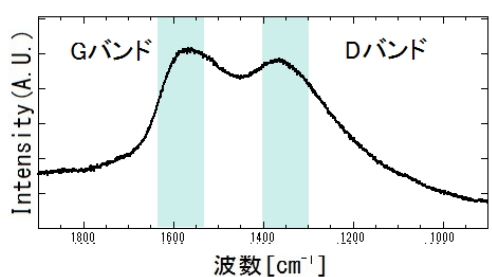


図 49. HA-200、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。

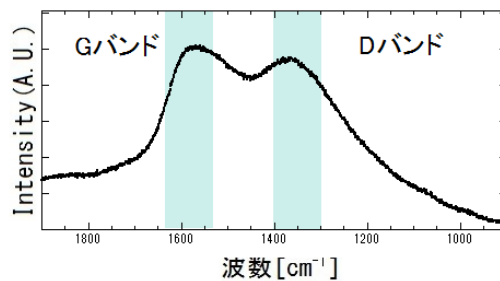


図 50. HA-200、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。

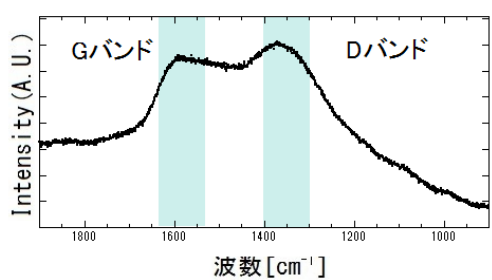


図 51. HA-200、最大衝撃波圧力 2.6 GPa。

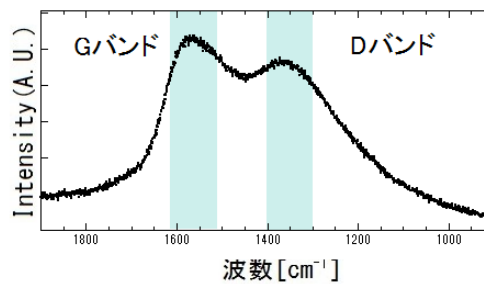


図 52. HA-200、最大衝撃波圧力 3.5 GPa。

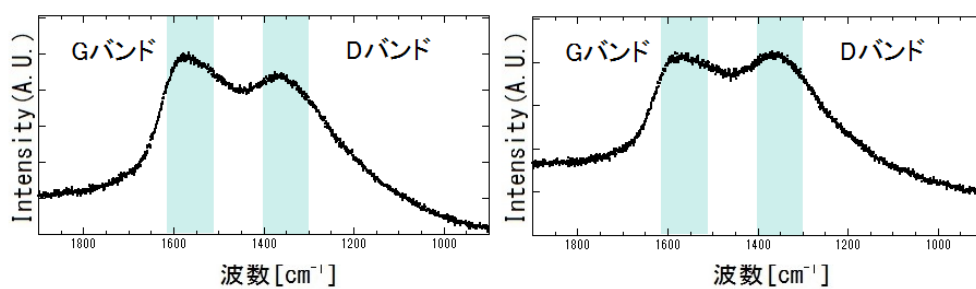


図 53. HA-200、最大衝撃波圧力 3.5 GPa。図 54. HA-200、最大衝撃波圧力 3.5 GPa。

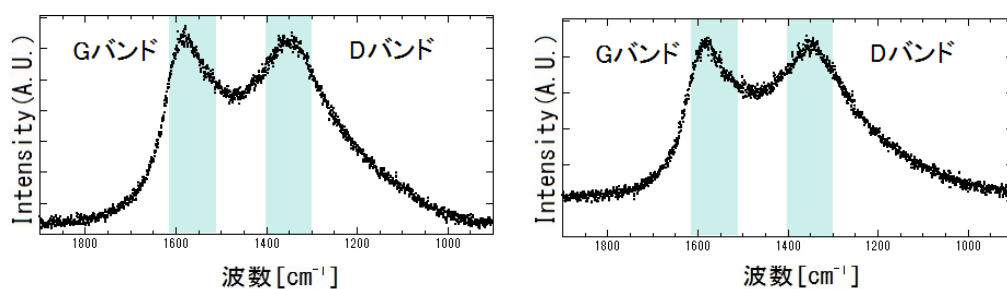


図 55. HA-200、最大衝撃波圧力 7.0 GPa。図 56. HA-200、最大衝撃波圧力 7.0 GPa。

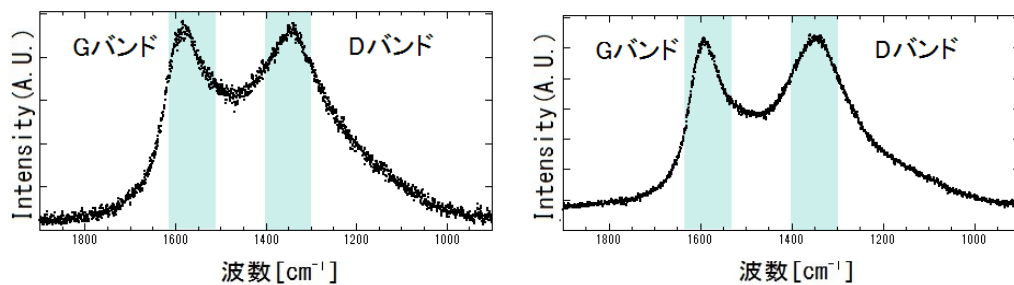


図 57. HA-200、最大衝撃波圧力 7.0 GPa。図 58. HA-200、最大衝撃波圧力 11.2 GPa。

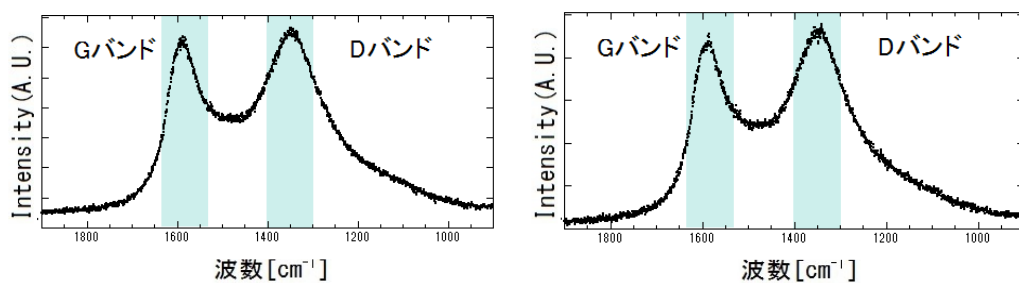


図 59. HA-200、最大衝撃波圧力 11.2 GPa。図 60. HA-200、最大衝撃波圧力 11.2 GPa。

## 8. 付録 2

### ALMA 望遠鏡を用いたエンセラダスのプリュームの気体分子の観測可能性評価

カッシーニ探査機によるエンセラダスのプリュームに含まれる気体分子のその場質量分析では、カッシーニ探査機に搭載されているイオン・質量分析計の分解能が不十分であることやサンプリング時の相対速度に因る熱分解により、各分子の存在量が一意的に決定できていなかった。ここでは、探査とは別のアプローチとしてチリのアタカマ砂漠に建設された ALMA 望遠鏡という大型の電波望遠鏡を用いたエンセラダスのプリュームの気体分子の観測可能性を評価する。

#### 1.1. ALMA 望遠鏡

ALMA 望遠鏡は大型電波干渉計という、電波望遠鏡の一種である。電波望遠鏡とは観測対象から放出された電波を収束し天体を観測する装置であり、具体的には極性分子の回転遷移で放出するサブミリメートル波の観測を行うことができる。電波望遠鏡は、日本には国立天文台野辺山宇宙電波観測所、アメリカはプエルトリコのアレシボ天文台など世界各地に存在する。本研究で ALMA 望遠鏡を用いた理由は、エンセラダスのプリュームの観測に十分な空間分解能を持つためである。空間分解能が低く望遠鏡の視野角が広範囲に亘ると、中心星である土星の大気中の気体分子が放出する電波も受信してしまうため、それを避けるための空間分解能が必要となる。では何故 ALMA 望遠鏡は高い空間分解能を持つのか。ALMA 望遠鏡は前述した通り電波干渉計であり、これは電波を受信するアンテナを複数並べその受信データを組み合わせることで仮想的に大きな一つの望遠鏡とする仕組みである。空間分解能は電波望遠鏡の対物レンズの口径に比例するため、66 のアンテナを 18 km の範囲に設置した ALMA 望遠鏡は 0.12 秒角

(Band7,Cycle2 当時)という最高空間分解能を持つ。地球と土星の平均距離を 9AU とすると、視野半径は~400 km となる。このサイズはエンセラダスのプリュームと土星の大気とを分離して観測することが十分に可能な小ささである。また、ALMA には観測可能な周波数帯が広いという特徴もある。84–950 GHz(0.3–3.6 mm)の周波数帯を 10 のバンドに分け、順次運用が開始されている。現在運用されているバンド帯はバンド 3 (84–119 GHz)、バンド 4 (125–163 GHz)、バンド 6 (211–275 GHz)、バンド 7 (275–370 GHz)、バンド 8 (285–500 GHz)、バンド 9 (602–720 GHz)である。従って観測可能な分子の輝線はこの周波数帯である。

## 1.2. 本研究の目的

本研究の目的は、電波望遠鏡を用いた地上分光観測によりエンセラダスにおける HCN の有無を明らかにすることである。本研究では、ALMA 望遠鏡を用いた電波観測に必要なパラメータを定め、HCN の観測可能性を評価した。2 章では観測可能性の評価のための手順について述べる。3 章では評価に必要なパラメータの算出を行い、観測可能性の評価を行う。その後 4 で観測可能な分子の持つ化学的な意義についての議論を行う。



## 2. 観測可能性の評価手法

観測可能性の評価とは、具体的に観測時間の見積もりである。以下に観測時間の見積もり方法のフローチャートを示す。(図.1)

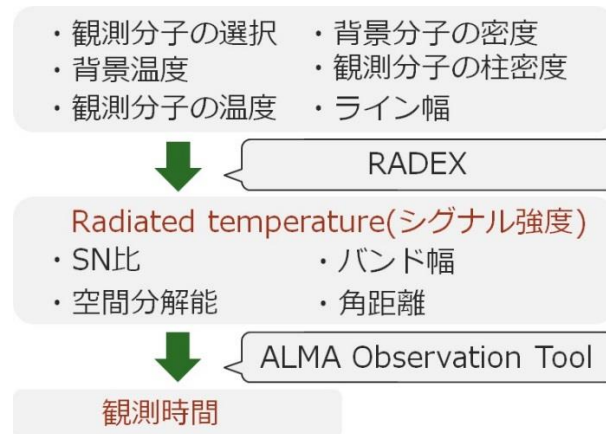


図.1 観測時間の見積もりのフローチャート。始めに図上部の 6 つの要素及びパラメータを見積もる。これらのパラメータは分子輝線の発光強度を算出するために必要なパラメータであり、算出には RADEX と呼ばれる輻射輸送方程式を解くコードを用いた。次に、得られた電波の発光強度に加え ALMA 望遠鏡の性能に依存する空間分解能や要求する S/N 比を、ALMA 望遠鏡が提供する ALMA Observation Tool に入力することで観測時間が得られる。

発光強度を算出するための輻射輸送方程式だが、この方程式は放射された電磁波の放射強度の媒質内での減衰及び吸収、また、媒質からの電磁波の放射を扱うための方程式である。ここではプリュームの背景分子の密度が輻射輸送方程式では媒質に関するパラメータであり、観測分子の密度と温度は放射する電磁波の強度を決定するために用いられる。輻射輸送方程式の計算で RADEX を用いた理由としては、RADEX では非局所熱平衡状態における流体計算をすることができるためである。非局所熱平衡状態とは分子が急速に外部と熱のやり取りを行うことで周囲と熱力学的平衡状態でなくなり、気体

のエネルギー準位がボルツマン分布に従わない状態である。このような状態では輻射輸送計算と矛盾なく分子のエネルギー状態を計算する必要がある。エンセラダスのプリュームは光学的に薄く周囲と常に熱平衡状態にあるわけではないため、上で記述した非局所熱平衡状態に該当すると考えられる。そのため、**RADEX** を用いてプリュームの気体分子の電波放射強度を計算した。

3 章ではそれぞれのパラメータの具体的な値を算出する。それぞれのパラメータを導出するために用いた値は、誤差を含めてカッシーニ探査機によるその場分析の結果に基づいている。

### 3. 結果

本章ではカッシーニ探査機による観測により得られた物理パラメータを用いて、プリュームの気体分子の輝線の観測時間の算出を行う。

#### 3.1. 分子輝線の発光強度の見積もり

##### 3.1.1. 背景分子の密度

初めに背景分子の密度の算出を行う。本研究の観測対象となる分子はプリューム内の気体分子であるため、プリューム分子の密度の 90%以上を占める  $\text{H}_2\text{O}$  を背景分子とし、密度の算出を行う。カッシーニ探査機によるエンセラダスへのフライバイの際に、質量分析計により  $\text{H}_2\text{O}$  の密度が得られた(図 2)。

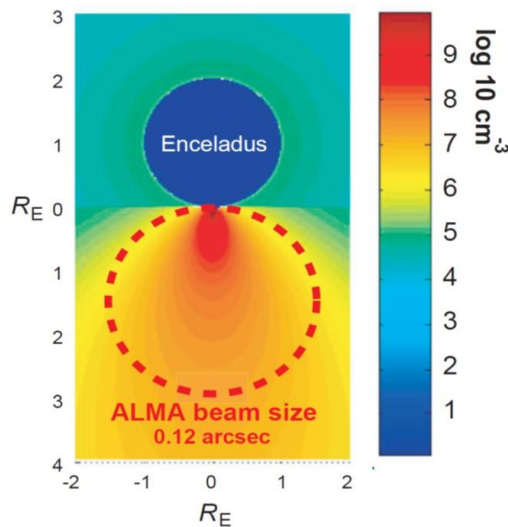


図 2. カッシーニ探査機の質量分析計に基づく水分子の密度を表すエンセラダス・プリュームの側面図。図 2 の中心の青円がエンセラダス、その下部の赤い点線で描かれた円が 0.12 秒角での ALMA 望遠鏡のビームサイズ(半径~400 km)を表す。軸の  $R_E$  はエンセラダスの半径(~250 km)を表し、カラースケールは水分子の  $1\text{cm}^3$  当たりの密度を対数で表したものである。

図 2 より、視野内での  $\text{H}_2\text{O}$  の密度はおおよそ  $10^6\text{--}10^{10}$  個/ $\text{cm}^3$  のように見られる。ここでは視野全体を平均して、1 立法センチメートル当たり  $3 \times 10^7$  個と見積もった。また、別の手法としてプルームの気体分子の噴出量と噴出速度から視野半径内の  $\text{H}_2\text{O}$  の量を見積もった(図 3)。カッシーニ探査機による掩蔽観測により、プルームの気体成分の噴出量は $\sim 200$  kg/s [Hansen et al., 2006]、鉛直方向の噴出速度は  $300\text{--}500$  m/s [Schmidt et al., 2008]、水平方向の噴出速度はその  $2/3$  程度[Tian et al., 2007]とされている。噴出したプルームの気体成分が図 3 のように拡散しているとする、視野内での密度は  $3.3 \times 10^7$  個/ $\text{cm}^3$  となる。

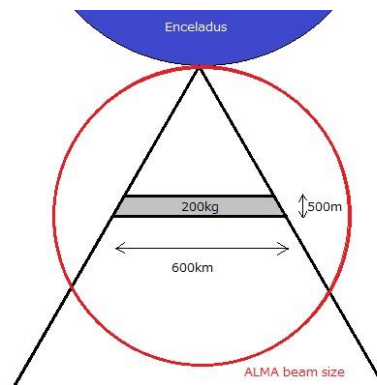


図 3. エンセラダスのプルームの噴出と視野中心の  $\text{H}_2\text{O}$  密度を表す概念図。図上部の青い弧はエンセラダスの輪郭で、赤い円は ALMA 望遠鏡の視野半径を表す。エンセラダスの南極部分から左下と右下に伸びている二本の直線は噴出するプルームの速度(鉛直方向の噴出速度：水平方向の噴出速度 =  $3 : 2$  から作成したプルームの輪郭である。図中心の灰色で囲まれた部分が 1 秒間に噴出したプルームの量を表しており、 $500 \text{ m} \times 600 \text{ kg}$  の範囲に  $200 \text{ kg}$  の  $\text{H}_2\text{O}$  が存在する。

噴出量と噴出速度から見積もられた  $\text{H}_2$  の密度はカッシーニ探査機によるその場合質量分析の結果見積もられた  $\text{H}_2\text{O}$  の密度と近い値であり、二つの見積もりは正確な値に近いと考えられる。そのため、本研究では背景分子の密度を  $3 \times 10^7$  個/ $\text{cm}^3$  とした。

### 3.1.2. 観測分子の密度

本研究ではプリュームの気体分子に含まれる極性分子が対象であるため、カッシーニのその場質量分析により得られたマスペクトル[Waite et al., 2009]から、各分子の水に対する密度比を算出した(表 1)。しかし、ここで得られた各分子の密度は全てマスペクトルから得られた上限値である。

表 1. 水に対する各極性分子の相対密度。表内の水に対する相対密度はカッシーニ探査機のその場質量分析により得られた、各分子の取り得る上限値である

分子種	CO	HCN	H <sub>2</sub> CO
水に対する相対密度	4.4%	0.74%	0.31%

### 3.1.3. 背景温度、観測分子の温度

背景温度は宇宙背景温度の 2.73 K を用いた。また、観測分子の温度の見積もりにはカッシーニによる分光観測に基づくプリュームの噴出モデルを用いた。このモデルはエンセラダスの内部海から蒸発した水蒸気が気体成分として、内部海の飛沫が固体成分として地表へと続く氷の裂け目を通過しながらプリュームが噴出するとするものである[Schmidt et al., 2008]。プリュームの速度は数値流体力学計算に基づいており、求められた流速を用いてプリュームの気体成分の温度が求められている。計算によると、気体成分の温度は 240-260 K となっている。観測可能性の見積もりではその中間の温度である 250K を用いる。なお気体成分の温度を 240–260K と変化させても最終的な観測時間の変化への影響は無視できる程度である。

### 3.1.4. ライン幅

ライン幅は分子の移動による周波数のシフトの影響を考慮するパラメータである。これは分子の熱速度と乱流から概算した。分子の熱速度は式(1)で表される。

$$a = \sqrt{\frac{\kappa RT}{M}} \quad (1)$$

ここで、 $a$  は熱速度、 $K$  は比熱比、 $R$  は気体定数、 $T$  は温度、 $M$  は分子量である。  
ここに  $T=250\text{K}$ 、 $R=8.31\text{m}^2/\text{s}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{mol}$ 、さらに分子ごとの分子量と比熱比(表 3)を代入し、熱速度を算出した。比熱比は、分子の自由度を  $f$  とし式(2)を用いて算出した。

$$\kappa = \frac{f + 2}{f} \quad (2)$$

表 2. プリューム内分子の分子量と比熱比。本研究における比熱比は実測値ではなく理論式を用いて導出した。

分子種	CO	HCN	H <sub>2</sub> CO
分子量[g/mol]	28	27	30
比熱比	1.4	1.33	1.33
熱速度[m/s]	322	319	303

噴出した分子は視線に対して手前と奥の両方に噴出しているため、相対速度は音速の 2 倍となる。また、乱流はプリュームの気体分子が不規則に動いている状態であるため気体分子の噴出速度と近い値として、ここでは  $400 \text{ m/s}$ [Schmidt et al., 2008]とする。ライン幅は分子の熱速度と乱流の合計であり、乱流に関しては分子種ごとの熱速度の差以上の不確定性が存在するため、全ての分子で $\sim 1 \text{ km/s}$  と見積もった。

### 3.1.5 分子輝線の発光強度

上記のパラメータを用いて計算した分子輝線の発光強度は以下の通りである。ここでは発光強度は輝度温度を用いて表すが、これは ALMA Observation Tool で観測時間の算出を行う際、輝度温度を用いるためである。輝度温度と発光強度は式(3)で 1 対 1 に対応する。ここで  $h$  はプランク定数、 $\nu$  は周波数、 $c$  は光速、 $k_B$  はボルツマン定数で

ある。

$$I_{\nu} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \tag{3}$$

表 3-6 に、各分子の遷移状態とその周波数、ALMA のバンド、発光強度を示す。

表 3. CO の回転遷移とその発光強度。回転遷移の際に放射される電波観測の為、分子種はエンセラダスのプリュームに含まれる極性分子を選択。発光強度は RADEX に背景分子の密度、観測分子の密度、背景温度、観測分子の温度、ライン幅を代入。

分子	回転遷移	周波数[GHz]	ALMA バンド	発 光 強 度 [K]
CO	J=1-0	115.271	3	1.02E-03
	J=2-1	230.538	6	8.93E-03
	J=3-2	345.796	7	4.65E-02
	J=4-3	461.041	8	3.69E-02
	J=6-5	691.473	9	1.33E-01

表 4. HCN の回転遷移とその発光強度。回転遷移の際に放射される電波観測の為、分子種はエンセラダスのプリュームに含まれる極性分子を選択。発光強度は RADEX に背景分子の密度、観測分子の密度、背景温度、観測分子の温度、ライン幅を代入。

分子	回転遷移	周波数[GHz]	ALMA バンド	発光強度 [K]
HCN	J=1-0	88.630	3	3.53E-02
	J=3-2	265.886	6	1.83E+00
	J=4-3	354.506	7	6.40E+00
	J=5-4	443.106	8	3.68E+00
	J=7-6	620.304	9	5.32E+00
	J=8-7	708.877	9	4.02E+00



表 5.  $o$ -H<sub>2</sub>CO の回転遷移とその発光強度。回転遷移の際に放射される電波観測の  
為、分子種はエンセラダスのプリュームに含まれる極性分子を選択。発光強度は  
RADEX に背景分子の密度、観測分子の密度、背景温度、観測分子の温度、ライン幅を  
代入。

分子	回転遷移	周波数 [GHz]	バンド	発光強度 [K]
$o$ - H <sub>2</sub> CO	6(1,5)-6(1,6)	101.333	3	1.55E-03
	7(1,6)-7(1,7)	135.030	4	1.84E-03
	2(1,2)-1(1,1)	140.840	4	2.55E-02
	2(1,1)-1(1,0)	150.498	4	2.73E-02
	3(1,3)-2(1,2)	211.211	6	9.97E-02
	9(1,8)-9(1,9)	216.569	6	2.02E-03
	3(1,2)-2(1,1)	225.698	6	1.07E-01
	10(1,9)-10(1,10)	264.270	6	1.23E-03
	4(1,4)-3(1,3)	281.527	7	2.39E-01
	4(3,2)-3(3,1)	291.380	7	7.42E-02
	4(3,1)-3(3,0)	291.384	7	7.43E-02
	4(1,3)-3(1,2)	300.837	7	2.53E-01
	11(1,1)-11(1,1)	316.457	7	1.33E-03
	5(1,5)-4(1,4)	351.769	7	3.56E-01
	5(3,3)-4(3,2)	364.275	7	1.56E-01
	5(3,2)-4(3,1)	364.289	7	1.56E-01
	6(1,6)-5(1,4)	421.921	8	4.06E-01

	6(3,4)-5(3,3)	437.200	8	1.99E-01
	6(3,3)-5(3,2)	437.236	8	2.00E-01
	6(1,5)-5(1,4)	450.844	8	4.11E-01
	7(1,7)-6(1,6)	491.968	8	4.66E-01
	9(1,9)-8(1,8)	631.703	9	5.94E-01
	9(3,7)-8(3,6)	656.165	9	2.80E-01
	9(3,6)-8(3,5)	656.465	9	2.81E-01
	9(1,8)-8(1,7)	674.810	9	5.24E-01
	10(1,10)-9(1,9)	701.370	9	4.93E-01

表 6. p-H<sub>2</sub>CO の回転遷移とその発光強度。回転遷移の際に放射される電波観測の為、分子種はエンセラダスのプリュームに含まれる極性分子を選択。発光強度はRADEX に背景分子の密度、観測分子の密度、背景温度、観測分子の温度、ライン幅を代入。

分子	回転遷移	周波数 [GHz]	バンド	発光強度 [K]
p-H <sub>2</sub> CO	2(0,2)-1(0,1)	145.603	4	3.55E-02
	11(2,9)-12(0,1)	215.976	6	2.44E-05
	3(0,3)-2(0,2)	218.222	6	1.19E-01
	3(2,2)-2(2,1)	218.476	6	5.31E-02
	3(2,1)-2(2,0)	218.76	6	5.30E-02
	10(2,8)-11(0,1)	258.296	6	5.77E-05
	4(0,4)-3(0,3)	290.623	7	2.69E-01

	4(2,3)-3(2,2)	291.238	7	1.65E-01
	4(2,2)-3(2,1)	291.948	7	1.64E-01
	9(2,7)-10(0,1)	307.238	7	1.68E-04
	8(2,6)-9(0,9)	361.968	7	2.15E-04
	5(0,5)-4(0,4)	362.736	7	3.93E-01
	5(2,4)-4(2,3)	363.946	7	2.68E-01
	5(4,2)-4(4,1)	364.103	7	6.39E-02
	5(4,1)-4(4,0)	364.103	7	4.78E-02
	5(2,3)-4(2,2)	365.363	7	2.68E-01
	7(2,5)-8(0,8)	421.596	8	1.95E-04
	6(0,6)-5(0,5)	434.493	8	4.44E-01
	6(2,5)-5(2,4)	436.587	8	3.16E-01
	6(4,3)-5(4,2)	436.957	8	9.51E-02
	6(4,2)-5(4,1)	436.958	8	8.28E-02
	6(2,4)-5(2,3)	439.058	8	3.15E-01
	6(2,4)-7(0,7)	485.228	8	1.79E-04
	4(2,2)-5(0,5)	621.133	9	1.08E-04
	9(0,9)-8(0,8)	647.082	9	6.21E-01
	9(2,8)-8(2,7)	653.970	9	4.51E-01
	9(2,7)-8(22,6)	662.209	9	4.52E-01
	3(2,1)-4(0,4)	691.921	9	5.27E-05
	10(0,10)-9(0,9)	716.938	9	5.08E-01

### 3.2. 観測時間の見積もり

観測時間の見積もりに関して必要なパラメータは観測日時、バンド幅、要求する S/N 比である。観測日時に関しては、ALMA が建設されたチリからエンセラダスを観測する際に土星とエンセラダスが夜間の 4–6 時間の間十分離れている必要がある。土星とエンセラダス間の距離やその時間に関しては Jet Propulsion Laboratory の提供する HORIZONS Web-Interface を用いて算出した。ALMA が募集する観測時期は 2014 年 6 月から 2015 年 10 月であるが、8–6 月は気温が高く大気中の水蒸気がノイズとなる為、気温の低い 6–8 月に絞って日程を決定した。上記の条件に合致する観測可能な日は各年において 6–8 月に 30 日ずつほど存在した。バンド幅は周波数方向のサンプリング間隔である。高くするほど観測時間は必要となり、ここではライン幅が  $\sim 1$  km/s であることから、用意されているバンド幅の中で 1 km/s を下回る最大の値である 0.413 km/s を選択した。一般的に十分観測されたと判断できる S/N 比は  $3\sigma$  であるため、S/N 比を  $1\sigma$ 、 $2\sigma$ 、 $3\sigma$  の 3 通りで計算をした。上記の条件で算出した各分子種、各遷移状態における  $1\sigma$ 、 $2\sigma$ 、 $3\sigma$  の観測時間は表 8-11 のようになった。なお、表 7-10 に書かれている観測時間には、観測データのキャリブレーションにかかる時間は含まれていない。

表 7. CO の発光強度と観測時間( $1\sigma$ 、 $2\sigma$ 、 $3\sigma$ )。RADEX を用いて算出した発光強度とバンド幅、S/N 比から観測時間を算出した。観測時間に関して、特に単位の無いものは日数を表す。

分子	周波数 [GHz]	発光強度 [K]	観測時間 $1\sigma$	観測時間 $2\sigma$	観測時間 $3\sigma$
CO	115.271	1.02E-03	6.4E+05	2.6.E+06	5.8E+06
	230.538	8.93E-03	4.6E+03	1.8.E+04	4.2E+04
	345.796	4.65E-02	7.3E+02	2.9.E+03	6.6E+03
	461.041	3.69E-02	4.2E+02	1.7.E+03	3.8E+03
	691.473	1.33E-01	4.1E+02	1.6.E+03	3.7E+03

表 8. HCN の発光強度と観測時間(1  $\sigma$ 、2  $\sigma$ 、3  $\sigma$ )。RADEX を用いて算出した発光強度とバンド幅、S/N 比から観測時間を算出した。観測時間に関して、特に単位の無いものは日数を表す。

分子	周波数 [GHz]	発光強度 [K]	観測時間 1 $\sigma$	観測時間 2 $\sigma$	観測時間 3 $\sigma$
HCN	88.630	3.53E-02	5.4E+02	2.2E+03	4.9E+03
	265.886	1.83E+00	1.6 時間	6.4 時間	14.4 時間
	354.506	6.40E+00	3.2 分	12.8 分	28.8 分
	443.106	3.68E+00	11.5 時間	1.9	4.3
	620.304	5.32E+00	3.5E+05	1.4E+06	3.1E+06
	708.877	4.02E+00	7.8 時間	1.3	2.9

表 9. o-H<sub>2</sub>CO の発光強度と観測時間(1  $\sigma$ 、2  $\sigma$ 、3  $\sigma$ )。RADEX を用いて算出した発光強度とバンド幅、S/N 比から観測時間を算出した。観測時間に関して、特に単位の無いものは日数を表す。

分子	周波数 [GHz]	発光強度 [K]	観測時間 1 $\sigma$	観測時間 2 $\sigma$	観測時間 3 $\sigma$
o-H <sub>2</sub> CO	101.333	1.55E-03	1.6E+05	6.3E+05	1.4E+06
	135.030	1.84E-03	1.3E+05	5.1E+05	1.1E+06

	140.840	2.55E- 02	5.5E+02	2.2E+03	4.9E+03
	150.498	2.73E- 02	3.7E+02	1.5E+03	3.3E+03
	211.211	9.97E- 02	5.4E+01	2.2E+02	4.9E+02
	216.569	2.02E- 03	1.2E+05	4.6E+05	1.0E+06
	225.698	1.07E- 01	3.5E+01	1.4E+02	3.2E+02
	264.270	1.23E- 03	1.5E+05	6.0E+05	1.3E+06
	281.527	2.39E- 01	2.1E+01	8.5E+01	1.9E+02
	291.380	7.42E- 02	2.0E+02	8.0E+02	1.8E+03
	291.384	7.43E- 02	2.0E+02	8.0E+02	1.8E+03
	300.837	2.53E- 01	1.4E+01	5.5E+01	1.2E+02
	316.457	1.33E- 03	6.3E+05	2.5E+06	5.7E+06
	351.769	3.56E- 01	4.3E+00	1.7E+01	3.9E+01

	364.275	1.56E- 01	4.0E+01	1.6E+02	3.6E+02
	364.289	1.56E- 01	4.0E+01	1.6E+02	3.6E+02
	421.921	4.06E- 01	2.3E+01	9.4E+01	2.1E+02
	437.200	1.99E- 01	4.0E+01	1.6E+02	3.6E+02
	437.236	2.00E- 01	4.1E+01	1.6E+02	3.7E+02
	450.844	4.11E-01	4.1E+02	1.7E+03	3.7E+03
	491.968	4.66E- 01	4.3E+00	1.7E+01	3.9E+01
	631.703	5.94E- 01	1.3E+01	5.1E+01	1.1E+02
	656.165	2.80E- 01	2.1E+02	8.6E+02	1.9E+03
	656.465	2.81E- 01	1.9E+02	7.7E+02	1.7E+03
	674.810	5.24E- 01	7.5E+00	3.0E+01	6.8E+01
	701.370	4.93E- 01	1.6E+01	6.6E+01	1.5E+02



表 10. p-H<sub>2</sub>CO の発光強度と観測時間(1  $\sigma$ 、2  $\sigma$ 、3  $\sigma$ )。RADEX を用いて算出した  
 発光強度とバンド幅、S/N 比から観測時間を算出した。観測時間に関して、特  
 に単位の無いものは日数を表す。

分 子	周 波 数 [GHz]	発 光 強 度 [K]	観 測 時 間 1 $\sigma$	観 測 時 間 2 $\sigma$	観 測 時 間 3 $\sigma$
p- H <sub>2</sub> CO	145.603	3.55E- 02	2.5E+02	9.8E+02	2.2E+03
	215.976	2.44E- 05	8.1E+08	3.2E+09	7.3E+09
	218.222	1.19E- 01	3.2E+01	1.3E+02	2.9E+02
	218.476	5.31E- 02	1.6E+02	6.4E+02	1.4E+03
	218.76	5.30E- 02	1.6E+02	6.4E+02	1.4E+03
	258.296	5.77E- 05	7.6E+07	3.0E+08	6.8E+08
	290.623	2.69E- 01	1.5E+01	6.1E+01	1.4E+02
	291.238	1.65E- 01	4.1E+01	1.6E+02	3.6E+02
	291.948	1.64E- 01	4.1E+01	1.6E+02	3.7E+02

	307.238	1.68E- 04	2.9E+07	1.2E+08	2.6E+08
	361.968	2.15E- 04	1.4E+07	5.8E+07	1.3E+08
	362.736	3.93E- 01	4.5E+00	1.8E+01	4.1E+01
	363.946	2.68E- 01	1.1E+01	4.5E+01	1.0E+02
	364.103	6.39E- 02	2.1E+02	8.3E+02	1.9E+03
	364.103	4.78E- 02	3.7E+02	1.5E+03	3.3E+03
	365.363	2.68E- 01	1.3E+01	5.3E+01	1.2E+02
	421.596	1.95E- 04	7.2E+07	2.9E+08	6.5E+08
	434.493	4.44E- 01	5.3E+00	2.1E+01	4.8E+01
	436.587	3.16E- 01	1.1E+01	4.4E+01	9.9E+01
	436.957	9.51E- 02	1.5E+02	5.9E+02	1.3E+03
	436.958	8.28E- 02	1.9E+02	7.7E+02	1.7E+03

	439.058	3.15E- 01	1.0E+02	4.2E+02	9.4E+02
	485.228	1.79E- 04	8.2E+07	3.3E+08	7.4E+08
	621.133	1.08E- 04	6.9E+14	2.8E+15	6.2E+15
	647.082	6.21E- 01	6.8E+00	2.7E+01	6.1E+01
	653.970	4.51E- 01	1.6E+01	6.4E+01	1.5E+02
	662.209	4.52E- 01	1.1E+01	4.4E+01	9.8E+01
	691.921	5.27E- 05	1.0E+09	4.1E+09	9.1E+09
	716.938	5.08E- 01	1.3E+02	5.2E+02	1.2E+03

ALMA 望遠鏡で一度に観測される時間は長くとも 4 時間程度であるため、上記の結果から観測可能な分子は HCN の回転遷移  $J=4-3(354.506\text{GHz})$ のみであることがわかる。測定結果のキャリブレーションを含めた場合の時間は  $1\sigma$ 、 $2\sigma$ 、 $3\sigma$  でそれぞれ 44 分、1.4 時間、2.8 時間となる。次章では観測の見込みのある HCN 分子に焦点を当て、エンセラダスにおいて HCN が持つ化学的な意義について議論する。

## 4. エンセラダスにおける HCN の化学的意味

HCN はエンセラダスの内部海の温度状況を制約するためのトレーサになる。HCN は  $50^{\circ}\text{C}$  以上で  $\text{HCOOH}$  と  $\text{NH}_3$  に加水分解される [Miyakawa et al., 2002] ためである。この HCN は彗星のコマからも観測されており [Bocklee-Morvan et al., 2004]、エンセラダスの材料物質の一つであったと考えられる。従ってプリューム中に HCN が観測されなかった場合、エンセラダス形成時から現在までに内部海が  $50^{\circ}\text{C}$  以上に達したことを示唆する結果となる。このような内部海の温度上昇は熱水噴出孔が内部海に存在することを示唆する。このような熱水環境では、単純な分子から複雑な有機物への化学進化も促進される可能性が高く、エンセラダスのハビタビリティの理解にも重要である。

一方、プリューム中に HCN が観測された場合、エンセラダスは形成時から低温環境を維持していることを示唆する。形成された天体の初期の熱源は短寿命の放射性核種の崩壊によるため、HCN がプリューム中で観測されたとすると、エンセラダスの形成時期は太陽系形成から数百万年後、短寿命放射性核種が枯渇した時期と推定される [Castillo-Rogez et al., 2007]。

また、HCN の有無はカッシーニ探査機が行ったプリュームの気体分子のその場質量分析により得られたマススペクトルのデコンボリューションを制約する手掛かりにもなりうる。例えば HCN の有無はマススペクトルの分子量 28 のピークの制約につながる。プリュームの気体分子の紫外分光観測では  $\text{N}_2$  は観測されなかったため [Hansen et al., 2011]、分子量 28 のピークは  $\text{CO}$  と  $\text{C}_2\text{H}_4$  が考えられる。もし HCN が観測されれば、カッシーニ探査機により得られたマススペクトルを説明するためには  $\text{CO}$  が必要である [Waite et al., 2009]。その場合エンセラダス形成時の土星系の温度は  $\text{CO}$  を材料物質として取り込むほどの低温 ( $\sim 30\text{ K}$ ) だったことが示唆される。 [Mousis et al., 2009]。

一方 HCN が観測されなかった場合、カッシーニ探査機により得られた質量スペクトルを説明するためには  $\text{C}_2\text{H}_4$  が必要となる。しかし  $\text{C}_2\text{H}_4$  は彗星のコマからは観測さ

れていないため、エンセラダス形成時の材料物質として取り込まれたと可能性は低い。そのため、 $C_2H_4$  の存在は天体内部の温度が上昇し炭化水素の合成に十分なほどの高温になったことを示唆している。以上のように HCN の有無はエンセラダスの形成環境やその後の熱進化を制約するための手掛かりとなり得る化学的に重要な意味を持つ分子である。(表 11)

表 11. HCN の有無とエンセラダスの化学的意義。HCN が観測されればエンセラダス内部は温暖、観測されなければ寒冷ということが示唆され、エンセラダス形成環境の制約につながる。さらにカッシーニ探査機により得られたマスペクトルのデコンボリューションも制約される。

HCN の有無	エンセラダス内部温度	分子量28の分子	化学的意義
有	$> 50^{\circ}C$	$C_2H_4$	有機物の合成に十分な温度の熱水環境が存在する可能性
無	$< 50^{\circ}C$	CO	土星系の形成は太陽系形成後500 万年以降。エンセラダス形成時の温度は 30K

## 9. 参考文献

- Blank, J.G., Miller, G.H., Ahrens, M.J., Winans, R., 1999. Experimental shock chemistry of aqueous amino acid solutions and the cometary delivery of prebiotic compounds. *Origin of life and evolution of the biosphere*. **31**, 15-51.
- Bottke, W.F., Nolan, M.C., Kolvoord, R.A., Greenberg, R., 1994. Velocity distribution among colliding asteroids. *Icarus* **107**, 255-268.
- Briani, G., Quirico, E., Gounelle, M., Paulhiac-Pison, M., Montagnac, G., Beck, P., Orthous-Daunay, F. -R., Bonal, L., Jacquet, E., Kearsley, A., Russell, S.S., 2014. Short duration thermal metamorphism in CR chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **122**, 267-279.
- Busemann, H., Alexander, C.M. O'D. Alexxander, Nittler, L.R., 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteoritics & Planetary Science*. **42**, 1387-1416.
- Canup, R.M., Ward, W.R., 2002. Formation of the Galilean satellites: consitions of accretion. *Astron.J.* **124**, 3404-3423.
- Champins, H., Hargrove, K., Pinilla-Alonso, N., Howell, E.S., Kelley, M.S., Licandro, J., Mothe-Diniz, T., Fernandez, Y., Ziffer, J., 2010. Water ice and organic on the surface of the asteroid 24 Themis. *Nature* **464**, 1320-1321.
- Cody, G.D., Heying, E., Alexander, C.M.O., Nittler, L.R., Kilcoyne, A.L.D., Sandford, S.A., Stroud, R.M., 2011. Establishing a molecular relationship between chondritic and cometary organic solids. *PNAS* **108**, 19171-19176.
- Ferrari, A.C. and Robertson, J. 2001. Resonant Raman Spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon. *Physical review* **64**, 075414.
- Greinke, R.A., and Lewis, I.C. 1983. Carbonization of naphthalene and dimethylnaphthalene. *Carbon* **22**, 305-314.
- Hansen, C.J., Esposito, L., Stewart, A.I.F., Colwell, J., Hendrix, A.R., Pryor, W., Shemansky, D., West, R., 2006. Enceladus' water vapor plume. *Science* **311**, 1422-1425.
- Hansen, C.J., Esposito, L.W., Stewart, A.I.F., Meinke, B., Wallis, B., Colwell, J.E., Hemdrix A.R., Larsen, K., Pryor, W., Tian, F., 2008. Water vapor jets inside the plume of gas leaving Enceladus. *Nature* **456**, 477-479.
- Hansen, C.J., Shemansky, D., Esposito, L., Stewart, A.I.F., Lewis, B.R., Colwell, J.E., Hendrix, A.R., West, R.A., Waite Jr, J.H., Teolis, B., Magee, B.A., 2011. The composition and structure of the Enceladus plume. *Geophys.* **38**, doi: 10.1029/2011GL047415.

- Hsu, H. –W., Postberg, F., Sekine, Y., Kempf, S., Horányi, M., Juhász, A., Srama, R., 2014a. Silica nanoparticles provide evidence for hydrothermal activities at Enceladus. Workshop on the Habitability of Icy Worlds.
- Huss, G.R., Meshik, A.P., Smith, J.B., Hohenberg, C.M., 2003. Presolar diamond, silicon carbide, and graphite in carbonaceous chondrites: implications for thermal processing in the solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 4823-4848.
- Iess, L., Stevenson, D.J., Parisi, M., Hemingway, D., Jacobson, R.A., Lunine, J.I., Nimmo, F., Armstrong, J.W., Asmar, S.W., Ducci, M., Tortora, P., 2014. The Gravity Field and Interior Structure of Enceladus. *Science* **344**, 78-80.
- Kebukawa Y., Kilcoyne, A.L.D., Cody, G.D., 2013. Exploring the potential formation of organic solids in chondrites and comets through polymerization of interstellar formaldehyde. *The Astrophysical Journal*. doi: 10.1088/0004-637X/771/1/19
- Lange, M.A., Ahrens, T.J., 1982. Impact induced dehydration of serpentine and the evolution of planetary atmospheres. *Journal of Geophysical Research*. **87**, 451-456.
- Melosh, H.J., 1989. Impact Cratering. A Geologic Process. Oxford University Press, NewYork.
- Mimura, K., Toyama, S., 2005. Behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons at impact shock: Its implication for survival of organic materials delivered to the early Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 201–209.
- Mimura, K., Okamoto, M., Sugitani, K., Hashimoto, S., 2007. Selective release of D and <sup>13</sup>C from insoluble organic matter of the Murchison meteorite by impact shock. *Meteoritics & Planetary Science* **42**, 347-355.
- 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.
- Porco, C.C., Helfenstein, P., Thomas, P.C., Ingersoll, A.P., Wisdom, J., West, R., Neukum, G., Denk, T., Wagner, R., Roatsch, T., Kieffer, S., Turtle, E., McEwen, A., Johnson, T.V., Rathbun, J., Veverka, J., Wilson D., Perry J., Spitale J., Brahic, A., Burns, J.A., DelGenio A.D., Dones, L., Murray C.D., Squyres, S., 2006. Cassini Observes the Active South Pole of Enceladus. *Science* **311**, 1393-1401.
- Postberg, F., Kempf, S., Schmidt, J., Brilliantov, N., Beinsen, A., Abel, B., Buck, U., Srama, R., 2009. Sodium salts in E-ring ice grains from an ocean below Enceladus' surface. *Nature* **459**, 1098-1101.

- Postberg, F., Schmidt, J., Hillier, S., Kempf, S., Srama, R., 2011. A salt-water reservoir as the source of a compositionally stratified plume on Enceladus. *Nature* **474**, 620-622.
- Quirico, E., Orthous-Daunay, F. –R., Beck, P., Bonal, L., Brunetto, R., Dartois, E., Pino, T., Montagnac, G., Rouzaud, J. –N., Engrand, C., Duprat, J., 2014. Origin of insoluble organic matter in type 1 and 2 chondrites: New clues, new questions. *Icarus* **136**, 80-99.
- Schmidt, J., Brilliantov, N., Spahn, F., Kempf, S., 2008. Slow dust in Enceladus' plume from condensation and wall collisions in tiger stripe fractures. *Nature* **451**, 685-688.
- Sekine, Y., Shibuya, T., Postberg, F., Hsu, H. –W., Suzuki, K., Masaki, Y., Kuwatani, T., Tachibana, S., 2014a. Experimental evidence for high-temperature water-rock interactions in a chondritic core of Enceladus. 45<sup>th</sup> Lunar and Planetary Science Conference.
- Sekine, Y., Takano, Y., Yano, H., Funase, R., Takai, K., Ishihara, M., Shibuya, T., Tachibana, S., Kuramoto, K., Yabuta, H., Kimura, J., Furukawa, Y., 2014b. Exploration of Enceladus' Water-Rich Plumes toward Understanding of Chemistry and Biology of the Interior Ocean. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*. **12**, 7-11.
- Spahn, F., Schmidt, J., Albers N., Hörning, M., Makuch, M., Seiß, M., Kempf, S., Srama, R., Dikarev, V., Helfert, S., Moragas-Klostermeyer, G., Krivov, A.V., Sremčević, M., Tuzzolino, A.J., Economou, T., Grün, E., 2006. Cassini dust measurements at Enceladus and implications for the origin of the E ring. *Science* **311**, 1416-1418.
- Spencer, J.R., Pearl, J.C., Segura, M., Flasar, F.M., Mamoutkine, A., Romani, P., Buratti, B.J., Hendrix, A.R., Spilker, L.J., Lopes, R.M.C., 2006. Cassini Encounters Enceladus: Background and the Discovery of a south Polar Hot Spot. *Science* **311**, 1401-1405.
- Sugahara, H., Mimura, K., 2014. Shock-induced pyrolysis of amino acids at ultra high pressures ranged from 3.2 to 35.3 GPa. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **108**, 170-175.
- Sugita, S., Kadono, T., Ohno, S., Hamano, K., Matsui, T., 2003. Does laser ablation vapor simulate impact vapor? *Lunar and Planetary Science XXXIV*.
- Sugita, S., Kurosawa, K., Kadono, T., 2012. A semi-analytical on-hugoniot eos of condensed matter using a linear Up-Us relation. *AIP Conference Proceedings* **1426**, 895-898.



- Tsou, P., Brownlee, D.E., McKay, C.P., Anbar, A.D., Yano, H., Altwegg, K., Beegle, L.W., Dissly, R., Strange, N.J., Kanik, I., 2012. LIFE: Life Investigation For Enceladus A Sample Return Mission Concept in Search for Evidence of Life. *Astrobiology*. **12**, doi: 10.1089/ast.2011.0813.
- Tyburczy, J.A., Frisch, B., Ahrens, T.J., 1986. Shock-induced volatile loss from a carbonaceous chondrite: implications for planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters* **80**, 201-207.
- Tyburczy, J. A., Xu, X., Ahrens, T. J., Epstein, S. 2001. Shock-induced devolatilization and isotopic fraction of H and C from Murchison meteorite: Some implications for planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters* **192**, 23-30.
- Waite Jr, J.H., Combi, M.R., Ip, W.-H., Cravens, T.E., McNutt, R.L., Kasprzak, W., Yelle R., Luhmann, J., Niemann, H., Gell, D., Magee, B., Fletcher, G., Lunine, J., Tseng, W., 2006. Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer. Enceladus plume composition and structure. *Science* **311**, 1419-1422.
- Waite Jr, J. H., Lewis, W.S., Magee, B.A., Lunine, J.I., McKinnon W.B., Glein, C.R., Mousis, O., Young, D.T., Brockwell, T., Westlake J., Nguyen, M.-J., Teolis, B.D., Niemann, H.B., McNutt Jr, R.L., Perry, M., Ip, W.-H., 2009. Liquid water on Enceladus from observations of ammonia and  $^{40}\text{Ar}$  in the plume. *Nature* **460**, 487-490.
- Yabuta, H., C.M. O'D. Alexander, Fogel, M.L., Kilcoyne, A.L.D., Cody, G.D., 2010. A molecular and isotopic study of the macromolecular organic matter of the ungrouped C2 WIS 91600 and its relationship to Tagish Lake and PCA 91008. *Meteoritics & Planetary Science*. **45**, 1446-1460.
- 松井孝典、永原裕子、藤原顕、渡邊誠一郎、伊田茂、阿部豊、中村正人、小松吾郎、山本哲生 (1997) 『岩波講座 地球惑星科学 12 比較惑星学』 岩波書店
- Hesse, M., Meiser, H., Zeeh, B., 2000. 『有機化学のためのスペクトル解析法』 化学同人