

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 7 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23540572

研究課題名(和文) ガス銃の衝突反応による炭素クラスター合成 ―宇宙炭素合成のモデル実験―

研究課題名(英文) Impact Production of carbon clusters by use of a gas gun -Model experiment of space carbon reactions-

研究代表者

三重野 哲 (Mieno, Tetsu)

静岡大学・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：50173993

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円、(間接経費) 1,170,000円

研究成果の概要(和文)：タイタンなどの惑星・衛星に小惑星が衝突して起きる高温気相反応のシミュレーション実験として、2段式軽ガス銃を用いた衝突実験を行った。6.5 km/s に加速されたポリカーボネート弾が、窒素ガス中で鉄(水+鉄、水+ヘキサシラン+鉄)ターゲットに衝突し、炭素クラスターが合成される。袋状炭素、ポリマー含有炭素カプセルの合成に成功した。高温ブルームのCN分子発光スペクトルより、CN回転温度が、約4600 Kで、発光寿命が約20usであることを確認した。合成試料を純水で還流抽出し、ダブシル化した。その高速液体クロマトグラフ分析により、グリシン、アラニン、セリンなどのアミノ酸が合成されていることを発見した。

研究成果の概要(英文)：In order to simulate high-temperature gas reactions by asteroid's impact on Titan (satellites and planets), the impact reaction experiment by use of a 2 stage light gas gun has been carried out. A polycarbonate bullet is accelerated to 6.5 km/s and hits an iron (water + iron or water + hexane + iron) target, by which many kinds of carbon clusters are produced. Here, sack-like nano-carbons and polymer-encapsulated nano-carbons are successfully produced. From emission spectrum of CN molecules in the hot plume, CN rotation temperature is about 4600 K and CN life-time is about 20 us. Produced carbon samples are refluxed by pure water and dabcylized. The samples are analyzed by a HPLC. As a results, we can confirm production of amino acids (glycine, alanine and serine).

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学

キーワード：衝突気相合成 インパクト反応 小惑星衝突 タイタン 炭素クラスター アミノ酸 衝突ブルーム 有機物合成

1. 研究開始当初の背景

宇宙では、太古の昔から恒星内の核融合反応で莫大な炭素が合成されてきた。この炭素がどのような形で存在するのか解明したい。その例としてタイタン衛星がある。表面は、約 1.5 気圧の窒素で覆われ、メタンの海を持つ。これまで、ここに無数のアステロイド (小惑星) が衝突し、爆発合成反応を起こし、多種の炭素クラスターが合成されて来たと推測できる。ここでは、アミノ酸分子合成の可能性もある。衛星 (惑星) 表面でのアステロイド衝突気相合成による炭素反応の仮説を確かめるため、実験室におけるモデル実験を行うことが重要と考える。

申請者は、平成 18 年度に、2 段式ガス銃 [1] による衝突合成反応により、フラーレンやバルーン状炭素の合成に成功した。[2, 3]

2. 研究の目的

衝突モデル実験により、その仮説を証明したい。

(1) タイタン衛星表面のメタンの海にアステロイドが衝突した結果、高温化学反応により種々の炭素クラスターが合成され、保存されている仮説を確かめる。2 段式ガス銃を用い、飛翔体をターゲットへ衝突させ、高温ブルーム内反応による炭素クラスター合成のモデル実験を行い、合成の過程を実験的に明らかにする。

(2) 高温原子状炭素集団が冷却する時に、炭素クラスターが合成される。合成条件にて、フラーレン、ナノチューブ、バルーン状炭素、金属内包カプセルが合成される。それらの炭素クラスターの合成条件や合成後の安定性について、明らかにする。

(3) アミノ酸やニトリル分子の合成を調べる。

3. 研究の方法

(平成 23 年度)

(1) 軽ガス銃実験用与圧室を開発する。それは、金属円筒状で、入射用薄板窓、ターゲット部を持つ。ターゲットは、液体窒素で -100 °C 程度まで冷却することが可能である。高温ブルームの温度測定、分光測定、プローブ測定が可能である。

(2) 合成された試料は、汚染が無いように回収し、質量分析器、FT-IR、電子顕微鏡などで分析する。バルーン状炭素、金属入り炭素カプセルの合成を確認し、それらの合成量 (合成効率) を見積もる。

(平成 24 年度)

(1) ターゲット部にプラズマプローブ、マルチチャンネル分光器、高速度カメラを設置する。衝突時の発光スペクトルと粒子飛散の様子を測定し、ブルーム部温度、粒子密度およびプラズマ密度を明らかにする。

(2) ターゲット部を冷却し、ターゲット部温度と合成物の関係を調べる。

(3) ターゲット炭素原料 (アルコール、グラファイト、金属含有炭素) を変えて実験を行い、合成クラスター種を調べる。

(平成 25 年度)

(1) ガス銃で合成された試料 (バルーン状炭素、炭素カプセルなど) の安定性を調べる。分析には、電子顕微鏡、ラマン分析器、FT-IR などを用いる。宇宙の長時間環境で、炭素クラスターが安定か (寿命) を調べる。

(2) 炭素カプセルの安定性と能力を調べる。特に、ポリマー内包炭素カプセルの合成方法と安定性を調べる。

(3) 窒素ガス中衝突反応で、アミノ酸などの窒素化合物ができるか調べる。液体クロマトグラフ法でその合成量を確認する。

(4) 3 年間の成果を取りまとめ、学会・国際会議で発表し、論文にて公表する。

4. 研究成果

(1) 惑星や衛星表面に小惑星が衝突し、高温ガス反応により炭素クラスターが合成される反応を再現したい。ここでは、タイタン表面での衝突反応のシミュレーションを行うため、2 段式軽ガス銃を用いた衝突実験を行った。直径 7.1 mm のポリカーボネート弾を 6.5 km/s 程度に加速し、1 気圧の窒素ガス中でターゲットに衝突させる。この実験で、これまでに、フラーレン、炭素ナノチューブ、炭素ナノカプセル、バルーン状ナノ炭素などの炭素クラスター合成に成功している。今回、ターゲットとして、水+鉄や水+ヘキサン+鉄を用いた。図 1 は、ターゲット室内に置かれた与圧室の概略図である。直径 255 mm、長さ 250 mm の金属円筒型をしている。弾は、右側より入射し、与圧室のアルミ箔窓を破り、左側の鉄ターゲット (直径 65 mm) に

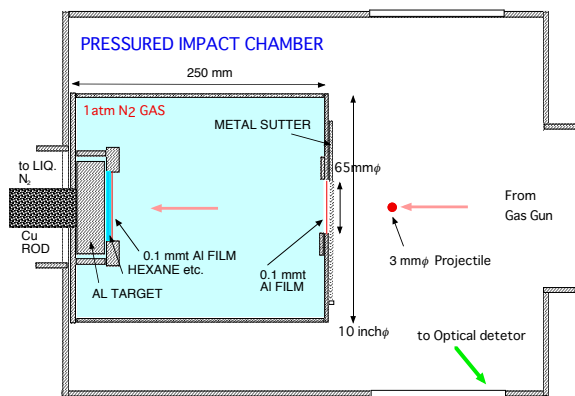


図1 ターゲット室内に置かれ与圧室の概略図。

衝突する。ターゲットには、水などを装填することができる。高温ガス反応で合成された炭素は、与圧室内壁に堆積するので、この試料を注意深く回収して分析した。

(2) まず、与圧室内の窒素ガス圧力が、衝突前後でどのように時間変化するかを測定するため、小型圧力センサー (Metrodyne Microsystem Co.) をターゲット前方に配置して測定した。図2は、窒素ガス圧力の時間変化を示している。衝突により圧力が上昇した後、約60 msの時定数を持って減

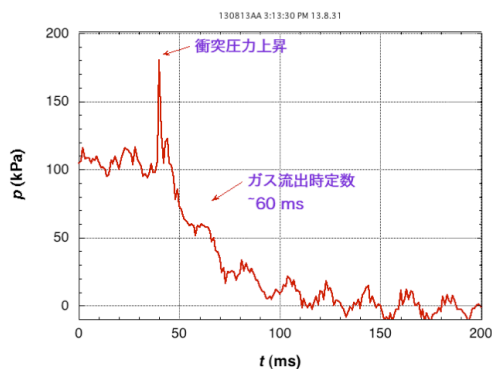


図2 与圧室内窒素ガス圧力の時間変化。

少している。この時間は、衝突反応時間より十分に長い。

(3) 弾衝突による高温プルーム発生の様子は、高速度カメラ (島津 HPV-1) により記録した。図3は、鉄ターゲットにポリカーボネート弾が衝突した時の画像 (4μs おき) である。大きな高温プルームが発生するが、左方向膨張は押しつぶされており、窒素ガスとの衝突がはっきり示される。水

+鉄ターゲットの場合、高温プルームはかなり小さく、その発光時間が短くなる。

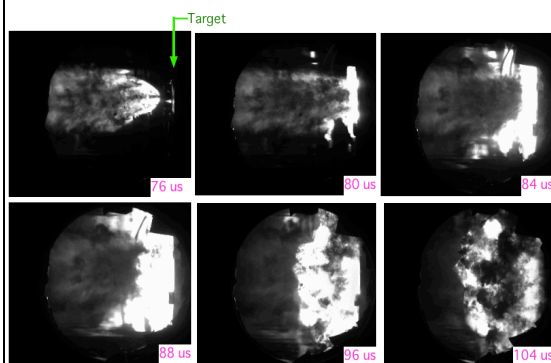


図3 衝突前後の高温プルーム発生の様子(側面画像)。ポリカーボネート弾が鉄ターゲット(20℃)に衝突。

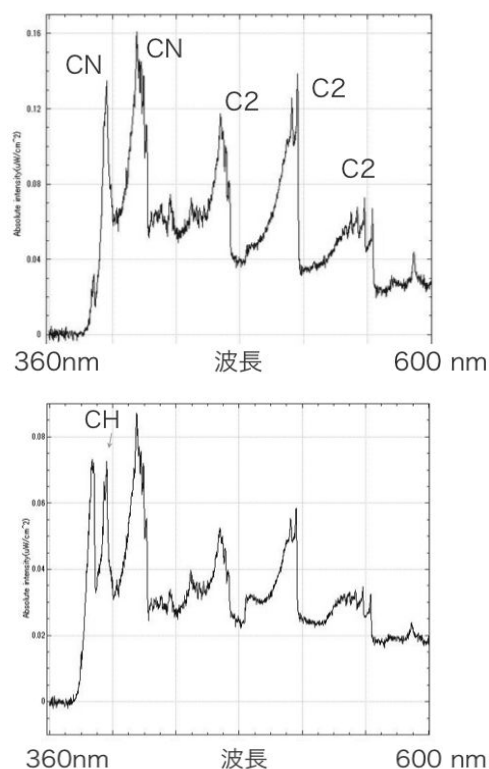


図4 分子発光スペクトルの時間積分値(露光時間1秒)。(上) ポリカーボネート弾が鉄ターゲットに衝突する時。(下) ポリカーボネート弾が水+鉄ターゲットに衝突する時。

(4) この発光を、多チャンネル分光器を用いて分析した (Ocean Optics 社, HR-400)。図4は、1秒の露光時間における時間平均発光スペクトルである。鉄ターゲットの場合のスペクトルが、図4(上) に示される。CN分子とC₂分子の帯スペクトルを明瞭に記録することができた。一方、

水+鉄（ターゲットの場合は、図 4（下）に示されるように、CN、C₂とCHの分子の発光分子スペクトルが記録された。

(5) CN 分子発光スペクトルに着目し、 $\lambda = 380$ nm 付近の帯スペクトル・テール部分を分析した。[4]理論計算のスペクトルとの比較により、CN 分子の回転温度は、約 4600 K であった。

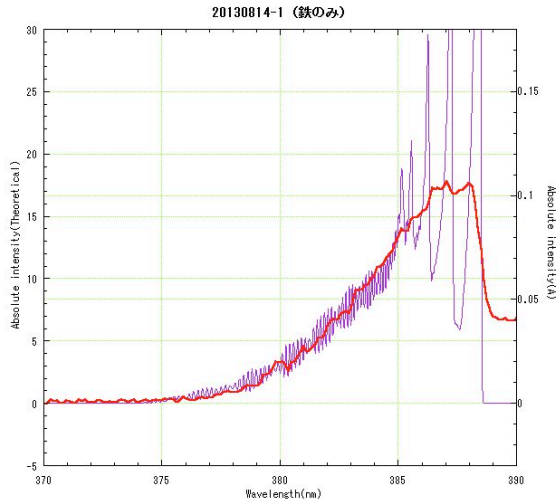


図 5 CN 回転温度を定める為、発光スペクトル(赤線)と理論計算曲線(紫線)をフィッティングし(横軸は波長、縦軸は発光強度)。この場合、回転温度は、4600 K で有った。

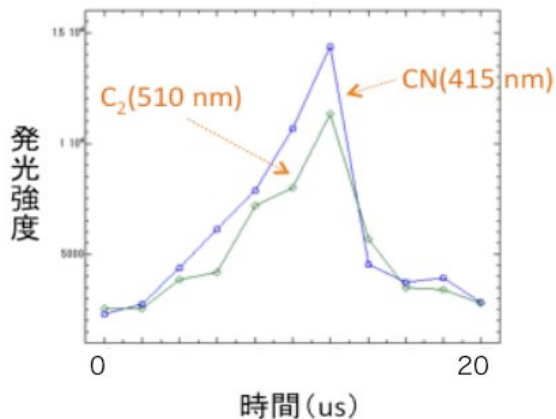


図 6 CN と C₂ 分子の発光の時間変化。

(6) このスペクトルの時間変化を調べるために、ストリークカメラ(浜松フォトニクス社)を用いた。2 μ s ごとのスペクトルを測定した。このスペクトルより、CN と C₂ 分子発光強度の時間変化を求めると図 6 のようになった。発光時間が約 20 μ s であることが分かる。

(7) 高温プルーム内の電子密度を測定するため、直

径 4.0 mm、長さ 10 mm の真鍮電極ラングミュアプローブを、ターゲット端部前方約 3 cm にセットし、電子飽和電流を測定した。電子温度=ガス温度の仮定で、電子密度を見積もると、図 7 の様な結果が得られた。鉄ターゲットの場合、電子密度がかなり高く、約 10^{16} m^{-3} であった。水が存在する場合、気化熱などにより、ガスプルームの温度が下がり、電子密度が減少すると考えられる。

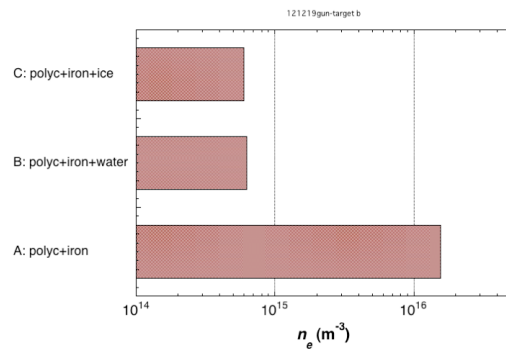


図 7 円筒型ラングミュアプローブを用いた電子密度の測定結果。

(8) 合成された炭素微粒子は、与圧室内壁に敷かれたアルミシート上に堆積する。この試料を分析した。微粒子の形状は、透過電子顕微鏡(Hitachi H-7640、加速電圧 100 kV) で分析した。すでに、炭素ナノ粒子、鉄ナノ粒子は観察されていた。それらを詳しく観測すると、新しい形状のナノ粒子を観察することができた。バルーン状ナノ炭素の表面に他の微粒子が付着していた。つまり、微粒子の表面が新たな反応の場所になることが推測される。一方、口の開いた、バルーン状炭素ナノ粒子も観測された。それらは、内部に他の物質を貯蔵できる。-60 $^{\circ}$ C まで冷却した鉄+氷ターゲットを用いた実験では、袋状炭素が得られた(図 8 参照)。また、図 9 では、ポリマーがカプセル化した炭素が見られる(矢印部分)。この材料合成は、前例が無い(報告者の調査による)。これらより、物質を包む炭素カプセルが種々合成されることが示された。この炭素カプセルは、紫外線を遮蔽するので、内包物質を長期間紫外線から守ると考えられる。

(9) 衝突合成後、与圧室内壁に置かれたアルミシートに炭素すすが堆積する(図 10 参照)。この

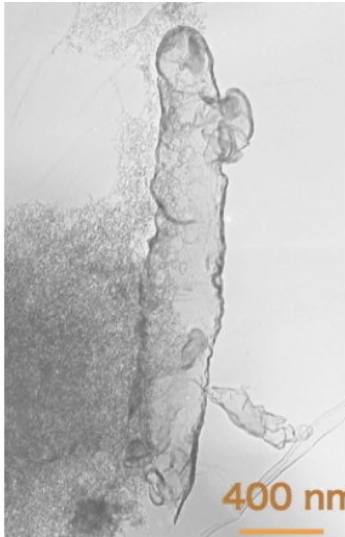


図 8 ポリカ弾を氷＋鉄ターゲット (-60°C) へ衝突させた時作られる、袋状炭素 TEM 写真。

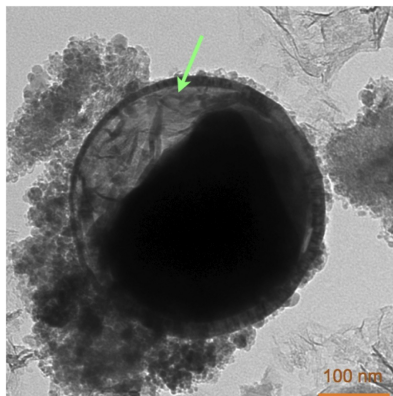


図 9 ポリカ弾を、鉄＋水＋ヘキサターゲットへ衝突させた時に作られるカプセル状炭素ナノ粒子。矢印部分に、ポリマーが内包されている。

試料の質量分析により、ニトリル分子の合成信号が得られている。今回、アミノ酸の合成を確認するため、この試料を注意深く、不純物が混入しないように回収し、高性能液体クロマトグラフ (HPLC, Jasco Gulliver System, wave length, 465 nm) で分析した。この試料の一部を純水で還流し、濾過し、濃縮した。その後、ダブルシル化反応を行った。[5] この液体を HPLC 分析した。そして、17 種アミノ酸標準液、純水ダブルシル化液と比較した。結果として、ポリカーボネート弾が水＋ヘキサ＋鉄ターゲットに衝突した時、約 10 pmol のグリシン、少量のアラニン、プロニンの合成が確認された。水＋鉄ターゲットの時や、鉄ターゲットの時には、より少量のアミノ酸合成が確認された。一方、窒素を加えない、真空衝突実験での試料



図 10 与圧室内壁に置かれたアルミシートに堆積した、黒いすす試料の写真。

では、アミノ酸信号は検出されなかった。再現性分析においては、不純物アミノ酸混入の形跡は無かった。以上より、この衝突反応により、アミノ酸が合成されることが確認できた。現在、HPLC、質量分析、FT-IR 法によるクロスチェックを進めている。

参考文献：

- [1] N. Kawai, K. Tsurui, S. Hasegawa, E. Sato: Rev. Sci. Instrum. **81** (2010) 115105.
- [2] T. Mieno, S. Hasegawa, K. Mitsuishi: Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 125102
- [3] T. Mieno, S. Hasegawa: Appl. Phys. Express **1** (2008) 067006.
- [4] K. Kurosawa, *et al.*: J. Thermophys. Heat Transfer, **23** (2009) pp.463-472.
- [5] JASCO Co, LC application data, No. 430022H (1/2), Feb. 2011.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) K. Kurosawa, S. Ohno, S. Sugita, T. Mieno, T. Matui, S. Hasegawa, “The nature of shock-induced calcite devolatilization in an open system investigated using a two-stage light gas gun”, Earth and Planetary Sci. Lett., **337-338** (2012) 68-76. (査読有り)
URL: <http://www.journals.elsevier.com/earth-and-planetary-science-letters/>
- 2) T. Mieno, S. Hasegawa, K. Mitsuishi, “Production of Various Carbon Nanoclusters by Impact Reaction Using Light-Gas Gun as Simulation of Asteroid Collisions in Space”, Jpn. J. Appl. Phys. **50** (2011) 125102-1-7. (査読有り)

URL: <http://jjap.jsap.jp/>

[学会発表] (計 8 件)

- 1) 三重野 哲、近藤 和彦、大河内 一輝、長谷川 直、黒澤 耕介、「インパクト反応を用いたカプセル状・袋状炭素の合成」、第 74 回応用物理学学術講演会、同志社大、2013. 9. 19.
- 2) 三重野 哲、「ガス中衝突反応におけるブルームと微粒子測定」、平成 25 年度東北大学電気通信研究所プロジェクト研究会 (微粒子プラズマ)、東北大学電気通信研究所、東北大学工学部、2013.9.5、(招待講演)。
- 3) T. Mieno, K. Kondo, S. Hasegawa, K. Kurosawa, "Production of carbon nano- capsules and sack-like nano-carbons by impact reaction in nitrogen gas", 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフエン総合シンポ講演集、大阪大、2013. 8. 7.
- 4) T. Mieno, K. Kondo, S. Hasegawa, K. Kurosawa, "Production of balloon-like nano- carbons in nitrogen gas by impact reaction", 12th Asia Pacific Phys. Conf. (APPC12), Chiba, 2013.7.14-19, 選考有り.
- 5) K. Kondo, T. Mieno, S. Hasegawa, K. Kurosawa, "Measurement of gas plume after impact of a projectile in nitrogen gas by a gas gun", 12th Asia Pacific Phys. Conf. (APPC12), Chiba, 2013.7.14-19, 選考有り.
- 6) T. Mieno, K. Kondo, S. Hasegawa, K. Kurosawa, "Production of balloon-like and sack- like nanocarbons in nitrogen gas by impact reaction", Abst. 12th Asia Pacific Phys. Conf., Chiba, 2013.7.14-19.
- 7) 三重野哲、長谷川 直、黒澤 耕介、第 60 回応用物理学学会春期学術講演会、「衝撃応用の拡がり」シンポジウムの招待講演、「軽ガス中を用いた窒素ガス中反応による炭素クラスター合成」、神奈川工科大学、2013.3.28, 28p-B6、(招待講演)。
- 8) 黒澤 耕介、三重野 哲ほか、2 段式軽ガス銃を用いた開放系気相分析：小規模天体衝突による HCN 合成、地球惑星科学連合大会、幕張、2011.5. 22-27.

[図書] (計 1 件)

- 1) T. Mieno, N. Matsumoto, "Production of carbon nanotubes and carbon nanoclusters by the **JxB** arc-jet discharge", in "CARBON NANOTUBES AND THEIR COMPOSITES, ed. S. Suzuki", INTECH,

May, 2013, pp.3-18.

URL: <http://www.intechopen.com/>

[その他]

ホームページ等

<http://www.ipc.shizuoka.ac.jp/%7Esptmien/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三重野 哲 (MIENO Tetsu)

静岡大学・創造科学技術大学院・教授

研究者番号：50177993

(3) 連携研究者

長谷川 直 (HASEGAWA Sunao)

独立行政法人宇宙航空研究開発機構・

惑星月探査推進グループ・開発員

研究者番号：10399553