

極低温表面原子反応によるメチルアミンの重水素化： 星間分子雲におけるその重水素濃集度の見積もり

大場 康弘¹、千貝 健²、渡部 直樹^{3,4}、香内 晃¹

1. 雪氷新領域部門宇宙雪氷学分野
2. 技術部先端技術支援室
3. 共同研究推進部
4. 雪氷新領域部門宇宙物質科学分野

はじめに

星誕生の場である星間分子雲では、これまでに 140 種以上の分子・ラジカル・イオン (= 星間分子) が発見されている。星間分子の中には、重水素 (D) を含むものも発見されている。たとえば、ホルムアルデヒド (H_2CO) とメタノール (CH_3OH) はともに代表的な星間分子であるが、それらの D 置換体 (HDCO 、 CH_2DOH など) の存在度は標準体 (= 水素 (H) 置換体) の数十パーセントにおよぶ場合がある。このような高い重水素濃集度は、宇宙の平均重水素存在度 ($\text{D}/\text{H} \sim 10^{-5}$) および地球の平均的な重水素存在度 ($\sim 10^{-4}$) と比べて特異的に高い。そのため、星間分子の重水素濃集メカニズムは、化学進化解明のカギとなる重要な研究テーマだといえる。

星間分子の重水素濃集プロセスとして、気相でのイオン-分子反応がよく知られている。これは古くから実験的・理論的に研究されており、ある程度成果をあげてきた (たとえば、Gerlich and Schlemmer 2002)。しかし、メタノールなどの複数重水素置換体の存在量を説明することができないなど、気相反応のみでは星間分子の重水素濃集メカニズムを十分に説明できなかった。そのため、星間塵表面での反応も星間分子の重水素濃集に不可欠であると考えられている。われわれのグループではこれまでに、メタノール、ホルムアルデヒド、そして水の重水素濃集に関する研究をおこない、星間塵表面での反応が重要な重水素濃集プロセスであることを実験的に明らかにした (Watanabe and Kouchi 2008; Oba et al. 2012)。しかし、これまでの星間塵表面反応による分子の重水素濃集に関する研究は、数種の主要な分子 (メタノールなど) を対象としたものに限定されていた。

われわれは現在、星間分子雲におけるメチルアミン (CH_3NH_2) の重水素濃集に注目している。もっとも単純な有機アミン化合物であるメチルアミンは、星間分子雲におけるアミノ酸生成の原料となる可能性があり、生命誕生以前の化学進化 (= 分子進化) プロセスを解明するうえで重要な分子である。 CH_3NH_2 は星間分子雲で発見されているが、その重水素置換体はこれまでに宇宙空間で見つかっていない。それでも、メチルアミンが星間分子雲でメタノールのように重水素濃集している可能性は十分にある。そこで、メチルアミンが星間塵表面での反応でどれほど重水素濃縮するか調べるために、①極低温 (10 K) 固体表面における CH_3NH_2 と D 原子の反応による H-D 置換速度を実験的に求め、

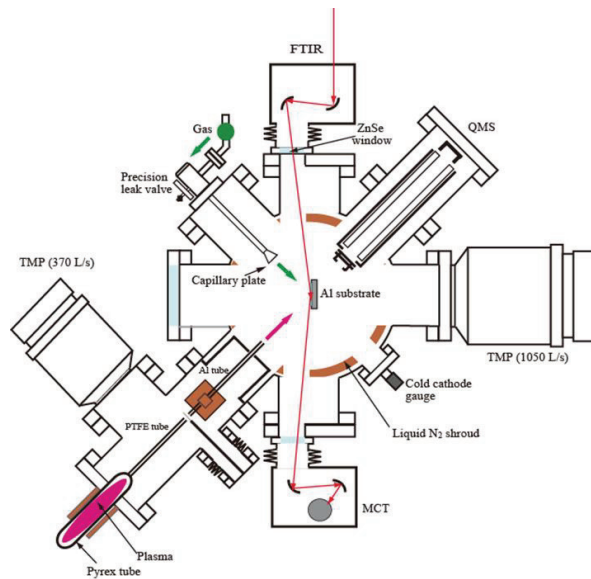


図1 極低温表面反応実験装置 (ASURA) の概略図。

②同様に、メチルアミンの重水素置換体 CD_3ND_2 と H 原子の反応による D-H 置換速度を求めた。そして、③数値計算によって、星間分子雲におけるメチルアミンの重水素濃集度を見積もった。

実験装置・操作

図1に実験装置 (ASURA) の概略図を示す。ASURA は複数のターボ分子ポンプで内部が排気され、到達真空度はおおよそ 10^{-10} Torr 程度である。反応チャンバーの中心に設置された基板 (10 K) 上に、30 分子層程度の固体メチルアミン層を作製した。続いて、原子源で作成した H 原子もしくは D 原子を基板上の固体メチルアミン (CH_3NH_2 、 CD_3NH_2 、 CH_3ND_2 、 CD_3ND_2) へ照射した。H 原子・D 原子はそれぞれ、 H_2 分子・ D_2 分子をマイクロ波放電によって解離させて作製した。反応はフーリエ変換赤外分光光度計 (FTIR) でその場観測した。基板から脱離した分子は四重極型質量分析計 (QMS) で分析した。

実験結果

CH_3NH_2 へ D 原子照射すると CH_3NH_2 量が減少し、それにともない、メチルアミン D 置換体が生成した。これは CH_3NH_2 が D 原子と反応し、 CH_3NH_2 の H が D に置換したことを示す。昇温脱離法^{*1}で D 原子照射後の試料を分析すると、 CH_3NH_2 の水素がすべて D に置換された、 CD_3ND_2 の生成が確認された。また、メチルアミンのメチル基 (CH_3-) はアミノ基 ($-\text{NH}_2$) より速く H-D 交換 (= D 体化) した。

固体 CD_3ND_2 に H 原子を照射すると、メチルアミンのメチル基、アミノ基ともに D-H 交換反応が進行した (= H 体化)。H 原子照射後の試料を昇温脱離法で分析すると、すべての D が H に置換された CH_3NH_2 の生成が確認された。メチル基はアミノ基より D-H 交換速度が速かった。

*1 試料の分析法の一つで、反応基板の温度を一定速度で上昇させ、それにともなって基板から脱離する分子を QMS で検出して同定する。

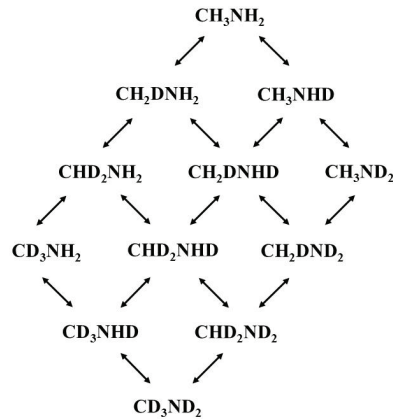


図2 メチルアミンと H 原子・D 原子の反応による水素同位体交換反応経路。
速度の差はあるものの、矢印で示すすべての反応が起きると考えられる。

置換基ごとに H-D 交換と D-H 交換速度を比較すると、メチル基では H-D 交換のほうが速く、アミノ基では H-D および D-H 交換速度に差は見られなかった。相対反応速度について、以下の関係が得られた（カッコ内の数字は速度の相対値）：
メチル基 H-D 交換(1) > メチル基 D-H 交換(0.4) > アミノ基 H-D および D-H 交換(0.1)。

表面反応によるメチルアミンの重水素濃集度

CH_3NH_2 と D 原子の反応による H-D 交換、および CD_3ND_2 と H 原子の反応による D-H 交換は、図2に示す経路で進行すると考えられる。そこで、図2に示すすべてのメチルアミンアイソトポログ*2について反応速度式をたてた。たとえば、 CH_3NH_2 に関しては以下の反応速度式(1)を立てることができる：

$$\frac{dn_{32}}{dt} = -k_{\text{C(H-D)}}n_{\text{D}}n_{32} + k_{\text{C(D-H)}}n_{\text{H}}n_{22} - k_{\text{N(H-D)}}n_{\text{D}}n_{32} + k_{\text{N(D-H)}}n_{\text{H}}n_{31}. \quad (1)$$

ここで、 n_{32} は CH_3NH_2 の量（3 はメチル基の H 原子の数、2 はアミノ基の H 原子の数を意味する）、 k は速度定数（添え字の C、N はそれぞれメチル基、アミノ基について、カッコ内は H-D 交換もしくは D-H 交換を意味する）である。また、 n_{H} 、 n_{D} はそれぞれ、H 原子、D 原子の存在量を示す。12 本の反応速度式を数値計算し、星間分子雲におけるメチルアミンアイソトポログ相対量の時間変化を求めた。

図3に、以下の条件におけるメチルアミンアイソトポログ相対量の時間変化を示す：星間分子雲の水素原子密度 n_{H} が 1 cm^{-3} 、D 原子/H 原子比が 0.01、初期状態 ($t=0$) では CH_3NH_2 のみ存在。時間の経過とともに D 置換体の相対存在量が増加し、メチル基の H が一つ D に置換した CH_2DNH_2 が、典型的な星間分子雲の寿命である 10^6 年後にもっとも多い D 置換体(全体の 2.4%)であった。ついでアミノ基の H が一つ D に置換した CH_3NHD が全体の 0.7%を占め、これら二種の一重水素置換体が、全重水素置換体量の大部分(97.4%)を占めた。このときの $\text{CH}_2\text{DNH}_2/\text{CH}_3\text{NH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{NHD}/\text{CH}_3\text{NH}_2$ 比はそれぞれ 2.5×10^{-2} 、 7.8×10^{-3} という値を示した。これらの値は、星間分子雲におけるメタノールや

*2 化学組成が等しく、同位体組成が異なる分子。

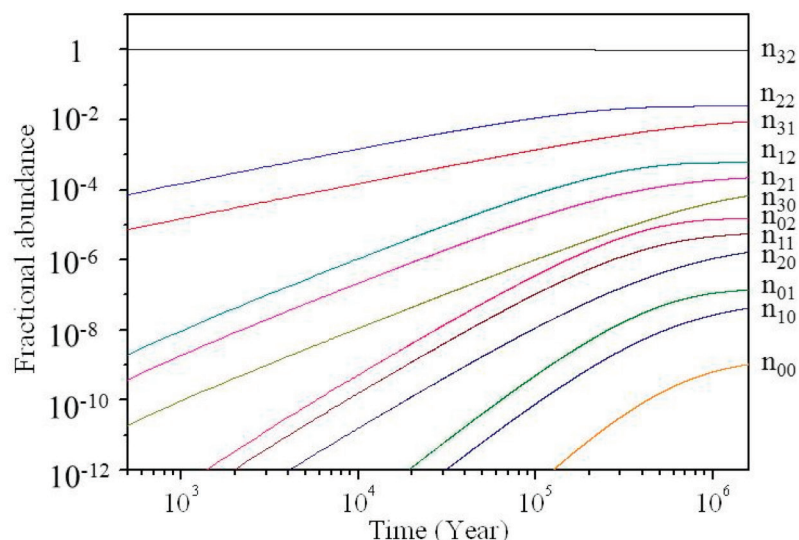


図3 極低温表面反応によるメチルアミンアイソトポログの相対存在量の時間変化。時刻 $t=0$ では CH_3NH_2 のみ存在, D 原子/H 原子比=0.01, 水素原子密度 $n_{\text{H}}=1\text{cm}^{-3}$ を仮定。 n_{XZ} はメチル基の H 原子が X 個、アミノ基の H 原子が Y 個あるアイソトポログの相対存在量を示す：たとえば、 n_{32} は CH_3NH_2 、 n_{11} は CHD_2NHD 。

ホルムアルデヒドなど、重水素置換体が発見されている分子の重水素濃集度に匹敵するほど大きい。したがって、メチルアミンは星間塵表面反応で重水素濃集可能だと結論できる。

おわりに

本研究では、星間分子雲におけるメチルアミンの重水素濃集に関する実験的な研究をおこない、得られた結果を解析して、メチルアミンが星間塵表面反応で重水素濃集可能であることを見出した。一つのグループで実験的な研究とコンピューター解析を取り入れた例は少なく、画期的な研究だといえる。本研究結果は、実際の星間分子雲環境におけるメチルアミンの重水素濃集を議論するうえで重要である。一方で、本研究の重水素濃集モデルでは計算の簡略化のために限られたパラメーターのみを与えて計算しているため、より詳細なメチルアミンの重水素濃集メカニズム解明にはさらに研究が必要である。

参考文献

- Gerlich, D. and Schlemmer S., 2002. Deuterium fractionation in gas-phase reactions measured in the laboratory. *Planetary and Space Science* **50**, 1287–1297.
- Oba, Y., Watanabe, N., Hama, T., Kuwahata, K., Hidaka, H. and Kouchi, A., 2012. Water formation through a quantum tunneling surface reaction, $\text{OH} + \text{H}_2$, at 10 K. *The Astrophysical Journal* **749**, 67 (12pp).
- Watanabe, N. and Kouchi, A., 2008. Ice surface reactions: A key to chemical evolution in space. *Progress in Surface Science* **83**, 439–489.