

平成17年度最優秀発表賞受賞論文

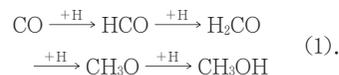
星間塵表面反応による
メタノールの重水素濃集機構長岡明宏¹, 渡部直樹¹, 日高 宏¹, 香内 晃¹1. 星間塵表面反応によるメタノール
分子生成

星・惑星系の母胎である分子雲には、星間塵と呼ばれるサブミクロンサイズのケイ酸塩鉱物微粒子が存在している。惑星系の原材料物質としての星間塵の重要性は言うまでもないが、分子雲を構成する星間分子の生成の場としても星間塵は重要な役割を担っている。

星形成前の分子雲に存在する星間塵は一般に10 K程度と冷たいため、その表面に気相の原子や分子が吸着する。吸着した原子や分子が出会い、反応することによって気相では生成されにくい分子が効率良く生成される。代表的な例として、分子雲の主成分であるH₂分子があげられる。H₂はH原子同士の再結合反応(H + H → H₂)で生成されるが、H₂として安定化するためには、4.5 eV程度の生成エネルギーの一部を捨てなければならない。気相ではガス密度が小さいため、このエネルギーを他の原子や分子(第3体)に渡すことは確率的に難しく、光としても放出できない。ところが、塵表面では生成エネルギーを塵に逃がすことができるため、上記の再結合反応が効率良く進行するのである。

H₂の他に塵表面反応で効率良く生成されると期待されている分子種として、ホルムアルデヒド(H₂CO)、メタノール(CH₃OH)、水(H₂O)、メタン(CH₄)、アンモニア(NH₃)などがある。これらのうち、われわれの一連の実験によって、H₂COおよびCH₃OHについてのみ詳細な生成過程が明らかになっている。

H₂COおよびCH₃OHの生成機構として、分子雲の気相で生成され塵表面に吸着したCO分子に、同様に吸着したH原子が逐次に(次々と)付加する次式の反応が候補と考えられていた。



H₂の場合は活性の高いH原子同士の反応であるため、反応の活性化エネルギーは非常に小さい。ところが、反応(1)の1と3番目のステップは安定分子と原子の反応であるため、2000–3000 Kという高い活性化エネルギーを持つと示唆されていた。H原子のように軽い粒子は10 Kという低温ではド・ブROI波長が大きくなり、波動性が顕著になるため、反応の活性化障壁をすり抜けるトンネル反応が起こると期待されていたが、実際に(1)の反応が10 Kの塵表面で効率的に進行するかどうかは不明であった。最近、われわれのグループは、COとH₂Oの混合固体(10 K)にH原子を照射する実験を行い、(1)の表面反応が進行し、CH₃OHが効率的に生成されることを初めて示した[1]。また、反応速度の固体温度および表面組成依存性をはじめとする素過程に関する様々な情報を得ることに成功し[2-5]、長年未解明であったCH₃OH生成過程に関する理解が飛躍的に進んだ。

2. メタノール、ホルムアルデヒドに
おける重水素濃集

近年の電波望遠鏡を用いた観測によって、H₂COおよびCH₃OH中のHがDに置換された分子(HDCO,

1. 北海道大学低温科学研究所

D_2CO , CH_2DOH , CH_3OD , CHD_2OH , CD_3OH ; 以後、重水素体と呼び、 H_2CO-d_n , CH_3OH-d_n と表記する。ここで、 n : Dの数。)が分子雲で相継いで発見された[6, 7]。興味深いのは、 H_2CO や CH_3OH に対する重水素体の存在比である。DとHの宇宙存在比は $D/H \sim 10^{-5}$ であるのに対し、ある分子雲の気相における $HDCO/H_2CO$, CH_2DOH/CH_3OH 比はともに $\sim 10^{-1}$ という値であった。この重水素の異常濃集は天文学者の注目を集め、その起源が盛んに議論されてきた。

当初は気相反応によって重水素が濃集すると考えられ、理論モデル計算による観測値の再現が試みられた。しかし、観測値を説明することはできず、塵表面反応の必要性が論じられるようになった。これまで考えられた重水素濃集のシナリオは次のようなものである(詳しくは、[8]および[9]を参照して頂きたい)。

進化段階初期の分子雲(H_2 分子の数密度: $\sim 10^4 \text{ cm}^{-3}$)では、気相のHおよびDの大部分はそれぞれ H_2 , HD分子として存在している。H原子の数密度はおおよそ 1 cm^{-3} であり、D原子/H原子比は 10^{-5} である。ところが、気相反応が進行することにより、およそ 10^4 年後には気相のD原子/H原子比が 10^{-5} から 10^{-1} 程度にまで上昇する。分子雲の自己重力収縮の典型的なタイムスケールは 10^6 年であるから、“ほんの一瞬”で気相のD原子/H原子比が 10^{-1} まで上昇してしまうことになる。そして、塵に 10^{-1} の比でDおよびH原子が吸着し、CO分子に逐次に付加することによって、 H_2CO や CH_3OH と同様、 $HDCO$ や CH_2DOH といった重水素体が生成されるというものである。

ところが、塵表面反応モデルに関してはいくつかの問題を含んでいる。観測値を再現するためには、気相モデルで予測されるよりもさらに高いD原子/H原子比で原子を塵に降らす必要がある。また、分子雲では複数のDを含む重水素体も観測されているが、モデルでは生成できない。いずれにしても、反応速度や、生成経路等の素過程に関する情報が乏しいため、多くの仮定を入れざるを得ない状況にある。そもそも、反応が進むかどうかすらも明らかではない。そこで、わ

れわれは塵表面反応による重水素体の生成メカニズム(反応の進行の有無、反応速度および生成経路等)を明らかにするため、次に挙げる反応系を実験的に調べた。i) $CO + D$, ii) $H_2CO + D$, iii) $D_2CO + H$, iv) $CH_3OH + D$, v) $CH_3OH-d_n + D$, vi) $CH_3OH-d_n + H$, vii) $CO + H + D$ (H, D同時照射)。

前号の遊星人[9]でi)–iii)の実験結果を紹介した。本稿ではiv)–vii)の結果[10]を報告し、表面反応による重水素体生成プロセスの総括および観測値との比較を行う。

3. 実験

実験にはi)–iii)の実験で用いたLASSIEと同型の実験システムであるASURA (Apparatus for SURface Reactions in Astrophysics, アシュラ)を用いた。実験システムの詳細は文献[3, 11]を参照して頂きたい。実験内容および手順を以下に簡単に述べる。

まず真空チャンバーを 10^{-10} Torr まで排気する。次に、チャンバー内に設置してあるアルミニウム基板を冷凍機を用いて10 Kに冷却し、試料を蒸着する。本稿で報告する実験では、基板に単一成分の試料ガスを吹き付けて作成した固体を試料とした。試料蒸着後、フーリエ変換型赤外線分光計 (FT-IR) を用いて試料の赤外線吸収スペクトルを測定する。続いて、 D_2 (実験iv, v), H_2 (vi), H_2 と D_2 の混合ガス (vii) からマイクロ波放電により原子を生成させる。原子は冷却管内を通すことによって100 K以下に冷却した後、試料に照射した。原子照射による試料の化学組成の変化をFT-IRでその場観測した。

4. 結果・議論

図1に、前号で掲載した CO , H_2CO , CH_3OH および重水素体 (H_2CO-d_n , CH_3OH-d_n) などからなる塵表面反応ネットワーク図を再掲する。前号のi)–iii)の結果を振り返りながらiv)–vii)の結果を紹介する。

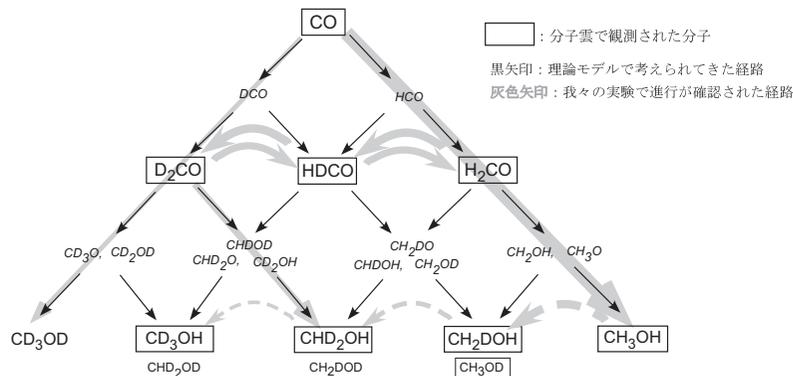


図1: CO, H₂CO, CH₃OHおよび重水素体 (H₂CO-d_n, CH₃OH-d_n) などからなる塵表面反応ネットワーク。黒矢印は理論モデルで考えられてきた反応経路で、右下 (左下) 方向への直線矢印はH (D) 原子の付加反応、弓形の矢印 (H₂CO→HDCO→D₂CO) はH-D置換反応を示す。灰色実線の矢印は前号[9]で、灰色破線の矢印は本実験で進行することが確認された反応経路。中段右方向の灰色弓形矢印 (D₂CO→HDCO→H₂CO) は逆置換反応をあらわす (前号[9]の実験iiiを参照)。最下段、左方向の破線の灰色弓形矢印 (CH₃OH→CH₂DOH→CHD₂OH→CD₃OH) はH-D置換反応をあらわす (実験ivを参照)。線の太さはおおよその実効的な反応速度定数[11]を表している (太い方が速い)。斜体はラジカル分子である。分子雲で観測された分子を四角で囲んだ。

iv) CH₃OH + D

H₂COにD原子を照射したところ、
 $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{HDCO} \rightarrow \text{D}_2\text{CO}$ (2),
 のように、HがD原子に置き換わる“H-D置換反応”が起こることが実験ii)でわかった。では、CH₃OHの場合はどうであろうか？そこで、本実験では4分子層相当量の純粋なCH₃OH固体にD原子を照射し、H-D

置換反応の有無を調べた。

図2にD原子照射前の純CH₃OH固体の赤外線吸収スペクトルおよび原子照射後の変化を示す。D原子を2, 20, 60分間照射した後のスペクトルを見ると、CH₃OHの減少にともない、CH₂DOH, CHD₂OH, CD₃OHが生成されたことがわかる。水酸基(OH)のHがDに置換されたメタノール (たとえば、CH₃ODやCD₃OD) やH₂CO, HDCO, D₂CO, CO等は検出されなかった。

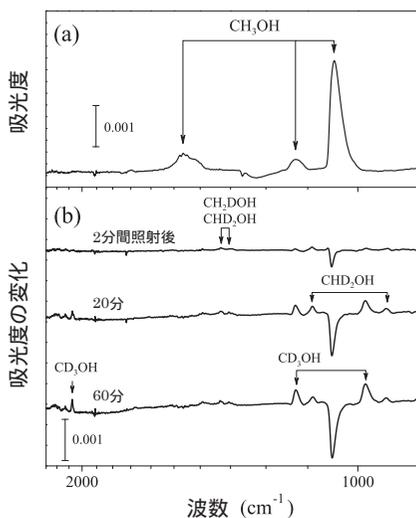


図2: (a) 原子照射前 (初期) の純粋なCH₃OH固体の赤外線吸収スペクトル (温度: 10 K)。 (b) D原子照射による初期組成からの変化。ベースラインより上方 (下方) のピークは初期からの増加 (減少) を意味する。

次に、D原子照射によるCH₃OHおよび生成された各重水素体の存在度の変化を見る。スペクトルの各バンドの面積から得られた初期CH₃OH量に対する各分子の存在度を図3に示す。これを見ると、

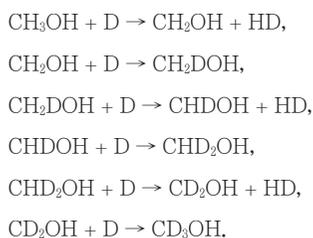


のようにメチル基のHが次々とDに置換され、最終的にCD₃OHとなったところで重水素化が終了することがわかる。CH₃OHの減少量と各重水素体の生成量の和がほぼ一致していることから、減少したCH₃OHは、ほぼ全て重水素体生成に使われたことがわかった。このことから、ホルムアルデヒドと同様にメタノールでも“H-D置換反応”が起こることが明らかになった。置換反応によるCH₃OHの減少は初期蒸着量のおよそ50%で飽和に達した。これまでわれわれが行ってきた

一連の実験から, H (D) 原子のCOやホルムアルデヒド固体内部への拡散は非常に遅く, 原子と試料分子との反応は固体表面でのみ生じることがわかった[3, 4]. したがって, 今回のCH₃OH固体の場合も, 固体内部のCH₃OH分子はD原子と反応することができずに未反応のまま残ったと考えられる. 今後, 初期試料の量を変えた実験などを行い, D原子の拡散距離を測定する予定である.

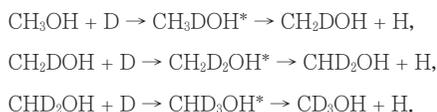
メタノールのH-D置換反応 (3) の具体的なプロセスを考える. 考えられるプロセスとしては, (a) Hの引き抜き+Dの付加反応, (b) HとDの直接交換反応, の2つがあげられる. (a) はメタノール固体表面に吸着したD原子がメチル基のHを引き抜いてHD分子となり, 生成されたCH₂OH等のラジカル分子にD原子が付加して重水素体が生成される次式のような反応である;

(a)



(b) はメタノールとD原子が反応し, CH₃DOH* 等の中間体が生成され, 中間体のメチル基のHとDが交換することによって重水素体が生成される次式のような反応である;

(b)



(a) と (b) の違いはCH₂OH等のラジカル分子を介するか否かである. 本実験ではラジカル分子は検出されなかったが, (a) が重水素体生成に寄与していないとは言いきれない. 前号でも触れたように, 原子とラジカル分子との反応は安定分子との反応よりも格段に反応速度が速いため, 他の分子へと容易に変化してしま

う. そのため, 表面における存在度が安定分子と比べてかなり小さくなるためである.

D原子と低温メタノール固体の表面反応過程はこれまで理論的にも実験的にも調べられてはいないが, ab initio計算でCH₃OHとD原子の気相反応が調べられている[12]. それによると, CH₃OHとD原子の反応には次の2つの反応チャンネルがあるが,



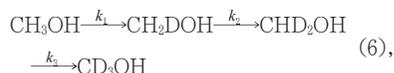
反応(4)の活性化障壁の高さが0.33 eVであるのに対し, (5)はそれより高い0.53 eVとなった. つまり一般的に, メチル基のHが引き抜かれる反応(4)の方が進行しやすい. 本実験では水酸基のHがDに置換された重水素体は検出されなかったため, プロセス(a)を仮定するとつじつまが合うようにみえる. 今後さらに実験を行い, (a) および (b) の寄与を定量的に調べる.

v) CH₃OH-d_n + H

D₂COにH原子を照射した実験iii)では, H₂COへと至る“逆置換反応”が, CHD₂OHへと至るHの付加反応と同程度の反応速度で進行することがわかった. そこで, メタノールの重水素体でも逆置換反応が進行するかどうかを調べるため, CH₃OH-d_n (CH₂DOH, CHD₂OH, CD₃OH, CH₃OD, CD₃OD) 固体にH原子を照射する実験をiv)と同じ実験条件でそれぞれ独立に行った. 結果として, いずれの試料においてもD原子がH原子と置き換わる反応は観測されなかった. よって, H-D置換反応によって塵表面で生成されたCH₃OH-d_nは, 少なくともその後のH原子との表面反応でCH₃OHへと戻ることはないと考えられる.

vi) CH₃OH-d_n + D

実験iv)から, メタノールにおいてH-D置換反応が起こることがわかった. 本実験では, この置換反応;



の各ステップの実効的な反応速度 k_1-k_3 を調べた. k_1

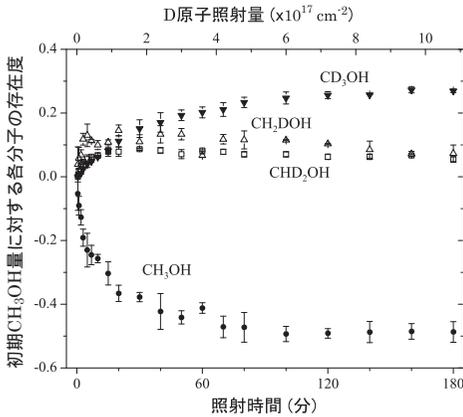


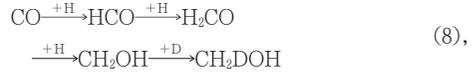
図3：原子照射による初期CH₃OH量で規格化した各分子の存在度の変化(実験iv). 上軸はD原子の総照射量を示す(D原子のフラックス: $\sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

を得るには図3のCH₃OHの減少曲線を1次の指数関数でフィットすれば良い。しかし、 k_2 と k_3 を図3のみから抽出するのは困難である。そこで、CH₂DOH, CHD₂OHを出発分子(試料)としてそれぞれにD原子を照射する実験を行い、出発分子の減少曲線から k_2 , k_3 を求めた。実験条件はiv)やv)と同様にした。実験の結果、 k_1 , k_2 , k_3 の実効的な反応速度の比は、 $k_1=1$ としたとき、 $k_2 \sim 0.5$, $k_3 \sim 0.3$ となった。この比は、D原子の反応相手の数、つまりメチル基に含まれるHの数の違い、および各試料分子のC-H結合の強さの違いに起因すると考えられる。今後、この反応速度比から、(6)の各反応ステップの活性化エネルギー等の情報を抽出し、具体的なプロセスは(a)と(b)のどちらなのかを明らかにしたい。

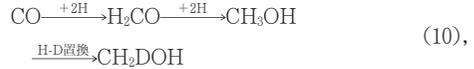
vii) CO + D + H (H, D原子同時照射)

実験vi)までは、安定分子とHまたはD原子の一方との反応過程を調べた。その結果、ホルムアルデヒドおよびメタノールにおいて、H-D置換反応が生じることがわかり、重水素体生成過程として有望であることが示唆された。しかし、HCO等のラジカル分子を出発分子にした実験は技術的に困難なため、ラジカル分子と原子の反応の実効的な反応速度定数は得られていない。つまり、vi)までの実験では、HとD原子の付加

反応のみで重水素体が生成されるような反応(以後、H, D逐次付加反応と呼ぶ)経路、たとえば、



と、H-D置換反応を含む経路、たとえば、



が分子雲における重水素体生成経路として、それぞれの程度寄与するのかを評価することはできない。そこで、表面反応で生成される各重水素体の生成量のうち、H, D逐次付加反応およびH-D置換反応でそれぞれの程度生成されるのかを調べるため、分子雲で最も原始的なCO分子を出発分子とし、HおよびD原子を理論モデルで実現可能な原子比: D/H ~ 0.1 で同時照射する実験を行った。この実験では、上記2つの過程が競合するため、それぞれの寄与をある程度定量的に見積もることができる。

HおよびD原子(D/H ~ 0.1)を純粋なCO固体(10分子層相当, 10 K)に同時照射した。図4に原子照射前の純CO固体の赤外線吸収スペクトルおよび原子照射による変化を示す。COの減少とともにH₂CO, CH₃OH, さらにHDGO, D₂CO, CH₂DOH, CHD₂OH, CD₃OHの生成が認められた。メタノールの水酸基のHがDに置換された重水素体はこの実験でも検出されなかった。

図5に初期CO量に対する各分子の存在度の変化を示す。20分まではH₂COとCH₃OHの増加が目立つ。これは、この時間帯では図1の右端の経路: CO \rightarrow H₂CO \rightarrow CH₃OHの反応が支配的に進行したことを示している。20分でH₂COは最大となり、その後減少に転じる。これは、試料表面のCO分子が消費されつくすとH₂COの供給は停止してしまうが、H₂COはその後もCH₃OHへと変化するからである。

以前行ったCO固体へのH原子照射実験では、CH₃OHの存在度は飽和後変化を見せなかった[4]。一

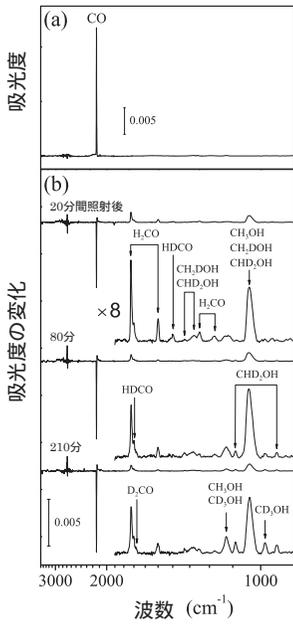


図4 : (a) 原子照射前(初期)の純なCO固体の赤外線吸収スペクトル(温度: 10 K). (b) HおよびD原子照射による初期組成からの変化. 原子のフラックスは, H: $\sim 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, D: $\sim 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (D/H ~ 0.1) である. 各スペクトルの一部を8倍に拡大したものも載せた.

方, 本実験では最大となった後50分頃から次第に減少した. CH_3OH にこれ以上Hが付加することは不可能であるため, CH_3OH が減少するということは, CH_3OH がH-D置換反応で $\text{CH}_3\text{OH-}d_n$ へと姿を変えたことを意味する.

では, 生成された $\text{CH}_3\text{OH-}d_n$ のうち, H-D置換反応を含む経路で生成されたものの割合はどの程度であろうか? CH_3OH と $\text{CH}_3\text{OH-}d_n$ の和を見ることによつて見積もることができる(図5). ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH-}d_n$)は30分頃に飽和に達している. これは, この頃までに原子逐次付加による H_2CO ($\text{H}_2\text{CO-}d_n$)から CH_3OH ($\text{CH}_3\text{OH-}d_n$)への変換が終了したことを意味する. つまり, これ以降は $\text{CH}_3\text{OH-}d_n$ はH-D置換反応のみで生成される. 本実験における75分間の原子照射量が, 分子雲における 10^6 年間の原子照射量に相当する. 75分での各 $\text{CH}_3\text{OH-}d_n$ の量を“総量”とし, 30分から75分までの45分間で生成された量を“置換反応による生

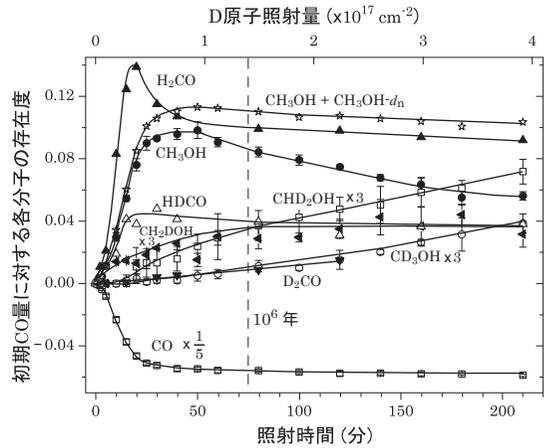
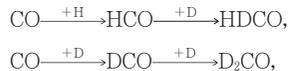


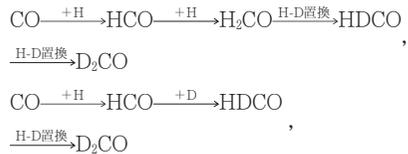
図5 : 原子照射による初期CO量で規格化した各分子の存在度の変化(実験vii). 上軸はD原子の総照射量を示す(H原子の総照射量はD原子の10倍). 各分子の変化を見やすくするため, COの値は1/5倍, メタノール重水素体は3倍にし, 実線のガイドを引いた. $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH-}d_n$ は CH_3OH と3種のメタノール重水素体の合計値である. D_2CO の120分以降のデータは定量化の信頼性に欠けるため載せていない. 分子雲の気相におけるH原子の数密度を 1 cm^{-3} としたときの 1×10^6 年間の総照射量は, 本実験の75分間の原子照射量に相当する.

成量”とすると, 置換反応による生成量の総量に占める割合は, CH_2DOH : 30%, CHDOH : 60%, CD_2OH : 80%となった¹. Dの数が多い重水素体ほどH-D置換反応の寄与が大きいことがわかる.

次に, HDCOおよび D_2CO の生成経路を考える. これらの生成経路としては, H_2CO やHDCOを経由しないH, D逐次付加反応のみによるもの,



または, H-D置換反応を経るもの,



が考えられる.

仮に, HDCOが前者の逐次付加反応のみで生成されたとすると, 照射したD原子/H原子比は0.1であるため, HCOへのH原子に対するD原子の付加確率は

1. 30分以前でもH-D置換反応は起こっているため, この見積もりは下限値である.

D/H \leq 0.1 となり², HDCO と H₂CO (+CH₃OH) の存在比は HDCO/(H₂CO+CH₃OH) \leq 0.1 になると思われる³. ところが, 照射開始から終了 (210分) までの HDCO/(H₂CO+CH₃OH)比はおよそ0.2で一定であった。したがって, H-D置換反応 (H₂CO \rightarrow HDCO) が速やかに進行し, HDCOの生成量の50%以上がH-D置換反応によって生成されたと考えられる。

HDCOの存在度を見ると20分頃から徐々に減少している。これは, 主にH-D置換反応によるHDCOの生成が終了し⁴, さらに他の分子へと変化したためである。HDCOにHまたはD原子が付加し, CH₃OH-*d_n*へと変化する過程は観測されなかったので (実験iiおよびiii), その分子はD₂COということになる。実際, D₂COの存在度を見ると, 20分頃から増加しはじめており, D₂COのほぼ全てがHDCO \rightarrow D₂COのH-D置換反応によって生成されたと考えられる。

生成されたD₂COは, その後H原子と反応しCHD₂OHへと変化したと思われるが, この経路の寄与はCHD₂OH生成量の40%以下である。また, H原子の付加後にDが付加した場合, CD₃OHが生成されるが, その寄与はCD₃OHの生成量の20%以下となる。ちなみに本実験ではCD₃ODは検出されなかったため, D₂COへのD原子逐次付加反応はかなり遅いことが示唆される。

以上をまとめると, D原子/H原子比 \sim 0.1で10 KのCO固体にHおよびD原子を照射した場合, 生成された各重水素体のうち, (2) および (3) に示すH-D置換反応 (合計5ステップ) の少なくとも1つのステップを経て生成された分子の割合は次のとおりである。HDCO \geq 50%, D₂CO \sim 100%, CH₂DOH \geq 30%, CHD₂OH \sim 100%, CD₃OH \sim 100%。H, D逐次

- HCO等のラジカル分子と原子の反応における活性化エネルギーは一般に小さく, HとDの付加反応速度に大差はないと考えられるため。
- H₂COはH原子と速やかに反応しCH₃OHへと変化するため, HCOから右へ行った割合はH₂COとCH₃OHの和となる。
- メタノール固体内部への原子の拡散距離は短いため (実験ivを参照), 固体表面がCH₃OHまたはCH₃OH-*d_n*で覆われてしまうと内部のH₂COはDまたはH原子と反応できずに未反応のまま残ってしまう。

付加反応のみで生成されるのはDを1つ含む重水素体: HDCO, CH₂DOHだけであり, 複数のDを含む重水素体はH-D置換反応を必ず経て生成されることから, 特に複数のDを含む重水素体の生成過程として, H-D置換反応が極めて重要であることがわかった。

5. 観測との比較

前章では, 特に複数のDを持つ重水素体生成プロセスとしてのH-D置換反応の重要性を示した。本章では, 実験vii) から得られたメタノールおよびホルムアルデヒドのD/H比 (H₂CO-*d_n*/H₂CO, CH₃OH-*d_n*/CH₃OH) を分子雲 (IRAS16293-2422) の気相の観測値[6, 7]と比較し, 分子雲で観測されたホルムアルデヒドおよびメタノールのD/H比を塵表面反応で再現できるかどうか検証する。

観測値は気相の値であり, 実験結果は固相の値であるが, 次の理由から比較を行う上で大きな問題はないと考える。IRAS16293-2422はその中心に太陽質量程度の原始星を持つ分子雲である。その気相で観測されたH₂CO, H₂CO-*d_n*, CH₃OH, CH₃OH-*d_n*は, 星形成前の冷たい時期に塵表面反応で生成され, 塵に凍りついていたH₂CO, H₂CO-*d_n*, CH₃OH, CH₃OH-*d_n*が, 中心星からの加熱によって気相へと蒸発したものであると考えられている。原始星の年齢は10⁴年程度であるため, 蒸発後の気相反応は進んでおらず, 塵表面反応で達成されたH₂CO-*d_n*/H₂CO, CH₃OH-*d_n*/CH₃OH比が気相でもほぼ保たれている[13]。

実験vii) およびIRAS16293-2422の観測[6,7]から得られたH₂CO-*d_n*/H₂CO, CH₃OH-*d_n*/CH₃OH比を図6に示す。実験結果は観測値を良く再現していることがわかる。特筆すべきは, 複数のDを含むD₂CO, CHD₂OH, CD₃OHの存在度が観測値と同程度もしくはそれを凌駕していることである。これまでの塵表面反応モデルではなし得なかったものであり, H-D置換反応という新たな重水素体生成プロセスの賜であると言える。

本実験ではD原子/H原子比 ~ 0.1 でCO固体に原子を照射したが, この比をもう少し小さくした場合 $\text{CH}_2\text{DOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 比が上がり, $\text{CHD}_2\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ および $\text{CD}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{OH}$ 比が下がることが予想され, より観測値に近づくと思われる. D原子/H原子比を変えた実験を今後行い, 観測値をより良く再現できる原子比を特定するとともに, 固体の温度や組成等の違いが重水素体生成過程に与える影響も調べていく予定である.

6. まとめ

前号と本稿で星間塵表面反応による星間分子の重水素濃集過程を紹介した. 重水素濃集過程を扱った研究はこれまで非常に多くなされてきたが, 塵表面反応に着目した研究は少なく, 実験的研究が皆無であったこともあって塵表面反応過程はブラックボックスとなっていた. われわれは塵表面反応による重水素体生成過程を初めて実験的に調べ, H-D置換反応というこれまで報告されていなかったプロセスによって, ホルムアルデヒドおよびメタノールの重水素体が効率的に生成されることを明らかにした. 水, アンモニア, メタンにおいてはH-D置換反応が観測されなかったことから, H-D置換反応がホルムアルデヒドおよびメタノール特有のものであり, これらのD/H比が他の分子より高くなっている原因の一つであると考えられる. 今後は, 本稿で報告した反応系をさらに詳しく調べるとともに, 水, メタン, アンモニア等の生成過程および重水素濃集過程を調べ, それらの生成環境を明らか

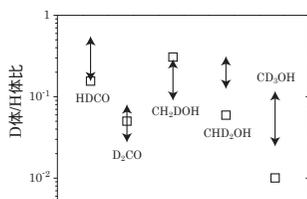


図6 : $\text{H}_2\text{CO}-d_n/\text{H}_2\text{CO}$ および $\text{CH}_3\text{OH}-d_n/\text{CH}_3\text{OH}$ 比の分子雲における観測値[6, 7]と実験結果(vii)の比較. □: 観測値, 矢印: 実験値. 実験値は分子雲の $1-2 \times 10^6$ 年間に相当する75-150分の範囲の値である.

にすることで惑星系の形成過程にまで踏み込むことができると考えている.

7. 謝辞

本研究で用いた実験装置を開発するにあたり, 北海道大学低温科学研究所技術部の新堀邦夫, 中坪俊一, 藤田和之, 石井弘道の各氏に大変お世話になりました. 感謝申し上げます. また, 有益なコメントを下された匿名査読者の方に感謝いたします.

参考文献

- [1] Watanabe, N. and Kouchi, A., 2002, *Astrophys. J.* 571, L173.
- [2] Watanabe, N., Shiraki, T., and Kouchi, A., 2003, *Astrophys. J.* 588, L121.
- [3] Hidaka, H., Watanabe, N., Shiraki, T., Nagaoka, and., & Kouchi, A., 2004, *Astrophys. J.* 614, 1124.
- [4] Watanabe, N., Nagaoka, A., Shiraki, T., and Kouchi, A., 2004, *Astrophys. J.* 616, 638.
- [5] 渡部ほか, 2004, *遊星人* vol. 13, 226.
- [6] Loinard, L. et al., 2000, *Astron. Astrophys.* 359, 1169.
- [7] Paris, B. et al., 2004, *Astron. Astrophys.* 416, 159.
- [8] 相川祐理, 2005, *遊星人* vol. 14, 168.
- [9] 渡部ほか, 2005, *遊星人* vol. 14, 175.
- [10] Nagaoka, A., Watanabe, N., and Kouchi, A., 2005, *Astrophys. J.* 624, L29.
- [11] Watanabe, N., Nagaoka, A., Hidaka, H., and Kouchi, A., 2006, *Planet. Space. Sci.* in press.
- [12] Kerkeni, B. and Clary, D.C., 2004, *J. Phys. Chem.* 108, 8966.
- [13] Ceccarelli, C. et al., 2001, *Astron. Astrophys.* 372, 998.