特集

最新放射線化学（応用編）

28 宇宙と放射線化学

柴田裕実[†]

大阪大学産業科学研究所

大阪府茨木市美穂ヶ丘8-1

[†]shibadanuki@mac.com

宇宙では宇宙線や太陽風・フレアなどの電離性放射線（紫外線を含む）が、簡単な分子からPAH（多環芳香族炭化水素）のような大きな分子に至るまで、その分解、生成に何らかの形で関与している。現在までに宇宙で発見された分子が関わる化学反応や生命の起源に関わる化学反応・化学進化について、現在知られていることについて概観する。

宇宙に関わる放射線化学の研究対象としては、1) 上に述べた宇宙という自然環境における分子生成に関する分野、2) 宇宙で活動する際に必要となる材料（例えば耐放射線性高分子や半導体）や放射線検出器などの開発分野が考えられるが、ここでは1) のみを対象とする。

Key Words: cosmic rays, molecular clouds, poly-aromatic hydrocarbons, astrochemistry, astrobiology

1. 宇宙における放射線、元素、分子

1・1 宇宙放射線

宇宙空間は紫外線、X線、 γ 線などの光子、電子、陽子、重粒子などの粒子、と、ありとあらゆる電離性放射線で満ちている。一般に宇宙線と呼ばれているのは高エネルギーの放射線であり、太陽を起源とする太陽宇宙線（太陽フレアや太陽風と呼ばれるもの）と銀河系内で発生する銀河宇宙線と呼ばれる高エネルギー粒子があり、そのエネルギーは観測されているもので 10^{20} eVにも及ぶ。銀河宇宙線（陽子、ヘリウム、炭素（酸素を含む）、鉄）のエネルギースペクトルを図1に示す。

地上に振り注いでいる宇宙線は銀河系外からも飛来しているが、ほとんどは銀河宇宙線である陽子が一番多く、ヘリウムはその数%、炭素は約0.1%、鉄は約0.01%、で数100MeV/nから1GeV/n（単位eV/nは核子当たりのエネルギー、あるいはeV/u, eV/amuとも書き（統一）原子質量単位当たりのエネルギーである）付近にピー

図1 地上で計測された宇宙線の微分エネルギースペクトル。スペクトルは上から水素、ヘリウム、炭素、鉄を示す。水素上の線はモデル計算により星間物質による減弱がない場合を表す。Simpson J. A., *Ann. Rev. Nucl. Part. Sci.* (1983) から引用¹⁾

クを持つ。なお、図にはないが、宇宙線全体の約2%は電子と陽電子である。

太陽系内では主に太陽風が放射線源となっている。太陽風には約100keV位までの電子、陽子、紫外線、X線などが含まれており、それ以外にも太陽フレアからMeV領域の陽子、ヘリウム、酸素、鉄などの重粒子が飛来し地球周りの電離圏、成層圏などの化学反応に寄与している。太陽活動が不活発な次期には（太陽活動は11年周期で活動しているが、1600年代後半には活動が著しく低下し寒冷化が起こった）、太陽風や太陽フレアの影響が小さくなり、太陽系及び地球周りに形成されている磁場圏の構造が変化して（単に磁場が弱くなるだけではない）地球上に降り注ぐ銀河宇宙線が増えるので、その現象が雲形成に関与し、雲が増えることで太陽光が遮られ地球の寒冷化を招いているのではないかと仮説が出され、最近、CERNの他、いくつかの加速器施設で実験が進められている。

宇宙には上述の宇宙線の他、宇宙（星間）塵（宇宙（星間）ダストとも言う）と呼ばれるサブミクロンサイズの固体微粒子も高速（～100km/s）で飛び交っていて、星間物質と衝突すると高温プラズマを発生し、放射線と同じような作用を及ぼすので、重要な存在である。宇宙塵は星間ガスより作られ星形成の重要な役割を担っているが、最近、その表面で様々な分子が生成されていると考えられようになり、研究室での実験が進められている。

1・2 宇宙の元素と分子

一口に宇宙と言っても、銀河のような遠くの宇宙、天の川銀河系、太陽系のような少し近くの宇宙、さらには地球を含めた近傍の宇宙、と様々な様相があるが、最近では銀河系の恒星周辺に系外惑星が多数発見され、地球と同じ環境を持つ惑星も存在するとのことで、化学進化や生命に関する宇宙観測の強化とこれらを統一的に考える議論が活発になってきている。

宇宙は極限環境（極低温から高温、超高真空から超高压）での放射線化学の反応場を提供している。これらの反応場においては地球上では起こりにくい反応もあり（例えば宇宙では衝突が極めて少ないので長時間安定に存在するが、地上の実験室では衝突によってすぐに構造が変わってしまうような分子に関わる反応）、宇宙の模擬実験では確認できないので、反応の全貌の解明がなかなか容易でないことが推測される。

宇宙に存在する元素は、恒星内部で軽い元素から主に核融合反応や核反応を経て、重元素が生成された。地球上で見られるすべての元素が合成されたが、その内訳は水素、ヘリウムが99%で、その他の元素は全部合わせても1%にすぎない。

宇宙に存在する様々な分子は水素を出発点として、主に紫外線や高エネルギーの電子、陽子による電離から化学反応が始まった。水素やヘリウムのガスが主成分である星間雲や水素分子とその他の気体分子、そして微粒子でできた分子雲といわれる領域では、主にイオン-分子反応やラジカル反応によって次第に大きな分子が作られていったと考えられる。まず水素と炭素、酸素を含む系でどのような反応が進んだかについて、現在考えられている反応系を以下に示す²⁾。

まず、紫外線は分子雲の内部深くまでは進入できず、主にX線やγ線、高エネルギーの粒子線によって水素分子が電離される。電離した水素分子イオンは、直接あるいは解離・電荷移動などを経て、水素分子とのイオン分子反応によってH₃⁺分子イオンとなるが、これ以上は水素とは反応しない。

分子雲の中では水素分子の次に豊富なのが炭素や酸素であるが、それぞれ単体ではなく、CO分子として存在している。H₃⁺分子イオンはそのCOと反応を起こし、HCO⁺分子になり、

その後電子と再結合してCOに戻り、電離平衡状態に達する。

他の分子の生成も H_3^+ から始まる。生命の発現にとって重要とされる水 H_2O の形成に関して見てみよう。 H_3^+ はまず原子状酸素とイオン分子反応で OH^+ 、さらに水素分子と反応し OH_2^+ 、 OH_3^+ を形成する。 OH_3^+ はこれ以上水素分子とは反応せず、電子と再結合し、水が生成される。

水素に次に多いヘリウムも同様に放射線によって電離されるが、電荷移動、イオン分子反応の他、一価の電離ポテンシャルが24.6eVと大きいので、二次電子や再結合で生じるヘリウムの準安定励起状態もペニングイオン化（電離ポテンシャルがヘリウムの準安定状態の準位より低い原子分子と衝突すると連続準位への励起移動により電離される）を通して容易に他の原子分子を電離できるので、ヘリウムからも前述の反応を起こすことができる。

紫外線や宇宙線による電離の後、以上述べたように化学反応によって分子が生成されていくが、分子雲表層付近の分子は紫外線によって分解されることもあり、生成と分解を繰り返しながら大きな分子へと進化していく。

また暗黒星雲のような暗い天体では、地上及び人工衛星に搭載された望遠鏡による赤外観測により直径1ミクロン以下の宇宙塵が多数存在することがわかり、複雑な分子はその固体表面で形成されたと考えられている。宇宙塵は低温下で炭素やケイ酸塩からなるコアの上に揮発性の一酸化炭素、水、メタノール、アンモニアなどの氷（アイスマントル）が付着したものが宇宙塵モデル（グリーンバーク・モデル³⁾）として考えられていて、紫外線が及ぶ領域では塵

表面でのイオン、ラジカルによる化学反応が、また紫外線が及ばない領域では宇宙線による塵の表面における電離、解離、スパッタリング等による種々のイオンや原子分子、ホットアトム及び内部に生成されたイオンやラジカルによる反応が進行して複雑な分子が生成されたとする説が有力である。この説では反応が進むと難揮発性の無機・有機物のマントルが揮発性分子の下に形成され、次第に大きな塵となり、星や惑星形成の一翼を担うものとなる。

宇宙塵における分子生成は光・放射線化学反応のみならずラジカル・中性反応やトンネル反応も進行していると考えられるが、具体的な反応過程は簡単な系でも十分には理解されていない。例えば直鎖型炭素は C_6 まで発見されており、以下のような連続した反応で作られていると考えられているが⁴⁾、もっと大きな炭素分子の生成に関しては簡単に説明できない。

これまでに宇宙物質に対する赤外や電波の観測によって、結構複雑な分子が分子雲や暗黒星雲の至るところに存在することがわかってきた。2017年9月現在、200以上の分子が観測されているが、最も大きな分子はフラーレン C_{60} である。発見された分子の特徴としては、1) 不飽和炭化水素系分子が多い、2) イオン種が存在する、3) フリーラジカルのような反応性が高い分子が多く存在する、ことがあげられる。イオンの存在は分子雲が少し電離していることを示すものであるが、実験室でのデータが少ないこともあり、まだ10数種のイオンしか観測されていない。また反応性が高い分子は地上の実験室では超高真空下でさえ、すぐに衝突し反応してしまうので、単独で存在することが難しい。例えば HC_{11}N のような直線炭化水素のような長い分子は大振幅振動をしていて、少しの刺激でポテンシャルエネルギーが低く安定な環状分子へと変化してしまうので、地上実験室では孤立系分子として測定することは難しいと

考えられる。多環芳香族炭化水素 (PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon) のような環状分子も銀河系内で広く分布していることがわかっている⁵⁾。宇宙空間にある炭素の20%以上がPAHの形態をしているという説もある。不思議なことに、アミノ酸は太陽系内で発生した隕石や彗星中で発見されているにもかかわらず、いまだ太陽系外で発見されていないが、これも時間の問題であろう。つい最近、天の川銀河中心付近のいて座B2分子雲で初めてキラル分子である酸化プロピレン ($\text{CH}_3\text{CHOCH}_2$) が発見された⁶⁾。後で述べるようにキラル分子は生命の起源を考える上でとても重要な鍵であり、極めて重要な発見であるが、今後は多くのキラル分子が発見されるであろう。

これまで発見された分子種は理科年表や東京理科大学理学部築山研究室のWEB⁷⁾に掲載されているので参照されたい。ここでは、例として10以上の原子を持つ分子を以下にあげる。

$\text{CH}_3\text{CHOCH}_2$ 酸化プロピレン
 $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ アセトン
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ プロパナール
 $\text{CH}_3\text{C}_5\text{N}$ *メチルシアノジアセチレン
 HC_8CN *シアノテトラアセチレン
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}$ メチルトリアセチレン
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$ エチルメチルエーテル
 C_6H_6 ベンゼン
 HC_{10}CN *シアノデカペンタイン
 C_{10}H_8 ナフタレン
 C_{60} フラーレン
 PAH 多環芳香族炭化水素

他に検出が報告されているが他の観測者による確認がされていない分子として、最も単純なアミノ酸であるグリシン ($\text{H}_2\text{NH}_2\text{CCOOH}$) 及び糖の一種のジヒドロキシアセトン ($\text{CO}(\text{CH}_2\text{OH})_2$) がある。これらの分子は生命の起源に関わる分子であり、確認が待たれる。上にあげた分子を見ても身近な分子と宇宙にしかない分子(*印)とがあり、地球にない分子はどのようにしてできたのか、興味深いところであ

る。放射線化学が関与しているか否かはわかっていないが、少なくともエネルギーを必要とした初期過程では放射線化学反応が進んだと考えてよいであろう。

ALMA望遠鏡(チリのアタカマ砂漠に建設された66台の干渉計型ミリ波電波望遠鏡群)の完成で、より広い空間で、より高解像度による観測が行われ、今後多くの分子が発見されるものと考えられる。

2. 化学進化と生命の起源 (Astrochemistry と Astrobiology)

宇宙の化学と密接に関連しているのが生命の起源である。生命の起源が宇宙にあり、生命そのものが地球に運ばれた、あるいはその起源物質が地球に運ばれて生命が誕生したとする説がアレニウス式で有名なノーベル賞受賞者である S. A. Arrhenius によって提唱された (Panspermia 説) が、宇宙のいろいろなところで水や有機物の存在が明らかになるとともに、最近ではこれまで見えなかった惑星(系外惑星)が宇宙の至るところに発見され、天文観測で宇宙での生命体探査が重要テーマとなっている。

そもそも太陽系もその昔は分子雲の中にあったと考えられるので、分子雲の中で形成された分子が太陽系内に持ち込まれたのは間違いないとみてよいが、それらの分子から一体どこで、どのような過程を経て生命体になったのか、長年の研究にもかかわらずわからないのである。アミノ酸の生成過程すらもいまだわかっていないのが実状である。現実には宇宙での化学反応は膨大な時間を費やして行われ、様々な変遷を受けているので、地上で同じような反応過程を模擬するのは実験も計算も非常に難しいが、ここでは原始地球や分子雲でのアミノ酸など生命関連有機物の生成についての放射線化学との関わりで現状を見ることにする。

2.1 原始地球での化学進化

原始地球に存在した分子を用いて生命の起

源を調べるのに、最初に放射線化学的な模擬実験を行ったのは1951年にカリフォルニア大学のサイクロトロンからの40 MeVの陽子を二酸化炭素と鉄イオンを溶かした水溶液に照射したW. M. Garissonらであろう。この実験では原始地球の海洋を想定したものであったが、ギ酸とホルムアルデヒドの生成が確認されている⁸⁾。

1953年にはS. L. Millerらが原始地球大気に雷が落ちるという想定で、メタン、アンモニア、水素、水を含む気体で放電を起こし、生成した有機物の中にグリシンやアラニンなどのアミノ酸が含まれていることを見いだした⁹⁾。放電は電子加速と同じことであるから放射線による化学反応と考えてよい。

これらの実験から60年以上経過したが、この間、紫外線を含む放射線、熱、衝撃波等を用いた多くの実験が、原始地球大気をいろいろ想定して行われ、反応前の試料にメタンとアンモニアが含まれていればアミノ酸が生成されることが見いだされている。しかし原始大気は最初考えられていたメタンやアンモニアを含む「強還元型」ではなく、二酸化炭素や窒素を主成分とする「弱還元型」であることがわかってきた。これらの気体からはアミノ酸はほとんど生成しないが、K. Kobayashiらは高エネルギーイオン照射による生成物を酸加水分解することで多種類のアミノ酸が生成されることを見いだした¹⁰⁾。また照射後の生成物には同定ができていない多くの有機物らしきものが生成しており、これらがアミノ酸の前駆体と考えられている。しかしこれらの生成過程は全くわかっていない。

2・2 分子雲、暗黒星雲での化学進化

分子雲や暗黒星雲内での簡単な分子の生成に関しては1章で述べたが、まだ発見が確認されていない生命の起源に関わるアミノ酸や糖のような分子が、分子雲や暗黒星雲内のような環境でどのようにして生成するのかというのが放射線化学の主題となる。基本的に極低温下での紫外線、高エネルギー粒子によるガスや宇

宙塵表面分子の電離と分解、その後の反応を通じて次第に大きな分子が形成されたと考えられる。塵の表面は多種類の分子の水で覆われており、高エネルギー粒子の固体内反応が中心となり、エネルギー密度が高い状態、つまり高密度励起状態での反応過程が進行すると考えられる。

このような環境での模擬実験が世界的に行われ、一酸化炭素・アンモニア・水の混合気体をクライオスタット内の10 Kに冷却した金属板に吹き付けて凍結し、高エネルギー陽子線を照射する。生成物を取り出し、加水分解すると、アミノ酸が検出された¹¹⁾。陽子線の代わりに紫外線を用いても同様な結果が得られた¹²⁾。このことは、分子雲においてもアミノ酸の前駆体が存在することを示唆している。

3. 宇宙における化学進化を理解するための放射線化学の課題

1) 宇宙にある分子の同定

これは放射線化学の課題ではないかもしれないが、宇宙の赤外線観測では未だ同定されていないラインが沢山あり、地上の実験室で色々なイオンや複雑な分子の基礎データの測定や計算を行う必要がある。これらのイオンや分子を作るための道具として放射線源が有効である。

2) 極限環境や複数の異種分子が関わる環境での放射線化学反応過程を解明すること

反応過程がとても広範な時間範囲に及ぶので、実験方法を開発する必要がある。生成された分子種の同定をどのように行うか、も課題である。

3) いくつかの放射線が同時に作用する場合の反応過程の理解

実際の宇宙では1種類の放射線だけが関与するのではなく同時に多数の放射線が照射される。パラメータが多すぎて地上での実験はなかなか困難を伴うが、いくつか寄与の大きなパラメータを抽出して実験や計算を行う必要がある。

4) ホモキラリティの問題

アミノ酸は左手型のL体と右手型のD体が存在するが、地球の生体はL体のアミノ酸のみを用いている。しかし無生物的にアミノ酸を合成するとL体もD体も等量できるラセミ体となる。宇宙でもこのようなことが起こっているのだろうか。実は起こっているらしい。1997年にJ. R. Croninらがマーチソン隕石に含まれていたアミノ酸を詳しく分析した結果、イソバリンなどのアミノ酸にL体過剰を発見した¹³⁾。なぜこのようなことが起こるのだろうか。

円偏光した紫外線、X線、γ線や偏極した電子、陽子などの粒子による分子への照射の結果であるとの説もあるが光以外では実証されていない¹⁴⁾。一方、宇宙に様々な場所で偏光した放射線源が見つかっているし¹⁵⁾、最近の観測でキラル分子が見つかったという報告もある。宇宙での地球型の生物が持つアミノ酸形成に向けて、いろいろと材料が出揃ってきたので、放射線化学としては如何にしてキラル分子が作られたか、そのプロセスを調べなければならない。そのためには偏光あるいは偏極した放射線源が必要となる。光については放射光施設を利用すれば比較的容易に偏光ビームが得られるが、偏極粒子が利用できる施設は少ないので、ビームの開発も含めて実証実験を進める必要がある。

文 献

- 1) Simpson, J. A., Elemental and isotopic composition of the galactic cosmic rays, *Annu. Rev. Nucl. Part. Sci.*, **33**, 323–381 (1983)
- 2) (a) シリーズ現代の天文学6「星間物質と星形成」第1部星間物質
(b) Molecular Hydrogen in Space, ed., F. Combes and G. Pineau des Forets, Cambridge Univ. Press, (2000)
- 3) Greenberg, J. M. and Li, A., Evolution of Interstellar Dust and its Relevance to Life's Origin Laboratory and Space Experiments, *Biol. Space Sci.*, **12**, 96–101 (1998)
- 4) (a) Herbst, E., Interstellar Chemistry in the Gas and on the Surface of Dust Particles, In Solid State Astrochemistry, NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers (2000)
(b) Tielens, A. G. G. M., The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium, Cambridge Univ. Press, (2005)
(c) Ehrenfreund, P., Irvine, W., Becker, L., Blank, J., Brucato, J. R., Colangeli, L., Derenne, S., Despois, D., Dutrey, A., Fraaije, H., Lazcano, A., Owen, T., Robert, F. and ISSI-Team, I.S.S.I., Astrophysical and astrochemical insights into the origin of life, *Rep. Prog. Phys.*, **65**, 1427–1487 (2002)
- 5) Leger, A. and Puget, J. L., Identification of the “un-identified” IR emission features of interstellar dust? *A&A*, **137**, L5–L8 (1984)
- 6) McGuire, B. A., Carroll, P. B., Loomis, R. A., Finneran, I. A., Jewell, P. R., Remijan, A. J. and Blake, G. A., Discovery of the interstellar chiral molecule propylene oxide (CH₃CHCH₂O), *Science*, **352**, 1449–1452 (2016)
- 7) 東京理科大学理学部築山研究室WEBにある星間分子リスト, http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/tsukilab/research_seikanlist.html
- 8) Garrison, W. M., Morrison, D. C., Hamilton, J. G., Benson, A. A. and Calvin, M., Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions by ionizing radiation, *Science*, **114**, 416–418 (1951)
- 9) Miller, S. L., A production of amino acids under possible primitive earth conditions, *Science*, **117**, 528–529 (1953)
- 10) Kobayashi, K., Kaneko, T., Saito, T. and Oshima, T., Amino acid formation in gas mixtures by high energy particle irradiation, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **28**, 155–165 (1998)
- 11) Kasamatsu, T., Kaneko, T., Saito, T. and Kobayashi, K., Formation of Organic Compounds in Simulated Interstellar Media with High Energy Particles, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 1021–1026 (1997)
- 12) Muñoz Caro, G. M., Meierhenrich, U. J., Schutte, W. A., Barbier, B., Arcones Segovia, A., Rosenbauer, H., Thiemann, W. H.-P., Brack, A. and Greenberg, J. M., Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues, *Nature*, **416**, 403–406 (2002)
- 13) Cronin, J. R. and Pizzarello, S., Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids, *Science*, **275**, 951–955 (1997)
- 14) Takano, Y., Takahashi, J., Kaneko, T., Marumo, K. and Kobayashi, K., Asymmetric synthesis of amino acid precursors in interstellar complex organics by circularly polarized light, *Earth Planet. Sci. Lett.*, **254**, 106–114 (2007)
- 15) Fukue, T., Tamura, M., Kandori, R., Kusakabe, N.,

Hough, J. H., Bailey, J., Whittet, D. C., Lucas, P. W., Nakajima, Y. and Hashimoto, J., Extended high circular polarization in the Orion massive star forming region: implications for the origin of homochirality in the solar system, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **40**, 335–346 (2010)

Abstract

Modern Radiation Chemistry (Applications)

28 Radiation Chemistry in Space

Hiromi SHIBATA[†]: ISIR, Osaka University, 8-1 Mihogaoka, Ibaraki-shi, 567-0047 Osaka, Japan, [†] shibadanuki@mac.com

Ionizing radiation plays an important role to produce large organic molecules such as long linear molecules and PAH (Poly-Aromatic Hydrocarbons) molecules as well as small molecules like hydrogen in interstellar circumstances. A brief overview of chemical reactions and chemical evolution in space is described. Some of the important open issues that are related to chemical evolutions in the origin of life are also reviewed.