

### 3. 物質の歴史

化学は物質の多様性にかかわる学問であり、身の回りの自然には化学的多様性が満ちあふれている。しかし、物質世界は、はじめからそのような多様さを持っていた訳では無かった。したがって、物質に歴史性を見出すことは、基本的な物質観として重要である。また、それだけでなく、生命が作り出した化学的多様性は化学という学問を進める上で非常に示唆的でもある。

#### 3. 1 元素合成

■**宇宙の始まり** 宇宙は 137 億年前にビッグバンと呼ばれる大爆発と共に生まれたという。時間が経過すると宇宙の膨張と共に温度が下がり、はじめの 3 分ほどの間に陽子と中性子から重水素核 ( $^2\text{H}$ )、ヘリウム ( $^4\text{He}$ )、リチウム ( $^7\text{Li}$ ) などの軽元素核が合成されたと考えられている。このときの平均熱エネルギーはこれら軽元素のイオン化エネルギーより大きかったので、原子は完全にイオン化した状態にあった。このような状態を**プラズマ**という。その後 30 万年ほど経って、温度が 3000 K ほどに低下すると電子と原子核が結合した中性原子が大部分を占めるようになった。こうしてようやく私たちがよく知っている化学物質を主体とする世界ができあがったことになる。なお、最新の宇宙科学の成果によれば、ここで話題にした（そして化学の対象として話題にする）「普通の物質」は、全宇宙の 5% 以下であるともいわれている。

■**原子核の結合エネルギー** 宇宙の始まりから 30 万年ほどが経過して「普通の物質」からなる世界ができたとしても、この段階では軽元素しか存在していないので、現在、私たちが目にするような物質世界の多様性は望むべくもない。重元素も含めた様々な元素が存在することが物質世界の多様性を担保しているわけである。

宇宙空間に漂う軽元素を主体とする物質が万有引力によって互いに引き合い、塊を作る。重力エネルギーが熱に変わって、中心部では高温高压になる。一定の条件を満たすと、水素やヘリウムの原子核が結合してより重い原子核を作る

ようになる。このとき余分なエネルギーが熱となって輝くようになった星が恒星である。

恒星の内部で進行する元素合成でどのような元素が合成され得るかは原子核の結合エネルギーを見ると推測できる。アインシュタインが明らかにした質量 ( $m$ ) とエネルギー ( $E$ ) の等価性 ( $E = mc^2$ ,  $c$  は真空中の光速) により, 原子核の質量 ( $M$ ) と原子核を構成する陽子 (質量  $m_p$ ) と中性子 ( $m_n$ ) の総和の差は原子核の結合エネルギーに比例する:

$$\Delta m = M - (Z m_p + N m_n) \quad (3.1.1)$$

ここで,  $Z$  は陽子数すなわち原子番号,  $N$  は中性子数である。  $\Delta m$  を質量欠損という。核子 (陽子と中性子) 1 個あたりの結合エネルギー  $\Delta mc^2 / (Z + N)$  を計算すると図 3.1 が得られる。単位の MeV は  $e$  を電気素量 (電子および陽子の電荷の絶対値, 約  $1.6 \cdot 10^{-19}$  C) として  $10^6 e \cdot (1 \text{ V}) \approx 1.6 \cdot 10^{-13}$  J である。1 mol では  $10^6 F \cdot (1 \text{ V}) \approx 96.5 \text{ GJ mol}^{-1}$  であるから ( $F$  はファラデー定数), 原子核の結合エネルギーは化学反応にかかわるエネルギー (およそ eV の程度) より何桁も大きいことがわかる。したがって, 化学反応において原子核は全く影響を受けないと考え

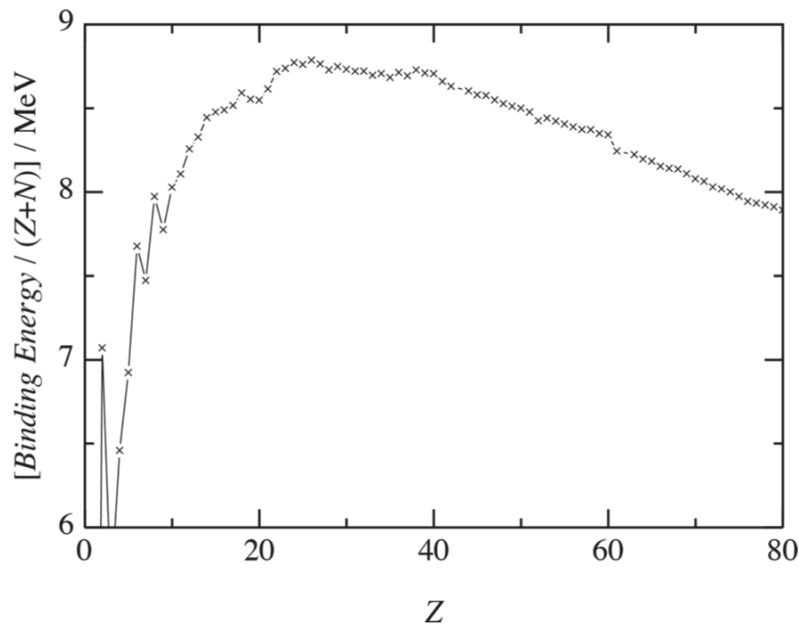


図 3.1 存在量の最も多い安定同位体核の結合エネルギー (核子 1 個あたり)

て良い。逆に、同位体は化学的にはほとんど同じ性質を示すともいえる<sup>1</sup>。ここに自然の階層性の物質的根拠の一端を見ることができる。同様に、室温程度の気相において分子が持つエネルギーはおおよそ meV の程度であり (8 章)、「分子 (全体) の運動」を考えることの妥当性にも同様の事情がある。

恒星の内部で進行する元素合成反応 (核反応) は、温度に応じて次のように考えられている。以下では元素合成研究の習慣に従って燃焼という表現を用いるが、通常の意味の「燃焼」とは異なっていることは言うまでもない。

$T \approx 2 \cdot 10^7 \text{ K}$	水素燃焼による ${}^4\text{He}$ の合成
$T \approx 2 \cdot 10^8 \text{ K}$	ヘリウム燃焼による ${}^{12}\text{C}$ および ${}^{16}\text{O}$ の合成
$T \approx 7 \cdot 10^8 \text{ K}$	炭素燃焼による (Ne – Al) の合成
$T \approx 1.5 \cdot 10^9 \text{ K}$	ネオン燃焼による Mg の合成
$T \approx 3 \cdot 10^9 \text{ K}$	酸素燃焼による (Si – Ca) の合成
$T \approx 4 \cdot 10^9 \text{ K}$	ケイ素燃焼による (Cr – Cu) の合成

この最終段階で最も安定な Fe が合成される。錬金術が目的とした元素の変換は、化学反応という「普通の方法」では無理で、核反応という非常に大きなエネルギーの世界でのみ可能なのである。逆に言うと、日常的に核反応が起きるような世界では、もはや元素は相互変換可能なものと認識され、「化学」は成立しなかったと考えられる。

実際には、恒星の寿命やどの段階まで元素合成が行われるかは恒星の質量によって決まっている。現在の太陽ははじめの水素燃焼の段階にあり、あと 50 億年ほどはほぼ同じ状態を保つと考えられている。一方、太陽の 10 倍以上の質量の恒星では、最後のケイ素燃焼の末に中心に Fe のコアが形成されるが、燃え尽きた後に重力に抗しきれず重力崩壊をおこし、超新星爆発の後に中性子星やブラックホールが残されると考えられている。超新星爆発で宇宙空間にまき散らされた元素は次に誕生する恒星の素になる。

---

<sup>1</sup> 同位体の濃縮が可能なることからわかる通り、厳密に同じではない。一般に差は軽元素ほど大きくなる。また、ヘリウムでは量子力学的な効果が大きく、 ${}^4\text{He}$  (通常同位体) と  ${}^3\text{He}$  (原子炉で「合成」される) では液体の性質が大きく異なる。

■**超重元素の合成** 図 3.1 から熱平衡反応によつては Fe より原子番号の大きい元素を合成することができないことがわかったが、実際には図 3.2 に見られる通り Fe より原子番号の大きな元素が存在し、物質世界を豊かにしている。こうした元素はどのようにして合成されたのだろうか。

ある種の超新星爆発においては中性子が非常に過剰になると考えられている。中性子は電荷をもたないので、原子核との衝突において電氣的斥力を受けないため、反応しやすい。原子核が中性子と反応して質量数を増やす現象を中性子捕獲という。一般に中性子過剰な核は不安定で  $\beta$  壊変をおこすが、中性子が非常に高密度に存在する場合には  $\beta$  崩壊する以前に次の中性子を捕獲し、 $\beta$  崩壊によつて原子番号が増える形で超重元素が合成されたと考えられている。このようなメカニズムが妥当と考えられることは、図 3.2 において存在量の多い元素が特定の中性子数の付近に集中していることに現れている。これは、原子核が特定の中性子数をもつときに特に安定になることに起因している。このときの「特定の数」を**魔法数**という。原子が特定の電子数で相対的に「安定」になるのと似た事情である。

■**不安定核の壊変** 元素合成の過程で現れた中性子過剰な原子核のように、不安定な原子核は自発的に壊変し、安定化する（安定な原子核に行き着くまで壊変を続ける）。壊変の様式としては、 $\alpha$  粒子（ヘリウム原子核、 ${}^4\text{He}^{2+}$ ）を放出する  $\alpha$  壊変、電子（または陽電子）を放出する  $\beta$  壊変（ $\beta^+$ 壊変）、原子核が核外の電子を捕獲する **EC 壊変**（電子捕獲壊変）、高エネルギーの光子を放出する  $\gamma$  壊変、および**自発的核分裂**がある。 $\alpha$  壊変では核の電荷が  $2e$  だけ減少し（電荷の保存）、原子番号  $Z$  が 2 小さくなる。 $\beta$  壊変・EC 壊変では放出・捕獲されるのが電子か陽電子かによつて核の電荷が  $e$  だけ増減し原子番号も変化する。光子は電磁波の量子（4 章）なので核の電荷に変化は無く原子番号も不変である。壊変に際して放出される  $\alpha$  粒子、電子、光子を、それぞれ  $\alpha$  線、 $\beta$  線、 $\gamma$  線といい、これらを総称して**放射線**という。図 3.1 からわかる通り原子核反応のエネルギーが非常に大きいので、どの様式で壊変するにせよ放射線のエネルギーは、化学反応に伴うそれに比べて極めて大きい。

■半減期 実験によれば、壊変する原子核と崩壊の様式を指定すると、壊変は完全に確率的に起きる。ここでいう確率的とは、特定の原子核に注目したときに、いつ壊変が起きるかは全く予想できないが、一定の時間内に壊変する確率はしっかりわかる（実験的に決められる）ということである。原子核が  $N$  個（大きな数）あるとき、原子核 1 個が単位時間あたり壊変確率  $\lambda$  で壊変するなら、原子核の数の減少量  $-\Delta N$  は、時間  $\Delta t$  内の壊変数に等しいから

$$-\Delta N = \lambda N \Delta t \quad (3.1.2)$$

と書ける。これは、 $\Delta t$  を小さくした極限において反応速度 ( $dN/dt$ ) を用いて

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N \quad (3.1.3)$$

と書き直すことができる。反応速度が反応物の量に比例するこのような反応を一次反応という。放射性原子核の壊変は一次反応である。式(3.1.3)から  $N$  の時間依存性が

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (3.1.4)$$

と求められる。ここで  $N_0$  は時刻  $t=0$  における原子核の数である。これから時間が  $\tau = 1/\lambda$  だけ経過すると残った原子核の数が  $1/e$  になることがわかる。 $\tau$  を平均寿命という。原子核の数が半分になる時間  $t_{1/2}$  も一定であり、

$$\frac{N(t+t_{1/2})}{N(t)} = e^{-\lambda t_{1/2}} = \frac{1}{2} \quad (3.1.5)$$

から

$$t_{1/2} = \frac{\log_e 2}{\lambda} = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad (3.1.6)$$

であることがわかる。 $t_{1/2}$  を半減期という。放射性核種の平均寿命や半減期は、原子核の置かれた環境（化学形態、温度、圧力など）には全くと言って良いほど影響を受けないことが知られている。ただし、EC 壊変は核外電子の捕獲という他の様式に無い特徴を持つため、核の置かれた化学的環境にわずかに依存し、たとえば  $C_{60}$  に閉じ込めた  ${}^7\text{Be}$  の半減期は孤立原子状態に比べ 0.83% だけ短くなると報告されている。

半減期は原子核の種類によって様々で、極めて短いものから宇宙の年齢をは

るかに超える長いものまである<sup>2</sup>。式(3.1.4)から、同じ数の放射性原子核があるとき、平均寿命あるいは半減期が長いものほど放出される放射線の総量は弱くなり、短いものほど強くなる。寿命の長い元素は恒星内での燃焼反応や超新星爆発によって作られ天然に存在するのに対し、寿命の短い元素は合成されても宇宙の歴史において無くなってしまいそうである。にもかかわらず、寿命の短い元素が天然に見出されるのは、寿命の長い不安定核が崩壊して寿命の短い不安定核に常に壊変していること、および宇宙線（宇宙から飛来する放射線）によって大気圏内で不安定核の生じる核反応（たとえば  $^{14}\text{N} \rightarrow ^{14}\text{C}$ ）が定常的に起きていることに由来している。宇宙線が作る放射性核種の定常的な存在を利用することにより、同位体存在比の測定によって歴史資料の年代測定が行われている。

放射線のエネルギーは、先に述べた通り原子レベルの現象としては非常に大きいので、例外的なことに、原子1個毎の壊変を実験的に捉えることができる<sup>3</sup>。このため、放射性物質の量は、巨視的な物質を表すモルではなく、壊変数に基づいて定量することがある。1 sで（平均して）1個の原子が崩壊する放射性物質の量を1ベクレル（記号：**Bq**）という。式(3.1.2)から  $N = (1/\lambda) \text{ s}^{-1} = \tau / \text{s}$  のとき1 Bqであるから、たとえば  $\tau = 30 \text{ y} = 30 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 \text{ s} \approx 9.5 \cdot 10^8 \text{ s}$  の放射性核種の1 Bqは  $9.5 \cdot 10^8 / 6.0 \cdot 10^{23} = 1.6 \cdot 10^{-15} \text{ mol} = 1.6 \text{ fmol}$  である。通常の化学が扱う物質に比べて極めて小さいことがわかる。こうした特徴を利用した放射化学分析という極微量分析法がある。

■連鎖反応 常識的な意味での「環境」は上述の通り放射性原子核の崩壊にほとんど何も影響を与えないが、高エネルギーの中性子が頻繁に原子核に衝突する等の「非日常的な環境」では核反応が生じ、放射線の減衰の速さに変化が起きる。たとえば、天然のウランの大部分は非分裂性の  $^{238}\text{U}$ （半減期  $4.46 \cdot 10^9 \text{ y}$ ）であるが、0.7%含まれる  $^{235}\text{U}$ （半減期  $7.04 \cdot 10^8 \text{ y}$ ）は自発的核分裂を起こす。こ

---

<sup>2</sup>  $^{209}\text{Bi}$  の半減期は  $1.9 \cdot 10^{19}$  年とされている。

<sup>3</sup> 2012年にわが国初の新元素の合成が話題になったが、原子1個ずつを捉える実験が行われたのは言うまでも無い。これまで3原子が検出され、それぞれ独立に原著論文として報告された。

のとき2ないし3個の中性子を放出する。 $^{238}\text{U}$ は中性子を捕獲しても核分裂しないが、 $^{235}\text{U}$ は中性子を捕獲すると不安定になって核分裂を起こす。このときも数個の中性子を放出する。したがって、 $^{235}\text{U}$ の濃度が高く放出された中性子を他の $^{235}\text{U}$ 核が捕獲するという条件<sup>4</sup>が満たされると、1個の原子核の崩壊をきっかけに核分裂が連鎖的に起きることになる。このような反応を**連鎖反応**という。このとき核反応に伴う大きなエネルギー発生が起きる。連鎖反応が急激に進行すると核爆発になる。一方、連鎖反応が穏やかにかつ継続的に起きよう工夫された装置を原子炉という。連鎖反応の仕組みを単純に考えると「穏やか、かつ継続的に」連鎖反応を起こさせるには相当、微妙な条件が必要なことが想像されよう。しかし、実は、人為的に作った原子炉以前に、約20億年前に地球上に天然の原子炉がガボンのオクロという地に約20万年にわたって存在したことが知られている。この時代には地球上の放射線元素の同位体組成が今とは異っており（ $^{235}\text{U}$ の割合が高かった）原子炉が働く条件が自然に作られ得た。ちなみに天然原子炉の可能性は、1972年の実際の発見をさかのぼること16年、1956年に地球化学者の黒田和夫が指摘していた。

■**元素存在度** 宇宙の元素組成は恒星内部における元素合成によって刻々と変化している。さらに、先に述べた通り、恒星を形づくっている物質は星の誕生・進化・死を通じて「輪廻転生」している。この意味で私たちの身の回りの物質世界の元素組成はその前史を含め太陽系の歴史を反映している。現在、考えられている太陽系の元素組成を図3.2に示す。この組成は、原子が特定の波長の光を吸収するために太陽光線のスペクトルに暗線（**フラウンホーファー線**）が現れること、その強度が元素存在量に比例することや、太陽系誕生時の組成を保存していると考えられる隕石の分析などによって決定されたものである。

原子の数で比較をすると水素が圧倒的に多く、90%以上を占める。次がヘリウムであり、この両方で99.9%に達する。つまり、私たちの身の回りの物質世界の多様性は、太陽系全体から見ればほんの0.1%の原子によってもたらされている。

---

<sup>4</sup>燃料となる $^{235}\text{U}$ のウラン中濃度、量、物質の形、衝突する中性子のエネルギーなど。

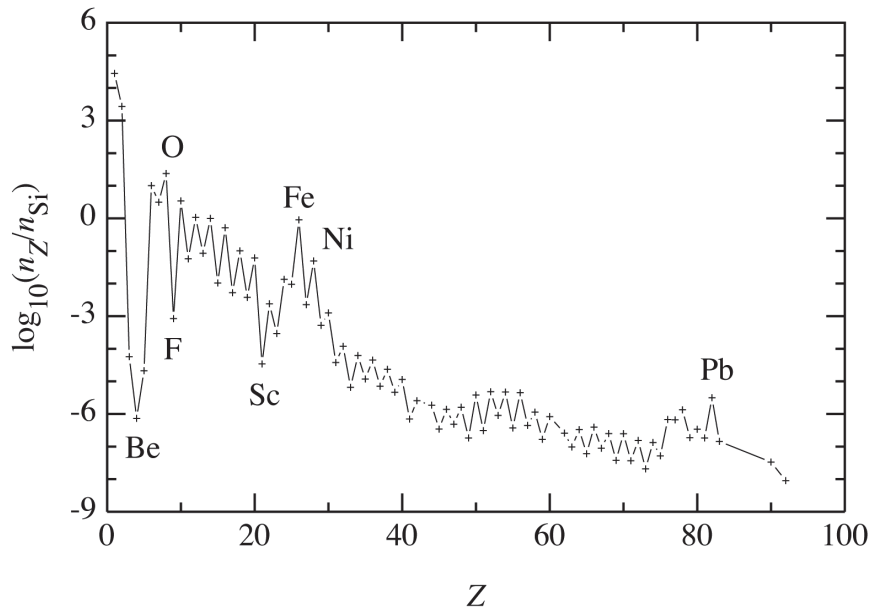


図 3.2 太陽系の元素存在度 (アンダースとグリヴェッセによる)

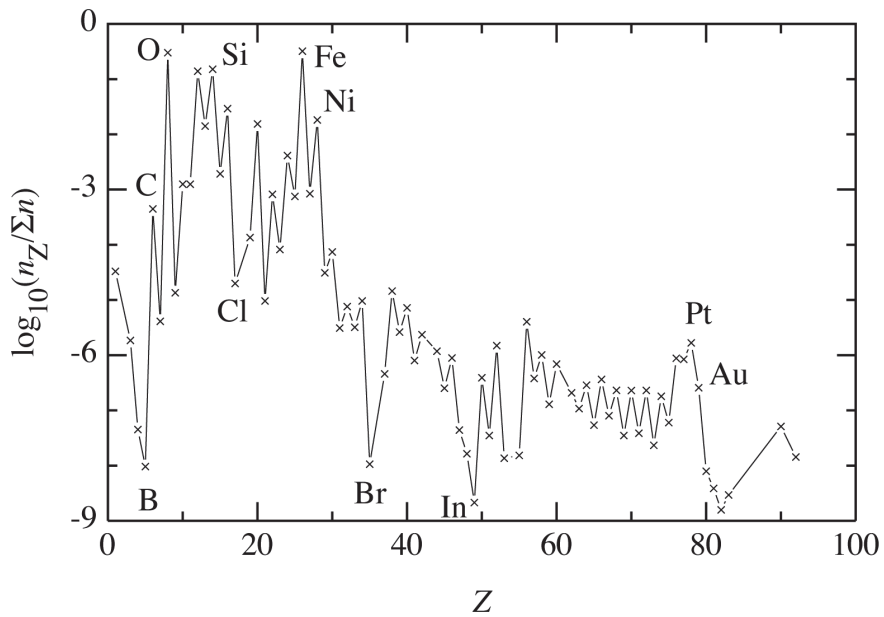


図 3.3 地球の元素組成 (モーガンとアンダースによる)

実はこれは驚くには当たらない。太陽系の質量のほとんど (99.87%) が太陽に集中しているからである。

地球の元素組成を図 3.3 に示す。全体的には図 3.2 と類似性が認められ無いわけではないが、いくつかの元素の存在量が著しく少ないなど、異なった特徴も



ある。地球誕生の段階では組成は水素、ヘリウムのような気体を除けば太陽系全体の組成と大きく違わなかったと考えられるから、現在の地球の元素組成は歴史の産物である。各元素の性質により宇宙空間に逃げ去ったりしたため、この意味で元素組成は「化石」としての意味を持っているともいえる。実際、オクロの天然原子炉はウランの同位体組成の異常をきっかけに発見された。現在の地球では大気 (N, O, H など)、海洋圏 (H, O, N など)、地殻・マントル (O, Si, Al, H, Na, Ca, Fe, Mg, K など)、コア (Fe, Ni など) の化学的組成はそれぞれで著しく異なっている。

### 3. 2 物質進化

■**宇宙空間における物質進化** 宇宙空間には核反応によって生じた種々の元素が存在している。宇宙空間において最も多い分子はやはり水素 ( $H_2$ ) とヘリウムである。この次に多い分子は CO であるといわれている。これらは分子分光学を応用した電波望遠鏡による観測で検出される。生命の起源や「宇宙生物」とのかかわりで有機分子が精力的に探索されているのはよく知られている。

宇宙空間は、地上で実現できる最高の真空度よりもさらに 3 桁ほど「からっぽ」の超高真空であるから、通常の状態では他の原子・分子との衝突で壊れてしまう「不安定」な分子も存在できる。たとえば直線状の  $HC_{11}N$  などという分子も発見されている。

■**生命と地球** 地球上では水の存在という稀な条件が幸いして、長い時間をかけた物質進化の後に、複雑な有機化合物の運動形態として生命が誕生した。生命を物質科学としてどのように理解するかは最先端の研究課題であり、その一端は**生物化学**で学ぶことになろう。いずれにせよ、非常に多種類の化学物質を高度に制御された形で配置・配列し、またそれらの化学反応を実現している。たとえば、**酵素**が特定の反応のみを選択的に触媒し、あるいは**分子機械**が非常に高い効率で化学エネルギーを仕事に変換していることはよく知られている。これらは約 40 億年という気の遠くなる長い年月をかけて生命が多数の実験を繰り返して得た仕組みであり、生命の作った化学的多様性といえる。こうした仕

組みを人工的・化学的に実現しようという試みが、物質開発を指向した研究分野（有機化学，無機化学，材料化学など）で活発に行われている。

生命はその生存のための物質的な仕組みを発達させてきただけでなく、環境に対して働きかけてきた。植物の光合成によって大気中の酸素濃度が増加したことはよく知られている。人為起源の大気中  $\text{CO}_2$  濃度の上昇も「働きかけ」の結果である。化学物質の存在の仕方も変化してきたし、これからも変化することになる。

身の回りには人工的に新規に合成された化学物質があふれている。これらも考え方によっては生命の作り出した化学的多様性ともいえよう。ここでの化学の能動的な重要性はいうまでもない。

■放射線と物質 何度も強調するように放射線のエネルギーは原子レベルの現象としては非常に大きいので、放射線と物質が相互作用するとき、化学反応に基づく現象にあふれた「日常生活で培った常識」は破綻を来す。たとえば、放射線被曝量の単位として使われるシーベルト（記号： $\text{Sv}$ ）を考える。1 Sv は生体組織 1 kg あたり 1 J のエネルギーを吸収した状況を表す（組織荷重係数はここでは無視する。詳細は参考書を参照のこと）。このエネルギーの大きさは、およそ 10 cm の高さから飛び降りて獲得する位置エネルギー ( $mg\Delta h \approx m \cdot (9.8 \text{ m s}^{-2}) \cdot (10 \text{ cm}) = (0.98 \text{ J}) \cdot m$ ) に過ぎない。ところが、これだけの放射線を全身で浴びると深刻な急性放射線障害が発生することが知られている。これは、「1 粒」の放射線が非常に多数（とはいえ、ごく少数）の分子と相互作用して影響を及ぼすからである。物質が豊富にあるところ（たとえば地球上）において放射線が物質進化に大きな影響を及ぼしたことは間違いないといえる。

その一方で、放射線と無関係な環境を作ることは実際にはできない。たとえば、宇宙線を完全に遮蔽することは困難であるし、生命に必須の元素であるカリウムには約 0.01 % の放射性同位体  $^{40}\text{K}$  ( $t_{1/2} = 1.248 \cdot 10^9 \text{ y}$ ) があり、成人男子の体内に常時約 4000 Bq の  $^{40}\text{K}$  が蓄積されている（体重 60 kg の場合）。さらに、人為起源の放射性物質もある。やっかいな時代に生きることになってしまったが、正確な知識を持つ努力をして欲しいと切に願わずにはいられない。

## 参考書

野本憲一（編），「元素はいかにつくりられたか 超新星爆発と宇宙の化学進化」

岩波書店，2007年．

海老原充，「太陽系の化学」，裳華房，2006年．

田崎晴明，「やっかいな放射線と向き合っ暮らしていくための基礎知識」

ウェブ上：<http://www.gakushuin.ac.jp/~881791/radbookbasic/>

印刷体：朝日出版社，2012年．