

シンクロトロン放射を用いた生命起原研究 15 年

中川和道

神戸大学名誉教授・人間発達環境学研究所

〒657-8501 神戸市灘区鶴甲 3-11

nakagawa@kobe-u.ac.jp

(Received 11 August, 2015, Accepted 4 November, 2015)

1.1. はじめに (1)

私は名古屋大学工学部原子核工学科で放射線物性物理学に目覚めて以来、物性の研究をしてきた。その私がなぜ生命の起原研究を始めたのだろうか。神戸大学定年 (2015 年 3 月) の機に神戸大学でも本学会でも特別な講演の機会をいただいたので、その経過をまず思い起こしてみた。

1989 年神戸大学に来た私は、大学改組の荒波のなかで環境科学の教育コースを立ち上げるチームに加わるようになった。人間環境科学科自然環境論コースは学生定員 35 名で 1993 年 4 月に第 1 期生を迎えて発足した[1]。改組の過程ではよくあることだが、環境科学に燃えて入学してくる学生を迎える教員組織の方は環境科学を学んだことのない素人の集団である。環境科学の素人が環境科学を教えるのだからこれは大変だ。「要請される課題」と「責任をもって実行できる課題」との相克が中川にも襲いかかった。中川にとって幸いだったのは、分光という汎用性の高い手法を主な武器として物性物理学に取り組んできたことであった。オゾン層のリアルタイム分光計測を目指す人工衛星の打ち上げが模索されていることを知った中川は直ちにオゾン層と紫外線、それに関連して放射線と生命の相互作用を環境科学の原理論として立ち上げることにした。

紫外線が DNA やタンパク質を損傷し疾病の原因となることはよく知られており、オゾン層に守られた現在の地球環境では地球生命は疾病の危険を低減し日光の恵みを享受できる。このオゾン層が形成されたのはいつの時代かを調べた中川は愕然とした。酸素発生光合成生物シアノバクテリアが作ったストロマトライトは約 35 億年に生存したという。その酸素が地球を次第に満たしていくにつれて形成されたオゾン層が現在の 10% に達したのは Wayne 1991[2] (図 1) によれば、約 24 億年前というのである。そうすると約 11 億年もの間、地球生命はひなたには出られず、日陰あるいは水の中に生息するほかなかったと考えられる。地球の歴史は生命に「日陰で生きな

い。この弱い分子 ATGCU で DNA や RNA を、環状分子でアミノ酸の一部を作ってしまったのだから。あと 10 億年くらい経てばオゾン層ができるから・・・」と、こう告げたかのようなのである。神様がシナリオを書いたかのようなこの事象に中川は困ってしまった。科学の立場から環境科学の原理論として迫ってみようと中川は考えた。アミノ酸や核酸はいつどのように生成され、どのようにカイラリティーを獲得して生命に至ったのかを分光学、光化学、光物理学の立場からアプローチしてみようと考えたのである。

1.2. はじめに (2) 放射線・紫外線：昔は生命分子の化学進化の原動力であったが今は敵

先書いたように紫外線は皮膚がんのもとになる。母子健康手帳の「日光浴、外気浴」勧奨の項目から日光浴の文字が消え、外気浴だけになったのは 1998 年だという。ものの話によれば厚生省は日本が克服すべき国民病として結核→胃がん→肺がんへと標的を絞って克服に努めた。そのかいあって、喫煙者撲滅により肺がん克服のめどがたちつつあった当時、厚生省は皮膚がんにエネルギーを集中しようとしており、これは環境科学の題材としては格好のものであった。

皮膚がん発症には光化学的に DNA 損傷が起きる過程 (1 次過程) に引き続いて生物学的に修復されたり増幅されたりする過程 (2 次過程) が重要である。

放射線の生物作用についても同様である。50% の人が 30 日間に死亡する放射線急性被ばく致死線量 LD_{30/30} は 5 Sv (= 5 J/kg : X 線, γ 線, 軽粒子線) であるが、これを熱エネルギーに換算し (ΔQ) 人間の体を 100% 水 (熱容量 C=4.2 kJ/(kg K)) とみなすと、5 Sv の放射線は体温を 1/1000 度上昇 (ΔT=ΔQ/C) させるにすぎない。人間は火傷で死ぬのではなく生命情報に生じた誤り (DNA の傷) が生物学的に情報増幅される過程を通じて死ぬ、と考えることができる。火星への宇宙旅行では往復 2 年余りの間にこの線量をもたらす太陽の巨大フレア現象が 1 回以上起きる確率が高く、火星の飛行士探査計画上の大きな課題となっている。

ひるがえってアミノ酸や DNA の光化学を研究するには上記の 2 次過程ではなく 1 次過程のみを検出する。これには高強度の光源を必要とする。アミノ酸の光吸収スペクトルの主要部分は波長 200 nm 以下の真空紫外域にあり、この領域で 1 mW (10¹⁵ 光子/s) 程度の光出力を得るにはシンクロトロン放射あるいはエキシマランプ (Ar₂ 126 nm, Kr₂ 146 nm, Xe₂ 172 nm) しかない。実際、シンクロトロン放射研究施設 SPring-8 での軟 X 線による固相グリシンの重合の研究を中川の既報論文[3]から引用しておこう。光子エネルギー 860 eV の軟 X 線をグリシン蒸着膜に照射し

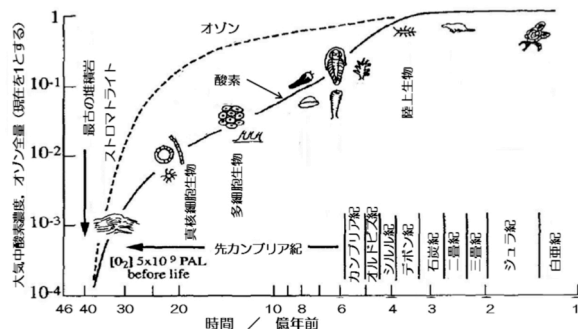


図 1. 地球の大気進化のうち酸素濃度の増加とオゾン層の形成 ([2]を改変)。

て $\text{Gly} + \text{Gly} + h\nu \rightarrow \text{GlyGly}$ の化学進化の研究を行ったさい、半径 10mm 厚さ 1 μm のグリシン蒸着膜に 860eV の軟 X 線光子を 4 時間積算で 1.6×10^{15} 光子吸収させた[4]. これをエネルギーに換算して蒸着膜の体積 $3.3 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$ とグリシン固体の密度 1.60 g cm^{-3} からグレイ Gy 単位で吸収線量を求めると $1.53 \times 10^7 \text{ Gy}$ ($= \text{J/kg}$) となる. X 線に対する線質係数 1 を用いて線量当量に換算すると $1.53 \times 10^7 \text{ Sv}$ という極めて大きな値となり, 上記の致死線量 $\text{LD}_{30,50} = 5 \text{ Sv}$ と比較すると破格的に大きい. このことは, 生命の起源に先立つ化学進化の時期には大量の宇宙放射線(や紫外線)は大きな味方であったことを意味する. ところが生命の起源から長い時間を経て高度な生命機構の確立を成し遂げた現在にあっては, その維持という観点から, 放射線(や紫外線)は今や大きな敵として位置付けられるようになったことを示すものである.

1.3 はじめに (3) 中川の研究の始まり

地球の生物のあまりにも多様かつ高度な発展を学ぶにつれて中川は, 生命は生命からしか生まれないとする「生物発生原則」を信じるようになっていた. これが破られる決定的なきっかけは多くの人々と同じく Miller によるアミノ酸の自然合成の実験に接したときであった. さらに 1991 年, Avetisov と Gol'danskii の論文[5]が Physics Today に載った. カイラリティーの起源を物理学の立場から論じたものでこれにあおられてカイラリティーの研究に進んだ物理屋・化学屋が多く, 中川もそのひとりである. 奇しくもそのころ SPring-8 で円偏光軟 X 線の計画が持ち上がった. これを使わない手はない, 中川はこうしてこの分野に参入した.

勉強して行くうちに中川が着目した化学進化研究のトピックスは以下の点であった. (1) 隕石の加水分解生成物からアミノ酸が発見された[6]. このことは宇宙においても生体分子が生成した可能性を示す. (2) 近年隕石由来のアミノ酸にエナンチオ過剰が見出された[7]. このことは宇宙においてもカイラリティーの始まりの引き金が引かれたこと, すなわち不斉反応が宇宙で起きたことを示唆する. (3) 模擬惑星大気や星間雲の気体成分を低温基板上に凝縮させた固体[8]に真空紫外線, 電磁波放射線, 粒子放射線を照射するとアミノ酸が生成する. アデニンも得られた. アミノ酸は加水分解のあと得られ, 遊離単体よりは重合体として存在する量が多い. これらの結果を説明する義務が科学には課せられたのである.

以上の情勢分析から, アミノ酸の自然合成はほとんどやりつくされていることが分かった. 研究の今後の焦点は, アミノ酸が生成されたあとの化学進化がどう進んだかである. そこで以下の 4 つの前提をおいた. (1) アミノ酸はすでに生成している, (2) L-体の量と D-体の量は等しい, (3) 低温なので固相で存在している, (4) アミノ酸重合体の素性が不明なので当面はアミノ酸単量体の研究から進めていく, (5) そのうえで, 宇宙での化学進化のエネルギー源のうち放射線(粒子放射線, 電磁波放射線), 真空紫外線に着目してこれらが化学進化をどう駆動していくかを調べると面白い.

上記(5)については, 放射線化学・原子分子物

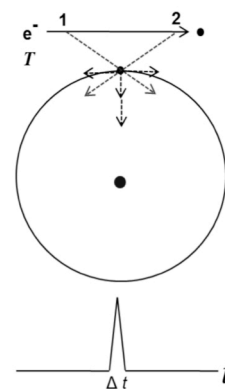


図 2. 原子に束縛された軌道電子が高速荷電粒子(ここでは電子 e^-) によるクーロン力を受ける様子.

理学の分野でなされた Platzman[9]の貢献が有用である. すなわち, 彼が 1962 年に発表した光学近似と呼ばれるアイデアによれば, 図 2 に示す原子に束縛された軌道電子が高速荷電粒子(ここでは電子 e^-) から受けるクーロン力の電場揺動は, 位置 1 からの電場と位置 2 からの電場では入射軌道と平行成分は互いに符号が反対であるのでここでは無視すると, 垂直成分が残る. 相互作用の有効時間 Δt は入射粒子の運動エネルギー T が十分大きい電子ではその速度を光速 c とし軌道電子との相互作用距離 d を 0.1 nm とすると $\Delta t = d/c = 0.1 \text{ nm} / (3 \times 10^8 \text{ m/s}) = 3.3 \times 10^{-19} \text{ s}$ となる. このパルス時間幅は非常に短い. よく知られているように, 時間幅 Δt の短いパルスをフーリエ変換すると特性(上限)振動数を $1/\Delta t$ とする連続スペクトルが得られ(図 3), 軌道電子は図 3 に示す白色光を一気に照射されたと同じことになる. 白色光を照射された原子分子はその光吸収断面積のスペクトル, いわゆる吸収スペクトル $\sigma(E)$ に応じて光を吸収し励起状態になる. ここで $E = h\nu$ は光子エネルギーである. Platzman はこの事情を考察して $\sigma(E)$ をそれに比例する振動子強度分布 $df(E)/dE$ で表した式を提案したが, ここではあえて $df(E)/dE$ を $\sigma(h\nu)$ で書き直すと, 高速荷電粒子による励起断面積

$$\propto \int_0^T \left[\sigma(E) \frac{1}{E} \right] dE$$

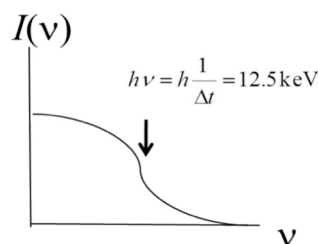


図 3. 時間幅 $1/\Delta t$ のパルスをフーリエ変換し得られた振動数 ν の正弦波の強度分布.

となり、より分かりやすいかも知れない。荷電粒子ではなく連続した振動数の電磁波すなわち白色光を照射された場合の励起断面積はもちろん白色光電磁波による励起断面積

$$\propto \int \sigma(E) dE$$

である。

2つの式を比べると以下のことが分かる[9].

(1)光で励起されやすい状態は電子線でも励起されやすい、(2)粒子線励起では $1/E$ の項のため高エネルギー状態は生じにくい、(3)電磁波に対する吸収スペクトルを広域で測定すれば電子線の化学作用は予測可能である。

宇宙でアミノ酸が生成される舞台として星間雲が考えられている。星間雲の供給される紫外線・放射線エネルギーはどのような分布をしているだろうか。太陽のような核融合による熱放射を行う星が連続スペクトルをもつことはよく知られている。中性子星の電磁波放射はシンクロトン放射に起因し、図4に示すとおり幅広い連続スペクトルを示す[10].

図3を見ると、このスペクトルは地上のシンクロトン放射のスペクトルにいかにも近い。すなわち、宇宙における化学進化を研究するうえで、理研(原研) Spring-8, 分子科学研究所 UVSOR, 兵庫県立大学 NewSUBARU, 広島大学 HiSOR など日本にはそうそうたるシンクロトン放射研究施設が揃っている。つい先年まではつくば産業技術総合研究所の NIJ2号, TERAS も光を放っていた。

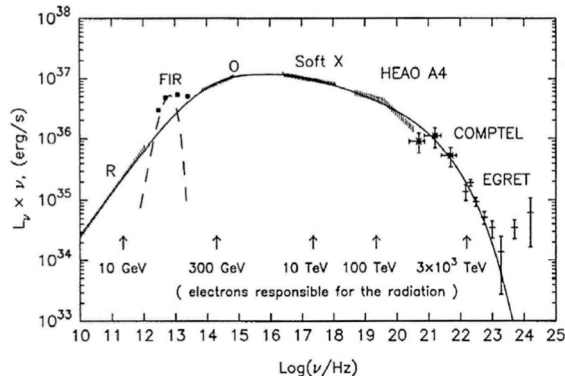


図4. かに星雲の電磁波放射スペクトル. $\text{Log } \nu = 16$ 付近が波長 100nm の真空紫外線に相当する([10]を改変).

2 15年間の成果の概要

中川が15年間にわたって行ってきた研究はその詳細がすでに本誌 VivaOrigino[3]にも解説されており、最近のものは「放射線化学」[11]に詳しいので、ここでは取って繰り返すを避け、分かってきたことの骨子を以下5つの分野について記す。

2.1 $\sigma(E)$ 測定プロジェクト

上記 Platzman の光学近似にそって、アミノ酸および核酸塩基の吸収スペクトルを、シンクロトン放射を用いて $3 < E < 250 \text{ eV}$ の光子エネルギー範囲で測定してきた。

実験についてまず以下のことが分かった。

(1)固相アミノ酸の測定には、うすく均一な膜の作成が必要である。我々のグループでは2000年頃、大学院生の持田武志がアミノ酸の蒸着に初めて成功して以来、田中真人、三本晶、今津亜季子、谷川能章、田邊真依子、石山公啓らの歴代の大学院生がそれぞれ画期的な蒸着法を開発し、新たな実験を可能としてきた。

(2)スペクトルを得る手法は、 $3 < E < 10 \text{ eV}$, $10 < E < 30 \text{ eV}$, $30 < E < 250 \text{ eV}$ の3つの領域によって異なる。 $30 < E < 250 \text{ eV}$ では $\sigma(E)$ の絶対値は Henke[12]による原子吸収断面積の総和で概ね近似できる。これは、このエネルギー範囲では光励起の終状態が個々の原子の軌道の重ね合わせでよくあらわされる、言い換えると、より原子的になるためであると解釈できる。 $E > 30 \text{ eV}$ の範囲でも光学遷移の終状態に分子軌道が反映される内殻吸収端の近傍では Henke の近似はもちろん成り立たない。実験で求めることが必要となる。 $E < 10 \text{ eV}$ の領域で $\sigma(E)$ の絶対値を求めるには、MgF2などに蒸着した膜の分子数を液体クロマトグラフィーなどで絶対値測定し、その膜の吸収と比較する。これらの手続きで未知となるのは $10 \text{ eV} < E < 30 \text{ eV}$ である。実験精度の要求からは $8 \text{ eV} < E < 40 \text{ eV}$ のエネルギー領域であり、この領域には C-C, C=C, C-N, C-O, -C=O などの分子軌道に関わる遷移が集中する、この領域の吸収断面積 $\sigma(E)$ は実験によって決定する以外有効な手段がない。

(3)以上の手続きを経て決定した広域光吸収スペクトルの絶対値を校正する方法が必要である。我々は東工大 旗野嘉彦先生のグループの研究[13]にヒントを得て、Thomas-Reihe-Kuhn の総和則[14]

$$\int \frac{1}{E} \frac{df(E)}{dE} dE = N$$

(N は遷移にかかわる電子の総数)を用いることにした。この総和則は、電子は無限に光を吸収できないことをあらわす。電子は光を吸収していろいろな励起状態に遷移するがそれらの確率の総和は1である。これは電子の波動関数が規格直交化されていることと対応する。電子 N 個をもつ分子では遷移の確率(振動子強度という)の和は N である。

図5の縦軸の絶対値はこの校正の結果得られたものである。

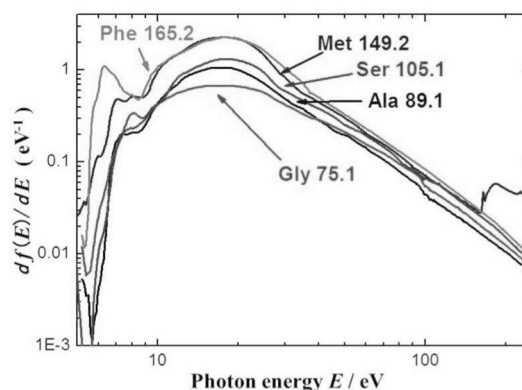


図5. アミノ酸固相の広域光吸収スペクトル. 分子名のあとの数値は分子量 ([15]を改変)。

(4)図 5[15]から、アミノ酸には共通性と個性とがあることが分かる。まず共通性としてどのアミノ酸も 17 eV 付近に吸収極大をもつ。この極大は C-C, C=C, C-N, C-O, π -C=O などの分子軌道に起因する。このことは宇宙において白色光にさらされたアミノ酸は、約 17 eV 付近の電子準位に励起されたものが多数を占め、各種の化学進化はこの状況を出発点とすることを意味する。一方、個性もある。フェニルアラニンでは 6 eV 付近にベンゼン環特有の吸収極大が、メチオニンでは 200 eV 付近にイオウ L 殻の電子遷移に起因する吸収極大がある。これらの共通性と個性とを組み込んだ化学進化のシミュレーションの実行が期待される。

2.2 重合実験

エキシマ-ランプおよびシンクロトロン放射を用いていろいろなアミノ酸の重合実験を行ってきた。単量体(モノマー)から2量体(ダイマー)への重合は、化学進化においてアミノ酸からオリゴペプチド、ペプチドを経てタンパク質が作られる化学進化の第1歩の反応でありその機構や量子効率の絶対値測定は化学進化のシミュレーションにおいて重要な意味をもつ。主要な結果について記す。

(1)アラニン固相に 172nm 真空紫外光を照射したときの Ala の分解量子効率は 0.1, $\text{Ala} + h\nu \rightarrow \text{AlaAla}$ の重合の量子効率は約 0.001 であった[16, 17]。

(2)光子エネルギー860 eV の軟X線をグリシン蒸着膜に照射し, $\text{Gly} + \text{Gly} + h\nu \rightarrow \text{GlyGly}$ の化学進化の量子効率を約 0.03 と決定した[4]。

(3)グリシン2量体蒸着膜に146 nm 真空紫外光を照射し, $\text{GlyGly} + \text{GlyGly} + h\nu \rightarrow \text{GlyGlyGlyGly}$ の重合反応の量子効率を 0.0003 と決定した [18]。この実験結果の概略を図6に示す。

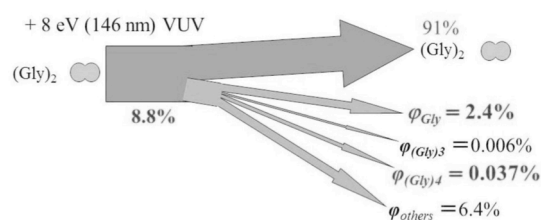


図6. グリシン2量体の光化学反応。91%はもとに戻り約9%が反応し3量体と4量体の生成が確認された。

2.3 円二色性スペクトル測定と不斉反応の研究

隕石中のアミノ酸にエナンチオ過剰が見出されたことは、宇宙において不斉反応がおきたことを強く示唆する。不斉反応をもたらすさまざまな要因のうち我々は円偏光に着目して実験を開始した。円偏光による不斉反応は左右円偏光に対する光吸収断面積の差、すなわち円二色性に起因する。我々は、真空紫外域および軟X線領域において円二色性スペクトル測定を行ってきた[19]。

図7に、ロイシン蒸着膜(膜厚130 nm)の吸収スペクトル(カーブA)、市販の円二色性分散計(JASCO J-720WI)で測定した円二色性スペク

トル(カーブR:ラセミ体,カーブL:L体,カーブD:D体)を示す。実験では、産業技術総合研究所 NIJI-2 号の可変偏光アンジュレーターを用いて波長180nmの右円偏光RCPL,左円偏光LCPLをラセミ体蒸着膜に照射して約70%を分解し、残ったロイシン蒸着膜の円二色性スペクトルをJ-720WIで測定した。入射光軸に垂直な回転軸の周りに試料を回転させ、みかけの円二色性スペクトルの角度平均をとると、アンジュレーター光に混入した直線偏光成分によって誘導された線二色性(LDとLD')および線複屈折性(LBとLB')とを部分的に除去できるというShindoら[20]やKurodaら[21]の解析方法を用いてデータ処理を行い、図8に示す結果を得た。図8の縦軸は線二色性(LDとLD')および線複屈折性と円二色性CDの和

$$P3 = CD + \frac{1}{2}(LD'LB - LDLB')$$

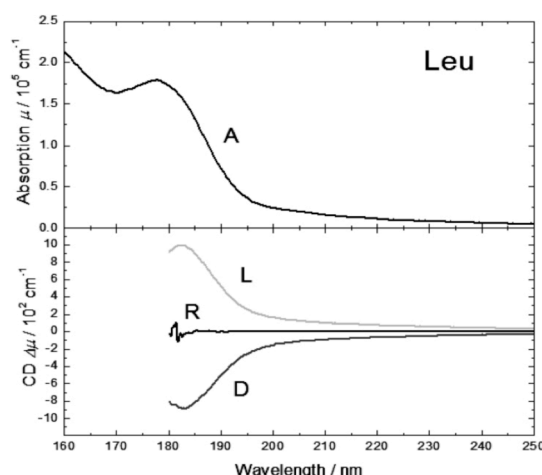


図7. ロイシン蒸着膜の吸収スペクトル(A)および円二色性スペクトル(R:ラセミ体, L:L体, D:D体)。

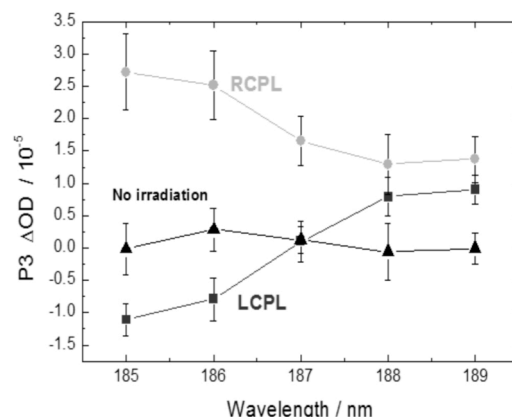


図8. ロイシン蒸着膜の円二色性スペクトルを処理して得られたP3の値。RCPL:右円偏光照射後, LCPL左円偏光照射後, No irradiation 未照射。

である. 図 8 において右円偏光 RCPL を射したラセミ体ロイシンの円二色性スペクトルは短波長域で正の増加を示し, 図 7 の L 体ロイシンの円二色性スペクトルに類似していることが分かった. 図 7 から D 体ロイシンは負の円二色性を示す, すなわち右円偏光を優先的に吸収するので, 右円偏光 RCPL はラセミ体のうち D 体に優先的に吸収されて D 体が分解され残った試料中には L 体が過剰に存在するために, 図 8 の右円偏光 RCPL 照射試料は図 7 の L 体に類似した円二色性スペクトルを示すと解釈できる. 図 8 における左円偏光 LCPL を照射した結果についても同様に解釈でき, 図 8 の未照射試料の円二色性 (No irradiation) のベースラインがゼロにはなっていないもののその強度の波長依存性がみられないこともつじつまがあうと判断される.

図 7, 図 8 を定量的に解析した結果, ラセミ体蒸着膜は約 70% 分解され, 残った蒸着膜中のロイシンは約 1.5% エナンチオ過剰が観測されたことになる. Kagan の式[22]による計算では 70% 分解によるロイシンのエナンチオ過剰は 0.66% と予測される. 実験値 1.5% が理論値 0.66% に比して大きい理由は現在不明であるが, この実験結果は円偏光照射によって不斉分解がおきたことを支持するものであると結論した.

3. どんな研究が必要か?

いろいろな方々がほぼ共通して描いておられる地球生命の起原のシナリオのひとつを中川なりに図解すると下記のようなになる (図 9) [3].

(1) 星間塵の低温表面に吸着したメタン, 水, アンモニアなどの星間ガスの固体に放射線, 紫外線が照射されて光化学反応, 放射線化学反応がおき, 水素原子が供給されると低温でトンネル反応などもおきてアミノ酸あるいはアミノ酸前駆体が生成する. この段階ではアミノ酸はラセミ体である.

(2) アミノ酸は星間塵によって宇宙空間を移動する. この間に作用する紫外線, 放射線などの分解因子のため数を減らしながらアミノ酸は移動するが, 反応に有意な数が残らねばならない.

(3) 星間塵に表面吸着したアミノ酸は移動の過程で円偏光にさらされ, 不斉反応によってカイラリティーを獲得する. ここで図のように L 体の数が D 体より大きくなったとしても, 円偏光によって導入されるカイラリティーの度合い (エナンチオ過剰率) は小さく, 数% 以内にとどまると考えられる.

(4) 小さいながらカイラリティーを獲得したアミノ酸はさらに移動を続け, 分解因子やラセミ化因子による「攻撃」によってその数が減少する. 分子そのものが壊れにくい「耐分解安定性」と, たとえ分子が壊れて小さなアミノ酸になったとしてもカイラリティーを保つ「カイラル安定性」(アスパラギン酸固相でアラニンになる場合がこれに相当) とが重要である.

(5) アミノ酸を含む星間塵は, 途中で合体や分離を繰り返しつつ, 地球などの水天体や, タイタンなどの非水溶媒の天体に到達するものがある.

(6) この段階の生体分子はわずかなカイラリティーをもっただけなので, 地球生命に発展するには, カイラリティーの画期的な増殖が不可欠である. この増殖が化学進化の時期に起きたのか, 最

初の生命が誕生した後の生物進化の時期におきたのかは, 今後明らかにされる課題として興味深い.

(7) 以上のように, カイラリティーの起源としては円偏光を考えるのが妥当と思われるが, 円偏光はその端緒を与えるにすぎず, 地球生命の生体分子のホモカイラリティーを説明するには, 端緒に引き続く画期的な増幅過程が必須である.

(8) 生命の起原研究における現在の到達点をさらに押し広げるには, 「結果に行きつき得る実験」を考案する必要がある. 宇宙で一般的である環境は何かを探すのもよいが, 何が一般的であるかは難しい. それよりも一般的でなく特殊であっていいから, とにかくも結果に行きつき得る実験系の構築を目指すのが, 早道なのではないだろうか.

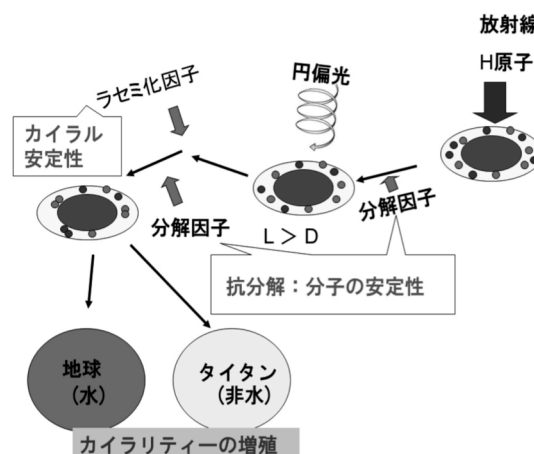


図 9. 分子パンスペルミア説のモデル

謝辞

本研究を長年にわたって実行するに当たり, 多くの皆さまにお世話になりました. 産総研での実験では, 小貫英雄博士, 渡辺一寿博士, 山田亨博士, 田中真人博士にお世話になりました. SPring-8 の実験では, 原子力研究開発機構 安居院あかね博士, 横谷明徳博士, 高輝度光科学研究センター 隆桂之博士にとくにお世話になりました. ここに感謝いたします. 吸収スペクトル測定, 反応性の研究については, 中川研究室の歴代の大学院生たち, とくに田中真人博士, 金子房恵博士, 泉雄大博士, 児玉洋子氏, 蒲原真澄氏, 松井貴弘氏, 今津亜季子さん, 三本品さん, 田邊真依子さんに感謝いたします.

本研究の一部は, 分子科学研究所 UVSOR 共同研究 13-860, 14-855, 15-545, 18-515, 18-514, SPring-8 共同利用 (課題番号 2007B1498, 2008A1307) などによってなされました.

References

1. 中川和道「神戸大学の発達科学部自然環境論コースを選んでみませんか?」, 大学への数学, 東京出版会, 1996 年 11 月号, pp. 72-73.
2. R. P. Wayne, "Atmospheric chemistry: the evolution of our atmosphere", J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 62 (1992) 379-396.
3. 中川和道, 「宇宙での化学進化における放射線・紫外線の役割」, Viva Origino 37 (2009) 24-30.
4. Kaneko, F., Tanaka, M., Narita, S., Kitada, T., Matsui, T., Nakagawa, K., Agui, A., Fujii, K. and Yokoya, A., "Chemical

- evolution of amino acid induced by soft X-ray with synchrotron radiation”, *J. Elec. Spec. Rel. Phen.* 144-147, 291-294, 2005.
5. V. A. Avetisov, V. I. Goldanskii and V. V. Kuz'min: Handedness, origin of life and evolution. *Physics Today*, Vol. 7, pp. 33-41, 1991
6. A. Shimoyama, C. Ponnamperna and K. Yanai, "Amino acids in the Yamato carbonaceous chondrite from Antarctica", *Nature* Vol. 282, pp. 394-396 (1979)
7. J. R. Cronin and S. Pizzarello, "Enantiomeric Excesses in Meteoritic Amino Acids", *Science* Vol. 275, pp. 951 (1997)
8. G. M. Muñoz Caro, U. J. Meierhenrich, W. A. Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W. H.-P. Thiemann, A. Brack and J. M. Greenberg: Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues. *Nature*, Vol. 416, pp. 403-406, 2002
9. R. L. Platzman, *Vortex*, 23, 372(1962). 解説は例えば, 志田忠正, 「放射線化学の基礎」, 新実験化学講座「基礎技術 6 核・放射線[II]」, 547-580 (1975). 丑田公規, 河内宜之「9-1 放射線と物質の相互作用」, 日本放射線化学会編「放射線化学のすすめ」, 学界出版センター, 2006 年, pp. 217-224.
10. A. M. Atoyan, F. A. Aharonian, "On the mechanisms of gamma radiation in the Crab Nebula", *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* Vol. 278, pp. 525-541 (1996)
11. 中川和道「アミノ酸全 20 種核酸塩基 5 種の広域吸収スペクトル完結計画」, *放射線化学* 97(2014)29-34.
12. B. L. Henke et al., *Atom. Data Nucl. Data Tables*, 54, 181 (1993).
13. Y. Hatano, M. Inokuti, Photoabsorption, photoionization and photodissociation cross section, in: IAEA-TECDOC-799, Atomic and Molecular data for radiotherapy and radiation research, 1995, pp. 331-370.
14. J. Berkowitz, "Atomic and Molecular Photoabsorption", Academic Press, 2002.
15. M. Kamohara, Y. Izumi, M. Tanaka, K. Okamoto, M. Tanaka, F. Kaneko, Y. Kodama, T. Koketsu and K. Nakagawa, *Radiation Physics and Chemistry* 77(2008)1153-1155.
16. M. Tanaka, F. Kaneko, T. Koketsu, K. Nakagawa, T. Yamada, "Fragmentation and dimerization induced by vacuum ultraviolet irradiation", *Radiation Physics and Chemistry* 77(2008)1164-1168.
17. Y. Izumi and K. Nakagawa, "Quantum Yields of Decomposition and Homo-dimerization of Solid L-alanine Induced by 7.2 eV Vacuum Ultraviolet Light Irradiation: An Estimate of the Half-life of L-alanine on the Surface of Space Objects.", *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 2011, DOI 10.1007/s11084-011-9237-2.
18. K. Nakagawa, T. Matsui, Y. Izumi, A. Agui, M. Tanaka, T. Muro, "Radiation-induced Chemical Evolution of Biomolecules", *Radiation Physics and Chemistry* 78(2009)1198-1201.
19. Y. Kodama, Y. Ohta, M. Tanaka, F. Kaneko, T. Kitada, K. Nakagawa, K. Yagi-Watanabe, T. Yamada, H. Onuki, A. Agui, K. Fujii, A. Yokoya, "Circular Dichroism and Asymmetric Reaction of Amino Acid Films in Vacuum Ultraviolet and Soft X-ray Region", *International Symposium on Origins of Life and Astrobiology*, June 27-July 2, 2005, Toki messe, Niigata, Japan, S7-6.
20. Y. Shindo and M. Nishio, "The effect of linear anisotropes on the CD spectrum: Is it true that the oriented polyvinylalcohol film has a magic chiral domain inducing optical activity in achiral molecules?", *Biopolymers*, Vol. 30, pp. 25-31 (1990)
21. R. Kuroda, T. Harada and Y. Shindo, "A solid-state dedicated circular dichroism spectrophotometer: Development and application", *Review of Scientific Instruments*, Vol. 72, pp. 3802-3810 (2001).
22. H. B. Kagan, G. Balavoine, A. Moradpour, "Can Circularly Polarized Light Be Used to Obtain Chiral Compounds of High Optical Purity?", *Journal of Molecular Evolution* Vol.4, pp.41-48 (1974)