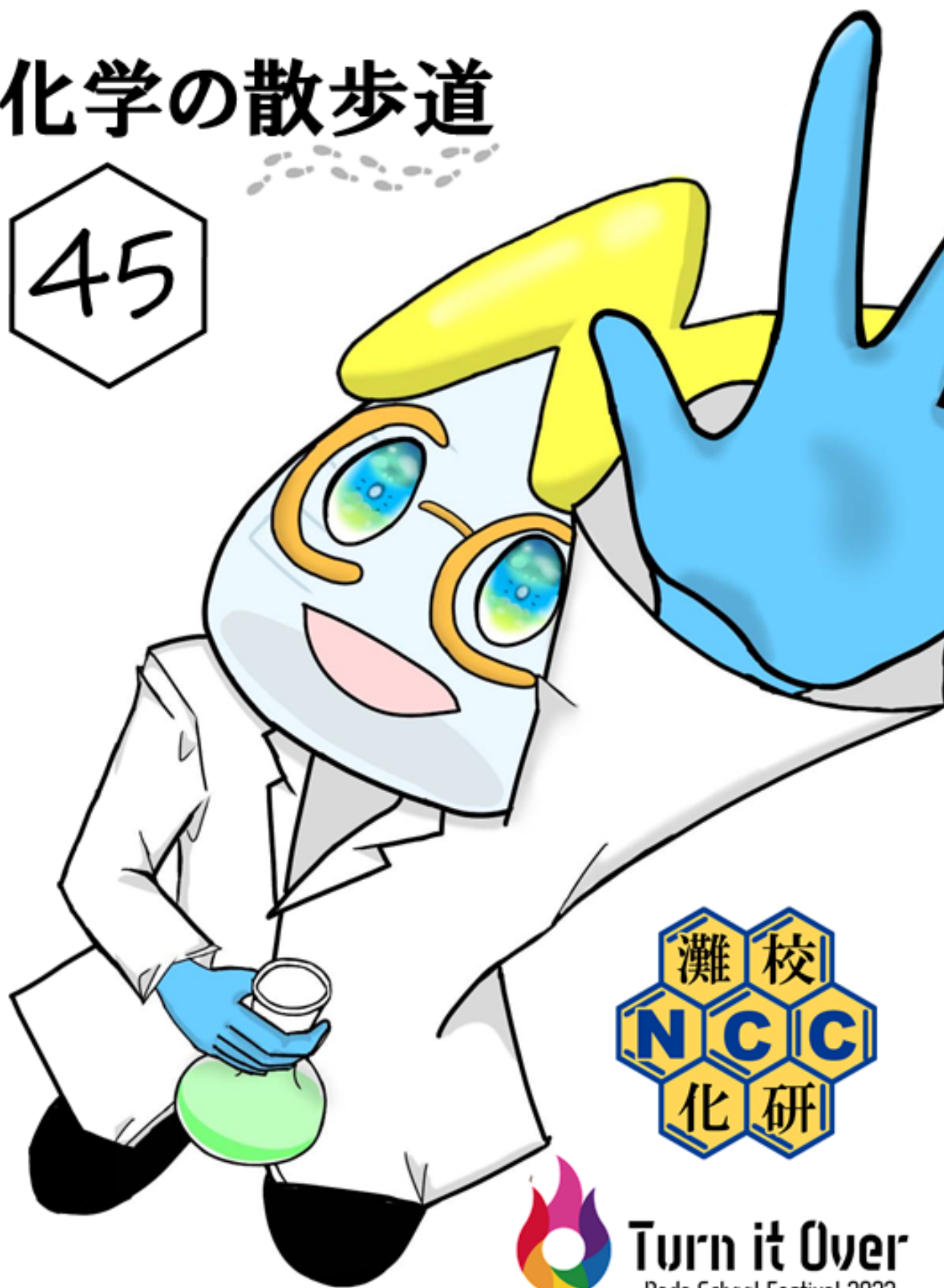


化学の散歩道

45



Turn it Over
Nada School Festival 2022

まえがき

この度は灘校化学研究部部誌「化学の散歩道 45」をご覧いただきありがとうございます。
第 76 回文化祭は新型コロナウイルスの影響により、入場制限をしたうえでの開催となりましたが、この部誌が部員の日頃の成果を発表する場になればと思います。実験室には NMR や分光計、不活性ガスラインなどを備え、より整った研究環境を目指しています。部員はこれらを有意義に利用して、それぞれが興味を持った分野の実験・研究を積極的に行っており、技術やノウハウ、知識などは脈々と受け継がれています。

さて、この部誌は「散歩道」と題する通り、日頃化学について勉強、研究を行っている部員が、ふと興味が湧いた事柄に立ち寄り、学んだことが書かれています。その興味、関心の対象は部員によって様々であり、手にとっていたいただいた皆様が惹かれる化学の分野もきっとあるはずです。記事を通して部員の伝えたい化学の面白さが皆様に伝われば幸いです。それでは「化学の散歩道 45」をお楽しみください。

高校 3 年 濱本 悠矢

目次

まえがき	1
1. 化学の力で切り拓け！ ～新材料開発の世界～	4
高 3 梅田 英輔	
2. 自然発火の神秘	19
高 1 佐々木 慧	
3. C++ を用いたアルカンの命名	27
高 3 草深 孝太	
4. プロテインの飲み方	47
高 3 多喜田 和磨	
5. Schrödinger 方程式を (めっちゃ簡易的に) 解いて ちょっと使ってみる	51
高 3 濱本 悠矢	
6. 化学兵器について	62
高 2 柴山 慧一郎	
7. 大学教養化学で見る高校化学	72
OB 森田 航輔	

8. 部員紹介	100
9. あとがき	102

化学の力で切り拓け！

～新材料開発の世界～

高校3年 梅田英輔

0. はじめに

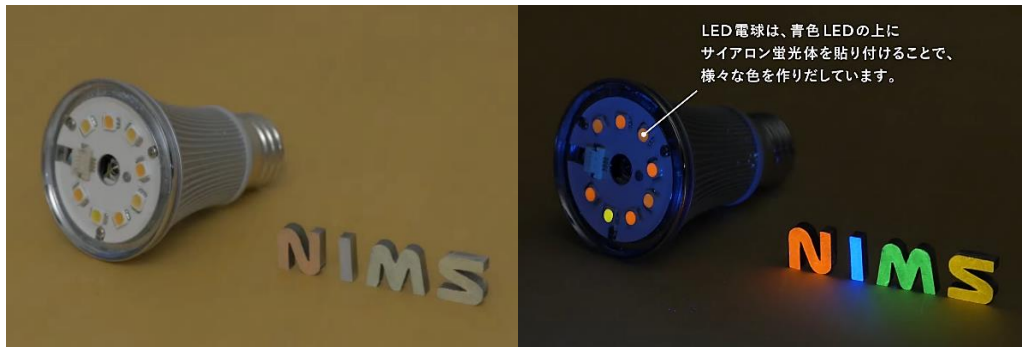
これまでにない、驚くような新商品の登場。それを裏支えているのが、新材料の開発です。日本で材料開発をリードする拠点が茨城県つくば市にある、国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）です。今回は、その NIMS が『化学の力』をもって開発してきた新材料をいくつかご紹介していきたいと思います。

1. サイアロン蛍光体

電球が切れてとりかえようと思ったとき、売り場に白熱電灯、蛍光灯、LED 電球があって、どれにしようか迷ったことがある方も多いのではないのでしょうか。家庭の電球なら、切れてしまってもすぐに換えられるので値段の安い白熱電球にしてしまうという方もいるかもしれません。しかし、LED 電球は、まだ値段が高いので手を出しにくいのですが、寿命が長く消費電力も少ないので、未来の照明としていま注目を集めています。この LED 電球に欠かせないのが、NIMS が開発したサイアロン蛍光体の 1 つ、CASN（カズン）蛍光体です。

まず、サイアロン蛍光体とはなんでしょうか。サイアロン蛍光体は窒化ケイ素や窒化アルミニウムをベースとした酸窒化物材料であるが、 Si-Al-O-N といった身近な元素を主成分としているので、その総称としてサイアロン(Sialon)と呼ばれています。前述したように、サイアロン蛍光体は白色 LED の実用化には不可欠な材料です。家に LED 電球がある方は、電球のフタを外して見てもらうと、下の写真のようなオレンジや黄色の●がいくつかあることがわかんと思います。(モノクロ印

刷なので見にくいと思いますが...) これがサイアロン蛍光体です。LED 電球は、青色 LED の上にサイアロン蛍光体を貼り付けることで、様々な色を作り出しているのです。



白色 LED の歴史は 1990 年代に GaN 系半導体チップと YAG 蛍光体を組み合わせることで始まりました。YAG 蛍光体のひとつ Ce:YAG は青い光を受けると黄色の光を発します。その発光効率が高く化学的にも安定であり、有害物質を含まないため、当初は理想的な白色 LED が実現できると期待されていました。しかし、青と黄色発光によって疑似白色を作り出すことには大きな問題点がありました。白色 LED の応用分野のうち、一般照明の場合、特定の色が突出して見えるということのない、フラットでなめらかなスペクトルが望ましい。一方、ディスプレイの場合、赤・緑・青三原色のそれぞれが交じり合うことなく、単色に見えるような細いスペクトルが要求される。疑似白色 LED ではこれらの両方に対応できるようなスペクトルを実現することが難しかったのです。

従来からの蛍光管や CRT (ブラウン管)用の蛍光体のノウハウを活用してスペクトルを改善する努力がなされましたが、次第に白色 LED 特有の問題点が明らかになってきました。その最も重要なものは化学的安定性です。蛍光管や CRT が真空管内に蛍光体を封入して使用したのに対し、白色 LED は樹脂などに分散して大気中で使用するため、酸素や水分中で長時間連続駆動する必要があります。さらに半導体素子のすぐ近くで使用するため、素子内では常時 150℃ 近い温度にさらされます。このような条件は蛍光体材料にとっては予想以上に過酷な環境でした。YAG 蛍光体はそのような条件でも十分な安定性を持っていましたが、スペクトルを補完するための他の蛍光体はなかなか見出すことができないでいました。

しかし、サイアロン蛍光体が発見されて状況は一変しました。サイアロンはもともと耐熱材として用いられていたため化学安定性が優れているのはもちろん、組成制御によって赤・黄・緑などの高効率蛍光体が次々に得られたので、スペクトル設計の自由度が飛躍的に高まりました。特に NIMS が開発した、CASN 蛍光体によって発光スペクトルの赤色成分が増強され、家庭用室内照明、店舗用照明などへの白色 LED 実用化が急速に進展しました。さらに発光スペクトル幅の狭い緑色 β サイアロン蛍光体によって大型液晶 TV のバックライトにも採用され、この他にも超高演色 LED 用の青色蛍光体や、8K テレビにも応用できる狭線幅緑色蛍光体など、多種多様なサイアロン蛍光体が現在開発されているのです。そこで、ここからは今までに実用化されたサイアロン蛍光体を紹介していこうと思います。

1.1. α サイアロン蛍光体 (2002 年)

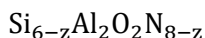
最初に発見されたのは、黄色～橙色で発光する α サイアロン蛍光体です。これは α 型 Si_3N_4 の単位格子中に存在する 2 箇所の籠状空間に金属イオン (M^+) が入ることにより安定化した固溶体であり



の組成式で表されます。この蛍光体は単独でも YAG 蛍光体に比べて温かみのある電球色の照明を作ることが可能で、また近年は自動車の方向指示器等の表示用途にも利用されている。

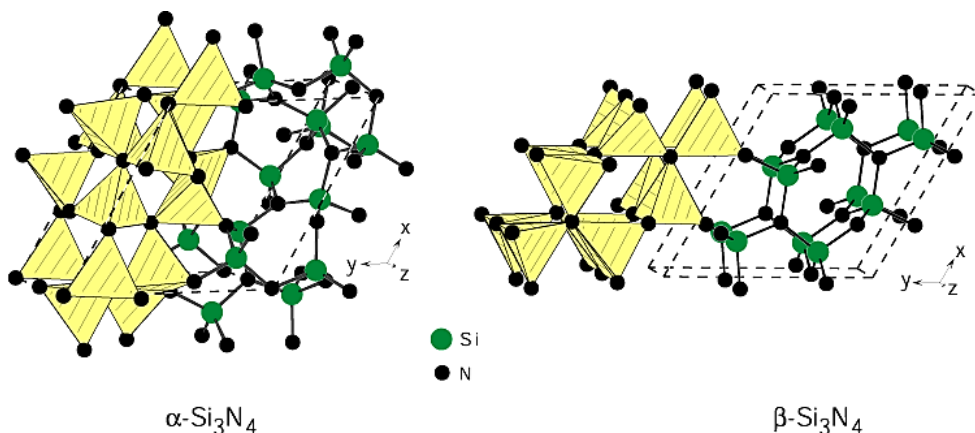
1.2. β サイアロン蛍光体 (2005 年)

サイアロン蛍光体は、 β 型 Si_3N_4 と同じ結晶構造をもつ固溶体であり



で表されます。そして、 β サイアロンは α サイアロンとは異なり、金属元素を格子内に取り込まないといわれてきました。しかし、この結晶に 2 価 Eu を賦活 (加えて活性化させること) したところ、540nm 付近にピークを持つ発光が得られたのです。この蛍光体は緑の波長帯に非対称で線幅の狭い発光スペクトルを持つため、液晶 TV のバックライトに適した重要な蛍光体となりました。組成式中の z の値によって、蛍光体のスペクトルは変化し、 z の値を小さくすることにより緑の色純度

が向上し、従来から良好であった黄色～赤色に加え、青緑色の再現性も大きく向上することができたのです。



1.3. CASN（カズン）蛍光体（2006 年）

白色 LED の実用化に大きく寄与した赤色蛍光体 CASN の組成式は CaAlSiN_3 です。また、Ca を Sr に置換することで発光ピークを短波長化し、白色 LED の演色性や視感度を調整することができます。この CASN 蛍光体は、NIMS の研究者 広崎尚登さんの研究チームが、サイアロンの結晶とさまざまな物質の組み合わせを 8000 種類も作って実験することで開発されました。

また、サイアロン蛍光体は上述のもの以外にも多種多様なものが発見されています。ここではその中から商品化されていないが、実用化レベルに達しているいくつかの蛍光体を紹介します。

1.4. $\gamma\text{-AlON}$ 緑色蛍光体（2012 年）

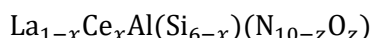
液晶バックライトの色再現域をさらに広げることができる緑色蛍光体として、二価の Mn を発光イオンとする $\gamma\text{-AlON}$ 蛍光体があります。この蛍光体は、吸収効率がやや低いことや蛍光寿命が長く、明暗をすぐに切り替えなくてはならないものに向いていないなど、いくつかの欠点がありますが、8K の TV にも対応可能な広い色再現域を得ることができます。これも、NIMS の研究者の広崎尚登さん達とシャープの共同研究によって開発されたもので、商品化への期待が高まっています。

1.5. α サイアロン青緑色蛍光体 (3 価 Ce 賦活 2004 年)

一般照明用では、現在 YAG 黄色蛍光体と赤色 CASN 蛍光体を組み合わせ、青色 LED チップで励起する形態が主流となっています。しかし、さらにスペクトルの演色性を向上するために好適な蛍光体をいくつか紹介します。演色性を改善するには可視光域でできるだけフラットな発光スペクトルを得ることが望ましいです。このためには従来の青色 LED に変えて、近紫外～青紫の LED で励起可能な紫～青緑蛍光体が必要となります。まず、あげられるのは α サイアロンに 3 価 Ce を賦活した、青緑色蛍光体である。この蛍光体は、前述の黄色～橙色蛍光体の母体結晶を用いて賦活イオンを 3 価 Ce に変えたものです。これは、近紫外～青紫 LED により幅広い青緑光を発することが可能なため、一般照明に適しているのです。

1.6. JEM 青色蛍光体 (2007 年)

JEM : Ce^{3+} は高効率の青色蛍光体で、母体組成は



で表されます。La を Ca などのよりイオン半径の小さい元素に置換することも可能で、スペクトル制御の自由度の高い蛍光体とも言えます。この蛍光体は NIMS の研究者の高橋向星さんらが開発しました。

1.7. La-N 相紫色蛍光体 (2017 年)

この蛍光体は可視光域の最短波長側をカバーできる紫色蛍光体です。母体結晶は

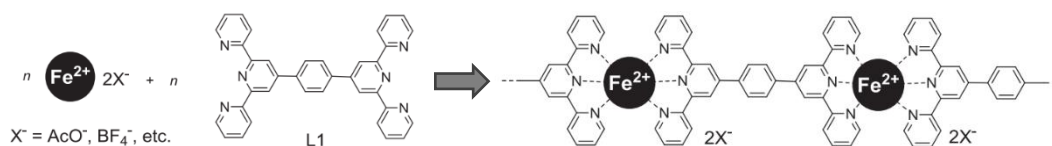


と表され、La に 3 価 Ce を置換することにより発光します。他のサイアロンと同様に化学安定性や温度安定性が良好なため、近紫外レーザ励起を含むスタジアム・ステージ照明等の高輝度・高演色を求められる用途に応用が期待できます。

このように、私たちの身近にある白色 LED には、日本の NIMS が開発したサイアロン蛍光体が使われているのです。現在でも、さらに演色性の優れた照明や、8K の TV やタブレット端末などの広色域ディスプレイのニーズに応えるために、サイアロン蛍光体の新規物質探索が行われています。

2. メタロ超分子ポリマー

次にご紹介するのは、わずかな電気を流すと一瞬で色が変わる、メタロ超分子ポリマーです。金属と有機配位子をナノスケールで精密に複合化させて、従来の有機ポリマーにない電子・光・磁気・触媒機能などを発現させたものを、有機/金属ハイブリッドポリマーといいます。その有機/金属ハイブリッドポリマーに、配位結合を用いてポリマー主鎖に金属イオンを導入したものが、メタロ超分子ポリマーと呼ばれ、一般に、配位部位を二カ所有する有機配位子と金属イオンを1：1のモル比で錯形成することで得られます。用いる金属イオンの種類や有機配位子の構造を変えることで、いろいろな種類のメタロ超分子ポリマーをつくることができます。NIMS の研究者 樋口昌芳さんの研究チームは、このメタロ超分子ポリマーをフィルム化することで、電気を流すと一瞬で彩色できるガラスを開発しました。まずは、その色が変わる仕組みを見ていきましょう。



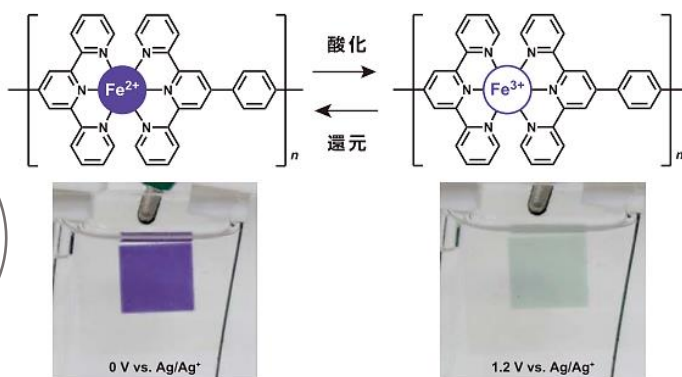
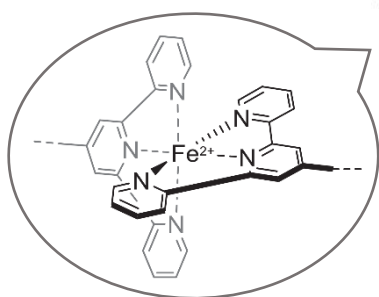
鉄イオンとビス(ターピリジン)配位子の錯形成によって得られるメタロ超分子ポリマー

2.1. メタロ超分子ポリマーの色が変わる仕組み

鉄やルテニウムなどの遷移金属イオンは、豊富な d 電子に基づいて複数の酸化状態を取ることができます。そのため、金属イオンを電気によって酸化還元させることができます。まず、鉄やルテニウムイオンとビス(ターピリジン)類を錯形成させて、それらが交互につながった構造をしたメタロ超分子ポリマーを合成します。三座配位のターピリジンと六配位八面体構造の金属イオンが2：1で錯形成することで、一次元鎖状のメタロ超分子ポリマーが得られます。得られたポリマーは、メタノールなどの極性溶媒に高い溶解性を示すので、そのポリマー溶液をスピコート(平滑な基材を高速回転させる事により遠心力で薄膜をつくる方法)やスプレーコート(液体に高圧をかけて、霧状に噴出させて吹き付けて薄膜をつくる方法)をすることで、均一なポリマーフィルムを作製しました。このフィルムに電流を流すと、

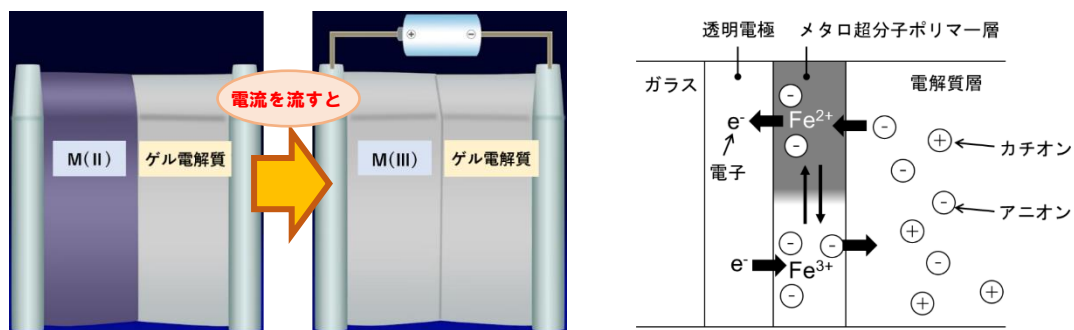
金属イオンが酸化・還元反応することでイオンの価数が変化し、フィルムの色が変わるのです。

鉄(II)イオンと2つのターピリジン部位
からなる錯体の6配位8面体型配位構造



電流を流した時のポリマーフィルムの色の変化と、それぞれの状態における鉄イオンの価数

また、メタロ超分子ポリマーは非極性有機溶媒に溶解しないので、このポリマーフィルムをポリメタクリル酸メチルとプロピレンカーボネートからなるゲル電解質と合わせることで、樋口さん達はエレクトロクロミック固体デバイスを作製することができました。電流を流す前は、鉄(II)イオンは青、ルテニウム(II)イオンは赤色を呈していましたが、ポリマーフィルムからゲル電解質への方で電流を流すことで金属イオンが酸化され、どちらも三価のイオンになって無色に変化しました。また、電流の方向を変えて金属イオンを還元することで、もとの色に戻ります。



エレクトロクロミック固体デバイスに電流を流したときの色の変化と電子の動き

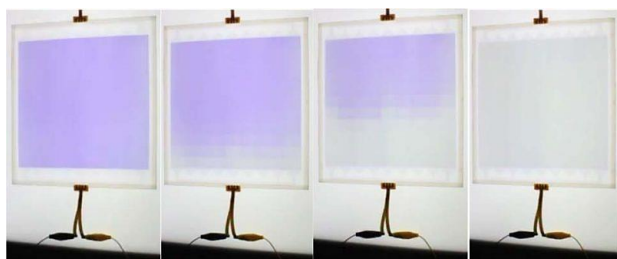
他にも、樋口さんらは二座配位のフェナンスロリン部位を両端に有する有機配位子、ビス(フェナンスロリン)を新たに合成することで、銅やニッケルなどの四配位の金属イオンを導入したメタロ超分子ポリマーも合成しました。銅イオンを導入し

たポリマーは緑色を示し、鉄などと同様にして電流を流すと無色になることを発見したので、これらによって光の三原色である、青・赤・緑をメタロ超分子ポリマーで表示できるようになりました。

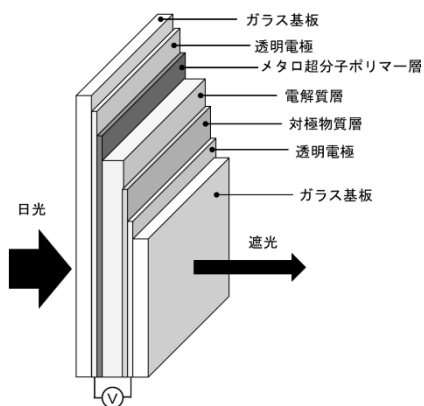
また、メタロ超分子ポリマーは、配位結合でポリマー主鎖が形成されるので、複数の金属イオンを導入することも可能で、複数の金属イオンの割合を調整することで、紫や橙などの様々な色が表示できるようになりました。

2.2. メタロ超分子ポリマーの実社会への応用

現在、このメタロ超分子ポリマーを使った、グラデーション変化する調光ガラスの実証実験が行われています。この調光ガラスは、使用者の好みによって調光範囲を変えることができるため、太陽の高さに合わせて遮光範囲を変えるなど、従来の調光ガラスでは困難だった「遮光と眺望を両立する窓」として、車やビルなど様々な用途への利用が可能になると考えられています。電気をかけることで遮光状態を変えることができるエレクトロクロミック方式の調光ガラスは、近年、飛行機の窓などに使用されています。しかし、これまでは、遮光状態をガラス全体で調整するしかなく、遮光後は窓外の景色を楽しむことはできませんでした。この樋口さんらが開発したメタロ超分子ポリマーを使うと、電圧を加える時間を変えるだけで遮光部分の割合を変えることができ、電源を切ってもそのグラデーション状態が保持されます。そのうえ、電気を流す方向を変えることで遮光方向も変えられるため、使用者の好みに合わせて自由に調光範囲を変えることができるという、今までにない画期的な調光ガラスが開発されたのです。



電圧を加える時間を変えることで、調光部分の割合を変えたガラス

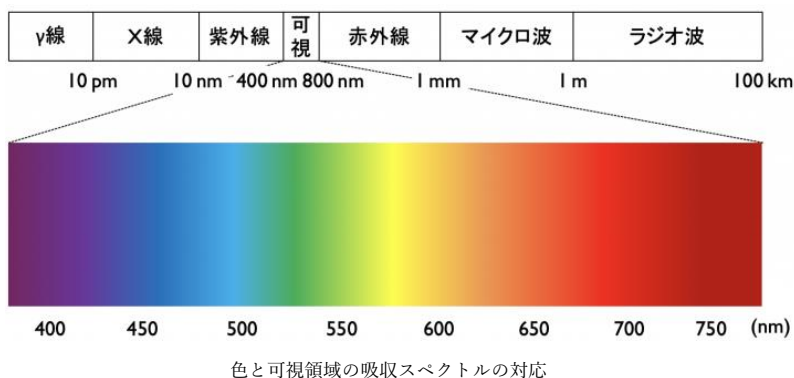


メタロ超分子ポリマーを用いた調光ガラスの構造

(参考) クロミック分子って？

メタロ超分子ポリマーについて説明しましたが、その中で「エレクトロクロミック」という言葉が何度か登場しました。この「クロミック」とは何か、ということについて軽くお話ししたいと思います。

みなさんは、「クロモトロピズム」という言葉をご存知でしょうか？日本語では「可逆的変色」などと訳され、外部からの何らかの刺激により色が変わる現象の総称を指します。また、「可逆的」とあるように、別の外部刺激により元に戻るのが普通です。外部刺激の種類を限定して呼ぶ時には「～クロミズム」などと呼ばれるのが一般的です。「～」の部分には外部刺激を意味する言葉が入ります。例えば先ほど登場したポリマーは、電気で変色する現象なので「エレクトロクロミズム」、温度で変色する現象は「サーモクロミズム」という感じです。また、このような性質を有する分子を「クロミック分子」と呼びます。化学的に言えば、「色が変わる」ということは、「可視領域の吸収スペクトルのピークが変化する」ということになります。つまり、クロミック分子の仕組みは、外部刺激により分子構造が変化し、それに伴い可視領域の吸収スペクトルが変化するということです。



● フォトクロミズム

フォトクロミズムは「光」によって色が変わる現象です。フォトクロミック分子は光照射によって変色しますが、元に戻る仕組みは大きく分けて2種類あります。別波長の光照射により戻る P-Type と、熱により戻る T-Type です。このうち P-Type のフォトクロミック分子を応用したものが、調光サングラスと呼ばれるもの

です。屋内では透明なレンズが、波長の短い紫外線を強く浴びると色付きレンズに変化し、再び紫外線が弱まると透明に戻るといふものです。フォトクロミック分子をサングラスに応用しようと考えた人は頭が良いですね。



● エレクトロクロミズム

エレクトロクロミズムは「電気」によって色が変わる現象です。上のように光を照射する場合は、光の波長に比べて分子一つのサイズが非常に小さいので、一つのクロミック分子だけを変化させることは困難です。しかし、電気の場合は一分子だけを狙い撃ちして変化させることができるので、エレクトロクロミズムは一分子レベルのメモリ等への応用が期待されています。

● サーモクロミズム

サーモクロミズムとは「熱」をかけることにより色が変わる現象です。無色なのに温かいものを注ぐと絵が浮き出るコップを見たことのある方ではないでしょうか？これは熱で変色するサーモクロミック分子を応用したものなのです。

この他にも「溶媒の種類」によって色が変わるソルバトクロミズム、「圧力」によって色が変わるピエゾクロミズム、「摩擦」によって色が変わるトリボクロミズムなどもあります。クロミック分子を少しは身近に感じられたでしょうか？

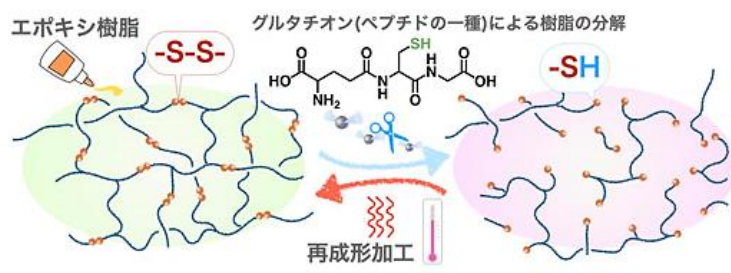
3. 炭素繊維強化プラスチック (CFRP)

プラスチック(樹脂)を母材とし、そこに繊維を強化剤として加えることで、プラスチックの軽量、高い成形自由度といった特徴に加え、繊維の持つ高剛性・高強度な特性も併せ持つことを可能にした材料のことを、FRP (Fiber Reinforced Plastics) と呼びます。近年、この FRP の中でも、炭素繊維をエポキシ樹脂で固めた CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics) と呼ばれる新材料が注目されています。炭素繊維は、高剛性・高強度といった特徴以外に、導電性・耐熱性・低熱膨張性・自己潤滑性・X線透過性といった特徴も兼ね備えていて、それらの特徴を生かすことで軽量化・大型化・小型化・省エネ化などができるとして、様々な用途で幅広く使われています。CFRP の比強度（密度当たりの強度）が鋼の約 10 倍ということだけでも、CFRP の凄い新材料で、色々なところに応用されていきそうだということがわかってもらえると思います。

しかし、CFRP には大きな欠点が存在します。それは、リサイクルする技術が確立されていないということです。今日では、海洋プラスチックなどの問題の顕在化も伴って、プラスチックのリサイクルが強く推進されています。容器包装などに使われる熱可塑性樹脂（熱を加えると柔らかくなる樹脂）については、熱や化学分解によるリサイクル方法が確立しており、処理プラントによる実証試験も進んでいます。一方、CFRP を作るのに使うエポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂（熱を加えると固くなる樹脂）については、熱による溶融や溶媒への溶解が困難なため、リサイクルへの道筋がついていません。また、CFRP は板金修理が困難で、一部が破損しただけで全部を廃棄しなければならないので、これでは深刻な環境汚染を起こしかねません。

そこで、NIMS の研究員 内藤昌信さんのグループは、天然由来のペプチド「グルタチオン」の水溶液につけるだけで、低温でシンプルな処理で CFRP を分解できるシステムを新たに開発しました。グルタチオンはもともと、生体内で毒物を解毒する際に使われますが、その体内で毒物を解毒する際の反応を参考に、エポキシ樹脂の構造にジスルフィド (-S-S-) 基を導入することで、グルタチオンが持つチオール (-SH) 基を用いて切断することが可能になります。実際にグルタチオンの水溶液にエポキシ樹脂を浸すと、固形成分がなくなるまで分解されました。さらに、

得られた分解物からは、貯蔵弾性率（硬さの指標の一つ）が、分解前とほぼ同じ樹脂を再生することができました。リサイクルの回数を増やしても、この樹脂の性能の低下はほとんど見られません。また、グルタチオンは外界にはほとんど存在しないため、自然環境下で使用する際には勝手に分解せず、必要なタイミングでリサイクルできるというのも、このシステムのメリットです。では、詳しく見ていきましょう。

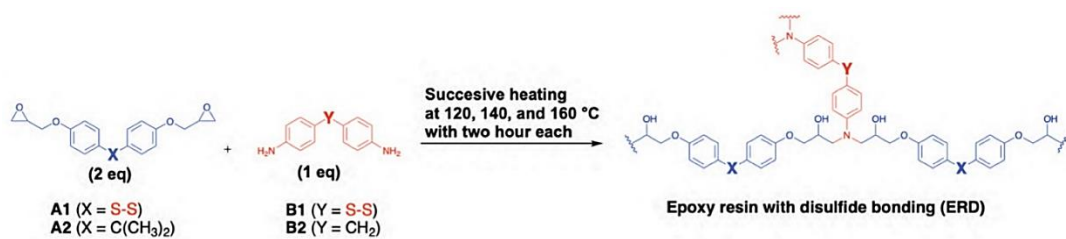


エポキシ樹脂の新しいリサイクルシステム

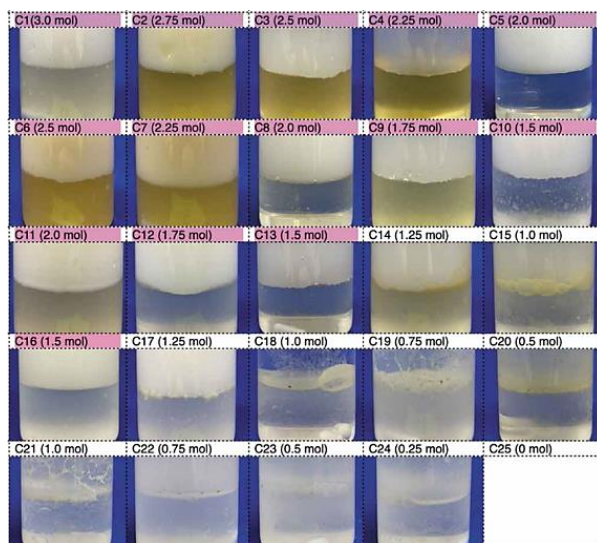
エポキシ樹脂は、エポキシモノマーに硬化剤を加えることで作られます。ここで、それら二つにジスルフィド基がある場合とない場合で、分解のしやすさがどう違うかを比べるために、エポキシモノマーとして、ビス(4-グリシジルオキシフェニル)ジスルフィド (…A1) と、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル (…A2) の二種類、硬化剤として、4,4'-ジチオジアニリン (…B1) と、4,4'-ジアミノジフェニルメタン (…B2) の二種類を使用します。内藤さんらは、A1/A2 および B1/B2 の割合を下表のように変えて、対照実験を行いました。

		ジアミン系硬化剤のモル比 (B1/B2)				
		100/0	75/25	50/50	25/75	0/100
エポキシモノマーのモル比 (A1/A2)	100/0	C1	C2	C3	C4	C5
	75/25	C6	C7	C8	C9	C10
	50/50	C11	C12	C13	C14	C15
	25/75	C16	C17	C18	C19	C20
	0/100	C21	C22	C23	C24	C25

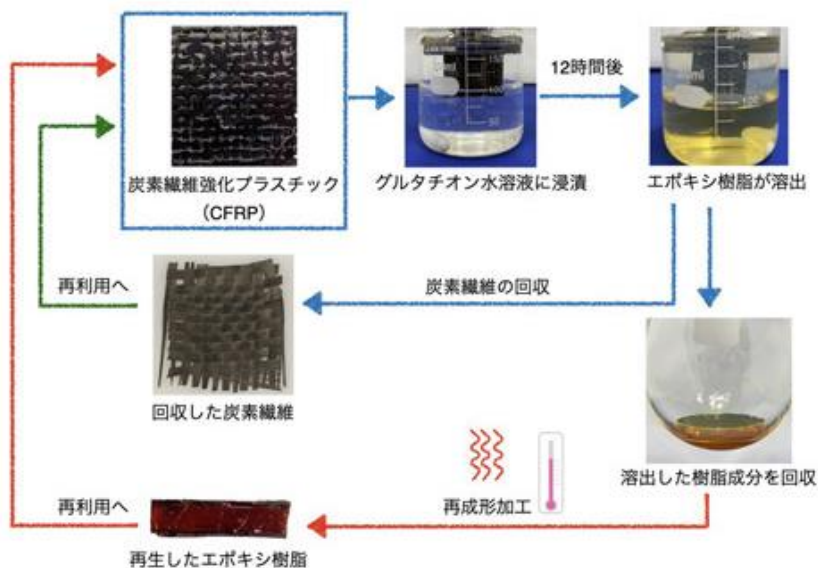
これらのエポキシモノマーと硬化剤は次式のように反応します。



ここで、生体内で様々な毒物や薬物のチオール基に S-S 結合して解毒しているグルタチオンを、C1~C25 のエポキシ樹脂にそれぞれ加えました。すると、ジスルフィド結合が含まれるエポキシモノマーや硬化剤の割合が高いエポキシ樹脂は、溶解しやすかったことが分かったのです。(表の網掛けのもの)



内藤さんらはこの実験を通して、エポキシ樹脂にジスルフィド基を導入し、グルタチオンで分解することによって、効率よく CFRP を分解できるという手法を見出したのです。



4. 最後に

材料開発で日本をリードしている NIMS の研究者たちが開発した新材料や、新材料の処理の手法について紹介してきました。「新材料」と聞くと、高度な研究機関でしか扱われないようなものと思っていた方も多いかもしれませんが、意外と身近なものに応用されていることがお分かりいただけたと思います。

タイトルには「化学の力で切り拓け！」と書きましたが、新材料を開発するためにはもちろん物理学の知識も必要ですし、CFRP の話で登場したグルタチオンのように生体内で働いている成分や、動植物の体の構造に着目することも多々あるので、生物学の知識も必要となってきます。この部誌をきっかけに「化学」のみならず、「科学」というものに興味を持っていただければ幸いです。他の部員たちも、「化学」という枠にとらわれずに、自分の好きなこと、興味のあることについて熱く語ってくれているので、ぜひお読みください。

最後まで読んで下さってありがとうございました。”あとがき”でまたお会いしましょう。

(追記)

この記事をはかの部員に見せたところ、「NIMS 好きすぎない？ NIMS の回し者か？」と言われました。事実、僕は NIMS の行っている研究内容に強い興味を持っているのですが、そこら辺の経緯について少し話させてください。

僕は昔から NHK の「ピタゴラスイッチ」(特にピタゴラ装置)が好きで、よく観ていました。あるとき、その「ピタゴラスイッチ」や「E テレ 0655&2355」、「考えるカラス～科学の考え方～」(どれも僕が好きな番組)の制作に携わっていたユーフラテスが、NIMS とタッグを組んで制作している「未来の科学者たちへ」という動画を見つけました。それまでは、NIMS がどのようなことをしている機関かあまりよく知りませんでした。しかし、その動画を見て、物質や材料の面白さに興味がわき、またそのようなことを世界の最先端のレベルで研究している機関が日本にあることに驚きました。

実際、NIMS は日本の国立研究開発法人のなかでは、高被引用論文の総数が理化学研究所に次いで第 2 位です。(2019 年) それにも関わらず、NIMS という研究機

関の認知度は低いように感じられます。そこで、「NIMS はこんな実社会に役立つ研究を色々行っているんだよ」ということを知ってもらいたいという気持ちもあり、今回このような記事を書きました。

NIMS は毎年 4 月の後半の科学技術週間に一般公開を行っています。コロナ禍の制約があり僕もまだ現地に赴けていませんが、自由に行けるようになれば、行ってみてはいかがでしょうか。また、僕が NIMS に興味を持つきっかけとなった「未来の科学者たちへ」は、NIMS の YouTube チャンネル「nimspr」から視聴することができますので是非ご覧ください。

5. 参考文献

- 『サイアロン蛍光体を用いた白色 LED の実用化と最新技術』 高橋向星
(<https://doi.org/10.24611/micromeritics.2019007>)
- 材料のチカラ Presented by NIMS 『もっと知りたい材料研究 サイアロン蛍光体』
(<https://www.nims.go.jp/chikara/column/sialon.html>)
- NIMS 『グラデーション変化する調光ガラスの開発に成功』
(<https://www.nims.go.jp/news/press/2017/10/201710170.html>)
- 『メタロ超分子ポリマーの分子設計と電子・光機能』 樋口昌芳
(<https://doi.org/10.1295/koron.71.624>)
- 『電気で色が変わるガラス』 樋口昌芳
(https://www.jstage.jst.go.jp/article/kakyoshi/68/12/68_524/_pdf/-char/ja)
- Chem-Station 『金属-有機構造体 / Metal-Organic Frameworks』
(https://www.chem-station.com/chemglossary/2009/02/_ki_metalorganic_frameworks.html)
- Chem-Station 『色が変わる分子～クロミック分子～』
(<https://www.chem-station.com/blog/2005/05/chromotropism.html>)
- NIMS 『ペプチド水溶液に浸すだけで熱硬化性プラスチックをリサイクル』
(<https://www.nims.go.jp/news/press/2021/07/202107290.html>)
- 『Environmentally friendly recycling system for epoxy resin with dynamic covalent bonding』 Hsing-Ying Tsaia , Takehiro Fujitaa , Siqian Wang , and Masanobu Naito
(<https://doi.org/10.1080/14686996.2021.1897480>)
- nimspr の解説動画各種 (<https://www.youtube.com/user/nimspr>)

自然発火の神秘

高1 佐々木慧

1. はじめに

読者の皆様は「てんぷら油が自然発火しました」等のニュースを聞くことがあるかもしれない。では、自然発火とは何だろうか。そもそも、引火と発火はどう違うのだろうか。引火はライター等の火が近づいて可燃物が燃え出すこと、発火は光を当てるなどすると、しばらくして燃え出すこと、というイメージがあるであろう。電気火花や炎のような直接見える着火源なのか、熱や光で直接見えない着火源なのか、といっても良いであろう。この発火現象のひとつに、何もしていないのに突然燃え出す現象がある。それが、自然発火である。なぜ特定の物質は常温に放置しておくだけで発火してしまうのだろうか。それは、以下のメカニズムによって起こっていると考えられている。

1. わずかでも化学反応などにより発熱が生じる。
2. その発熱により自身の温度が上昇する。
3. 温度が上昇すると化学反応の速度が増す。
4. そうすると化学反応により生ずる単位時間あたりの発熱が増える。
5. その発熱による自身の温度上昇が増える。
6. これが繰り返されてついには瞬間発火温度に達し、発火する。

自然発火とは、「何もしていないのに」発火するというのが重要となる。それはつまり、外部からの熱エネルギーの供給がないということである。アルゴンのような不燃物など、最初の時点ですべて発熱を起こさない安定な物質では、そもそも1.のプロセスが起こらないため、以降のメカニズムも起こりえない。

次に2.の段階では、化学反応による発熱で自分自身を暖めなくてはならない。この時、1.で発生した熱が外部に逃げてしまい、自分自身を暖めることができなかったら、以降のメカニズムが繰り返されることはなく、自然発火は起きることがない。逆に、発生した熱が外部に逃げることなく自分自身を暖めることに効率的に使うことができれば、繰り返しが促進され自然発火が起きやすくなる。

このような理論である。そこで今回は、危険物の中で自然発火の可能性があるものを見ていこう。

2. 第二類危険物

(ア) 第二類危険物とは

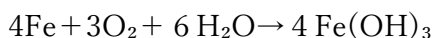
第二類危険物として指定されている「可燃性固体」とは、着火・引火しやすい固体の物質の総称である。その特徴としては、

- ・可燃性の固体である
- ・還元性物質(酸化されやすい物質)である
- ・酸化剤と混合すると、発火・爆発の危険がある
- ・水と反応し、可燃性ガスを発生するものがある
- ・燃焼し、有毒ガスを発生するものがある
- ・湿気により、自然発火するものがある。

である。最後の項に示されているように、自然発火するものも存在する。その中で有名どころをピックアップしていこうと思う。

(イ) 鉄粉

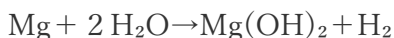
意外に思えるかもしれないが、実は鉄粉は危険物に属される。鉄粉の定義としては、「目開きが $53\mu\text{m}$ の網ふるいを 50%以上通過する鉄の粉(消防法より)」であり、鉄は粉末状になると酸素との接地面積が増え、燃焼しやすくなるため危険物に認定されている。そして、鉄粉は水と酸素があれば以下の化学反応を起こし、発熱する。



この際に発火する可能性がある。実はこの反応は使い捨てカイロにも使われている(適量のため発火はしないが)。使い捨てカイロには鉄粉、水、バーミキュライト(表面の微細な穴に水をためることですらさら感を生み出す)、活性炭(酸素の供給を促す)が入っており、外装を開けてカイロ内に酸素が供給されることで前述の反応が始まり、カイロは暖かくなる。

(ウ) マグネシウム

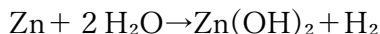
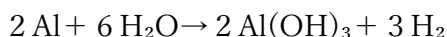
危険物としてのマグネシウムとは「目開き 2mm の網ふるいを通過しないもの、および直径が 2mm 以上の棒状のものは除く」であり、やはり空気との接地面積が大きいものに限定されている。マグネシウムは、携帯電話やパソコンなどの筐体（ケースの意）に使われることがあり、研磨加工時に、粉塵が舞うことがあるので粉塵爆発を起こさないように注意が必要である。粉塵爆発とは、可燃性の粉塵が大気中に浮遊した状態で着火し、爆発を起こす現象のことであり、最近では 2020 年 8 月 5 日にレバノンのベイルート港で硝酸アンモニウムが粉塵爆発したことが記憶に残っている読者も多い事であろう。マグネシウムも鉄粉と同じく空気中の水分と下記の反応を起こし発火する可能性がある。



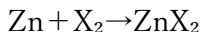
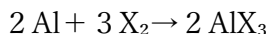
(エ) 金属粉

第二類危険物で最後に紹介するのは金属粉である。定義は、「アルカリ金属、アルカリ土類金属、鉄及びマグネシウム以外の金属の粉で、目開きが 150 μm の網ふるいを 50%以上通過するもの。ただし、銅粉やニッケル粉は除外される。」である。ここでは、アルミニウム粉と亜鉛粉を紹介する。アルミニウムと亜鉛は酸とも塩基とも反応する両性元素として知られているが、粉末になれば水やハロゲンとも反応し下記の反応を起こし自然発火する。

・水との反応



・ハロゲンとの反応



3. 第三類危険物

(ア) 第三類危険物とは

第三類危険物には、「自然発火性物質」と「禁水性物質」が指定されている。

「自然発火性物質」は、空気中で自然発火しやすい固体または液体の物質のことを指し、また「禁水性物質」は水に触れると発火したり可燃性ガスを発生したりする固体または液体の物質のことである。第三類危険物の大部分は、自然発火性と禁水性の両方の性質を示す。しかし、例外として、黄リンとリチウムがある。黄リンは自然発火性のみ示しリチウムは禁水性のみ示す。

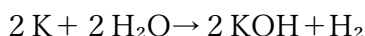
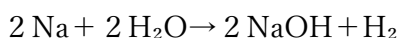
共通の特徴としては、

- ・常温（20℃）で固体または液体である。
 - ・大部分は可燃性であるが、可燃性物質だけではなく不燃性物質もある。
 - ・大部分は、自然発火性と禁水性の両方の性質をもつ。
- などがある。

(イ) ナトリウム、カリウム

ナトリウム(Na)とカリウム(K)は、イオン化傾向が大きいいため、酸化されやすく水と激しく反応する性質をもっている。そして温度が融点を超えるとナトリウムは黄色、カリウムは紫色の炎を出して発火する。この性質によって、空気中の水分と反応し、自然発火する可能性がある。

水との反応



(ウ) アルカリ金属(カリウム及びナトリウムを除く)およびアルカリ土類金属

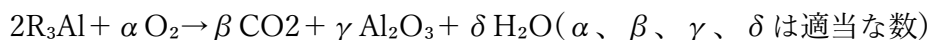
アルカリ金属（カリウム及びナトリウムを除く）およびアルカリ土類金属の分類には、アルカリ金属のリチウム(Li)、アルカリ土類金属のカルシウム(Ca)とバリウム(Ba)が属している。カリウム(K)とナトリウム(Na)もアルカリ金属だが、

消防法では独立した物品として別カテゴリで扱っているため、本書でも分類を分けた。しかし、リチウムは禁水性のみで自然発火性を持ち合わせていないためカルシウムとバリウムが自然発火する可能性がある。両者はナトリウムやカリウムと同じく空気中の水と反応するが、ナトリウムやカリウムとは違い粉末状でないと自然発火の可能性がない。そしてカルシウムは橙色の、バリウムは黄緑色の炎を出して燃える。

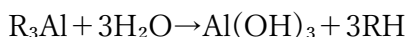
(エ) アルキルアルミニウム

アルキルアルミニウムとは、アルキル基 (-R) がアルミニウムに 1 つ以上結合した化合物の総称のことである。また、ハロゲン元素を含むものも存在する。アルキル基の炭素数が少ないほど危険度は上がり、炭素数 5 以上のものは点火しないと燃えないが、炭素数 1~4 のものは空気に触れると自然発火する。

アルキルアルミニウム(炭素数 1~4)は以下の反応で空気中で自然発火する。



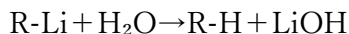
かつ、アルキルアルミニウムは水とも爆発的に反応し、生成ガスが発火してアルキルアルミニウムをまき散らす。



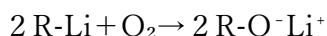
(オ) アルキルリチウム

アルキルリチウムとは、アルキル基とリチウム原子が結合した化合物の総称のことであり、有機合成で求核剤や塩基として利用される。アルキルリチウムは水や酸素と反応し、とくに *n*-ブチルリチウムは空気中で簡単に発火し、爆発事故も起こっている。

水との反応



酸素との反応



(カ)黄リン

黄リンはリンの同素体であり、他の第三類危険物とは異なり禁水性を持たない為、水中で保存することができる。非常に猛毒であり、服用後数時間で死んでしまう。正四面体の構造をとるため、結合角が 60° と非常に小さく不安定なため空気中の酸素とすぐに反応し自然発火する。

酸素との反応

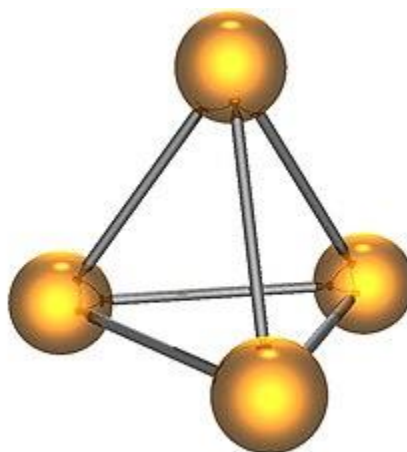
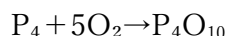


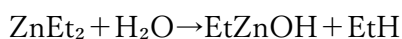
図 黄リンの構造

(キ) 有機金属化合物

有機金属化合物とは、金属原子を含んだ有機化合物のことである。具体例として、ジエチル亜鉛について書こう。

ジエチル亜鉛は空気中で水分と反応して自然発火する非常に危険な物質である。この自然発火性を利用しロケットの燃料点火剤として用いられている。

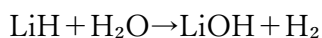
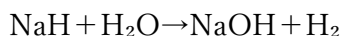
水との反応



(ク) 金属の水素化物

金属の水素化物（すいそかぶつ）とは、金属と水素の化合物の総称のことである。特に水素化ナトリウムと水素化リチウムが有名である。水素化ナトリウムは有機合成において強塩基として利用され、どちらも強い還元性を持つ。水と反応して熱を放出するため、湿度が高かった場合空気中で自然発火する。

水との反応



4. 第四類危険物

(ア) 第四類危険物とは

第四類危険物として指定されている引火性液体とは、引火しやすい液体の総称である。引火性液体は、可燃性蒸気を発生させ、空気と混合し点火源を与えることで引火・爆発する危険性がある。

(イ) 動植物油類

動植物油類は、動物や植物から抽出した油で、1 気圧において引火点が 250℃未満のものを指す。動植物油類の危険性は、自然発火性を持つという点である。天ぷら油を新聞紙に染み込ませ放置しておき、火事になったというニュースを聞いたことがあると思うが、これも自然発火によるものである。動植物油類には、二重結合を含む物品が多く、空気中で酸化され、蓄積した酸化熱によって、自然発火しやすい。そして、燃焼時の発熱量が多く液温が高くなるため、消火が困難である。

5. 第五類危険物

(ア) 第五類危険物とは

第五類危険物として指定されている「自己反応性物質」とは、分子中に酸素を含有し、自己燃焼しやすい固体または液体の物質のことである。第五類危険物は、燃焼の 3 要素のうち可燃物と酸素供給体の 2 つが共存している状態にあるため、点火源 1 つで火災や爆発を誘発する非常に危険性の高い物質である。

(イ) ニトロセルロース

ニトロセルロースは、セルロースを硝酸と硫酸の混合液に浸して作る。加熱や衝撃、摩擦によって自然発火する可能性があるため、潤滑剤として水やアルコールを使用する。ニトロセルロースに樟のうを混ぜて作られたものはセルロイドと言い、古いものほど発火点が低く自然発火の危険性が高くなる。

6. おわりに

こうやって自然発火する物質を見てきたわけだが、このようにかなり身近なものが自然発火する物質となっていて驚いた方も多いであろう。この記事を読んだことで自然発火現象はニュースや漫画の中だけのものだと思うず、身近にも起こりうる現象であると思っていただければ本望である。最後に、ここまで読んでいただいたことに感謝したい。

7. 参考文献

- 図解で分かる危険物取扱者講座『危険物取扱者を取ろう！』
(<https://zukai-kikenbutu.com>)

C++を用いたアルカンの命名

75 回生 草深孝太

April 20, 2022

1 はじめに

75 回生の草深孝太です。高3にして初めて部誌を執筆します。色々と調べてまとめるよくある感じの部誌にしようかと考えていたのですが、なかなかやる気も出ず調べる内容も決まらないので、自分で何か作ってみようということになりこのテーマで書くことにしました。正しくない箇所がいくつかあるかもしれませんがご容赦ください。

2 アルカンの命名法

IUPAC 命名法に従って命名します。

2.1 主鎖を決める

分子中の最も長い炭素鎖を見つけて、その鎖を母体の名前として用います。長さの等しい炭素鎖が複数存在する場合は、なるべく多くの置換基があるものを主鎖とします。

2.2 主鎖の炭素に番号をつける

最初の分岐点に最も近い端を1番とし、主鎖上の炭素原子に番号をつけます。始点が決まらない場合は、決まるまで両端から順に比較します。それでも決まらなければ、両端から順に置換基を辞書順で比較し、早い方を始点とします。

2.3 名前をつける

置換基の番号+置換基名+主鎖名の形で命名します。異なった置換基を切り離すためにハイフンを、番号を切り離すためにカンマを用います。2つ以上の異なった置換基を持つ場合は、それらを辞書順に並べます。同一の置換基が複数個ある場合は、

di(2)・tri(3)・tetra(4)などの接頭辞を用います。これらの接頭辞は辞書順に並べる際には考慮に入れません。

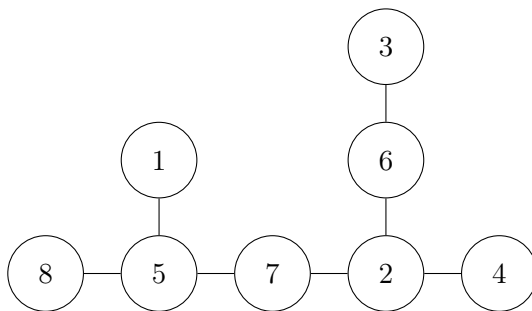
3 入力

3.1 入力について

タイトルの通り C++ で実装します。炭素数 N のアルカンの骨格構造を表す木が以下の形式で与えられます。頂点には 1 から N までの番号がついており,
 i ($i = 1, 2, \dots, N - 1$) 本目の辺は頂点 x_i と y_i を結んでいます。

N	
x_1	y_1
x_2	y_2
$\vdots$	$\vdots$
x_{N-1}	y_{N-1}

入力の例



上のような木の場合、入力は

```

8
8 5
1 5
5 7
7 2
3 6
6 2
2 4
  
```

となります。(他に何通りも考えられるので、一例を示しています)

また、今回は「置換基の中には分岐がない」という条件下での入力を考えることとします。(実装する技術がない)

3.2 入力の受け取り

頂点数およびグラフを受け取ります。グラフは隣接リスト表現を使います。

```
1 #include<bits/stdc++.h>
2 using namespace std;
3 using vi = vector<int>;
4 using vvi = vector<vector<int>>>;
5 using graph = vvi;
6 #define rep(i,n) for(int i=0;i<n;i++)
7
8 int main(){
9     int n; // 頂点数
10    cin>>n;
11    graph g(n);
12    rep(i,n-1){
13        int x,y;
14        cin>>x>>y;
15        x--,y--;
16        g[x].push_back(y);
17        g[y].push_back(x);
18    }
19 }
```

4 主鎖

4.1 主鎖の候補の列挙

命名法に従い、まずは主鎖を決定します。木における2つの頂点間の最長距離を**直径**といいます。ある頂点 s から最も遠くにある頂点 t を DFS や BFS によって求め、さらにそこから最も遠くにある頂点 u を求めると、 t と u を結ぶパスが直径の1つとなります。

今回は経路復元の出来る BFS を利用し、主鎖となり得るパスを全て列挙します。まず BFS によって頂点 1 から最も遠くにある頂点を求め、そのそれぞれに対して最も遠くにある頂点を求めます。

計算量は (たぶん) $O(N^2)$ です。

```
1 vi BFS(graph &g,vi &dis,vi &pre,int start=0){
2     int n=g.size();
```

```

3     dis.assign(n,-1); // 始点からの距離
4     pre.assign(n,-1); // 経路復元用
5     dis[start]=0;
6     queue<int> q;
7     q.push(start);
8     while(!q.empty()){
9         int v=q.front();
10        q.pop();
11        for(auto nv:g[v]){
12            if(dis[nv]==-1){
13                dis[nv]=dis[v]+1;
14                pre[nv]=v;
15                q.push(nv);
16            }
17        }
18    }
19    vi ret; // 始点からの距離が最大となる全頂点を格納
20    int m=*max_element(dis.begin(),dis.end()); // 最長距離
21    rep(i,n) if(dis[i]==m) ret.push_back(i);
22    return ret;
23 }
24
25 vvi diameter(graph &g){
26     vvi ret;
27     vi dis,pre;
28     vi edge=BFS(g,dis,pre);
29     for(auto x:edge){
30         vi edge_=BFS(g,dis,pre,x);
31         for(auto y:edge_){
32             vi path;
33             for(int p=y;;p=pre[p]){ // 経路復元
34                 path.push_back(p);
35                 if(p==x) break;
36             }
37             ret.push_back(path);
38         }
39     }
40     return ret;
41 }

```

4.2 主鎖の決定

2章にもあるように、長さの等しい炭素鎖が複数存在する場合は、より多くの置換基をもつものを主鎖とします。そのため、入力された木の各頂点の次数（頂点に接合する辺の数）を事前に求めておき、各主鎖候補に対して置換基の数を求めます。置換基の個数が更新された際に主鎖も更新します。後のために置換基の位置も記録します。

3重ループになっている部分の計算量が怪しいです。¹（直径の個数と直径の長さの積のオーダーが分からない）

```
1 int main(){
2     int n;
3     cin>>n;
4     graph g(n);
5     vi deg(n,0); // 次数
6     rep(i,n-1){
7         int x,y;
8         cin>>x>>y;
9         x--,y--;
10        g[x].push_back(y);
11        g[y].push_back(x);
12        deg[x]++,deg[y]++;
13    }
14    vvi dia=diameter(g); // 主鎖の全候補
15    int len=dia[0].size(); // 主鎖の長さ
16    int max_sub_cnt=-1; // 置換基の最大数
17    vi max_sub_pos; // 置換基の個数が最大となる時の置換基の位置
18    int main_chain_num; // 何番目の候補が主鎖か
19    rep(i,dia.size()){
20        vi sub_pos; // 主鎖候補の置換基の位置
21        rep(j,len){
22            rep(k,deg[dia[i][j]]-2){
23                sub_pos.push_back(j);
24            }
25        }
26        int sub_cnt=sub_pos.size();
27        if(max_sub_cnt<sub_cnt){ // 主鎖の更新
28            max_sub_cnt=sub_cnt;
29            max_sub_pos=sub_pos;
30            main_chain_num=i;
31        }
32    }
33    vi main_chain=dia[main_chain_num]; // 主鎖
34 }
```

4.3 主鎖の始点の決定

主鎖が決まったので、命名法に従ってその始点を決めます。現在の主鎖を逆順にしたものの置換基の位置を表す配列を用意し、どちらが先に置換基を持つかを判定していきます。（先ほど置換基の位置も個数と同時に記録したのはこのためです）この部分の計算量は（たぶん） $O(N)$ です。

¹恐らく手入力ができる限界のサイズ ($N \leq 500$ くらい) なら十分高速に計算できます

```
1 int main(){
2
3     ... (省略)
4
5     vi max_sub_pos_rev=max_sub_pos;
6     reverse(max_sub_pos_rev.begin(),max_sub_pos_rev.end()); // 反転
7     rep(i,max_sub_cnt){ // 反転前と比較できるよう調整
8         max_sub_pos_rev[i]=len-1-max_sub_pos_rev[i];
9     }
10    bool flag=0; // 0: 未決定, 1: 決定済
11    rep(i,max_sub_cnt){
12        if(max_sub_pos[i]<max_sub_pos_rev[i]){ // 反転前の勝ち
13            flag=1;
14            break;
15        }
16        if(max_sub_pos[i]>max_sub_pos_rev[i]){ // 反転後の勝ち
17            flag=1;
18            reverse(main_chain.begin(),main_chain.end());
19            break;
20        }
21    }
22 }
```

この比較を行っても決定しない場合がありますが、そのときは両端の置換基から順に辞書順で比較する必要があるため、後で決定することになります。

5 命名の準備

5.1 IUPAC 命名法で用いる倍数接頭辞

炭化水素基の名称は、メタン (methane), エタン (ethane), プロパン (propane), ブタン (butane) を除いてギリシャ語由来の倍数接頭辞に語尾 "-ane" をつけた形で表されます。4 桁までの倍数接頭辞は以下の通りです。

×	1	10	100	1000
1	hen-	deca-	hecta-	kilia-
2	do-	icosa-	dicta-	dilia-
3	tri-	triaconta-	tricta-	trilia-
4	tetra-	tetraconta-	tetracta-	tetralia-
5	penta-	pentaconta-	pentacta-	pentalia-
6	hexa-	hexaconta-	hexacta-	hexalia-
7	hepta-	heptaconta-	heptacta-	heptalia-
8	octa-	octaconta-	octacta-	octalia-
9	nona-	nonaconta-	nonacta-	nonalia-

(1,2 は単独で用いるときにはそれぞれ mono-, di- を用いますが、今回はメチル、エチルと慣用名があるので他の接頭辞との組み合わせで用いる hen-, do-を採用しています)

これを2次元配列の形で導入します。必要があるかどうかは分かりませんが9999 まで対応できるよう4桁まで入れておきます。prefix[i][j]($i = 0, 1, 2, 3, j = 0, 1, 2, \dots, 9$) は $j \times 10^i$ を表す倍数接頭辞です。

```

1 string prefix[4][10]={
2     {"","hen","do","tri","tetra","penta","hexa","hepta","octa","
      nona"},
3     {"","deca","icosa","triaconta","tetraconta","pentaconta","
      hexaconta","heptaconta","octaconta","nonaconta"},
4     {"","hecta","dicta","tricta","tetracta","pentacta","hexacta","
      heptacta","octacta","nonacta"},
5     {"","kilia","dilia","trilia","tetralia","pentalia","hexalia","
      heptalia","octalia","nonalia"}
6 };

```

5.2 倍数接頭辞の結合

倍数接頭辞は小さい桁から組み合わせて用います。いくつか例を示します。

- 75 : pentaheptaconta-
- 1234 : tetratriacontadictakilia-
- 9999 : nonanonacontanonactanonalia-

例外

- ・下2桁が11の場合, "hendeca-"ではなく"undeca-"を用います。

(例) 611 : undecahexa-

- ・下2桁が22~29の場合, 20を表す部分には"icosa-"ではなく"cosa-"を用います。
(母音の重なりによる)

(例) 2022 : docosadilia-

5.3 主鎖の命名

主鎖は(構成する炭素数を表す倍数接頭辞)+"ane"(アルカンを表す接尾辞)で命名します。(母音の重なりにより実際には"ne"がついているように見えます)

5.1で作った配列を利用し, 5.2で述べたルールや例外に従って, 整数を引数に取り対応するアルカンの名前を表す文字列を返す関数を作ります。

```
1 string main_name(int n){
2     if(n==1) return "methane";
3     if(n==2) return "ethane";
4     if(n==3) return "propane";
5     if(n==4) return "butane";
6     string name="";
7     // 受け取った数を桁ごとに分解
8     int p0=n%10,p1=(n/10)%10,p2=(n/100)%10,p3=(n/1000)%10;
9     if(p1==1&& p0==1) name+="undeca"; // 例外処理11
10    else{
11        name+=prefix[0][p0];
12        if(p1==2&& p0>=2) name+="cosa"; // 例外処理22-29
13        else name+=prefix[1][p1];
14    }
15    name+=prefix[2][p2];
16    name+=prefix[3][p3];
17    name+="ne";
18    return name;
19 }
```

5.4 置換基の命名

今回扱う置換基はアルキル基だけです。アルキル基は(構成する炭素数を表す倍数接頭辞)+"yl"で命名します。これを返す関数は主鎖の名前を末尾から3文字消去して"yl"を付け加えることで簡単に作ることができます。

```
1 string sub_name(int n){
2     string name=main_name(n);
3     rep(i,3) name.pop_back();
```

```
4     name+="yl";
5     return name;
6 }
```

5.5 置換基の個数を表す接頭辞

同一の置換基が複数存在する場合は、命名の際にその個数を表す接頭辞をつける必要があります。アルカン/アルキル基に慣用名がつけられていた1～4番目以外は、基本的にやることは今までと同じです。

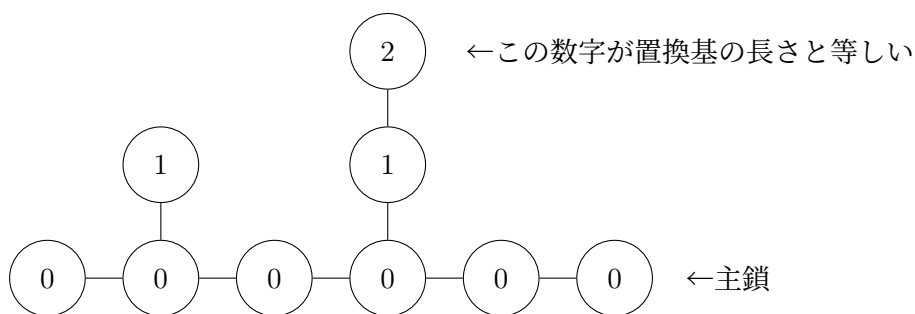
この章で作った整数から名前を返す関数3つの計算量はいずれも(たぶん) $O(1)$ です。

```
1 string sub_prefix(int n){
2     if(n==1) return "";
3     if(n==2) return "di";
4     string name="";
5     int p0=n%10,p1=(n/10)%10,p2=(n/100)%10,p3=(n/1000)%10;
6     if(p1==1&& p0==1) name+="undeca";
7     else{
8         name+=prefix[0][p0];
9         if(p1==2&& p0>=2) name+="cosa";
10        else name+=prefix[1][p1];
11    }
12    name+=prefix[2][p2];
13    name+=prefix[3][p3];
14    return name;
15 }
```

6 置換基

6.1 置換基の長さを求める

命名の準備が整ったので、続いてDFSを用いて置換基の長さを求めます。木のそれぞれの頂点における主鎖との距離（主鎖上であれば0, そうでなければ主鎖との分岐点までの距離）を格納する配列を用意し、主鎖上のそれぞれの頂点から再帰的に距離を求めます。行き止まりになれば、その頂点と主鎖との距離が置換基の長さを表すことになります。以下に例を示します。



主鎖上の頂点には置換基は2つまで存在しうるので、行き止まりに来たら別の配列に記録するようにします。

```

1 // dis: 主鎖からの距離 (-1: 未訪問)
2 // sub: 置換基の長さを記録
3 // v: 現在の頂点
4
5 void sub_len(graph &g,vi &dis,vi &sub,int v,int d=0){
6     dis[v]=d;
7     bool is_end=1; // 行き止まりかどうか
8     for(auto nv:g[v]){
9         if(dis[nv]==-1){
10             is_end=0;
11             sub_len(g,dis,sub,nv,d+1);
12         }
13     }
14     // 行き止まりの場合、置換基の長さを記録
15     if(is_end&& d>0) sub.push_back(d);
16 }

```

6.2 置換基の辞書順管理

いよいよ命名です。4.3 で主鎖の始点が決定していない場合、更なる比較が必要になります。まずは、既に主鎖の始点が決まっている場合から考えます。

6.2.1 主鎖の始点が決まっている場合

命名の際には、異なる置換基は辞書順に並べる必要があります。そこで、連想配列 map を用いて置換基名とその位置を管理します。map はキーの値（ここでは置換基名）を自動的にソートしてくれます。先ほど作った置換基の長さを求める関数と 5.4 で作った置換基を炭素数から命名する関数を用いて、map に置換基の情報を入れていきます。置換基の長さを求める部分を含めて計算量は (たぶん) $O(N \log N)$ です。

```

1 int main(){
2
3     ...   (省略)
4
5     if(flag){ // 始点が決まっている場合
6         map<string,vi> sub_info;
7         vi dis(n,-1);
8         rep(i,len) dis[main_chain[i]]=0; // 主鎖上は0
9         rep(i,len){
10             vi sub;
11             sub_len(g,dis,sub,main_chain[i]);
12             for(auto j:sub) sub_info[sub_name(j)].push_back(i+1);
13         }
14     }
15 }

```

6.2.2 主鎖の始点が決まっていない場合

この場合、両端の置換基から順に辞書順で比較し、早いものがあった端を始点とします。それでも決まらない場合は置換基の位置も種類も対称であるということなので、始点はどちらでもいいです。

主鎖を逆順にした配列を用意し、始点が決まっている場合と同じように map に情報を入れます。map の要素を順番に調べていき、相違があれば比較を終了します。

```

1 int main(){
2
3     ...   (省略)
4
5     if(flag){ // 始点が決まっている場合
6         ...   (省略)
7     }
8     else{ // 始点が決まっていない場合
9         vi main_chain_rev=main_chain;
10        reverse(main_chain_rev.begin(),main_chain_rev.end());
11        map<string,vi> sub_info_1,sub_info_2;
12        vi dis1(n,-1),dis2(n,-1);
13        rep(i,len) dis1[main_chain[i]]=0;
14        rep(i,len){
15            vi sub;
16            sub_len(g,dis1,sub,main_chain[i]);
17            for(auto j:sub) sub_info_1[sub_name(j)].push_back(i+1);
18        }
19        rep(i,len) dis2[main_chain_rev[i]]=0;
20        rep(i,len){
21            vi sub;
22            sub_len(g,dis2,sub,main_chain_rev[i]);

```

```

23         for(auto j:sub) sub_info_2[sub_name(j)].push_back(i+1);
24     }
25     int flag_=0; // 0: 未決定, 1: 反転前, 2: 反転後
26     vi pos1,pos2;
27     int siz=sub_info_1.size();
28     rep(i,siz){
29         pos1=next(sub_info_1.begin(),i)->second;
30         pos2=next(sub_info_2.begin(),i)->second;
31         rep(i,pos1.size()){
32             if(pos1[i]<pos2[i]){ // 反転前の勝ち
33                 flag_=1;
34                 break;
35             }
36             else if(pos1[i]>pos2[i]){ // 反転後の勝ち
37                 flag_=2;
38                 break;
39             }
40         }
41         if(flag_!=0) break; // 決定済みなら比較終了
42     }
43 }
44 }

```

7 命名

いよいよ命名です。6.2で作った map に入れられた置換基の情報を基に、名前を出力します。計算量は (たぶん) $O(N \log N)$ です。

```

1 void output_name(map<string,vi> &m,int len){
2     string name="";
3     for(auto i:m){
4         string sub_name=i.first; // 置換基名
5         vi pos=i.second; // 置換基の位置番号
6         int sub_cnt=pos.size(); // 置換基の個数
7         rep(j,sub_cnt){
8             name+=to_string(pos[j]);
9             if(j!=sub_cnt-1) name+=','; // 位置番号はカンマ区切り
10            else name+='-'; // 番号と置換基名の間はハイフン区切り
11        }
12        // 数+名前+ハイフン (置換基同士を区切る)
13        name+=sub_prefix(sub_cnt)+sub_name+'-';
14    }
15    // 置換基と主鎖の間にハイフンは不要
16    if(!name.empty()) name.pop_back();
17    name+=main_name(len); // 主鎖名
18    cout<<name<<'\n'; // 出力

```

19 }

これを main 関数内の最後に入れば完成です。

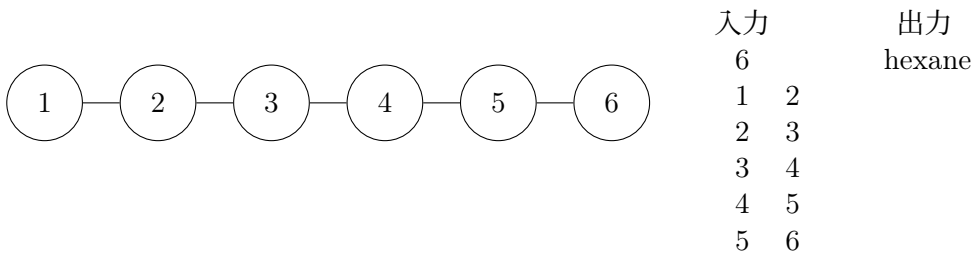
```
1 int main(){
2
3     ... (省略)
4
5     if(flag){
6         ... (省略)
7         output_name(sub_info,len);
8     }
9     else{
10        ... (省略)
11        if(flag_<=1) output_name(sub_info_1,len);
12        else output_name(sub_info_2,len);
13    }
14 }
```

完全なコードは本記事の最後に記載しています。(長いので)

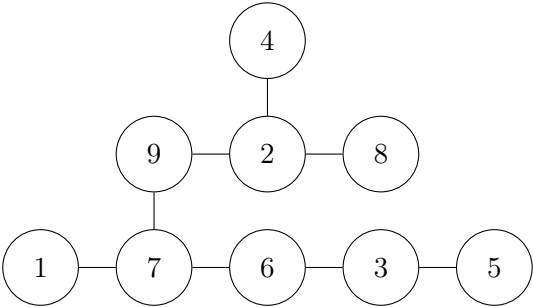
8 使用例

プログラムが正しく動くことの証明になる訳ではありませんがいくつか試してみましょう。

例 1

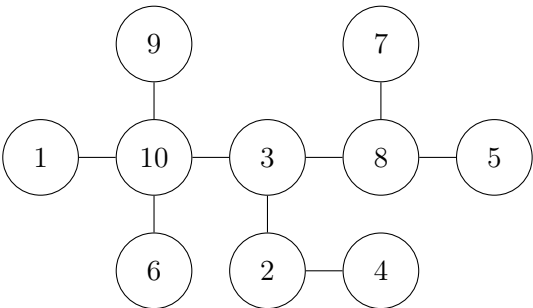


例 2



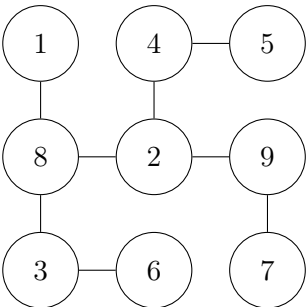
入力	出力
9	2,4-dimethylheptane
1 7	
7 9	
7 6	
3 5	
6 3	
4 2	
9 2	
8 2	

例 3



入力	出力
10	3-ethyl-2,2,4-trimethylpentane
1 10	
9 10	
10 6	
10 3	
3 2	
2 4	
3 8	
7 8	
8 5	

例 4



入力	出力
9	3-ethyl-4-methylhexane
1 8	
2 8	
3 6	
3 8	
4 5	
4 2	
9 2	
7 9	

9 おわりに

化学研究部の部誌であるにもかかわらず、題材がアルカンであること程度しか化学要素のないものになってしまいました。

計算量の評価がきちんと出来ていなかったり、より多くの分岐を持つ複雑なアルカンに対応していなかったりと色々な欠陥を抱えていますが、プログラミングを何か別の分野で利用するという意味では良い機会となりました。

最後まで読んでくださりありがとうございました。

参考文献

マクマリー有機化学概説 第7版

ボルハルト・ショア現代有機化学 第6版 上

<https://www.wdic.org/w/SCI/%E6%95%B0%E8%A9%9E%20%28IUPAC%E5%91%BD%E5%90%8D%E6%B3%95%29>

今回作成したコード

```
1 #include<bits/stdc++.h>
2 using namespace std;
3 using vi = vector<int>;
4 using vvi = vector<vi>;
5 using graph = vvi;
6 #define rep(i,n) for(int i=0;i<n;i++)
7
8 string prefix[4][10]={
9     {"","hen","do","tri","tetra","penta","hexa","hepta","octa","
10      nona"},
11     {"","deca","icosa","triaconta","tetraconta","pentaconta","
12      hexaconta","heptaconta","octaconta","nonaconta"},
13     {"","hecta","dicta","trica","tetracta","pentacta","hexacta","
14      heptacta","octacta","nonacta"},
15     {"","kilia","dilia","trilia","tetralia","pentalia","hexalia","
16      heptalia","octalia","nonalia"}
17 };
18
19 vi BFS(graph &g,vi &dis,vi &pre,int start=0){
20     int n=g.size();
21     dis.assign(n,-1);
22     pre.assign(n,-1);
23     dis[start]=0;
24     queue<int> q;
25     q.push(start);
```

```

22     while(!q.empty()){
23         int v=q.front();
24         q.pop();
25         for(auto nv:g[v]){
26             if(dis[nv]==-1){
27                 dis[nv]=dis[v]+1;
28                 pre[nv]=v;
29                 q.push(nv);
30             }
31         }
32     }
33     vi ret;
34     int m=*max_element(dis.begin(),dis.end());
35     rep(i,n) if(dis[i]==m) ret.push_back(i);
36     return ret;
37 }
38
39 vvi diameter(graph &g){
40     vvi ret;
41     vi dis,pre;
42     vi edge=BFS(g,dis,pre);
43     for(auto x:edge){
44         vi edge_=BFS(g,dis,pre,x);
45         for(auto y:edge_){
46             vi path;
47             for(int p=y;p!=x;p=pre[p]) path.push_back(p);
48             path.push_back(x);
49             ret.push_back(path);
50         }
51     }
52     return ret;
53 }
54
55 void sub_len(graph &g,vi &dis,vi &sub,int v,int d=0){
56     dis[v]=d;
57     bool is_end=1;
58     for(auto nv:g[v]){
59         if(dis[nv]==-1){
60             is_end=0;
61             sub_len(g,dis,sub,nv,d+1);
62         }
63     }
64     if(is_end&& d>0) sub.push_back(d);
65 }
66
67 string main_name(int n){
68     if(n==1) return "methane";
69     if(n==2) return "ethane";
70     if(n==3) return "propane";
71     if(n==4) return "butane";

```

```

72     string name="";
73     int p0=n%10,p1=(n/10)%10,p2=(n/100)%10,p3=(n/1000)%10;
74     if(p1==1&& p0==1) name+="undeca";
75     else{
76         name+=prefix[0][p0];
77         if(p1==2&& p0>=2) name+="cosa";
78         else name+=prefix[1][p1];
79     }
80     name+=prefix[2][p2];
81     name+=prefix[3][p3];
82     name+="ne";
83     return name;
84 }
85
86 string sub_name(int n){
87     string name=main_name(n);
88     rep(i,3) name.pop_back();
89     name+="yl";
90     return name;
91 }
92
93 string sub_prefix(int n){
94     if(n==1) return "";
95     if(n==2) return "di";
96     string name="";
97     int p0=n%10,p1=(n/10)%10,p2=(n/100)%10,p3=(n/1000)%10;
98     if(p1==1&& p0==1) name+="undeca";
99     else{
100         name+=prefix[0][p0];
101         if(p1==2&& p0>=2) name+="cosa";
102         else name+=prefix[1][p1];
103     }
104     name+=prefix[2][p2];
105     name+=prefix[3][p3];
106     return name;
107 }
108
109
110 void output_name(map<string,vi> &m,int len){
111     string name="";
112     for(auto i:m){
113         string sub_name=i.first;
114         vi pos=i.second;
115         int sub_cnt=pos.size();
116         rep(j,sub_cnt){
117             name+=to_string(pos[j]);
118             if(j!=sub_cnt-1) name+=", ";
119             else name+="- ";
120         }
121         name+=sub_prefix(sub_cnt)+sub_name+"- ";

```

```

122     }
123     if(!name.empty()) name.pop_back();
124     name+=main_name(len);
125     cout<<name<<'\n';
126 }
127
128
129 int main(){
130     int n;
131     cin>>n;
132     graph g(n);
133     vi deg(n,0);
134     rep(i,n-1){
135         int x,y;
136         cin>>x>>y;
137         x--,y--;
138         g[x].push_back(y);
139         g[y].push_back(x);
140         deg[x]++,deg[y]++;
141     }
142     vvi dia=diameter(g);
143     int len=dia[0].size();
144     int max_sub_cnt=-1;
145     vi max_sub_pos;
146     int main_chain_num;
147     rep(i,dia.size()){
148         vi sub_pos;
149         rep(j,len){
150             rep(k,deg[dia[i][j]]-2){
151                 sub_pos.push_back(j);
152             }
153         }
154         int sub_cnt=sub_pos.size();
155         if(max_sub_cnt<sub_cnt){
156             max_sub_cnt=sub_cnt;
157             max_sub_pos=sub_pos;
158             main_chain_num=i;
159         }
160     }
161     vi main_chain=dia[main_chain_num];
162     vi max_sub_pos_rev=max_sub_pos;
163     reverse(max_sub_pos_rev.begin(),max_sub_pos_rev.end());
164     rep(i,max_sub_cnt){
165         max_sub_pos_rev[i]=len-1-max_sub_pos_rev[i];
166     }
167     bool flag=0;
168     rep(i,max_sub_cnt){
169         if(max_sub_pos[i]<max_sub_pos_rev[i]){
170             flag=1;
171             break;

```

```

172     }
173     if(max_sub_pos[i]>max_sub_pos_rev[i]){
174         flag=1;
175         reverse(main_chain.begin(),main_chain.end());
176         break;
177     }
178 }
179 if(flag){
180     map<string,vi> sub_info;
181     vi dis(n,-1);
182     rep(i,len) dis[main_chain[i]]=0;
183     rep(i,len){
184         vi sub;
185         sub_len(g,dis,sub,main_chain[i]);
186         for(auto j:sub) sub_info[sub_name(j)].push_back(i+1);
187     }
188     output_name(sub_info,len);
189 }
190 else{
191     vi main_chain_rev=main_chain;
192     reverse(main_chain_rev.begin(),main_chain_rev.end());
193     map<string,vi> sub_info_1,sub_info_2;
194     vi dis1(n,-1),dis2(n,-1);
195     rep(i,len) dis1[main_chain[i]]=0;
196     rep(i,len){
197         vi sub;
198         sub_len(g,dis1,sub,main_chain[i]);
199         for(auto j:sub) sub_info_1[sub_name(j)].push_back(i+1);
200     }
201     rep(i,len) dis2[main_chain_rev[i]]=0;
202     rep(i,len){
203         vi sub;
204         sub_len(g,dis2,sub,main_chain_rev[i]);
205         for(auto j:sub) sub_info_2[sub_name(j)].push_back(i+1);
206     }
207     int flag_=0;
208     vi pos1,pos2;
209     int siz=sub_info_1.size();
210     rep(i,siz){
211         pos1=next(sub_info_1.begin(),i)->second;
212         pos2=next(sub_info_2.begin(),i)->second;
213         rep(i,pos1.size()){
214             if(pos1[i]<pos2[i]){
215                 flag_=1;
216                 break;
217             }
218             else if(pos1[i]>pos2[i]){
219                 flag_=2;
220                 break;
221             }

```

```
222         }
223         if(flag_!=0) break;
224     }
225     if(flag_<=1) output_name(sub_info_1,len);
226     else output_name(sub_info_2,len);
227 }
228 }
```

プロテインの飲み方

多喜田 和磨

皆さんは筋肉が好きですか？失礼、愚問でしたね。今回は筋肉に欠かせないものである、プロテインについてまとめていきたいと思いマッスル。(え？化学と関係ない？…その通り！ですが筋肉バカ兼化弱の僕にとって、この内容しか書くことが無かったのです！他の部員はもっと化学らしいことを書いてあるので一人くらいこんなこと書いていても平気です。)

1. そもそもプロテインとは？

まず、タンパク質はアミノ酸により構成されています。アミノ酸は大まかに、必須アミノ酸と非必須アミノ酸に分かれており、人間は必須アミノ酸を摂取しなければ死んでしまいます。なぜ必須という名前が付いているかというと、体内で合成出来ないからです。

必須アミノ酸

バリン、ロイシン、イソロイシン、メチオニン、リシン、フェニルアラニン、トリプトファン、スレオニン、ヒスチジン

非必須アミノ酸

グリシン、アラニン、セリン、チロシン、システイン、アルギニン、アスパラギン、グルタミン、プロリン、アスパラギン酸、グルタミン酸

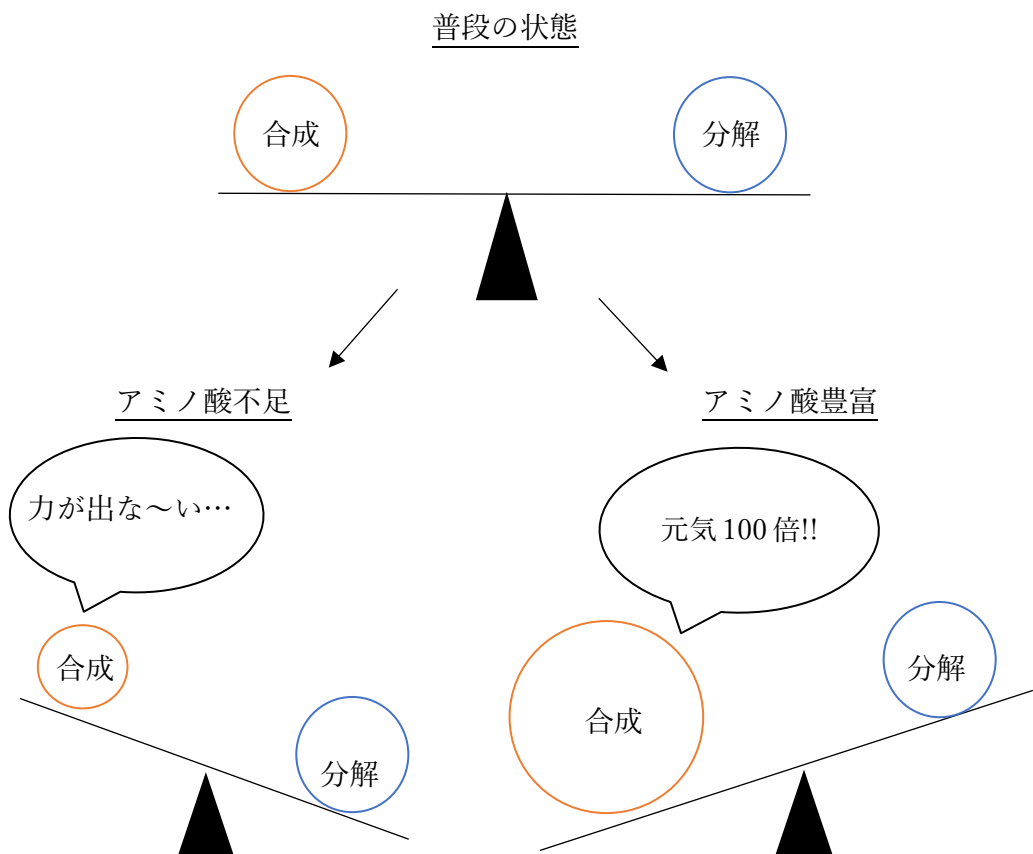
つまり、プロテインにはこれらのアミノ酸が全て含んでいるサプリメントということになります。アミノ酸は筋肉の合成に深く関わってくるものであり、これがなくて筋肉は成長しません。だからマッちょは好んでプロテインを飲むのです。

2. アミノ酸にはどんな役割が？！

先ほど述べた通り、アミノ酸は筋肉の合成の材料となるものです。また、全てのアミノ酸が筋肉合成の材料になるわけではなく、例えば上で挙げたバリン、ロイシン、イソロイシンは筋肉の合成する力を高めてくれるものであります。

そして筋肉は絶えず合成と分解を同じレベルで繰り返しています。すなわち、もしアミノ酸を摂取せずに筋トレなどの運動をしてしまうと、筋肉の合成よりも分解が起こりやすくなってしまい、結果として筋肉は成長せずに、むしろ減ってしまう可能性も出てきます。

イメージとして、下の図のようになっています。



3. よくある質問

- プロテインってお肉とかで代用できないの？

できなくはないです。お肉にもアミノ酸が豊富に含まれているし、美味しいです。ただ、プロテインの方が簡単にアミノ酸を摂取することができます。というのも、プロテインはお肉などとは違って、調理がいらず、粉と水だけで容易に作れます。またプロテインは、アミノ酸が体に吸収されるスピードがお肉よりも断然早いです。

そしてプロテインは一気に血中アミノ酸濃度を上げさせることができ、筋肉を合成させやすくします。お肉を食べても血中アミノ酸濃度は上がりますが、プロテイン程は上がりません。というのも、体はホメオスタシスという効果により、自分自身の体を一定に保つ習慣があります。プロテインはそのホメオスタシスをぶち破ってアミノ酸濃度を高くしてくれますが、お肉はホメオスタシスによってアミノ酸濃度がある一定値までしか高まりません。

こう考えたらプロテインを飲むに越したことはないですね。



ホメオスタシス(お肉の前ではいい気だが、プロテインには頭が上がらない)

- 飲むタイミングはいつがベスト？

諸説ありますが、僕は筋トレ 1 時間半前を推奨します。プロテインが体に吸収される時間がだいたい 70 分~90 分なので、吸収されるタイミングに合わせて飲んだ方がいいと思います。筋トレを始めると、その時点で筋肉を合成する力は高まってくるので、筋トレを始める前に血中アミノ酸濃度を高め、筋肉合成の材料を蓄えていたほうが効率的です。ちなみにボディビルダーは、筋トレ前と筋トレ後の二回飲んでいきます（常に体をアミノ酸で満たしておくため）。

● プロテインを飲んだら太る？

太るはずがありません。プロテインには主にタンパク質しか含まれていないため、脂質や炭水化物を含んでいる製品と比べて低カロリーです。もし体重が増えたならば、それは筋肉が増えている証拠でしょう(∩´∀`∩)

4. 終わりに

部長に急に、部誌を書けと命令され、最初はどうなることやらと思っていましたが、なんとか完成できてよかったです。見返してみると化学のかの字も入っていない内容になってしまいましたが、気にしないでください。(小さいことは気にするな、それワカチコワカチコー←先日うちの父親が寝言で叫んでおりました) 読んでくれた方は、これを機にプロテインを買ってみてください。オススメはカフェオレ味です。

ところで僕の友達に濱本くんという子がいるのですが、(僕が考えた、) その子の自己紹介で僕のページを締めさせてください。

どうも、濱ッチョ濱ッスル、濱本です！



(※実物は画像と異なる場合があります)

Schrödinger 方程式を (めっちゃ簡易的に) 解いて ちょっと使ってみる

高校3年 濱本 悠矢

1 はじめに

どうも。高3になってしまった濱本というものです。突然ですが、Schrödinger 方程式って、なんかカッコいいと思いませんか？そんな雰囲気につられて Schrödinger 方程式について勉強してみたら、以前まであまり分からなかった分子軌道法などが少し分かったような気がしたので、こんな部誌を書きました。というわけで、この記事は誰でも Schrödinger 方程式が解けたような気になれるみたいなコンセプトで書いています。そして、せっかくなので Schrödinger 方程式を使って、量子化学の基礎原理である pauli の排他原理を証明してみます。

2 Schrödinger 方程式の導出

Schrödinger 方程式とは、量子性をもった物体の状態を記述した式である。電子もまたこ「量子性をもった物体」の一つであるため、Schrödinger 方程式を用いることで原子の軌道の形などを記述することができる。

Schrödinger 方程式は、おおまかにいえば電子の粒子性と波動性を結びつけることで導出される。したがって本 section ではそれぞれの性質に着目し、Schrödinger 方程式を導出することを目的とする。

2.1 粒子性

2.1.1 Bohr モデルでの電子のもつエネルギー

電子を粒子としてみた場合、古典力学の法則が適応される。まず、水素原子の、正の電荷をもつ原子核の周りを負の電荷をもつ電子が coulomb 力を受けて周回運動するという Bohr の原子モデルを考える。原子核と電子の間の coulomb 力が、円軌道を描く電子に働く遠心力と釣り合うことで、安定な円軌道を描く。この二つのつり合いから

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (1)$$

e: 電気素量, ϵ_0 : 真空の誘電率, r: 円軌道の軌道半径, m,v: それぞれ電子の静止質量と速度
この式を書き換えて、

$$r = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m v^2} \quad (2)$$

となる。

ところで、電子の全エネルギー E は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和であるので、

$$E = \frac{1}{2} m v^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (3)$$

となる。ここで式 (2) と式 (3) より v を消去すると、

$$E = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (4)$$

であたえられる。

2.1.2 ド・ブロイ波

ド・ブロイ波とは、“粒子として存在している物質も、運動に伴い波としてはたらく” という考えのもと導入された概念で、電子の粒子性と波動性を結びつけるものである。一般に、速度 v で運動している質量 m の粒子は

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{n} \quad (5)$$

で与えられる物質波 (ド・ブロイ波長をもつ)

3 波動性

3.1 一次元の波動方程式の導出

続いて、電子のもつ波の性質に注目する。まず初めに、一次元の波である弦の振動をとりあげ、一次元の波動方程式を導出する。図のように弦を X 軸上にとり、変位を位置と時間の関数 $u = (x, t)$ とする。ここで、変位は弦の長さ l に対して十分小さいと仮定し、弦の水平方向の運動も無視する。

まず、微小部分の単位長さあたりの質量を ρ とすると、微小部分の質量 m は、

$$m = \rho dx \quad (6)$$

で与えられる。一方、微小部分の加速度 a は、

$$a = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (7)$$

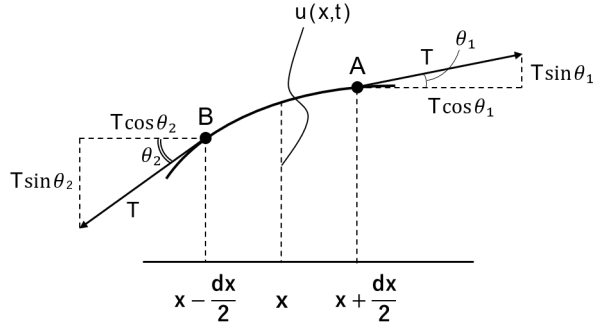


図1
一次元の弦

となるため、newton の運動方程式より、

$$ma = \rho dx \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (8)$$

が、周囲からこの微小部分に働く張力に等しい。

二点 A、B に働く張力の平行成分、垂直成分はそれぞれ、 $T \cos \theta_1, T \sin \theta_1, T \cos \theta_2, T \sin \theta_2$ である。 $\theta_1 \simeq 0, \theta_2 \simeq 0$ より $\cos \theta_1 \simeq \cos \theta_2 \simeq 1$ とされるため、張力の平行成分は打ち消される。

一方、張力の垂直成分は

$$F = T(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) \quad (9)$$

となるが、 θ_1, θ_2 は十分小さいため、

$$\sin \theta \simeq \tan \theta \quad (10)$$

となり、また $\tan \theta$ は弦の傾きを表すため、

$$\tan \theta = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (11)$$

よって、式 (9) において、

$$\sin \theta_1 - \sin \theta_2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x + \frac{dx}{2}} - \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x - \frac{dx}{2}} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx \quad (12)$$

となる。関係を式 (8) に代入すると、

$$T \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx = \rho dx \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (13)$$

両辺を $T dx$ で割って、

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\rho}{T} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (14)$$

ここで

$$v = \sqrt{\frac{T}{\rho}} \quad (15)$$

とおくと、一次元の波動方程式

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (16)$$

が得られる。

3.2 一次元の波動方程式の解法

先ほど求めた波動方程式を解きたいわけだが、波動方程式を解くとは、ある条件のもとで $u(x, t)$ を求めるということである。条件の一つは境界条件といい、弦の両端が固定されていること、つまり

$$u(0, t) = u(l, t) = 0 \quad (17)$$

となることである。また、ここでは条件の一つとして、解が

$$u(x, t) = f(x)g(t) \quad (18)$$

という形で書けるものを考える。

式 (16) に式 (18) を代入し、両辺を $f(x)g(t)$ で割ることで、

$$\frac{1}{f(x)} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} dx = \frac{1}{v^2} \frac{1}{g(t)} \frac{d^2 g(t)}{dt^2} \quad (19)$$

を得る。ここで、独立な変数 x, t がそれぞれ左辺と右辺に分かれているため、この式を変数分離型という。任意の x, t においてこの式が常に成り立つためには、両辺が定数値をとる必要がある。この定数値を k とおき、整理すると、

$$\frac{\partial^2 f(x)}{\partial x^2} - k f(x) = 0 (\text{位置に関する方程式}) \quad (20)$$

$$\frac{d^2 g(t)}{dt^2} - k v^2 g(t) = 0 (\text{時間に関する方程式}) \quad (21)$$

が得られる。

まず、式 (20) について、 $k > 0, k = 0, k < 0$ で場合分けをして微分方程式を解くと、 $k < 0$ のとき、解

$$f(x) = A \cos ax + B \sin ax \quad (k = -a^2) \quad (22)$$

が得られる。

ここで、二点での境界条件、式 (17) を代入することで、それぞれ

$$f(0) = A = 0 \quad (23)$$

$$f(l) = B \sin al = 0 \quad (24)$$

を得る。式 (24) より、

$$al = n\pi \quad (n \text{ は整数}) \quad (25)$$

が得られる。ここで、簡単のため、振幅 $B = 1$ とする。以上より、境界条件を満たす解は、

$$f_n(x) = \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (26)$$

となる。

一方、時間に関する微分方程式 (21) も同様に解くことができ、

$$g_n(t) = C \cos \omega_n t + D \sin \omega_n t \quad \text{ただし、} \omega_n = \frac{n\pi v}{l} \quad (27)$$

となり、適当な定数 a, ϕ を用いて、

$$g_n(t) = a_n \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad (28)$$

と書き直すことができる。^{*1}式 (25), (27) より、一次元の波動方程式の解は、

$$u(x, t) = f_n(x) g_n(t) = a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad (29)$$

となる。

3.3 Schrödinger 方程式の導出

これまで示してきた関係式を用いて、方程式を導出する。まずは、一次元の波動方程式 (16) の解、式 (29) を説明のために簡略化する。振幅 a_n を 1 とし、位置に関する関数を $\varphi(x)$ で表し、位相の ϕ を 0 とする。すなわち、解である式 (29) を、

$$u(x, t) = \varphi(x) \cos \omega t \quad (30)$$

この式を、式 (16) に代入すると、

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} \cos \omega t = -\frac{\omega^2}{v^2} \varphi(x) \cos \omega t = 0 \quad (31)$$

^{*1} ここで、式 (15) で $v = \sqrt{\frac{T}{\rho}}$ とおいた v の物理的な意味を考えてみる。式 (27) にある通り角振動数 ω_n で与えられる。

波の性質より、振動数 ν_n と角振動数 ω_n の間には $\omega_n = 2\pi\nu_n$ の関係が成り立つ。

これら二式から、 $v = \frac{\omega_n l}{n\pi} = \frac{2\pi\nu_n l}{n}$

一方、波形から、波長 $\lambda = \frac{2\pi}{n}$ で与えられるため、 $v = \frac{2\pi\nu_n l}{n} = \lambda_n \nu_n$ 波の性質より、波長と振動数の積は波の速度となるため、式 (14) でおいた v は波の速度を表すことがわかる。

が得られる。 $\cos \omega t$ は常に 0 ではないため、上式が成り立つ条件は、

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} = \frac{\omega^2}{v^2} \varphi(x) = 0 \quad (32)$$

である。この方程式を、時間に依存しない波動方程式といい、原子や分子の電子状態など、時間に依存しない問題に対して用いるのに都合がよい。

続いて、式 (32) にド・ブROI波の式 (5) を代入することで粒子性を取り込む。波の性質より、

$$v = \lambda \nu \quad (33)$$

$$\omega = 2\pi \nu \quad (34)$$

これらの二式より、式 (31) の左辺第二項の定数部分は、

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2 \nu^2}{v^2} = \frac{4\pi^2 \nu^2}{\lambda^2 \nu^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad (35)$$

ここで、式 (5) より、波動性に関連した波長 λ を、粒子性に関連した運動量 p に置き換えると、

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (36)$$

ここで導入した $\hbar$ はディラック定数といい、

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \quad (37)$$

の意味である。ここで式 (32) に式 (35),(36) を代入すると、

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2} \varphi(x) = 0 \quad (38)$$

が得られる。

ところで、粒子の全エネルギー E は、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和である。運動エネルギーは $p = mv$ をもちいて、

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (39)$$

と書けるため、ポテンシャルエネルギーを $U(x)$ とおくことで

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (40)$$

と書ける。これを式 (38) に代入すると、

$$\frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - U(x)) \varphi(x) = 0 \quad (41)$$

これを整理して、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \varphi(x)}{dx^2} + U(x) \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (42)$$

となる。これは、質量 m の粒子に対する、(時間に依存しない定常状態の) 一次元の Schrödinger 方程式である。

さて、式 (42) の左辺を $\varphi(x)$ でくくると、

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \right\} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (43)$$

となるが、左辺の $\{ \}$ の部分は、左から $\varphi(x)$ に作用する (もしくは、 $\varphi(x)$ に対して行う演算をまとめた) かたちになっている。これを演算子といい、式 (43) の演算子を特にハミルトニアン $\hat{H}$ と言います。これを用いることで、式 (43) の Schrödinger 方程式は、

$$\hat{H} \varphi(x) = E \varphi(x) \quad (44)$$

と簡単に書き表すことができる。

3.4 ハミルトニアンの意味と記述

先ほどまで、便宜上ド・ブロイ波の式と波動方程式を用いて電子の粒子性と波動性を持ち合わせた方程式として Schrödinger 方程式を導出し、その演算子をハミルトニアンとした。しかし、ハミルトニアンの物理的な意味や、その意味に基づく導出はしていない。そこで、まず式 (44) の両辺を比較してわかる通り、ハミルトニアンは粒子の全エネルギーを意味している。

一個の粒子が、ポテンシャルエネルギー $U(x)$ の中を一次元の運動をする場合、運動量 p を用いて全エネルギー E は、

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (45)$$

となる。 $\hat{H} = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right\}$ より、式 (45) の運動エネルギーの項を演算子のかたちに書き換えたため、運動量演算子^{*2}

$$\hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (46)$$

を用いて、 p を $\hat{p}$ で置き換える。こうして運動エネルギー

$$\frac{p^2}{2m} \rightarrow \frac{1}{2m} (-i\hbar \frac{d}{dx}) (-i\hbar \frac{d}{dx}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (47)$$

となる。ゆえにハミルトニアンは確かに

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + U(x) \quad (48)$$

^{*2} 運動量演算子の導出には、Schrödinger 方程式を解くことによって導出する方法と、より高度な量子力学の理解を必要とする方法があるが、本記事で扱える内容ではないため、ここでは省略する。

で与えられることがわかる。

3.5 Schrödinger 方程式を解く

一般に、ある演算子 $\hat{A}$ に対して関数 φ 及び定数 a が

$$\hat{A}\varphi = a\varphi \quad (49)$$

という関係を満たすとき、この関数 φ を固有関数、定数 a を固有値といい、与えられた演算子に対して固有関数、固有値を求めることを、演算子の固有値問題を解くという。したがって、Schrödinger 方程式を解くということは、ハミルトニアン固有値問題を解くことになる。

ハミルトニアンのうちポテンシャルエネルギーは外部条件として与えられるが、本記事では、最も簡単な例として井戸型ポテンシャル中の自由粒子について Schrödinger 方程式を解く。

一次元の井戸型ポテンシャルとは、 x 軸上の $0 \leq x \leq a$ の部分のみ自由に動き回る粒子である。すなわち、 $0 \leq x \leq a$ において $U(x) = 0$

$$x < 0, x > a \text{ において } U(x) = \infty$$

という条件である。

では、粒子の Schrödinger 方程式を立てる。まずハミルトニアンは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和だが、 $0 \leq x \leq a$ のとき $U(x) = 0$ なので、このとき

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (50)$$

で与えられ、Schrödinger 方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \varphi = E\varphi(x) \quad (51)$$

となる。この方程式の固有関数は、式 (22) と同様にして、

$$\varphi(x) = A\cos kx + B\sin kx \quad (k \text{ は実数}) \quad (52)$$

で与えられ、これを式 (51) に代入することで固有値

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (53)$$

を得る

ここで、井戸型ポテンシャルを考えているため $x = 0, a$ でポテンシャルが無限大になるが、これは固有関数 $\varphi(x)$ について、 $\varphi(0) = \varphi(a) = 0$ であるということである。 $\varphi(0) = 0$ より $\varphi(0) = A = 0$ 、これを用いて、 $\varphi(a) = 0$ より、

$$\varphi(a) = B\sin ka = 0 \quad (54)$$

これが成り立つとき

$$ka = b\pi \quad (n \text{ は自然数}) \quad (55)$$

また $a > 0$ としても一般性は保たれるため、これを用いて、

$$\varphi_n(x) = B \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (56)$$

で与えられる。

一方、固有値であるエネルギー E は、式 (53)、(55) より

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} = \frac{\hbar^2 n^2}{8ma^2} \quad (57)$$

となる。

さて、この Schrödinger 方程式の固有関数 $\varphi(x)$ の物理的な意味は何だろうか。Born は、波動関数の二乗が x から $x + dx$ の領域に粒子が存在する確率に比例すると考えた。これを、光の強度を例に考えてみる。光は粒子性と波動性を合わせ持つ。粒子性からは光の強度が光子の数に比例することが分かる。一方波動性からは、光の強度は波動関数 $u(x, t)$ の二乗 $|u(x, t)|^2$ に比例することが分かる。以上より、波動関数の二乗が領域に存在する粒子の数に比例することが分かる。ところで、波動関数の二乗が粒子の存在する確率になるとしたほうが扱いやすい。そのためには、領域内の総和が 1 になればよいので、

$$\int \varphi^*(x) \varphi(x) dx = 1 \quad (\varphi^*(x) \text{ は } \varphi(x) \text{ の副素共役を示す}) \quad (58)$$

が成り立つように固有関数 $\varphi(x)$ の係数をとればよい。

例として、これまで考えてきた井戸型ポテンシャル中の自由粒子において、

$$\int_0^a \varphi^*(x) \varphi(x) dx = 1 \quad (59)$$

が成り立つように係数をとるには、式 (56) を代入して、

$$\int_0^a \varphi^*(x) \varphi(x) dx = B^2 \int_0^a \sin^2 \frac{n\pi}{a} x dx = 1 \quad (60)$$

これより、 $B = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x$ が与えられる。したがって、一次元の井戸型ポテンシャル中の自由粒子の波動関数は

$$\varphi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (61)$$

となる。このように、考えている全領域に粒子が存在する確率が 1 になるように、固有関数の定数係数を整えることを規格化という。

4 Pauli の排他原理

せっかくなので Schrödinger 方程式を用いて、Pauli の排他原理という量子化学の法則の一つを導いてみる。

4.1 Pauli の排他原理とは

そもそも Pauli の排他原理とは何かというと、電子などのフェルミ粒子は同一の粒子状態をとれないという法則である。もう少し簡単にいえば、電子のように波動性をもつ粒子は物理的性質が同じ場合、古典力学で扱えるような粒子と異なり、識別することができないという法則である。

4.2 Pauli の排他原理を導く

まず、 r_1 、 r_2 という状態にある二つの同種粒子についての波動関数 (それぞれ ϕ, φ) を考える。この二つの粒子の状態を $\Phi(r_1, r_2)$ は、

$$\Phi(r_1, r_2) = C_1 \phi(r_1) \varphi(r_2) + C_2 \phi(r_2) \varphi(r_1) \quad (62)$$

と表され、この二粒子を入れ替えた状態 $\Phi(r_2, r_1)$ は、

$$\Phi(r_2, r_1) = C_1 \phi(r_2) \varphi(r_1) + C_2 \phi(r_1) \varphi(r_2) \quad (63)$$

とあらわされる。ここで、この入れ替えを二回行くと元の状態に戻ることから、「入れ替え」の演算子を $\hat{P}$ とすると、

$$\hat{P}^2 \Phi(r_1, r_2) = \Phi(r_1, r_2) \quad (64)$$

となるが、これは演算子 $\hat{P}^2$ の固有値が 1 であるということなので、 $\hat{P}$ の固有値は ± 1 である。つまり、粒子の入れ替えに対して対称性を持つ粒子について、 $\hat{P}\Phi(r_1, r_2) = \Phi(r_2, r_1)$ が、非対称性をもつ粒子について $\hat{P}\Phi(r_1, r_2) = -\Phi(r_2, r_1)$ が成り立つ。(前者をボーズ粒子、後者をフェルミ粒子という。)

ここで、フェルミ粒子について式 (62)、(63) の左辺の符号を変えたものが等しくなるためには、 $C_1 = -C_2$ でなければならず、これと規格化の条件から係数を整えて、

$$\Phi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi(1) \varphi(2) - \phi(2) \varphi(1) \} \quad (65)$$

が得られる。これを電子にあてはめて考える。上向きスピンの電子が 1s 軌道に存在する状態の波動関数を ϕ_{1s}^α とし、仮に上向きスピンの電子が 1s 軌道に二個入った状態を考えると、

$$\Phi(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \phi_{1s}^\alpha(1) \phi_{1s}^\alpha(2) - \phi_{1s}^\alpha(2) \phi_{1s}^\alpha(1) \} = 0 \quad (66)$$

この式から明らかなように、電子のスピン部分を含めた同一の波動関数に二個の電子を詰めたとき、上式は常に 0 になり、このような状態はとりえないことが分かる。

5 あとがき

Schrödinger 方程式を導出し、解き、利用する過程で、通常とらえにくい電子の状態について少しは理解が深まったように思います。しかし、この記事を書くにあたって勉強し、調べるなかで自分が理解していないことの多さにも驚きました。化学って奥が深いなあ (小並)

参考文献

量子化学: 基礎からのアプローチ 真船 文隆 (著) 化学同人

現代物性化学の基礎 化学結合論によるアプローチ 小島 憲道 下井 守 (編) 講談社

化学兵器について

高2 柴山慧一朗

皆さんこんにちは。高校2年の柴山と申します。この部誌を執筆しているのが3月の下旬なのですが、その当時はウクライナ侵攻が始まって1カ月ほどが経過し、ロシアが生物化学兵器を使うかもと騒がれていました。ですが、化学兵器とは何ぞやといった類はあまり報道されていなかったように感じられました。そこで化学兵器とは一体何なのかを皆さんに少し知っていただけたらと思い、今回の記事の執筆に至りました。この文章では過去に戦争に利用されたりされなかったり、規制されていたりいなかったりする星の数ほどある有毒化学物質の中から代表的な化学兵器及びそれに類する化合物たちを取り上げて紹介します。

1. 化学兵器とは

まず、化学兵器の定義から見ていきましょう。

化学兵器とは、化学剤を含む弾薬等を爆発等させることによって一度に大量の人を殺傷するものであり、核兵器や生物兵器と並ぶ大量破壊兵器のひとつです。

(外務省 HP より引用)

「化学兵器」とは、次の物を合わせたもの又は次の物を個別にいいます。

- (a) 毒性化学物質及びその前駆物質。ただし、この条約によって禁止されていない目的のためのものであり、かつ、種類及び量が当該目的に適合する場合を除く。
- (b) 弾薬類及び装置であって、その使用の結果放出されることとなる(a)に規定する毒性化学物質の毒性によって、死その他の害を引き起こすように特別に設計されたもの。
- (c) (b)に規定する弾薬類及び装置の使用に直接関連して使用するように特別に設計された装置。(化学兵器禁止条約第2条定義および基準2より引用)

まとめると、化学兵器は大量の人を殺傷するために設計された毒性化学物質(厳密な定義は後に記載)、及びそれを散布するために使われる段用なのです。

兵器としての長所としては開発が容易で、敵兵に恐怖心を与えられるといった点があげられるが、それ以上に短所として多くの一般人や味方を巻き込む可能性が高い上、被害者に障がいが残ったり、環境に甚大な被害をもたらすことも多い点（これは核兵器や生物兵器など他の大量破壊兵器にも当てはまるが）、また現在の戦争では兵士はガスマスクを携行し、戦車にも対策が施されているため効果が薄い点があげられます。ただ、装備が不十分な民間軍や火正規軍には一定の戦果が出る可能性はあります。

2. 化学兵器の歴史

近代戦における化学兵器の使用の始まりは第一次世界大戦中で、塹壕戦で戦線が膠着する中で、突破手段としての期待が化学兵器に集まるようになりました。中でもアンモニアの工業的製法であるハーバー・ボッシュ法の開発者の一人であるフリッツ・ハーバーはドイツ軍で毒ガス開発の最前線に立ちました。1915年4月22日のイーペル戦線でフランス軍に塩素ガスが使用され、フランス軍は吸入により多くの兵士が呼吸器官を犯されました。その後も終戦までにホスゲンガス、イペリットことマスタードガスが実戦に導入されました。その後第二次世界大戦でも日本軍が「あか剤」「みどり剤」と呼称される毒ガスを使用し、終戦後もベトナム戦争、イラン・イラク戦争といった戦争で化学兵器は使用されました。1974年に化学兵器禁止条約(以下 CWC と表記)が制定され、国家間の紛争の解決手段としての化学兵器使用は大きく制限されましたが、日本では1990年代にオウム真理教による松本サリン事件、地下鉄サリン事件の大規模テロが発生し、テロリストによる使用の懸念はまだ消えていません。

トヘモグロビンのため、全身が赤く染まって見える場合があります。なお、メトヘモグロビンは酸素を運搬できないので、ヘモグロビンを酸素運搬に利用している生物の生存を脅かします。加えて、酸素をエネルギー産生のために利用する動物が、シアン化水素を摂取すると、シアン化物イオンが、ミトコンドリアで電子伝達系を担うシトクロムなどでも Fe^{3+} に配位結合し、 Fe^{3+} のまま固定します。さらに、シアン化物イオンはミトコンドリアの電子伝達系の複合体 IV と呼ばれるシトクロムオキシダーゼを阻害するため、ミトコンドリアでの電子伝達系を完全に止め、細胞内呼吸を完全に止めてしまいます。もしも摂取したシアン化水素の量が充分に多い場合、ミトコンドリアでの ATP の生産が完全に止まり、ミトコンドリアで酸素を利用した ATP の効率的な生産が前提の一般的な動物は、ATP が枯渇して眠るように死に至ります。

特性としてアーモンド臭を呈すると言われますが、これはベンズアルデヒドの匂いで、半数以上の人は遺伝的にこの臭いを感知できないとされ、あまり当てになりません(ましてや舐めて判断するのは論外)。空気より軽く高い揮発性を有し、反応性が高いのですぐに分解されてしまい残留性は低いです。猛毒で効果的濃度以上であれば高い殺傷力を有するが、それ以下では効果がなくなります。シアン化物はアクリロニトリルなどの合成繊維を始めとした様々な有機化合物の合成に利用されていたりする現在の工業には欠かせない物質なのですが、一歩扱いを間違えると猛毒にもなりうるのです。

3-2. 糜爛(びらん)剤

びらんとはただれるの意味で、皮膚や目に作用します。全てのびらん剤は気温上昇で揮発し蒸気曝露にて、眼、皮膚、気道を傷害し、曝露局所のびらん、灼熱感、組織損傷が特徴的で皮膚のただれが特徴的であるため、びらん剤と呼ばれています。ルイサイトとホスゲンオキシムは曝露後から局所の痛みと発赤がみられますが、マスタードは遷延性で曝露初期には軽度の不快感のみで数時間後に重篤な症状が引き起こされます。びらん剤にはマスタードガス、窒素マスタード、ルイサイトなどがありますが、最も脅威たるのはマスタードガスのみで窒素マスタード、ルイサイト

は戦場で使用された形跡はありません。今回はマスタードガスに絞って説明します。

マスタードは 1800 年代から開発され、フランスではイペリット、英国ではカシ臭からマスタードガスと呼ばれていました。1917 年第一次世界大戦中ドイツ軍が使用し、約 2,000 人が負傷したが死亡率は 5 このことから、軍事的にマスタードは敵の戦闘員の致死を目的としたものではなく、戦闘員の能力を長期間奪う持続型の化学兵器です。マスタードは製造・貯蔵が容易であり、現在でも軍事的戦略だけでなくテロへの対処という点からも重要です。有毒な官能基-SCH₂CH₂-を持ち、蛋白質や DNA の窒素と反応し（アルキル化反応）、その構造を変性させたり、DNA のアルキル化により遺伝子を傷つけたりすることで毒性を発揮します。このため、皮膚や粘膜などを冒すほか、細胞分裂の阻害を引き起こし、さらに発ガンに関連する遺伝子を傷つけばガンを発症する恐れがあり、発癌性を持ちます。また、抗がん剤と同様の作用機序であるため、造血器や腸粘膜にも影響が出やすいのです。兵器としては扱いにくかったマスタードガスですが、その改良のために作られた窒素マスタードは血中の白血球濃度を増加させる点から悪性腫瘍の治療に用いられ、史上初の抗がん剤となりました。

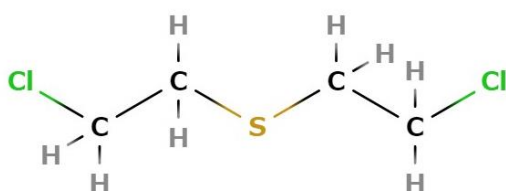


図2 マスタードガスの構造式(molview より)

3-3.神経剤(有機リン化合物)

神経剤は、重要な酵素であるアセチルコリンエステラーゼの作用を阻害することにより毒性を示します。アセチルコリンエステラーゼは、血漿中、赤血球中、組織のコリン作動性受容体周囲、の 3 カ所に存在します。神経剤はこれら 3 カ所全てのコリンエステラーゼに作用するが、最も重要なのは、組織に存在するコリンエステラーゼに対する作用です。正常に機能している運動神経では神経伝達物質のアセチルコリンが放出され、この刺激が筋肉や臓器に伝わることにより筋肉が収縮し、運

動が制御されています。刺激が送られた後は、酵素アセチルコリンエステラーゼが刺激物質であるアセチルコリンを分解することにより、筋肉や臓器の運動指令を解除し筋肉を緩和させている。神経剤が組織のアセチルコリンエステラーゼの作用をアセチルコリン認識部位と神経ガス成分の間に共有結合を形成することで阻害すると、コリン作動性受容体部位（筋肉・腺・神経組織など）でのアセチルコリンを加水分解することができなくなります。アセチルコリンがシナプス中に急速に蓄積・過剰状態となり、ずっと興奮状態のままになります。筋肉では筋線維収縮をコントロールできなくなり、収縮しっぱなしになります。その後短時間で、筋肉は疲弊し収縮を止め、呼吸筋では麻痺状態になり死亡します。筋肉以外では、分泌腺や眼での刺激状態で流涙・縮瞳(目の瞳孔がギュッとなること)など種々の症状が発現します。

ドイツで発見されたことに由来して Germany からとった G 剤、大戦後に開発され、英語の Venomous(毒性の)に由来する V 剤の 2 つに大きくは分類されます。G 剤ではサリン、V 剤では VX ガスが有名なので、この 2 つを取り上げます。

3-3-1.サリン

殺虫剤のような人間を即死させる猛毒です。第二次世界大戦中にナチスドイツで開発されたが実用化はされず、公に人類に使用されたのはオウム真理教のテロ行為が最初となっています。同じ G 剤の毒にタブン、ソマンがいて、これらもサリンに負けず劣らずの猛毒です。

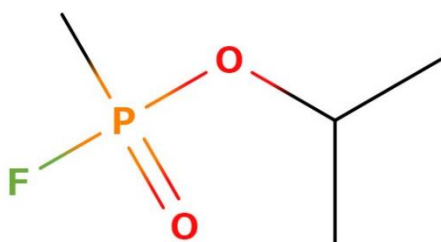


図4 サリンの構造式 (molview より)



図3 神経ガスの作用
(<http://blog.livedoor.jp/aroma master/archives/51294917.html> より引用)

3-3-2.VX ガス

1952 年にイギリスで合成され、アメリカで実用化されました。揮発性（蒸気圧）が低いため残留性が高く、そのうえ、サリンなどと異なり化学的安定性も高いので、温帯の気候においては、散布から 1 週間程度は効果が残留するとされます。皮膚からも吸収され、水で洗い落とせない上にサリンの 42 倍の毒性を持つので非常に危険です。オウム真理教の殺害・殺害未遂事件で初めて人体に使用され、近年では金正男氏の暗殺事件の際にも使われました。

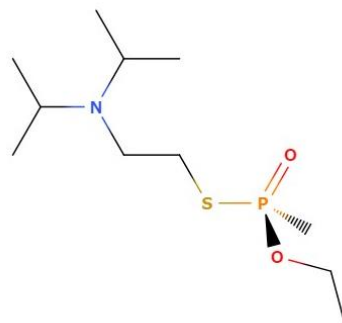


図5 VX ガスの構造式(molview より)

3-4.窒息剤

窒息剤には、ホスゲンや他のハロゲン化合物、酸化窒素化合物があり、一時的に肺を損傷させるので窒息剤と呼ばれます。吸入後の症状は吸入量や時間によって異なるが、無症状期間の後、種々の程度の肺水腫(肺の中に水が溜まり、呼吸不全に陥る症状)を引き起こします。

3-4-1.塩素ガス

混ぜるな危険でおなじみ塩素ガスは強い毒性を持つため、人類初の本格的な化学兵器としても使われました塩素を吸引するとまず呼吸器に損傷を与える。空気中である程度以上の濃度では、皮膚の粘膜を強く刺激する。目や呼吸器の粘膜を刺激して咳や嘔吐を催し、重大な場合には呼吸不全で死に至る場合もあります。液体塩素の場合には、塩素に直接触れた部分が炎症を起こします。ただ、黄緑色であるためバレやすく簡単に防護されました。

3-4-2. クロルピクリン

第一次世界大戦中には、窒息性の毒ガス兵器としてホスゲンと同様に、クロルピクリンも使用されましたが、その毒性はホスゲンに比べて低かったです。クロルピクリンは目に対しても強烈な刺激作用を持ち、催涙ガスのような作用を有することでも知られている。また、日本では農薬及び劇薬として規制されています。

3-4-3. ホスゲン

ホスゲンは分子式 COCl_2 で表される猛毒の気体です。1812 年にイギリスの化学者ジョン・デービーによって発見されました。(彼はアルカリ金属の単離で有名なハンフリー・デービーの弟です) 第一次世界大戦中の毒ガスによる犠牲者の 80% 以上はこのガスによるものと考えられています。

正確な毒性のメカニズムは未解明ですが、加水分解することで塩化水素が発生する ($\text{COC}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$) ので初期は刺激症状が出て、熱によって一酸化炭素と塩素に分解される ($\text{COCl}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{Cl}_2$) ことが原因とされています。

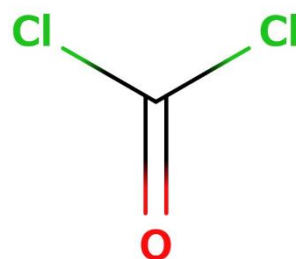


図6 ホスゲンの構造式(molview より)

3-5. 催涙剤

刺激剤、催涙剤、催涙ガスなどと呼ばれ眼に対して最も鋭敏で、曝露直後に一時的な失明状態(数秒～15 分間)を作りだし、被災者が戦ったり抵抗したりすることを、一時的に不可能にするものです。主な症状は曝露粘膜や皮膚の仏痛、灼熱感、不快感であり、曝露から数秒以内に出現し、曝露終了後数分以内に消失する。催涙/嘔吐剤は揮発性の少ない固形物で、微粒子や溶液中に溶解することによって散布される。催涙ガスとして使う時は、粉末のままあるいは溶媒に溶かし噴射させます。

3-5-1.OC ガス(唐辛子スプレー)

主成分は唐辛子の辛み成分のカプサイシンです。自衛手段として用いられ、後遺症も残らないとされています。

3-5-2.CN ガス

旧日本軍が「みどり一号」として所持していた催涙剤で、防犯グッズの催涙スプレーとして市販されており、日本含む世界各国の警察も保有しています。慣用名はクロロアセトフェノンです。

3-5-3.CS ガス

1928年 BenCarson と RogerStaughton により開発されたので両名の名前から CS ガスと名づけられました。慣用名はクロロベンジリマロノニトリルです。o-クロロベンズアルデヒドとマロノニトリル(マロン酸をニトリル化した物質)を原料としてピペリジンを触媒に加え、クネーフェナーゲル縮合によって製造されます。上にあげた CN ガスや唐辛子スプレーより強いのでアメリカでは警察に使われています。

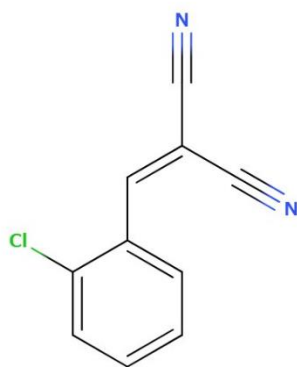


図7 CN ガスの構造式(molview より)

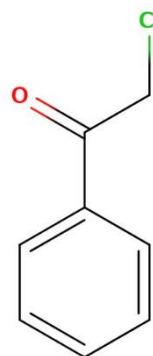


図8 CS ガスの構造式(molview より)

3-6.嘔吐剤(有機ヒ素化合物)

フェニル基にヒ素がついており催涙剤の作用と類似していますが、皮膚や眼に対する刺激性は少なく、鼻、副鼻腔など上気道への刺激作用が強く、前頭部の激痛や耳、顎、歯に痛みを感じます。また高濃度曝露では、胸痛、呼吸困難、嘔気、嘔吐、めまい、ふらつき、抑うつ、全身倦怠感などの症状が出ます。有名なものには旧日本軍が「あか剤」として保有していたアダムサイト、ジフェニルクロロアルシン、ジフェニルシアノアルシンなどがあります。そもそもヒ素自体毒性が高いので化合物が毒性を持つのも無理はありませんが...

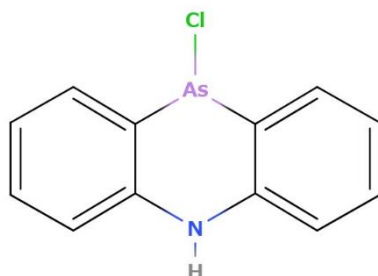


図9 アダムサイトの構造式(molview より)

4. 総括

長々と書いてきましたが、こんなものでまとめきれないほど化学兵器は大量に存在し、今もなお開発が続いています。思うことを述べて締めとさせていただきます。やっぱり化学の世界は奥深い。これまで紹介してきた化合物の構造式だけを見るとどれも単純なように見えます。しかし、いずれも千差万別的手段で人類に危害を加える、そんな多様性こそが化学の魅力だと私は思っています。そして、その化学という学問が人類の発展のためにあることは疑いようのない事実であるはずです。でも化学含む科学は人に牙をむく凶暴な側面を持っていることを忘れてはならないし、私たち人類がその牙を凶器として用いたいと望んだら化学はすぐにそれに振り向いてくれることは化学に関わるもの、縁遠い者問わず誰しも心得るべきです。ご拝読いただき誠にありがとうございました。

大学教養化学で見る高校化学

(副題：高校生のための大学化学入門)

文責：森田 航輔(OB・73 回生)

0. ご挨拶

初めまして。灘校化学研究部 OB、現在大学 2 年生の森田と申します。昨年度の部誌にも寄稿をさせていただいたので、これで化研の部誌に関わるのは 5 年目になります(~~新歓やらなんやらで忙しい高校生よりも、暇な大学生が記事を書くべき、~~という意見には同意します)。まあ早い話が、現部長からご依頼があり、部誌の記事を書かせていただくことになった、ということです。

1. 前文

化学の教科書は化学の世界のカatalogである

～ Kosuke Morita (2002 ～)

はい。カッコつけて書きましたが自分で考えた言葉です。真偽の程は保証しませんし、どっかから間違ってると言われそうですが、まあその時はその時で。前回の記事では、「習い手」として高校で受けてきた化学教育を振り返りました。あの記事を書いたのは高校卒業当初でしたが、現在は 1 年間の大学教養教育を受けてきた身に成長しています。その過程で高校化学に対する目線も変わってきたので、今回はそれについて書いていこうと思います。

また、今回の記事には副題がついています。「高校生のための大学化学入門」ですね。これはそのまま、高校生のために、高校化学に絡めて、大学教養化学についてとき解そうという魂胆です。中学生くらいから大人まで、全年齢が楽しめる内容になっているわけですね。バンザイ。

そんなわけで、「大学教養化学に見る高校化学～高校生のための大学化学入門～」お楽しみください。

☆目次☆	第 1 部	物質の状態
	第 2 部	物質の変化と平衡
	第 3 部	無機物質
	第 4 部	有機化合物

※章立ては啓林館の『化学』を参考にしています。

2. 第 1 部・物質の状態

この章では、主に以下のことを扱います。

- ・結合と結晶の構造 ……結合、結晶がどのように形成しているか学ぶ(基礎)
- ・物質の三態 ……固体、液体、気体の「境界」を学ぶ
- ・気体、液体の性質 ……気体と液体の振る舞いについて学ぶ

ここで、「結晶≡固体」と捉えたと、三態のそれぞれについて性質を学び、その境界について補足することで、いわば「この世の全て」を学ぶということになっています(プラズマなど三態に含まれないものもありますが、ここでは目を瞑ってください)。

これらの分野を、大学での授業内容と関連させてみましょう。

結合と結晶の構造：「構造化学」や「物性化学」などの科目で学習します。

気体の性質：「物性化学」や「化学熱力学」などの科目で学習します。

ここで、残った分野はやらないのか、ということになりますが、「教養化学」では扱わないだけで、より専門的な過程で扱うことになります。

三態、すなわち「境界」や「液体」は、他のものより「はっきりしない」という性質を持っています。すなわち、「境界」は「ある状態からある状態へ遷移する部分」であるという意味で「はっきりせず」、「液体：分子がある程度自由に動ける」というものは「固体：分子同士がしっかり結合しておりほぼ動かない」、「気体：分子が自由に動ける」という状態に比べると「はっきりしない」ことになります。「はっきりしない」ものを扱うのは難しいですね？要するに、「液体や三態の境界の扱いは難しい」ということです(※あくまでも個人の感想です)。これらについては流体系の物理や化学で、その性質を学ぶことになります。

ここからは具体的に分野の話をしつつ大学教養科学の世界を覗いていきます。

2.1. 結合

さて、まずは結合論です。高校生以上の方は習ったことを思い出していただきましょう。化学結合には、「共有結合」「イオン結合」「金属結合」「配位結合」の4種類がありました。それぞれについて、高校内容を軽くおさらいします。

共有結合：二つ以上の原子が電子を共有し、8電子則を満たして安定する結合。

基本的に非金属元素同士が形成する。

イオン結合：二つ以上の原子が、電子の授受によってイオンを形成する結合。

基本的に金属元素と非金属元素の組み合わせで形成する。

金属結合：自由電子を介した結合。基本的に金属元素同士が形成する。

配位結合：非共有電子対を介した結合。共有結合に近い性質を持つ。

ざっくりとこんな感じです。さて、高校化学の結合論では「結合の性質」を多く扱っていますが、「なぜその結合を形成しているのか」はざっくりとしか説明しないのです。ここについて切り込むのが、大学教養化学となっています。

「なぜその結合を形成しているのか」と書きましたが、そもそもこの問いへの答えは「実験でそう証明されたから」です。単純明快ですね。「トトロいたんだもん！」みたいな感じです。ですが、~~サツキちゃん~~多くの人はこれでは納得しません。例えば有機化学を考えていただくと、「どんな物質ができるか予想しなければならない」＝「どんな結合ができるか予想しなければならない」ので、結合のメカニズムが理論としてわかっていないと不都合なのです。というわけで、科学者たちは頑張って考えました。

頑張って考えた結論の一つが、ボーアモデルであり、シュレーディンガーモデルです。そう、原子のモデルも「実験に追いつくために頑張って考えられたモデル」だったわけですね。化学、特にこの分野の面白いところは、「実験事実を証明するために、理論が頑張って構築された」という点にあります。

さて、原子について「シュレーディンガーモデルがいいモデルだろう」とわかった後、それに合わせて分子のモデルも再構築することになりました。このモデルについては前記事で詳しく扱ってくれていることと思いますが、ここで軽く復習しておこうと思います。

シュレーディンガーモデルは、方程式

$$\hat{H}\Psi(x) = E\Psi(x)$$

の解で示されました。ここで

$\hat{H}$ ……ハミルトニアン(電子にまつわるエネルギーを演算子化したもの)

E ……エネルギー固有値(エネルギー値)

$|\Psi(x)|^2$ ……固有関数(の二乗)(電子の存在確率)

を表します。

この方程式を用いて、分子中の電子も記述することができます。まずは共有結合について考えてみましょう。原子について最初に「水素イオン」という最も簡単な例を用いたように、分子についても最初は「水素分子イオン」という最も簡単な例を用います。水素分子イオンには、陽子が二つ、電子が一つあります。よって、それにまつわるエネルギーを考えると、

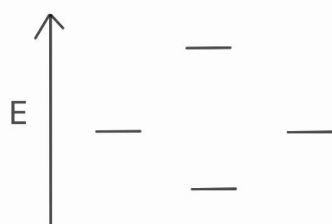
陽子の運動エネルギー(二種類) + 電子の運動エネルギー

+ 陽子と電子の間の引力(二種類) + 核同士の斥力

の計六種類のエネルギーが存在することになります。ここで、ボルン=オッペンハイマー近似という近似を用い、陽子の運動エネルギーを無視します。よって我々は残り四種類のエネルギーについて議論すればいいということになります。ここからも非常に話がややこしいのですが、近似や数学的なテクを使い、なんとか突破していくことで、エネルギーや固有関数の近似値を得ることができます。

問題はこのエネルギー値と固有関数、2通りの値が出てきます。トトロは二匹いたわけですね。この二つのエネルギー値は、片方が元の原子(今回は水素原子)の基底状態で電子が入っていた軌道より低く、もう片方がそれより高くなっており、前者を結合性軌道、後者を反結合性軌道と呼びます。

……といっても全くわからないと思うので、図で整理してみましょう。



左図で、左右にある二つのエネルギー準位が水素原子の 1s 軌道のエネルギー準位、真ん中にある上下のエネルギー準位がそれぞれ、「反結合性軌道」「結合性軌道」のエネルギー準位になります。

「どうして二通りあるんや」というツッコミはごもつともで、実際自分もかなり困惑しているのですが、二通り、あります。そうして、水素分子イオンには1つしか電子がないので、よりエネルギーの低い軌道、すなわち結合性軌道に1つだけ電子が入るという状態になります。元々の原子の状態よりエネルギー値は下がっているので、水素分子イオンの場合は、結合を形成して安定するというわけです。めでたしめでたし。

それでは、「反結合性軌道」とはなんだったのでしょうか。これは水素原子のシュレーディンガー方程式を解いた時に、基底状態では電子が入らなかった2s軌道や2p軌道などが導出されたのと同じです。すなわち「空きスロット」になるわけです。よくよく考えると、1s軌道二つから分子軌道を作っているわけですから、分子軌道も二つできないといけないわけです。水素原子の振る舞いと同一ように、水素分子イオンも励起すれば電子は上の軌道＝反結合性軌道に入ります。さらに言えば、分子軌道はここで終わりではなく、理論上は2s軌道や2p軌道も分子軌道を生成します。

もう一つ、例を見てみましょう。今度は He_2 分子です。高校化学を学んだ方だと「ヘリウムは二原子分子を作らないんじゃないの？」と思われるかと存じますが、「架空の分子」として堪えてください。

ヘリウム原子は、1s軌道に2つの電子を持っています。ちなみにこの1s軌道の水素原子それとはエネルギー値が異なります。この2つの1s軌道は、水素原子がしたように結合性軌道と、反結合性軌道を生成することになります。ちなみにこの時、電子が複数ある、すなわち多電子原子と同じような「三体問題」に直面するので、適当な近似をかましてやることになります。

今回は電子が計4つあるので、結合性軌道も、反結合性軌道も電子で埋まることになります。ここで重要な性質「結合性軌道と元の軌道とのエネルギー値の差は、反結合性軌道と元の軌道とのエネルギー値の差より小さい」というのが効いてきます。わかりやすく説明すると「反結合性軌道と結合性軌道に同じ数電子が入った時、反結合性軌道の不安定化が勝つ」ということです。さらにわかりやすく説明すると「反結合性軌道チームと結合性軌道チームが同人数で綱引きした時、反結合性軌道チームが勝つ」ということです。今回はこの綱引きの効果によ

り、He₂分子はヘリウム原子より不安定、よって二原子分子は存在し得ないということがわかりました。

- ご紹介が遅くなりましたが、これが共有結合のモデルです。簡単にまとめると
- ・原子の時と同じようにシュレーディンガー方程式を立てて、適切に近似すると電子軌道の式が出てくるよ、これを分子軌道と呼ぶよ
 - ・この分子軌道のエネルギー値が、原子だった時のエネルギー値よりも小さかった場合、安定化するとして結合の蓋然性が示されるよ

ということでした。ちなみにエネルギーの話ばかりしていましたが、波動関数も当然導出され、その波動関数を持って電子の存在する確率も議論できます。

原子の時は、「シュレーディンガー方程式の解」を「三次元座標へのプロット」で簡単にしました。分子の時は、先ほど書いたような「エネルギー準位図」を用いると簡単に描画することができます。ちなみにこの分子軌道、エネルギーがある程度近ければ、全く同じでなくても形成することができます。そのため、異なる原子間での共有結合も、これを用いて表すことができます。共有結合を理解する時は、結合に関与する原子について電子軌道のエネルギー値を考え、それが近いもの同士で結合性軌道と反結合性軌道を形成し、そこに電子を埋めていくことで、分子の電子軌道の様子を表現することができます。先程書きましたが、これは「実験事実に基づいた解釈」にすぎません。しかし、現在のところは蓋然性のあるモデルとして、広く使われています。

さて、もう一つ便利な道具を紹介します。それが「結合次数」というものです。定義は次の式のようにになっています。

$$\text{（結合次数）} = \frac{\text{（結合性軌道の電子数）} - \text{（反結合性軌道の電子数）}}{2}$$

この結合次数が0より大きくなれば、分子は安定して存在する、ということが言えます。便利ですね。ちなみに2で割っているのは、あくまでも「結合の数」ないしは「電子軌道の数」に焦点を当てるためです。

例えば水素分子イオンでは $(1-0)/2=1/2>0$ ですし、He₂分子では $(2-2)/2=0$ ですから、水素分子イオンは安定に存在しうる、He₂分子は安定に存在し得ない、ということが言えます。わかりやすいですね。

ところで、先ほど槍玉にあげた「有機化合物」では、話はもっとややこしくなります。単純に分子が増える、というのもそうですが、炭素関係の化合物には「混成」という新たなファクターが絡んでくるからです。ここでは詳しく説明しませんが、例えばメタン分子を考えた時、その4つの結合は互いに等価ですが、それを説明するのはシュレーディンガーモデルだけでは不可能でした。というのも、炭素原子中の4つの最外核電子はそれぞれ2s軌道と2p軌道に分かれて存在しており、「同じ結合」にはなり得ないからです、そのため科学者たちは、またうんうん唸って、「全部の結合をまぜこぜにして、4つの同じ結合を作ったらええやん！」というコンセプトを作りました。これが「混成」の概念です。鶏ミンチ100gと豚ミンチ300gから、合い挽きミンチ100gを4つ作る、というイメージでいてくれたらと思います。

もう一つ、「共役」という概念を紹介しておこうと思います。共役、とは「単結合と二重結合が交互に並んだ構造」です。このとき、二重結合のうち π 結合を形成する電子(わからなかったら「二重結合を形成している電子のうち二つ」と捉えてもらってもOKです)は、その結合に集住せず、共役を形成している部分全体に「非局在化」する、という性質があります。この「非局在化」という単語は結合論にとって非常に重要なので覚えておいてください。

ではなぜ、非局在化するのでしょうか。理由は、安定するからです。詳しい説明をするとまた紙面を浪費することになるので、イメージで説明しますが、皆さんは狭いところに押し込められているのと、広いところで伸び伸びできるのとではどちらが嬉しいでしょうか。中には狭いところが好きな方もいらっしゃると思うので、仮に狭いところを「スーツケースの中」、広いところを「夏の北海道の大草原」としましょう。こうなると、おそらく「夏の北海道の大草原」の方が過ごしやすい、という方が多いと思います。だいぶ話を盛りましたが、要は「非局在化した方が安定する」のです。広々しているところだと穏やかになるわけですね。(※この文章は、スーツケースの中に入って北海道へ行くことを推奨するものではありません。危ないので北海道へは正規の手段でいきましょう。北海道へ行くことは推奨します。)

話が長くなりましたが、共有結合の話一つをとってもここまで長くなることを考えると、ボーアの原子モデルや、それに紐づく「ルイスの電子式」的な結合の見方は、非常に「取り回しのいい」モデルと言えます。実際電子の動きが重要な有機化学の現場では、特にイラスト的に反応を理解する場合、「粒子的な」分子モデルを使用することもままあります。嘘も方便ってやつですね。一概に「嘘」というのもなかなか酷な話ではありますが。

ちなみにシュレーディンガーモデルの方は、HOMO や LUMO、そして「フロンティア軌道論」という、有機化合物の反応性について扱う分野に利用されています。詳しい内容は過年度の部誌に書かれていたと思いますのでぜひそちらをご覧ください。真実も方便でした。

つづいて、イオン結合についてみていきましょう。こんだけ長々と喋った後にイオン結合の話をさせられるのか、とお思いかもしれませんが、実はイオン結合は、共有結合となんら変わりはないのです(ここで悲鳴の音)。要は、「電子がどこにいるか」の違いでして、共有結合は「電子をなかよくシェアしている状態」で、イオン結合は「片方が電子を持っている」状態なので、主な議論は変わらないわけです。なんなら共有結合にも「極性分子」すなわち片方の原子が電子を引きつけている、というものが存在します。

ではこれらの違いはなんなのか。強いていうならば「電気陰性度の差」です。片方の原子が電子を完全に引っ張り込めるほど電気陰性度に差があれば、それはイオン結合、ということになります。逆もまた然り、差があまりなければ、特に同じ原子同士が結合したものなんかは差が0ですから、どっちも引っ張らずシェアできるわけです。

なので特に結晶などを問題にしない場合は、イオン結合と共有結合は明確に区別されません。その分子は「共有結合性を持つ」「イオン結合性を持つ」と表現されます。これは電気陰性度の差でも表されますが、熱的な指標(原子が全てイオン化していると考えて、格子エネルギーを考えた時に理論値に沿うか判断する)であったり、水溶性(分極が強い、イオン化していると水に溶けやすいことから判断する)から性質的に見ることもできます。

では極性分子や、イオン結合を持つ分子について、シュレーディンガーモデルではどのように扱うのでしょうか。これはズバリ、「電気陰性度が高い原子の寄与が強くなる」という考え方です。例えばHF、フッ化水素分子を考えた時、電気陰性度はフッ素原子の方が大きくなるため、フッ素原子の影響を強く受けた分子軌道が生成されるわけです。特に波動関数を考えた時、「電子の存在する確率が高い場所」は、電気陰性度の高い原子の方に集中することになります。極性やイオン化による「影響」を原子軌道の「影響力」に投影して理解することができる、というわけですね。

次に金属結合について。金属結合は、「同じ原子がたくさん並んでいて、それを自由電子が結びつけている」という状態です。ここで「同じ原子がたくさん並んでいる」というのがポイントです。共有結合のように、同じようなエネルギーを持つ電子軌道同士が干渉しあって分子軌道を形成するのですが、周りにいっぱい同じ原子があると、同じようなエネルギー値が相互に干渉しあって、微妙に違うエネルギー値同士の分子軌道が多数形成されます。それぞれは微々たる違いかもしれませんが、何しろ数が多いので、エネルギー値の「幅」ができます。さらに、金属原子の最外殻電子は多くはs軌道に入っており、電子で埋まっている状態、すなわち分子軌道もエネルギーで埋め尽くされているわけです。同じバンドが好きなファンで客席がすし詰め状態になっている、とでも考えてください。

このうち、上位のエネルギー値を持っている電子が、非局在化します。また「非局在化」ですね。「非局在化するとエネルギー値が下がる」という言葉の通り、この非局在化した電子たちもエネルギー値が下がります。興奮したファンがライブハウスを走り回って、疲れた様子でも思い浮かべてみましょう。すし詰めのライブハウスを走り回れるのか、という感じですが。この「非局在化した電子」のことを我々は「自由電子」と呼んでいます。

ところで、例えば水素分子なんかも、「金属結合を形成したらいいじゃないか」と思われるかもしれませんが、これらは「共有結合を形成した方が安定する」ということになります。そもそもですが、世の中の多くの元素が金属元素であることを考えると、実は金属結合を形成するのが大多数であり、共有結合を形成するのは、ハロゲン化物や有機化合物などの「ごくごく一部の例外」であるこ

とがわかります。そしてそれらの「例外」たちは、独自の方法(=共有結合やイオン結合)で安定できるので、自由電子を必要としない、というわけです。

配位結合についても触れておきましょう。高校化学で習う通り、配位結合のメカニズムは「共有結合と類似して」います。というわけで、面白いのは「配位結合によって得られる性質」の説明なわけですが、こちらはすごぶる難しい「錯体化学」というカテゴリに分類されます。これは流石にここでは扱いきれないですし、実際教養化学でもそこまで深いところには触れないので、ここではパスさせていただきます。ごめんね配位結合。また今度勉強するから。

というわけで結合論でした。ここで大学での「結合論」の流れについて載せておこうと思います。

① 原子のシュレーディンガーモデル

まずは「原子の中の電子」について扱いを学びます。

② 共有結合分子のシュレーディンガーモデル

原子で扱ったシュレーディンガーモデルを、分子に拡張します。方程式が分子でも扱えることを確認します。

③ 金属結合などの理解

金属結合について理解し、結合全般についての理解を完成させます。

④ 共有結合についての深い理解

有機化合物など発展的な内容に触れ、モデルを応用段階へ拡張します。

先ほど有機化合物を「ごくごく一部」と書きましたが、実は有機化合物がこの世の人造分子のうちのほとんどを占めているので、有機化合物にまつわる共有結合についての理解がこの先の応用についてかなり重要です。ここでは共役や共鳴、そしてフロンティア軌道論と、「有機化学において、シュレーディンガーモデルでどのように説明をつけるか」という術を学ぶことになります。むずかしい。

2.2. 結晶

これは世の高校生にわかって欲しいのですが、「結合についての議論と」「結晶についての議論」は分けて考えてください。金属結合結晶とかイオン結晶とかでややわかりにくいですが。

結合と同じように、まずは結晶の種類をあげてみましょう。

共有結合結晶：全ての原子が共有結合で結びついた結合

分子結晶：共有結合で結びついた「分子」同士が分子間力で結びついた結合

イオン結晶：全ての原子がイオン化し、クーロン力で結びついた結合

金属結晶：全ての原子が金属結合で結びついた結合

このうち、共有結合結晶についてはかなりイレギュラーなので飛ばします。高校化学でも本当に限られた例(ex.ダイヤモンド、ケイ素、炭化ケイ素等)でしか出てこないことを学習するかと思います

さて、まずは分子結晶です。「分子」形成のメカニズムは、先程の結合論で扱いました。その分子が結びついて「結晶」ができるわけですが、分子を結びつけている力が「分子間力」と呼ばれるものです。高校化学では「分子間力」は主に「ファンデルワールス力」と呼びますが、ここではより広い意味を採用しています。

分子は極性分子と無極性分子に分かれます。そしてそれらの結びつきの方法は三通り、すなわち「極性分子同士」「極性分子と無極性分子」「無極性分子同士」があることがわかるでしょう。

極性分子同士の場合、話は簡単です。分子自体が+と-に分極しているので、+の部分と-の部分が引き合って結びつく、とすると解決します。ただし無極性分子が絡むと話は厄介です。まず極性分子と無極性分子との結びつきについて考えてみましょう。以下想像力を使う文章になります。

ここに極性分子があります。

シュレーディンガーモデルで扱う時、電子は「確率の雲」をなしており、極性分子では電気陰性度が大きい原子の方に雲が偏っていることになります。

そこに無極性分子が近づきます。無極性分子も電子は雲になっているので、極性分子の+端に電子が引きつけられることになります。このように無極性分子が

他の分子の影響を受けて分極したものを「誘起双極子」と呼びます。これで、力が弱いながら、極性分子同士の結びつきっぽいものが完成しました。

このようなメカニズムで極性分子と無極性分子は結びついています。

この想像力を維持したまま、無極性分子同士の結びつきについても考えてみましょう。ここに二つの無極性分子があります。

無極性分子の「雲」は、実は常に二つの分子の間を均等に分布しているわけではありません。仮に無極性分子の写真を撮ってやると、電子の雲はほんの僅かにどちらかの原子に偏っているはずです。これは「ゆれ」程度のものですが、片方の無極性分子に偏りが生じると、それに付随してもう一つの無極性分子も引きつけ合うように分極します。これで二つの誘起双極子ができ、結びつきが発生します。この結びつきの力のことを「ファンデルワールス力」と呼びます。

分子結晶はこのようにして成立しています。

イオン結晶はどうでしょうか。これは両イオンがクーロン力で引き合っている、というあながち簡単なものです。分子結晶より結びつきが強く、結晶も固有の形を持つことが多いです。結晶の種類については高校化学で扱いますね。

金属結合結晶も、固有の結晶を持っています。これは全てが金属結合なので、自由電子がグルングルンしているという認識で相違ありません。これも結晶の種類を高校化学で扱います。

これらの結晶は、X線を当ててその影を「見る」ことで判断しています。

2.3. 気体の性質

気体の性質について、捉え方は二種類あります。

- ① 気体「全体」を大きく捉える方法
- ② 気体を分子の集合として捉える方法

前者が一般的な「熱力学」、後者は「統計熱力学」と呼びます。詳しくはのちに熱力学を扱う際に説明しますが、ここではより化学の見方が「物理的」になっています。

3. 第2部・物質の変化と平衡

この章では、主に以下のことを扱います。

- ・ 化学反応とエネルギー(熱、光、電気)
- ・ 反応速度
- ・ 化学平衡

これらの分野のうち、特に「化学反応とエネルギー、化学平衡」を「化学熱力学」で扱います。

さて、本題に入る前に「平衡論」と「速度論」について話しておこうと思います。この二つの分野は互いに独立しておりかつ相補的な役割を担っています。ざっくりいうと

反応の「最初」と「最後」に注目する：平衡論

反応の「途中経路」に注目する：速度論

という違いがあります。逆に注目しているところ以外、すなわち平衡論は反応の「経路」についての情報を与えることはなく、速度論は「最初」と「最後」についての情報を与えることはありません。今回は特に前者の平衡論について扱うこととします。

3.1. 化学反応とエネルギー

高校化学のこの分野では「反応熱」について扱いました。自分が高校生だった頃のカリキュラムでは、「この反応で発する/吸収される熱は〇〇kJ」のような文言、あるいは「熱化学方程式」というものでこの分野を扱っていましたが、今後は高校化学でも、今回扱う「エントロピー」という概念を使用することになります。

ここで、前提知識についての解説をしておきたいと思います。「経路関数」と「状態関数」についてです。「経路関数」はその名の通り、「反応の経路に関わる」関数です。これは速度論の文脈でよく使われます。対して「状態関数」は「反応の経路に関わらない」関数ですが、その物質の「状態を表す」ものとも言えます。経路関数の例としては熱や仕事挙げられ、状態関数の例としては体積や質量が挙げられます。

ざっくり言えば、「ある状態の物質 X」について「この物質の体積は〇〇、質量は××」などと言えるのが「状態関数」で、そうは言えないのが「経路関数」であると捉えられるでしょう。平衡論では「経路に関わらない」、すなわち状態関数が、速度論では「経路に関わる」、すなわち経路関数が主に用いられます。

さて、この状態関数の一つに「エンタルピー」というものがあります。エンタルピーを導入するには、熱力学の第一法則、というものに触れる必要があります。熱力学の第一法則は、数式では以下のように表されます。

(U：内部エネルギー、q：熱、w：仕事)

$$\Delta U = q + w (\Delta \text{は「変化量」を表す})$$

文字起こしすると、「内部エネルギー変化は熱と仕事の出入りと同等である」という意味になります。ここで「内部エネルギー」というのは状態関数で、その名前通りその物質が持っているエネルギーを表します。そして熱と仕事はそれぞれ、先述したように経路関数です。すなわちこの法則は、状態関数と経路関数を結びつけた画期的なものだと言えます。

ただこの定義では、測るのが容易な「熱」はいいのですが、「仕事」が絡んでくるのが厄介です。そこで、エンタルピーという指標を導入することにしました。その定義がこちら。(H：エンタルピー、p：圧力、V：体積)

$$H = U - pV$$

この定義には、状態関数しか存在しません。ちなみに状態関数を適当に足したりかけたりしても状態関数が生成されます。このエンタルピーの変化は、「定圧条件下」かつ「非膨張の仕事をしていない」とき、反応熱に一致します。多くの反応は定圧条件＝大気圧条件、非膨張の仕事なしで行われるので、これが割と都合いいわけです。

かくして、高校化学で扱っていた「反応熱」というものは「エンタルピー」と取って代わられることになります。エンタルピーは「状態関数」なので、「反応熱」に対抗するものは「エンタルピー変化」になるわけです。大きな違いとしては正負が逆転します。ちょっとややこしい。さらに、ここで「膨張の仕事」という文言が出てきましたが、このことから主に気体のあれこれについて扱っていることも容易に想像できます。

実際の運用については、各物質のエンタルピーを調べて、その変化をもとに反応エンタルピー変化、すなわち反応熱を導出することになります。まんま「ヘスの法則」ですね。この「ヘスの法則」が運用できるというのが状態関数のありがたい性質の一つであるとも言えます。

エネルギーという話で言うところまで終わってもいいのですが、もう少しだけ話を続けましょう。エントロピーという概念を導入します。エントロピーは、巷で「乱雑さ」と呼ばれていますが、定義式は以下のようになっています。

(S：エントロピー、T：温度)

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \text{ (} d \text{は「微小変化」を表す)}$$

ここで「rev」という添字は「可逆過程」というものを表します。これまた難しい概念なのですが、とりあえずは「一番頑張った時の熱」と捉えてもらえれば良いでしょう。熱を扱っているので、また経路関数が状態関数に化けているように見えますが、熱の最大値は一意に定まるので、あながち「状態関数」てきな運用であるということがわかります。ふしぎ。

さてこのエントロピーは、熱力学の第二法則でその効力を発揮します。ずばり「孤立系のエントロピーは自発的な変化の過程で増加する」というものです。これを言い換えると、「エントロピーが増加する時、反応が自発的に起こる可能性がある」ということです。これがなかなか難しく、「エントロピーが増加する」からと言って、必ずしも反応が自発的に進行するわけではありません。対して、エントロピーが増加しない場合は、決してその反応は自発的には進行しません。

よってエントロピーは、反応が「進むかどうか」を判定する重要なファクターであると言えます。さらにこれを拡張することを考えます。

先ほど「可逆過程の熱」は「最大値」と述べました。すなわち、反応において

$$dS > \frac{dq}{T}$$

が成り立ちます。この dq は、定圧条件下で以下のように書き換えられます。

$$\begin{aligned} dS &> \frac{dH}{T} \\ \Rightarrow dH - TdS &\leq 0 \end{aligned}$$

この $H-TS$ という関数は「ギブズ関数」と呼ばれ、反応の可能性議論に用いられます。

エンタルピーが一定の時： $dS \geq 0$ より自発的に反応が進む

エントロピーが一定の時： $dH \leq 0$ より自発的に反応が進む

(発熱反応なので、エネルギー値が下がってより安定になる)

すなわち、 $dG \leq 0$ のとき、反応が自発的に進行するのです。びっくり。これは、反応が進行するかどうかを「状態関数」で扱うことができる、という点で画期的です。すなわち、極論を言えば「反応前後の状態さえ分かっているならば、反応が起こらないかどうかわかる」という状態にあるからです。ここでわざわざ「起こらないかどうか」と書いたのは先述の事情です。すなわち、「反応が自発的に起こる可能性がある」ということだけがわかり、経路については全く言及してくれないので、時間がやたらめったらかかる可能性がある、さらに言えば「無限に時間を要する」可能性すらあるのです。わからん。

ちなみに定容条件(体積一定の条件)で反応可能性を議論する「ヘルムホルツ関数」なるものもあります。しかしながら定圧条件下の方がよく見るので、登場回数は少なめです。重要じゃないわけではないんですけどね。もちろん。

さて、一つ放っておいてしまったネタを回収しましょう。「熱力学の第三法則」についてです。これは「完全結晶状態で、 $T=0$ のとき $S=0$ となる」というもので、要は「綺麗な結晶が」「絶対零度の時」「エントロピーは0になるよ」ということを表しています。これによって、エントロピーをある状態からの相対値で表すことができるようになります。実はエンタルピーやエントロピーは、ある状態(標準状態と言います)からの相対値で表すことが多いです(それぞれ標準エンタルピー、標準エントロピーと言います)。熱力学の議論は、おもにこの「標準状態」を用いて行われます。

cf) 統計熱力学

先述したように、熱力学にはもう一つ「統計熱力学」というアプローチもあります。世の中を分子の粒ひとつひとつ単位で考え、それらの動きを統計的に分析することで熱力学を理解しようぜ、というコンセプトなわけです。有名なのはエントロピーの定義で、かの有名な「ボルツマン分布」の「ボルツマン低数 k 」を用いて

$$S = k \ln W$$

と表すことができます($\ln$ は自然対数、 W は「とりうる状態の数」)。もともとこの定義は統計学で用いられていたもので、それが熱力学にも使われている、という事情のようです。エントロピーの上昇は「とりうる状態の数の増加」を表すというなかなか面白い定義になっていて、こちらの方が状態関数然としている気もします(エントロピー「変化」ではなくエントロピー「そのもの」を定義している点で)。

3.2. 反応速度

続いて反応速度についてみていく……のですが、正直自分の実力がここを説明し切るのに足りていないので、アウトラインの解説だけ行おうと思います。ご容赦ください。

高校化学では、反応速度の式として

$$v = k[A]^a[B]^b \dots$$

なるものを習ったと思います。大学ではこの式の組み立て、とりわけ反応速度定数 k について深掘りすることになります。反応速度定数は、経験則と理論からアレニウスの式

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

で表されます(A : 定数、 E_a : 活性化エネルギー、 R : 気体定数)。またここにも比例定数は入っているので、ナンジャラホイという感じですが、とりあえず反応速度はこういうファクターに左右されるんだな、ということは理解できます。

このファクターは、反応を「統計的に」理解することで理論的に構築されます。熱力学では簡単に扱われただけの統計が、ここではがっちり使われているのですね。ここでは、反応の議論を「分子の衝突」、特に「活性化エネルギー以上のエネルギーを持った分子の衝突」を用いて議論しています(活性化エネルギー以下のエネルギーを持つ分子が衝突しても反応は起こらないので)。この「活性化エネルギー以上のエネルギーを持った分子」が「衝突する確率」を、分子のエネルギー値の分布から解釈しているわけです。なかなか難しくなってきましたね。というわけで、化学を突き詰めると物理や数学にぶち当たるわけです。化学が好きなみなさんは物理や数学をしっかり勉強しましょうね(自戒)。ともかく、このような統計の結果を持ってきたのがアレニウスの式でした。

反応速度も一種類だけではなく、メカニズムの異なる一時反応やら虹反応やらが存在するのですが、ここでは省略します。意欲のある皆さんは、ぜひ巻末にあげた参考文献を読んでみてください。

3.3. 化学平衡

化学平衡の議論は、化学熱力学の議論と接続しています。というのもこれは「状態関数」の最終形態であるので無理はありません。ここの細かい話を書くと時間と紙面がどれだけあっても足りないので省略しますが(こちらも気になったら参考文献を見てみてくださいね)、アウトラインだけ示しておきます。

さて、圧平衡定数は高校化学で以下のように習ったと思います。

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} (aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \text{ という反応の場合})$$

この圧平衡定数の値、先ほど述べた「標準状態」の値を「実際の値」に補正する役割を持っているのです。具体的には「活量」という名前の値になります。それぞれの分圧がどの程度寄与しているかを補正項に置いておくことで、全圧でじっくり考えた時からのずれを修復している、と思ってください。これを用いて、反応ギブズエネルギー変化は

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln K_p$$

と表されます。 $\Delta_r G^\circ$ は標準ギブズエネルギーです。この反応ギブズエネルギーが

最低になった時、すなわち 0 になった時が平衡状態なので、

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_p$$

となり、標準反応ギブズエネルギーから圧平衡定数が計算できるということになります。ちなみにギブズエネルギーの温度変化について議論すれば、ルシャトリエの原理についても説明が付きまします。すごいね。

ちなみにこの活量という概念は、電気関係でもよく扱われまして、すなわち「化学反応とエネルギー」の電気部門にもこの考え方が使えるということです。ここまで書くと容量が爆発するので、参考文献を挙げるにとどめておきます。

ここでは扱いませんでしたが、熱力学では今回出てきた関数を数学的に解釈(微分や積分を用いる)して、関係式を求めるなどの内容を扱います。これを用いると、

- ・温度変化と熱の出入りを結びつけることができる
- ・反応前と反応後について、圧力や体積や温度の関係式が導ける
- ・エントロピーが状態関数であることを数学的に証明できる

などの恩恵が得られます。実際やってみた感じだと、確かに数式をわちゃわちゃいじりますが、数学的操作は機械的で、深い知識がなくてもやってることはそれっぽいなと感じますので、腕に自信がある方は是非やってみてください。

あくまで個人の感想ですが、熱力学関係は式をいじって理論を組み立てていく感じでしたが、結合論は同じく式をいじっていく系なのに何故か覚えることが多く、毛色が違う感じがします。微分方程式を解き慣れていればまた仕様は違うのかもしれません。

また、高校化学の「化学基礎」ではここに酸・塩基の反応や酸化還元反応などが入ってくるのですが、この話は後ほど取り上げますので心配いりません。

4. 第3部・無機物質

無機化学、というと多くの高校生は「覚えることが多い」というイメージが強いと思います。実際覚えることは多いのですが、それはこの分野の理論が難解であることの証左です。無機化学では、有機化合物以外、よって平たく言えば、炭素以外の全ての元素を相手取る必要があります。大学で扱うような書籍でも、無機化合物はある程度各論的に記載されていますし、要は「対象が幅広すぎて、統一の理論で扱うのが難しい」という問題があります。

流石にここで各論に触れるわけにはいかないので、理論との結びつき、という意味で溶解と沈殿について触れたいと思います。

4.1. 溶解と沈殿

物質の「溶解」はなかなか面白い現象で、これまで扱った理論を総動員することで色々と説明できることがあります。

1) 結合論的解釈

世の中には「溶けやすい物質」と「溶けにくい物質」があります。世の中の全てのものは水にごく少量は溶けるので(要出典)、「溶けない物質」というのは存在しないのですが、溶解度が低いものは「沈殿」つまり溶けきれずに析出することになります。

そもそも「溶解」とは为什么呢。溶媒が溶質に分散することですね。今回は溶媒を水とすると、水に溶媒が分散することになります。水は極性分子であり、すなわちわずかに分極していることになります。よって溶質も、分極していた方が溶けやすいということが言えます。これは、水の+に帯電している部分が溶質の-に帯電している部分をとるかこんだり、水の-に帯電している部分が溶質の+に帯電している部分を取り囲んだりすることで、分散しても安定に存在することができるという事情によります。

というわけで、イオン結合を形成している物質や、極性を持つ物質が「水に溶けやすい」ということが言えます。特にイオン結合を形成している物質は溶けやすく、共有結合を形成している物質は比較的溶けにくいので、結合の「イオン結合性」「共有結合性」を測るための指標に水溶性が用いられることもあります。

例えば、食塩 NaCl は水に溶けやすい(イオン結合)ですが、 AgCl は水に溶けにくい(共有結合性)、などなどです。

基本的に物質が水に溶けるか否か、というのは覚えるしかないのですが、一応微力ながら理論で補強することもできます(これを題材にした入試問題があったとか……)。無機物質であっても、反応や変化は物質同士の結びつきの生成、あるいは切断の寄せ集めなので、それぞれの理論について理解すれば、「考えて」運用することができます。

ところで、極性のない物質を溶かす場合は当然、極性のない溶媒を用いることになります。有名な例はエーテルですね。主に有機化学で用いられます。実験をする時に「どの溶媒を使うか」というのは、実際に試してみるのも良いのですが、ある程度知識で絞り込むことで、より有効な運用を可能にします。

2) 熱力学的解釈

熱化学の場面でも、溶解は登場しました。ずばり「溶解熱」のシーンです。溶解熱は発熱も吸熱も存在し、実際溶かすと吸熱して冷たくなる物質も色々あります。パッと思いつくのは尿素ですかね。逆に硫酸なんかは、溶解によって発熱する例として覚えている方も多いかもしれません。余談ですが、熱硬化性樹脂である「尿素樹脂」は、硫酸の溶解熱で作ることができたりします。溶解熱って恐ろしいですね。

さて、現在の高校化学の範疇では、「発熱反応はエネルギーを発散して安定になる」ということから、発熱反応しか自発的に起こらないと考えられがちです。しかし、実際に吸熱反応は存在していて、「なんで起こっているんだろう」と不思議にさせられます。

ここまでお読みくださった皆さんならわかるでしょう。反応熱が安定に向いていなくても、エントロピーの増加があれば、その反応は自発的に進むのです。そして溶解は、それがわかりやすい例の一つでもあります。先ほども書いたように、溶解とは、「溶媒が分散する」ことですから、この「分散」によってエントロピーが上がる、とみなせるわけです。化学反応ではないですが、このような解釈ができるわけですね。

ところで、溶解というのは平衡反応の一つでもあります。すなわち、「溶ける」という反応と「析出する」という反応の釣り合いで成り立っているのです。すなわち、平衡論的議論が可能なわけです。実はこれを使って「束一性」という希薄溶液の性質を示すこともできます。束一性には「沸点上昇」や「蒸気圧効果」などなどの性質も含まれており、さらには浸透圧の「ファンツホッフの式」までこれを用いて示すことができます。

また、溶解は「平衡論」と「速度論」が目に見えてわかる題材でもあります。例えば食塩を水に溶かす時、頑張ってかき混ぜると溶解する速度は上がりますが、溶解する量が増えるわけではありません。これは「かき混ぜる」という行為が、反応の経路、すなわち反応速度に影響を及ぼしていますが、反応の最初と最後には影響を及ぼしているわけではない、ということをよく表しています。

以上のように、無機化学で扱う物質の「性質」の裏には、教養化学で学ぶ結合論や平衡論が隠れています。このような化学を、物質の性質を学ぶものとして「物性化学」と呼び、先程の「化学熱力学」や「構造化学」を学んだのちに学習することが多いです。

無機化学でもう一つ大きなトピックは、ちらっと話した「錯体化学」です。錯体も、結合論で扱ったような電子論で扱うことになるのですが、d軌道やf軌道が絡むこともある他、軌道が外側に張り出しているせいで電子同士の斥力や陽子と電子との引力が内側ほど有効に働かず、例外的な性質を示すこともままあります。錯体化学はなかなか奥が深いのです。ですがこの辺りのトピックも色々面白いので、興味のある方は「ヤーン・テラー効果」や「ランタノイド収縮」あたりで調べてみてください。

5. 第4部・有機化学

高校有機化学では、有機化合物の性質や、その反応について学びます。大学ではさらに発展させて、より高度な反応や、反応のメカニズムを学びます。有機化学の反応を学ぶ上で一番重要なのは「電子の動き」です。有機化学では多くの場合、電子の動きが矢印付きで表され、反応機構がわかりやすく図示されます。流石に反応一つ一つを扱っていくのは冗長なので、基礎的なポイントをいくつか紹介して行こうと思います。

5.1. 有機化学の基礎① ー電子の動きと反応

さて、先ほど「電子の動き」と書きましたが、「電子が動く」反応自体は実はもう扱っています。そう、酸化還元反応です。酸化還元反応は、酸化を「受ける」＝電子を失う、還元を「受ける」＝電子を得るというふうに習いますが、有機化学の多くの反応もこれに当てはまります。

高校化学では、酸化還元反応と酸塩基の反応が近い位置に配置されていたと思います。高校範囲では、特にブレンステッド・ローリーの定義を見ると、何か(電子や水素イオン)を「授受する」という共通点がありました。しかし大学化学では、より強い共通点について扱うことになります。

それが、酸塩基の「ルイスの定義」です。これは、酸は「電子対を放出するもの」であり、塩基は「電子対を受け取るもの」であるという定義で、まさに三日間限と同じような定義がなされていることがわかりました。この電子の動きに則った酸塩基の概念は、有機反応を扱う上で取り回しが良いのは明らかでしょう。

そしてもう一つ、「求核反応」と「求電子反応」というものもあります。「求核反応」というのは「原子核を求める反応」、言い換えると「電子を放出する反応」であり、「求電子反応」はその名の通り、「電子を求める反応」です。これは有機の反応を説明する時によく使われる単語ですが、これも電子の授受に注目していることがわかります。

以上の「酸化還元」「酸塩基」「求核求電子」という3つのカテゴリが「電子の授受」というキーワードで一つに結びつくのです。特に高校化学であつかう前の二つがくつつくのはなかなか衝撃的な体験でしょう。これが、電子を扱う上での

恩恵です。

ちなみにデメリットも存在しないわけではありません。酸塩基を水素イオンを介して取り扱うことは、平衡論で酸や塩基を取り扱うことに都合が良いのです。高校で使った pH の概念や、加水分解定数などなどは、電子の動きでは少し追いつづらくなります。物質の「量」について扱う(これを「定量的」と呼びます)場合は、高校化学の定義の方が都合良さそうです。

あとは電気陰性度の話などを加えてあげれば、電子の動きを記述する準備が整うことになります。電気陰性度の分布がわかれば、例えば電子が欲しい時にどこに行けば良いかがわかる、すなわち「反応性が高い場所」がわかるわけです。嬉しいですね。最初の方で学ぶ電気陰性度も、実はかなり重要な概念なのです。

5.2. 有機化学の基礎② – 共鳴理論

共鳴理論は、「非局在化」の点で少し述べましたが、ここでもう一度扱っておきます。世の中には、「同じ原子の並びではあるが、結合のつなげ方が複数存在する」という物質があります。わかりやすい例がベンゼンで、一つ違いに二重結合を形成する時、その形成の仕方は二通りあることがわかつています。これらの構造は、ある時に片方の構造になっているとか、適当にベンゼンを取ってきたら半部分が片方の構造、もう半部分がもう片方の構造になっている、とかいうわけではなく、この二つの構造が「重ね合わさった」構造になっています。これを「共鳴構造」と呼びます。

この共鳴構造は、物質を安定化させます。結合が「どこにいるか定まらない」、要は前半で何度も述べた「非局在化」に似た状況になっているわけです。

共鳴を用いて説明できることの例は、「フェノールが酸性であること」です。フェノールはそこにあるベンゼン環だけでなく、ベンゼン環に直接ついている酸素も含めて共鳴構造を形成しているため、そこだけで安定しており、その酸素についている水素が外れやすくなっている、というわけです。

このように、共鳴安定化を用いると説明できる有機反応は色々あります。

5.3. シュレーディンガーモデルにおける有機化学① – 立体障害

ここまでの議論は、シュレーディンガーモデルでなく、「電子が粒である」状態でもできるものです。実際この辺りの説明は、ルイスの電子式を用いて行われます。ですが、シュレーディンガーモデル、すなわち「電子の雲」を考えた時にしか説明できないこともいくつかあります。そのうちの一つが立体障害です。

電子が確率の雲を形成する時、その雲には他の電子は近づけないことになります。この性質から、有機反応の進行メカニズムが決まったりするのです。例えば反応しうる場所が二つあるのに、片方にしか絶対反応しない、その理由は電子の反発があるから、のような例があります。これは、電子をある程度「雲のようなもの」と考えていないとできないことでしょう。

また、逆に「反応する」場所も立体的に捉える必要がある場面もあります。先ほど電気陰性度を用いて反応性を議論する、という話をしましたが、その電気陰性度の分布も、立体性を持ちうるということが言えます。よって、有機反応もある程度 3D で考えていかなければならない、ということです。

最近の有機化学の教科書には、「静電ポテンシャルマップ」なるものが載せられており、これは電子が分子のどこに多く分布しているかを立体的に表したものになります。これは計算によりモデリングされるものですが、有機反応を扱う場合はこのような情報も必要になってきます。

ちなみに「分子の形」自体にも電子分布の立体性が絡んでくるのですが、それについては次の項目で。

5.4. シュレーディンガーモデルにおける有機化学② – フロンティア軌道論

シュレーディンガーモデルによってもたらされたものは「電子の立体性」、そして「分子軌道」という概念です。有機化学にも、分子軌道を用いて反応を解釈する場合があります。

ですがその前に、「混成」について復習しましょう。基本的には先ほどの合い挽きミンチの例でわかっていただけたと思いますが、有機化学における結合はこの混成軌道を前提として形成されています。「分子の形」を理解するにもこの「混成」が必要で、あとは

- ・それぞれの電子が一番遠くなるように
- ・非共有電子対の反発は共有電子対のそれより大きい

という点に注意すると考えられます(これを VSEPR モデルと言います)。

そしてさらに、この分子軌道論を発展させたのが、フロンティア軌道論でした。フロンティア軌道論では、「電子の入っている最もエネルギーが高い軌道」である HOMO、そして「電子の入っていない最もエネルギーが低い軌道」である LUMO に注目し、それらの間の電子の動きを用いて有機反応を理解する、というものです。この理論はウッドワード・ホフマン則などで実践的に用いられています。(余談ですが、HOMO は”Highest Occupied Molecular Orbital”の略です。このわかりやすさが好き。)

これについてまた詳しく書くと色々と爆発してしまうので、過年度の部誌をご覧ください、という感じです。

6. 最後に

駆け足で書いてしまいましたので、読みにくいところ等々色々あったと思いますが、教養化学っていろんなことを説明してくれるんやな、ということを知っていただければ嬉しいです。

大学化学の資料は、ネット上に落ちていたりするので、「(授業名)_.pdf」あたりでググってみてください。学びを得られると思います。

自分は1年と少し教養化学を学びましたが(そしてまだ途中ですが)、大学の化学の面白さを低レベルなりにも享受しています。今はわからなくても、後々しっかり教えてもらえることなので物怖じせず、化学の世界に飛び込んでくれることを期待します。

そしてこの文を全て読破できたそのあなたは、おそらく学術書を読むことも抵抗なくできるはずです。ぜひこの後に上げた参考文献を読んで、知見を増やしてくれたらと思います。教養化学、ないし高校化学は化学のほんの入口にしかすぎませんが、それでもこんなに充実しています。学問の繋がりを楽しみつつ、化学に触れていただけると私も嬉しいです。自分もそういう科学の学び方がしたいな、と夢想しつつ、筆を置きたいと思います。長文駄文失礼いたしました。

7. 参考文献

結合論

真船文隆 『量子化学：基礎からのアプローチ』(化学同人)

Peter Atkins・Julio de Paula 『アトキンス物理化学要論 第6版』(東京化学同人)

小川桂一郎・小島憲道 『現代物性化学の基礎 第3版』(講談社)

平衡論

R.S.Becker・W.E.Wentworth 『ベッカー一般化学(上)・(下)』

Peter Atkins・Julio de Paula 『アトキンス物理化学(上) 第10版』(東京化学同人)

無機化学

M.Weller・T.Overton・J.Rourke 『シュライバー・アトキンス無機化学(上)・(下)』

(東京化学同人)

有機化学

K.P.C.Vollhardt・N.E.Schore 『ボルハルト・ショアー現代有機化学(上)(下)』

(東京化学同人)

高校化学は啓林館の教科書を使用しました。

部員紹介

75 回生

梅田

頼れるポジティブ部長。中1向けの素晴らしい講義で、化研にありがちだった講義についていけない新入生が大量に部を去る現象に歯止めをかけた。下級生からの人望も厚いが、たまに期限ギリギリにしんどい願いをしてくる。

好きな元素：Xe（灘校生に似ているので）

ハマっていること：下級生と話すこと

濱本

いつも実験しているハママッチョハマッスル57世。パソコンに強く、ウィンドウを右端と左端を交互に移動させるという画期的な方法で動かす。化研のアイドルで、将来はラッコになりたい。

好きな元素：S（いつも実験でお世話になっているので）

ハマっていること：人の写真を勝手に撮ること、量子化学の勉強

草深(くさふか)

会計には敵わないものの持ち前のパソコンの技術で化研を支えている副部長。この前、会計にLINEを草深（そうしん）取り消しされたことをまだ根に持っている。有機講義の担当だったが、先代とは裏腹にテストを一切行わないゆるふわ政策により生存率を上げた。

ハマっていたこと：競技プログラミング

多喜田

会計と大の親友。ハママッチョハマッスル57世よりも脳筋。そして化研一のマッチョ。会計に合気道の教えを請うも拒否される度に快感をおぼえてしまう。

好きな元素：Ar（安定で名前がかっこいいから）

ハマっていること：会計の顔の写真でコラ画像を作ること

川田

おそらく75回生の中で一番化学が強い人。

強さを表すのにこれ以上の言葉は不要。

76 回生

柴山

化学グランプリで銀賞を獲得するほどの実力があるものの、Twitter の半値が厨二気味。文化祭準備では行方不明になることが多発した。星のカービィディスカバリーやりたい。カービィとワドルディ愛でたい。

好きな元素：Ne（ネオンサインのぼんやりとした美しさは他では真似できないので）

八木

実験の頻度が上がってきているが、緑・青・黄色が混ざった悍ましい色の物質を生成してしまった。

好きな元素：Pt（美しさと有用性を兼備していて、「プラチナ」の語感が良いから）

ハマっていること：有機系の実験，謎解き

77 回生

佐々木

生研では会計をしているらしい。今年はスライムのシフト調整に奔走した。

理科4教科全部好きです！！（本人談）

好きな元素：Cr（コランダムの中に Cr が微量に入ったルビーの色が好きだから）

ハマっていること：ガンπρα作り

OB

74 回生

京

前部長。

彼が放った光は道筋を照らすだけでなく強い力で化研を次の次元へ押し上げた。

林

前会計らしい。この文化祭の準備期間中から連勤し、OBであることを本人も忘れていた。現役時は大きい声（化研調べ）を出して部会の“統治”をしていた。

吉田

副部長だったらしい(らしい)。先述の京と並んで実験を行っていた。国際化学オリンピックで銀賞。強すぎるゆえに実績を並べるだけで相手を威圧できる。

73 回生

森田

前前部長。現役時には化研の展示全てを手書きしていた。なお後輩からパワハラ標的艦と化していたことがある。

あとがき

「化学の散歩道 45」を最後までお読みいただき、ありがとうございました。

皆さんの興味を惹く記事は見つかったでしょうか？この部誌を読んで、「身近な材料に用いられている科学をもっと知りたい!」、「大学で学ぶ化学を勉強したい!」、「かしこくムキムキになりたい!」などと思ってもらえたら幸いです。

部員たちはこの部誌を書くために、たくさんの時間と労力をかけましたが、好きな化学について書いたので、ずっと楽しく執筆していました。この部誌が皆さんも化学と楽しく付き合っていくきっかけとなれば嬉しいです。

75 回生 梅田英輔

化学の散歩道 45

発行日

2022 年 4 月 25 日

発行責任者

梅田英輔

編集責任者

濱本悠矢

監修・製本 灘校化学研究部

落丁・乱丁はお取替えいたします。

部誌・化研クイズのデータは公式 HP にも公開しています。



化学研究部公式ウェブサイト

<https://kaken-sec-room.jimdofree.com>