

7. 電場の中で興奮する分子

高い絶縁性を示す分子の塊

第 5 章で考えたように金属の塊は金属原子が集合してその原子の間を金属結合が結び付けています。そのために、金属の塊の先端に外部から電子を入れ込みますと、価電子帯には電子が充足していますから伝導帯に入ります。伝導帯は電子が充足されずに空になっていますから、入った電子はその帯の中を自由に動き回ることができ、容易に金属の塊の末端にも電子が移動します。この末端で電子を外部に放出すれば、電子が先端で入り金属の塊の中を通過して末端から出てゆき、結果として金属の塊の中を電流が流れたこととなります。これに対して、第 6 章で考えた半導体と呼ばれるゲルマニウムやけい素などの 14 族元素の塊は、原子が集合してその原子の間を共有結合が結び付けています。共有結合では結合性軌道と反結合性軌道の間大きな禁制帯がありますから、伝導帯の軌道がエネルギー的に非常に不安定で、高いエネルギーを持った電子でなければ伝導帯に入ることができません。そのため、半導体の塊の先端に外部から電子を入れ込むことが困難で、高い電圧を加えたり、13 族元素や 15 族元素の原子を不純物として加えなければ電流が流れません。

このように金属や半導体の塊は 1 個の分子のように原子が集合してその原子の間が結合で結ばれていますから、電子の移動の容易さには違いがありますが電流が流れます。1 個の分子のようにすべての原子が結合で結ばれている金属や半導体などの物質とは異なり、多くの物質はある数の原子の集合して結合した分子やイオンにより形作られ、その分子やイオンがまた弱い分子間力あるいはイオン結合と呼ばれる引力により集合しています。これらの分子やイオンの中は共有結合で結ばれていますから、多少困難な場合もありますが分子の中を電子が移動できます。

一般に炭素を中心元素とする化合物では、直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷によるクーロン力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子が遠くはなれている場合にはその間の相互作用はほとんど認められず、近付くにつれて若干の安定化が起こりますが、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10}\text{m}$) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。多くの炭素が鎖状に繋がった分子では、炭素 - 炭素結合に沿って回転させるときに結合している原子や原子団の相互の距離が変わりますが、水素原子と他の原子や原子団では大きさが異なりますから原子間の相互作用も結合に沿った回転の角度に対して複雑に異なってきます。ポリスチレンは $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ が連続的に鎖状に繋がっていますから、ポリエチレンの主鎖に多くのベンゼン環が結合した構造をとっています。そのため、ポリエチレンの主鎖とベンゼン環が最も遠くはなれるように主鎖がねじれた状態でエネルギー的に安定になってきます。結果としてポリスチレンの主鎖となる炭素 - 炭素結合はジグザグになっていますが、多少のねじれが加わった長い構造をとっ

ているものと思われます。

炭素 - 炭素単結合の平均的な結合距離が 0.154nm ($1.54 \times 10^{-10}\text{m}$)、炭素上の結合角が約 109.5° と見積もられていますから、ポリスチレンのジグザグになった長い構造の単位となる部分構造の長さを見積もることができます。さらに、この単位となる部分構造がどのくらい繋がっているか見積もることができれば分子のおおよその長さを推定することが出来ると思われます。炭素 - 炭素単結合の結合距離と結合角から図 7 - 1 に示すようなポリスチレンの単位となる部分構造 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ は分子量 104.152 を持ち、長さ 0.25nm ($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$)、太さが約 0.35nm ($3.5 \times 10^{-10}\text{m}$) の紐に長さ約 0.6nm ($6 \times 10^{-10}\text{m}$) のひらひらした

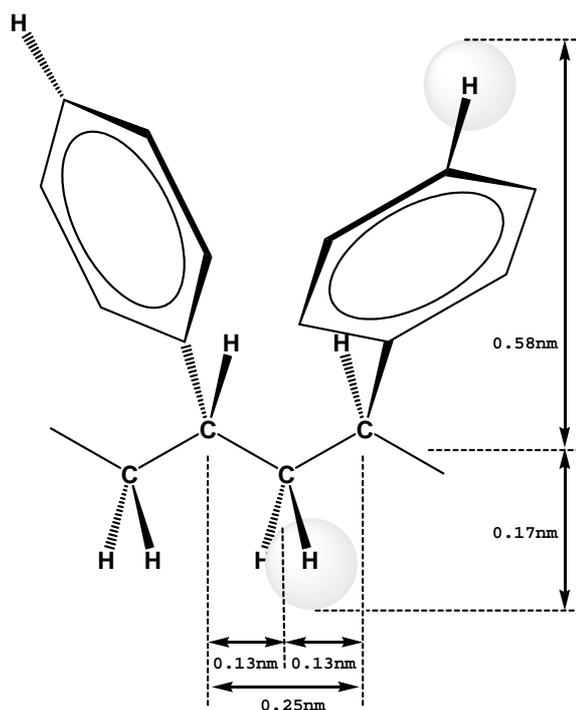


図7 - 1 ポリスチレンの部分構造

物がぶら下がっているような概観をしているものと思われます。一般に市販されて広く日常生活で利用されているポリスチレンは $150000 \sim 400000$ の分子量を持っていますから、分子の長さは $0.5 \sim 2\mu\text{m}$ ($5 \times 10^{-7} \sim 2 \times 10^{-6}\text{m}$) と概算することが出来ます。これらの概算値から、ひらひらの大きさに対して約 $1000 \sim 2000$ 倍の長さを持つと推測され、最早ひらひらの部分は長さに対して無視しうるほど小さく、ポリスチレンの分子は細くて長い分子の形をしているものと考えられます。

日常生活の中では多くの炭素を中心元素とする物質が種々の目的で利用されていますが、その中でポリエチレンやポリスチレンなどのプラスチックは最も長い構造を持つ分子の物質と思われます。ポリスチレンがこのように非常に長い分子と考えられていても、その長さは $0.5 \sim 2\mu\text{m}$ ですから虫眼鏡を使っても見えないほどに小さな物です。日常生活で利用されているポリスチレンは多くの分子が集合して弱い分子間力により絡み合って形成されています。ポリスチレンばかりでなく日常生活で利用されているほとんどの物質は多くの小さな分子が弱い分子間力でまとめられています。これらの分子の間には金属結合や共有結合のような電子の移動できるような橋渡しがほとんどありませんから、物質の先端に外部から電子を入れ込んでも、その先端の分子の中を電子が移動するのみで、電子が分子を渡り歩いて物質の末端にまで電子が移動して来ることはありません。結果としてこのように分子が集合して形作られている物質の中は電流が流れず高い絶縁性を示します。表 7 - 1 には種々の物質の絶縁性を電気抵抗で掲げておきますが、この値が大きいほど高

い電気絶縁性を示します。

表 7 - 1 種々の物質の電気絶縁性

物質名	比誘電率 ()	電気抵抗 (cm)
アスベスト	3.0 ~ 3.5	$10^{10} \sim 10^{13}$
白雲母	5.0 ~ 9.0	$10^{14} \sim 10^{17}$
石英	3.5 ~ 4.5	$10^{17} \sim 10^{19}$
硬質磁器	5.0 ~ 7.0	$10^{14} \sim 10^{15}$
チタン酸バリウム	1150 ~ 3200	$10^{12} \sim 10^{15}$
アルマイト(酸化アルミ皮膜)	6.0 ~ 10.0	$10^{12} \sim 10^{13}$
大理石	9.0 ~ 11.0	$10^{10} \sim 10^{13}$
硫黄	3.6 ~ 4.4	$10^{16} \sim 10^{17}$
セメント		$10^9 \sim 10^{12}$
ワニス	3.5 ~ 3.5	$10^{14} \sim 10^{15}$
アスファルト	3.0 ~ 3.2	$10^{15} \sim 10^{16}$
パラフィン	1.9 ~ 2.5	$10^{16} \sim 10^{19}$
加硫ゴム	2.5 ~ 4.6	$10^{15} \sim 10^{17}$
エポナイト	2.6 ~ 5.0	$10^{15} \sim 10^{16}$
フェノール樹脂	4.5 ~ 6.5	$10^{11} \sim 10^{13}$
ポリエステル樹脂	2.8 ~ 5.2	$10^{14} \sim 10^{15}$
ポリアミド樹脂(ナイロン)	3.4 ~ 4.1	$10^{11} \sim 10^{13}$
ポリスチレン樹脂	2.3 ~ 2.7	$10^{17} \sim 10^{19}$
塩化ビニル樹脂	3.3 ~ 6.0	$10^{11} \sim 10^{15}$
ポリエチレン樹脂	2.3 ~ 2.3	$10^{17} \sim 10^{19}$
ポリ尿素樹脂	6.2 ~ 9.5	$10^{12} \sim 10^{14}$
木綿	3.0 ~ 7.0	$10^7 \sim 10^{12}$
絹	1.3 ~ 2.0	$10^9 \sim 10^{15}$

電導性の高い金属だけでは電流がいたるところに流れてしまいますから、必要な経路に電流を流すためには絶縁性の高い物質は欠くことのできない物質です。発電所から家庭や工場まで送電する時に、絶縁性の高い硬質磁器でできた碍子を電線と地上の間に挟んで、地上に漏電することを防いで送電効率を向上させています。電化製品に通電して機能させる時に、電流を導く電線も絶縁性の高い物質で被覆しておかなければ、電流が短絡したり利用者に感電する事故が起こります。50年ほど以前には、家庭用電化製品の電気コードは

蠟引きの絹糸やゴムで被覆していましたが、現在の電気コードは絶縁性の非常に高く柔軟性のあるポリエチレンやポリ塩化ビニルなどのプラスチックで被覆されています。また、ラジオや TV の細かい部品を取り付ける基盤やプラグやソケットなどの電気部品は高い絶縁性ととも、硬く丈夫で多少の高温にも耐えるような性質も求められますから、ポリ尿素やポリカーボネートなどのプラスチックが用いられています。

住宅地の電柱の上に載せられている柱上トランスは高圧電流で発電所から送電された電流を家庭用に電圧を下げるトランスですが、高い湿度や雨水や空気などによる腐食や漏電を防ぐために、絶縁性の高い液体をトランスの中に満たしてあります。共有結合で原子が結ばれた分子の物質が絶縁性に富んでいますから、1970 年代までは PCB がこの柱上トランスの中を満たす液体として用いられてきました。PCB は 2,2',3,3',4,4' - ヘキサクロロビフェニルを主体とする塩素で置換されたビフェニルの種々の混合物ですが、沸点が高く融点が高いために長時間にわたり如何なる気象条件においても全く濃縮したり揮発したりせず、化学的にも熱的にも極めて安定に存在して液体の状態を保ちますから、戸外に露出した設置条件にも機能するため柱上トランスの絶縁油として適していました。しかし、熱交換器の故障が原因で PCB の食用油への混入を原因とするかねみ油症事件と呼ばれる中毒事件が 1968 年に発生しました。その後の研究で PCB の中でも図 7 - 2 に構造式で示す 2,2',3,3',4,4' -

ヘキサクロロビフェニルは体重 60kg の人間に対する致死量が 75g、1 日当たりの耐容量が 0.21mg と極めて毒性の強い物質であることが明らかにされました。1960 年代には工業的に 60000 トン以上も大量に使用されており、しかも PCB が熱的に極めて安定に存在する液体の性質を持つことが廃棄処理を困難にしたため、大きな社会問題に発展しました。

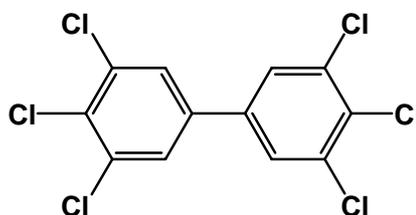


図7 - 2 2,2',3,3',4,4' - ヘキサクロロビフェニルの構造

共有結合はイオン結合性を兼ね備えている

第 2 章で考えたように、原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、原子核の正電荷を打ち消すようにその周囲に陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子が広く分布しています。2 つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。結果として 2 個の電子がそれぞれクーロン力により 2 つの原子核に引き付けられ両原子が共有結合と呼ばれる結合で結び付けられます。このとき働くクーロン力は式 2 - 1 に示されるように原子核と電子が持つそれぞれの電荷の積に比例し、原子核と電子の間の距離に反比例します。水素分子のように同じ原子同士が共有結合する場

合には、原子核の正電荷も原子半径も同じですから、一方の原子の電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は等しくなります。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力は等しく、原子間で電子の偏りは起こりません。

しかし、炭素 - 水素結合や炭素 - 酸素結合のように 2 つの異なる原子が共有結合する場合には、それぞれの原子核の正電荷も原子半径も異なりますから、一方の原子に属する電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は当然異なってきます。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力にも差が生じて、原子間で電子の偏りが生まれます。2 つの異なる原子からなる塩化水素の場合には、結合に参与する 2 個の電子は若干塩素の原子核に引き付けられますから、塩素原子の近くに電子が偏ります。結果として、水素原子は結合することにより電子が若干減少して正電荷を帯び、わずかな陽イオンの性質を示すようになります。また、塩素原子は電子が逆に増加して負電荷を帯びるようになります。これらの分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて図 7-3 (A) の模式図のように物質全体とし電荷の偏りを互いに打ち消します。

原子間に電子の偏りのない水素分子が正負の電位差のある電場の中に存在しても、分子の中に電荷の偏りはありませんから、水素分子は何の影響も受けません。しかし、原子間に電子の偏りのある塩化水素では、塩素原子が負の電荷を帯びるように分子には電荷の偏りがありますから、正負の電位差のある電場の中では塩化水素分子は塩素原子が正の電位の方向に、また水素原子が負の電

位の方向にクーロン力を受けて引き付けられます。そのため、図 7-3 (B) の模式図のように自由に動き回ることのできる気体や液体の塩化水素の分子は分子の重心を中心に回転して、電場を打ち消すように分子が整列します。塩化水素のように 2 つの異なる原子で構成されている二原子分子では同じように電子の偏りを持っていますが、その偏りの大きさはそれぞれ異なります。このような分子を電場の中に置きますと、電荷の偏りを持つ分子と電場の間には双極子モーメントと呼ばれる分子の重心を中心とする回転力が働きます。この双極子モーメント μ は式 7-1 に示すように電荷の偏りの原因となる正負の電荷を持

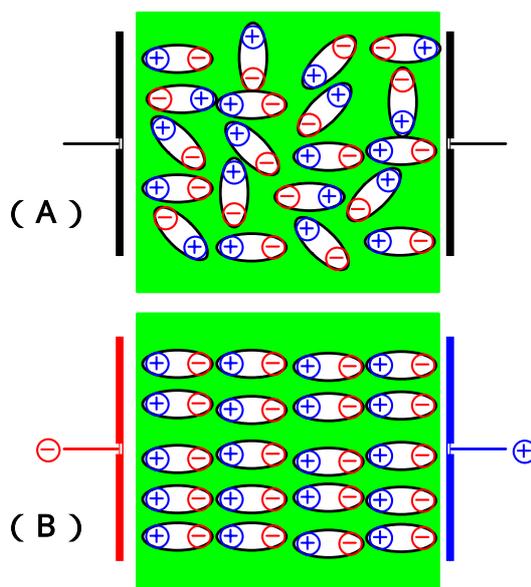


図7-3 誘電分極の模式図

つ原子の間の距離 r とそのそれぞれの電荷の大きさ に比例します。

$$\mu = \delta \cdot r \quad \text{式 7 - 1}$$

このように電場の影響を受けて分子の整列した状態から電位差を 0 にして電場の影響を取り去りますと、整列していた分子は乱雑な方向に列を乱してゆき、そのとき電気エネルギーを放出します。電場の中に置いた物質が電場を取り去ることにより放出するこの電気エネルギーとその物質の中に含まれる分子の数から双極子モーメントを実験的に求めることができます。原子間距離 r は X 線回折などの方法で別途実験的に求めることができますから、二原子分子上にある電荷の大きさが求められます。

例えば、塩素陰イオンと水素陽イオンがイオン結合で結ばれて塩化水素ができていると仮定すると、陽イオンでは電子 1 個に相当する正電荷が存在し、陰イオンの上には電子 1 個に相当する負電荷が存在します。電子の電荷は 4.80×10^{-10} esu と報告されていますから、イオン結合の場合の電荷の偏りは 4.80×10^{-10} esu となります。しかし、塩化水素分子の双極子モーメントは 1.03×10^{-18} esu/cm と実測されていますし、水素と塩素の原子間距離は 0.13 nm ($1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$) と報告されていますから、式 7 - 1 から原子上にある電荷の大きさは 7.19×10^{-11} esu と算出することができます。この電荷の大きさとイオン結合と仮定した時の電荷の偏りの大きさとの比較から、塩化水素の結合は 83.5% の共有結合と 16.5% のイオン結合の混ざり合ったような性質を持っていると考えられます。言い換えれば、塩化水素分子の結合は塩素原子が 16.5% 負の電荷を持ち水素原子が 16.5% 正の電荷を持って共有結合していることを示

しています。表 7 - 2 には代表的な二原子分子のハロゲン化水素の双極子モーメントとその結合の電荷の偏りをまとめておきます。

表 7 - 2 ハロゲン化水素の双極子モーメントと電子の偏り

	HF	HCl	HBr	HI
μ ($\times 10^{18}$ esu.cm)	2.0	1.03	0.79	0.38
r (nm)	0.092	0.127	0.141	0.161
電子の偏り (%)	45	16.5	12	5

この表からも分かるように同じ系列のハロゲン化水素を比較しても、ハロゲン原子が異なると電子の偏りが大きく変化しますから、当然、化学的性質も異なります。しかし、双極子モーメントを多くの物質について測定することは困難ですし、簡単な構造を持つ二原子分子は日常生活で広く利用されている物質の中では極めて限られています。結合の上における電子の偏りは物質の性質や化学反応性に大きく影響を与えますが、その結合の電子の偏りを調べることは容易ではありません。

$$\chi_A - \chi_B = \left(E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式 7 - 2

このような状況の下で、A と B の 2 種の原子間の結合エネルギー E_{A-B} を基にして Pauling は種々の物質の共有結合における電子の偏りを求める簡単な計算式を式 7 - 2 の形で提案しましたが、これは電気陰性度 と呼ばれる実験値で値が大きい原子ほど結合上の電子を引き付けます。結合は 2 種の原子の間の相対的な関係に基づきますが、値の大きな原子ほど陰イオンの性質を、値の小さな原子ほど陽イオンの性質を強く示します。例えば、水素原子と塩素原子の電気陰性度 χ_H と χ_{Cl} はそれぞれ 2.1 と 3.0 ですから、塩化水素の結合が塩素原子に電子の偏りを持つことを示しており、先の双極子モーメントから求めた結論と一致しています。このように電気陰性度の値は化学を研究する上で役に立っていますから、表 7 - 3 には現在広く用いられている電気陰性度の値を周期表に併せて掲げておきます。

表 7 - 3 Pauling の電気陰性度

H																
2.1																
Li	Be											B	C	N	O	F
1.0	1.5											2.0	2.5	3.0	3.5	4.0
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.2											1.5	1.8	2.1	2.5	3.0
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	2.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2
Ir	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np										
0.7	0.9	1.1	1.3	1.5	1.7	1.3										

分子内の電荷の偏りで加熱する電子レンジ

一般的に、物質は種々の原子が共有結合で結ばれていますから、塩化水素の結合が電子の偏りを持っているように多くの物質を構成している結合には結合軸に沿った方向に多少の電荷の偏りが持っており、結合の双極子モーメントも方向性を持っています。しかし、多くの原子が集めた多原子分子中の原子の位置は 3 次元的な広がりを持っており、それ

それぞれの結合も 3 次元的な方向を持っていますから、分子全体の双極子モーメントは各結合の双極子モーメントのベクトル和となります。当然、分子が自由に動き回ることでできる気体や液体の状態では、このような多原子分子が正負の電位差のある電場の中に存在するときには、その分子の結合の双極子モーメントをベクトル和した分子双極子モーメントにより分子が整列してゆきます。

分子双極子モーメントを表 7 - 4 に掲げておきますが、メタンや四塩化炭素のような対称な分子では各結合は電子の偏りを持っていますが、この表からも分かるように電荷の偏りのベクトル和が 0 になりますから双極子モーメントが 0 になっています。また、二酸化炭素は炭素と酸素の異なる原子が結合しているにもかかわらず、双極子モーメントが 0 を示すことから、二酸化炭素の分子の構造は 3 個の原子が直線状に結合して対称性を保っている構造であることが分かります。

表 7 - 4 種々の分子の双極子モーメント ($\times 10^{18}$ esu.cm)

物質名	化学式	双極子モーメント	物質名	化学式	双極子モーメント
ヘリウム	He	0	アンモニア	NH ₃	1.49
ネオン	Ne	0	メタン	CH ₄	0
アルゴン	Ar	0	四塩化炭素	CCl ₄	0
酸素	O ₂	0	フッ化メチル	CH ₃ F	1.81
窒素	N ₂	0	塩化メチル	CH ₃ Cl	1.87
水素	H ₂	0	臭化メチル	CH ₃ Br	1.80
フッ化水素	HF	1.98	ヨウ化メチル	CH ₃ I	1.64
塩化水素	HCl	1.03	アセトン	CH ₃ COCH ₃	2.70
臭化水素	HBr	0.78	エタノール	CH ₃ CH ₂ OH	1.69
ヨウ化水素	HI	0.38	フェノール	C ₆ H ₅ OH	1.70
水	H ₂ O	1.85	一酸化炭素	CO	0.10
硫化水素	H ₂ S	0.95	二酸化炭素	CO ₂	0

電磁波は正の電位から負の電位まで電場の強さが周期的に変化する波の性質を持っていますから、その周波数に相当する速さで電場が交互に変化します。双極子モーメントを持つ分子に紫外線や可視光線やマイクロ波などの電磁波を照射しますと、電磁波により分子の周囲の電場が周期的に変化します。物質を構成している分子は電磁波による電場の変化の影響を受けて、分子内で電荷の偏っている部分に周期的にクーロン力が働きます。分子の中の電子は 10^{-15} 秒程度、液体や気体の分子は 10^{-12} 秒程度の時間内で活発に運動しています。紫外線や可視光線は波長が短く電場の変化の周期が $10^{-15} \sim 10^{-14}$ 秒程度に短いた

めに、分子運動が電場の変化に追従できませんから分子はあまり動くことが出来ません。しかし、分子が自由に動き回ることでできる気体や液体の状態のときには、波長の長い電磁波でその電場の変化に追従するように分子が回転して整列しますから、電磁波の周波数にあわせて周期的に分子はその方向を逆転するように整列を繰り返します。1秒間に $10^{10} \sim 10^{11}$ 回 ($10^{10} \sim 10^{11}$ Hz)の周波数を持つマイクロ波では電場の変化の周期が分子の整列するに要する時間に適しているために、マイクロ波の照射により分子は激しく整列の運動を繰り返します。分子が激しく運動すれば当然分子同士の摩擦や衝突が起こりますから、発熱をして物質の温度が上昇します。

分子双極子モーメントを持つ物質にマイクロ波を照射して加熱する方法は双極子モーメントの値が大きいほど効率が良くなります。また、分子の密度が小さい気体の状態では摩擦や衝突が小さいためにあまり発熱しませんが、運動する分子の密度が高い液状の場合には分子間の摩擦や衝突が起こり易くなりますから発熱効率も上がります。牛乳や味噌汁やシチューなどはいずれも水溶液ですし、ご飯や肉や野菜などほとんどの食物には多くの液状の水が含まれています。この液状の水は表7-1でも明らかなように大きな分子双極子モーメントを持っていますから、分子の中に大きな電荷の偏りを持っています。食物の中に含まれている水にマイクロ波を照射しますと、食物の中で液状の水の分子が激しく整列の運動を繰り返しますから、食物の内部から温度が上昇し高い発熱効率で温められてゆきます。このように水を加熱する現象は電子レンジに利用されて広く家庭に普及しています。この電子レンジは非常に効率よく水を加熱することができますが、原理的に双極子モーメントの小さく固体状態のプラスチックや陶磁器を加熱することが出来ませんから、これらの器を用いて食物だけを非常に短時間に温めることが出来ます。

液晶中に整列した分子が映す画像

直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合やイオン結合や金属結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷によるクーロン力などの相互作用が起こります。この直接結合していない2個の原子間の相互作用は分子間力と呼ばれ、式3-1に近似されるように遠くは離れた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、さらに接近するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。他方、物質の温度が高くなって分子の運動が激しくなると分子の運動速度も大きくなりますから、運動エネルギーは低温では小さく温度が高くなるほど大きくなります。

温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は多少動き易く

なります。物質が融点に達すると分子の運動エネルギーが分子間力よりも大きくなりますから、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなり、液体となって物質の中を自由に動き回るようになります。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなりますと、分子の相互作用が小さくなりますから、粘性の小さなさらさらの液体に変化して行きます。沸点を超えて温度が高くなりますと、もはや分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて自由な世界に飛び出して、分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる気体の状態になります。

一般に、棒状の物や盤状の物や球状の物は整然と並べて箱に入れることができますが、「く」の字に曲がった物や凹凸のある物やテトラポットのように棘の出た物は整然と並べ難く隙間が沢山できてしまいます。分子も同じように棒状や盤状や球状の分子は規則正しく並び易いために大きな分子間力を持ちますが、ブーメランのように曲がったり凸凹したり大きな側鎖を持つ分子は整列し難く分子間距離が大きくなりますから、大きな分子間力を持つことができません。さらに棒状の物は簡単に束ねることが出来ますし、盤状の物は簡単に積み重ねることが出来ます。また、フリスビーや陸上競技で使う円盤は面に対して平行な方向には極めて容易に動きますが、面に対して直交方向には容易に動くことができません。このように棒状や盤状の物には 3 次元的な方向に相互に働く力にも運動にも異方性があります。同じように棒状の分子ではお互いに平行になるように整列しますが、お互いに平行でない場合には、隙間を残さずに詰まることができなくなり、分子間力が弱くなります。盤状の分子もお互いの面が平行になるようにして積み重なりやすい性質があります。このように棒状や盤状の分子では、それらの分子間力も分子運動も 3 次元的に異方性を持っているから、方向により分子の並び易さが異なってきます。

棒状や盤状の分子で構成されている物質は融点より若干高い温度において、分子間力と運動エネルギーが拮抗し、流体でありながら分子の配列による 3 次元的な異方性を持つことがあります。このように、ある方向が流動的な液体の状態而他方向が分子の整列した固体の状態に同時になっている異方性の状態を液晶と呼んでいます。このような液晶の状態では、狭い隙間を持つ 2 枚の板の間に分子を挟むとき、異方性を持つこれらの分子は板に平行に並ぶ性質も持っています。液晶ディスプレイでは、 10^{-6} m 程度の狭い間隔で薄いガラス板の間に液晶物質を挟むことによって、その分子がガラス面に対して寝るように平行に並びます。

前節で考えたように電荷の偏りを持つ分子が電場の中に置かれる時には、電荷の偏りを持つ分子と電場の間に静電的な引力や反発力が働き、電場を打ち消すような方向に全ての分子が配列します。電荷の偏りを持つ液晶分子を挟んだガラス板の垂直面に電場が働きますと、電場を打ち消すようにすべての分子がガラス面に垂直に立ちます。電場を切ると、2 枚のガラス板のために元の寝た状態に戻ります。したがって、電場が掛かっていると掛かっていないところを作り分けて、模様や文字状に配置すると、それに対応するように分子の立った部分と寝た部分が生じます。電場が掛かったままの状態にしておけば、分

子が立つことにより作られた液晶ディスプレイの模様や文字はそのまま維持されます。

電磁波は正の電位から負の電位まで電場の強さが周期的に変化する波の性質を持っていますから、その周波数に相当する速さで電場が交互に変化します。通常、電磁波の電場の変化する振動面はあらゆる方向を向いています。しかし、この通常の電磁波がその振幅に比較して非常に狭い隙間しか持たない縞目状の物質の中を通過するときには、縞目に対して振動面の平行な電磁波はこの物質を通過できますが、縞目に対して直交した振動面を持つ電磁波は縞目に衝突してしまい通過することができません。当然、偏光と呼ばれる一方向の振動面のみを持つ電磁波だけがこのような縞目を持つ物質を通過してきます。電磁の性質を持つ可視光線の場合に、トルマリンはこのような縞目を持つ天然産の物質として働きますが、10月の誕生石としても知られる宝石ですから、安価に偏光を作り出すことができませんでした。ヨウ素等のように長い分子の形をした色素を混ぜ込んだプラスチックの塊を引き伸ばしますと、引っ張る力に影響されて色素分子は極めて細く緻密な縞目状に整列します。このようにして作られた極めて細く緻密な縞目を持つプラスチックは偏光フィルターと呼ばれて、可視光線を通過させますと偏光を安価に作り出す性質を持っています。

電磁波が物質の中を通過するとき、その中の分子または原子は電子で覆われていますので、電磁波が分子内の電子を揺り動かすと同時に、電磁波もまた影響を受けて振動面を変化させます。棒状の形をした分子が整列しているときに、図7-4(A)のように棒状分子に対し平行な方向に振動面が揃った偏光が通過する場合には、分子の配列と振動面の間には異方性がないので、偏光の振動面は擦れずそのまま進行します。しかし、棒状分子に垂直な方向から偏光が入るときには、分子の配列と振動面に異方性がありますから、分子の縦方向と横方向では状況が大きく異なります。図7-4(B)のように偏光の振動面と棒状分子の方向が一致している場合には、偏光は棒状分子の長い方向に振動面を揃えたまま進みます。図7-4(C)のように偏光の振動面と分子の方向が一致しない場合には、偏光が物質中を進むうちに振動面は棒状分子の長い方向に一致するまで擦れ曲げられてゆき、最終的に棒状分子の長い方向に揃って進むようになります。

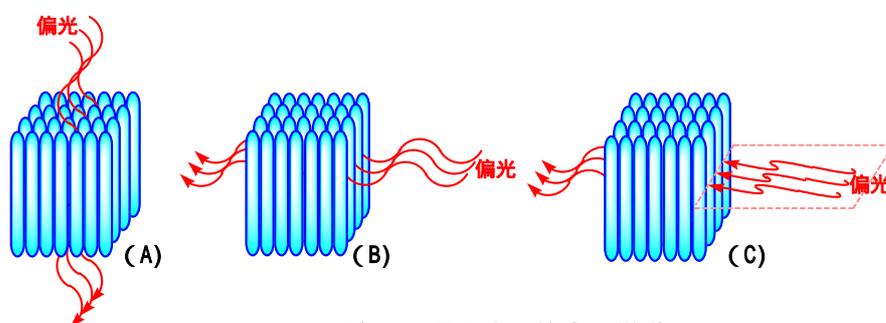


図7-4 液晶を通過する偏光の挙動

図 7-5 (A) に示す液晶ディスプレイでは、液晶物質を挟んだ 2 枚のガラス板の外側に一枚ずつ偏光フィルターを装着し、それぞれの偏光フィルターは互いにその方向を 90° に揃けておきます。さらに、ガラス板の内部表面にもそれぞれ配向膜という特殊な膜がその方向を 90° に揃けて装着されていますから、中の液晶物質の棒状分子は配向膜の方向に分子の方向をそろえて寝ています。あらゆる方向の振動面を持つ通常の光が、入射側の偏光板を通過すると、振動面が一方向に整えられた偏光になり、配向膜により整列して寝ている液晶物質の中に入ります。2 枚の配向膜が互いに 90° 揃けられていますから、間に挟まっている液晶分子はわずかなずつ揃けられていき全体として分子の向きが 90° 揃けられるように寝てきます。この揃けれにしたがって液晶物質を通過する偏光は液晶分子により振動面を 90° 揃けられ、最後の偏光フィルターを通過することができます。しかしながら図 7-5 (B) に示すように、ガラス板に垂直に電場を掛けると、板に平行に寝ていたすべての分子がガラス面に垂直に立ち、垂直方向の異方性がなくなります。この状態では、偏光が入ってきても振動面を揃げることなく、角度が変わらないまま出口側の 90° 揃けられて装着された偏光フィルターに衝突して通過することができません。ここで、電場を除去すると、瞬時に元の棒状分子が寝た状態が復活し、光が通過できるようになります。液晶ディスプレイでは、このように電場の断続により液晶分子を立たせたり寝かせたりして、光の通り方を制御することができます。

液晶ディスプレイを虫眼鏡で良く見ると、やっと見えるぐらいの小さな部屋が無数に見えます。この一つ一つが光の通過を制御できる部屋は画素と呼ばれていますが、一つ一つ別々にこの画素の電場を変化させて光の通過を制御することによって、模様や文字を作っています。画面の裏のバックライトと呼ばれる光源の光を当てると、電場のかかった画素で光が遮られ、画素でつくられた模様や文字が液晶画面の表面に黒く現れます。また、明るい場所では、液晶画面の前面から入射した光が底の反射膜で反射されて、再び液晶画面を通過して出てきますので、電場をかけると光が遮断され反射してきませんから、模様や文字が液晶画面の表面に黒く描かれます。しかも、電場は非常に容易に変化させることができますから、瞬時に模様や文字を変化させることができます。この技術を応用すれば、TV やコンピューターや携帯電話の画面に画像

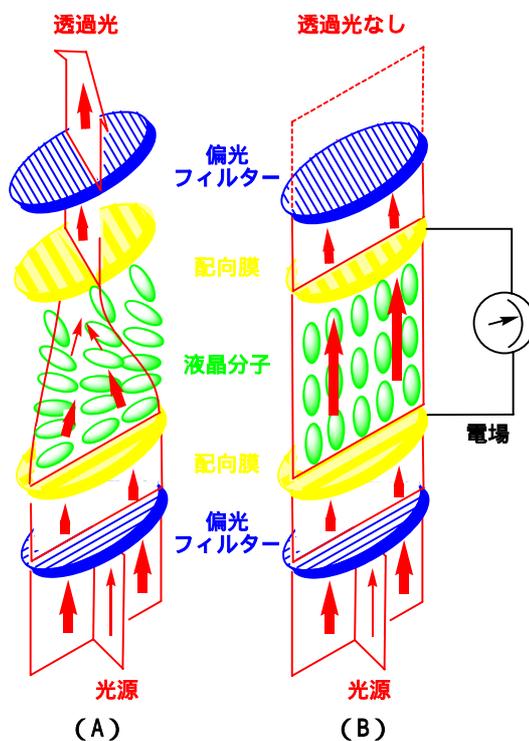


図7-5 液晶ディスプレイの模式図

を表示することができます。このとき模様を変化させるための電場の発生に必要な電力は極めて微弱で、画像の変化のないときには電力の消費がありませんから、液晶の背面から透過させる光源の電力だけが画像を映し出すために必要になります。

電気エネルギーを溜め込む分子の分極

物質が電場の中に置かれる時に電場を打ち消すように構成している分子が影響を受けて電子の偏りを起こす現象を分極といい、特に双極子モーメントを持つ分子が移動して整列する時には原子分極と呼ばれて大きな分極効果を示します。双極子モーメントを持つ物質が気体の状態では密度が低いために原子分極もあまり大きな効果を示しませんが、移動して整列する分子の密度の高い液体の場合には同じ物質でありながら分極効果が上がります。このときこの電場を打ち消す強さを誘電率()といい、分子の全くない真空の状態の誘電率(ϵ_0)に対する割合を比誘電率(ϵ_r)と呼んで式 7-3 のように定義しています。ただし、 D は誘起電荷、 E は電場の強さを表します。水蒸気の比誘電率は窒素や酸素の気体と同じように密度が非常に低いためにほとんど 1 に近い値を示していますが、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びていますから、液状の水の比誘電率は 25 において 78.54 と極めて大きな値を持っています。

$$D = \epsilon \cdot E \quad \epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{式 7-3}$$

同じ物質でも気体と液体ではその状態に応じてその分極効果が大きい異なりますが、分子の移動が困難な固体の状態では、大きな誘電効果を示す原子分極もできません。分子の中に存在する多くの電子も負電荷を持っていますから、電場に分子を置きますと電場を打ち消すように分子の中で電子が多少移動して電子の偏りを生み、分子は電場と反対の電荷を持つ電子分極が誘起されます。さらに、電場を打ち消すように分子の一部分の構造が変形して分子全体として電子に偏りを生み、分子は電場と反対の電荷を持つ配向分極が誘起されます。特に、繊維を構成している高分子化合物では、長く繋がった原子の鎖が変形することも移動することも困難ですから、主鎖に結合した原子や原子団の向きや位置が若干変化する配向分極が起こります。

しかし、分子を構成している原子や原子団の移動により原子の相対位置が変化する分子の変形には $10^{-10} \sim 10^{-3}$ 秒程度の時間を要します。分子の変形がこの電場の変化に追い付くときに配向分極による誘電率が変化しますから、表 7-5 には 3 つの周波数の電磁波に対する各種の繊維の比誘電率を掲げておきます。なお、東京で放送されている NHK のラジオ第 1 放送が $6 \times 10^5 \text{ Hz}$ 、TV の第 1 チャンネルが $9.5 \times 10^7 \text{ Hz}$ の周波数の電磁波を用いています。ポリエチレンは炭素と水素の原子だけでできている高分子化合物で、主鎖に対して電子の偏りを引き起こす原子や原子団を結合していませんから、配向分極も起こりません。ポリ塩化ビニルは電子の偏りを持つ炭素 - 塩素結合を持っていますから、主鎖の変形により電

場を打ち消すように変形することができ、大きな配向分極を示します。

表 7 - 5 繊維の電気抵抗と周波数による誘電率の変化

繊維	電気抵抗 (Ω)	比誘電率()		
		60Hz	1000Hz	10^6 Hz
麻	$10^{11} \sim 10^{12}$	10		5
アセテート	$10^{10} \sim 10^{12}$	5.6	5.3	5.1
ナイロン	$10^{11} \sim 10^{13}$	4.5	4.8	3.7
ポリエステル	$10^{14} \sim 10^{15}$	3.45	3.5	3.6
ポリメタクリル酸メチル	$10^{15} \sim 10^{19}$	3.5	3.4	3.1
ポリ塩化ビニル	$10^{11} \sim 10^{15}$	6.3	4.6	
ポリスチレン	$10^{17} \sim 10^{19}$	2.6	2.6	2.6
ポリエチレン	$10^{17} \sim 10^{19}$	2.3	2.3	2.3

原子分極は自由な分子運動の可能な液体や気体の状態でのみ電場を打ち消すように誘起されますが、電子分極と配向分極は分子の移動を伴いませんから、固体状態やガラス状態でも誘起されます。本章のはじめの節で考えたように、分子が集合した物質は電気伝導度が極めて低く全く電流を流しませんから、誘起した電荷はそのまま物質の中に蓄えられています。このように外部の電場のエネルギーにより分極を誘起されていた物質から外部の電場が取り除かれるときに、外部の電場を打ち消すように整然と並べられていた分子電子はあらゆる方向に乱雑に向いた元の状態に戻ります。そのとき、外部電場を打ち消すように誘起されていた内部の電場のエネルギーは電気エネルギーとして放電されます。この現象を利用すれば電気エネルギーを短時間蓄えることができますから、コンデンサーに応用されラジオや TV や各種の電気器具の電子部品として利用されてきました。また、交流の電流と直流の電流で発現する挙動が異なり、電場の変化する周期によっても誘起分極の大きさが変化しますから、種々の電子部品にこの現象は応用されています。大きな誘電率を持つ固体やガラス状態の物質では摩擦により生じた静電気による電場は大きな電子分極や配向分極を誘起して大量の電気エネルギーを蓄えます。静電気で帯電した物質が火花放電をするときには、コンデンサーと同じように大量の電気エネルギーが瞬時に放出されますから、大きな電撃ショックを与えます。

電場の中で光る気体の原子や分子

第 2 章で考えたように、原子を構成している原子核も電子も電荷を持っていますから、内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。当然、原子は原子核の周囲を内側の軌道から順に電子が充足してエネ

ルギー的に安定な基底状態になっていますが、外部から高いエネルギーを受け取りますとさらに外側の軌道に電子が移動する不安定な励起状態になります。最も外側の軌道に分布する最外殻電子は十分に大きなエネルギーを受け取りますと原子から引き離されてしまい、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。原子から最外殻電子を引き離すために要するイオン化ポテンシャルは式 2 - 3 で表されますから、この値が小さいほど元素は陽イオンへ成りやすいことを意味します。2 つの電極の間に大きな電位差を与えますと電場ができますが、高温に加熱してイオン化ポテンシャルに相当するエネルギーを陰極に与えますと、陰極の素材の原子から電子が引き離されて飛び出します。この高いエネルギーを持った電子は陽極まで移動して行きますから、結果として 2 つの電極の間を電流が流れます。このように大きな電位差のある電場を電子が移動して電流が流れる現象を放電と呼んでいます。全く分子も原子もない真空の状態では非常に高い電位差を持つ電場でなければ、陰極から陽極への放電は起こりません。

固体の状態では強い分子間力により物質を構成する分子が整然と並んでいます。液体の状態では分子の間に働く分子間力と分子の持つ運動エネルギーが拮抗するために、分子がある限られた領域の中で自由に移動したり運動したりします。気体の状態になりますと、分子の持つ運動エネルギーが分子間力よりもはるかに優るために、分子間の相互作用のない独立した分子が広い空間を自由に動き回っています。希ガス元素は結合することがありませんから単原子分子として安定に存在し、気体の状態では独立した原子として自由に広い空間を動き回ります。同じように、水銀やナトリウムなどの低い沸点を持つ金属も気体の状態では独立した原子として自由に広い空間を動き回ります。

このように非常に動きやすい原子や分子が電場の中にわずかに存在しますと、それらの原子や分子と陰極から飛び出した電子が衝突しますから種々の反応が起こります。飛び出した電子は高いエネルギーを持って衝突しますから、原子や分子の持っている電子を弾き出して陽イオンと電子に電離します。この電離の反応では陽イオンが生じますが同時に衝突した電子の他に新たに電子が弾き出されて生じますから、電場の中に電子が増加することになります。これらの電子も陽イオンも気体状態ですから非常に動きやすく、電子は別の原子や分子とさらに衝突して次の電離の反応を引き起こしますし、陽イオンと再結合して元の原子や分子に戻ります。これらの反応で電子は飛び石伝いをするように原子や分子を渡って電極の間を容易に飛び越えるようになります。また、ここで生じた陽イオンは陰極に引き付けられ電子を受け取り元の原子や分子に戻りますし、電子は陽極に引き付けられてゆきます。結果として原子や分子が存在するとこれらの反応により、より多くの電子が電場の中に放出されることになりますからより多くの電流が流れ易くなります。

陰極で高いエネルギーを受け取って飛び出した電子は電離や再結合などの種々の反応を繰り返しながら、陽極まで移動して電流が流れる結果になります。高いエネルギーを持つ電子が原子に衝突しますから、一時的に分子や原子は大きなエネルギーを受け取ります。当然、原子に属している電子は基底状態の軌道から励起状態の軌道に移りますが、エネルギー

ギー的に不安定ですから直ぐにエネルギーを放出して元の基底状態の軌道に戻ります。共有結合で結ばれた分子においても原子が相互作用してエネルギー的に安定な軌道に電子が充足する基底状態になっていますが、外部から高いエネルギーを受け取りますと不安定な軌道に電子が移動する励起状態になります。このように物質を構成している原子や分子は十分に高いエネルギーを受け取りますと、安定な基底状態から電子が移動して不安定な励起状態になりますが、この励起状態はエネルギー的に不安定ですからすぐに電磁波のエネルギーを放出して元の基底状態に戻ります。

励起状態から基底状態に戻る時に放出するエネルギーは原子や分子によりそれぞれ異なり固有の大きさを持っていますが、概して紫外線から可視光線の波長領域の電磁波として放出します。例えば、ナトリウム原子は励起状態から基底状態へ戻る時には 589 ~ 590nm の波長をもつ橙色の光を強く発しますから、電場の中にナトリウムの気体を存在させますと陰極と陽極の間で橙色に輝きます。この放電によるナトリウムの発光はナトリウムランプとして、高速道路のトンネルの中などに用いられています。ちなみに、塩化ナトリウムなどのナトリウムを含む物質はガスバーナーなどで加熱しますと、ナトリウム原子が一時的に励起状態になり、基底状態に戻る時に橙色の光を発しますので、炎色反応としてナトリウムの分析にも用いられています。

室温で液体の水銀は沸点も非常に低く容易に気体になりますから、放電管に封入して用いられてきましたが、電位差の大きな電場では 254、297、302、365、366、405、436、546nm などの波長の光を発して輝きますが、電位差の小さな電場では 300nm 以上の可視光線が弱くなり 254nm の紫外線だけを発光します。水銀灯は電位差の大きな電場で起こる放電を利用していますが、電圧が高く電流量も大きいために汎用的な照明にはなりません。これに対して、電位差の小さな電場で起こる放電で発する 254nm の光は人間の眼には認識できない紫外線ですから、蛍光物質に当てて波長の長い可視光線に変換して蛍光灯として照明器具に用いています。

ネオンは希ガス元素で化学的に極めて安定な気体であり、放電管の中に容易に封入できますから古くからネオンサインとして用いられてきましたが、その発光波長は 540、585、638、640、717、725nm で、とくに 614nm 以上の光が強いために赤色に輝きますから、歓楽街で象徴的に瞬いています。励起状態からは非常に多くの波長の光を放出しますが、代表的な原子が放電や炎色反応などにより最も強く発光する紫外線と可視光線の波長と色調を表 7-6 に掲げておきます。この表からも明らかなように種々の原子により種々の色調の光を発光しますから、歓楽街ではアルゴンなどの多くの原子の放電管が用いられていますが、一般的にはすべてネオンサインと呼ばれています。さらに、蛍光灯と同じようにネオンやアルゴンの放電管の内部を蛍光物質で処理して、さらに種々の色調の光を発するようにしています。

著者がカナダの北部ユーコン川の近くを旅行した折に北の空に見たオーロラは太陽から飛んでくる電子が北極の上空で酸素や窒素の分子や原子と衝突して発光したもので、原

理的にはネオンサインと同じものと考えられます。このように気体の状態の原子や分子が電場の中で電子と衝突する時に光を発する現象により、効率のよく電気エネルギーを光エネルギーに変換することが出来ますから、蛍光灯や水銀灯やナトリウムランプやキセノンランプなどの種々の照明器具に用いられています。

表 7 - 6 代表的な元素が強く発する紫外線と可視光線の波長と色調

元素		紫外線スペクトル (nm)	可視光スペクトル (nm)	色調
ヘリウム	He	389	588	黄色
リチウム	Li	323	460、610、671	赤紫色
ネオン	Ne		540、585、638、640、717、725	橙赤色
ナトリウム	Na	330	569、590、820	橙黄色
マグネシウム	Mg	285、333、334、383、384	517、518	黄緑色
アルミニウム	Al	257、258、308、309、394、396		
アルゴン	Ar		697、707、750、812	青色
カリウム	K	404、405	766、770	淡紫色
カルシウム	Ca	316	423、443、444、445、446	橙緑色
銅	Cu	237、282、296、325、337	459、511、515、522	緑色
ガリウム	Ga	287、294	403、417	青色
ゲルマニウム	Ge	259、265、271、276、304、327、423	423	青色
砒素	As	229、235、237、246、249、278、286、290		淡紫色
クリプトン	Kr		557、587	紫白色
ルビジウム	Rb		420、422、780、795	赤紫色
ストロンチウム	Sr		431、461、483、487、496	紫色
キセノン	Xe	395	408、450、462、467、823、828	紫白色
セシウム	Cs	456、459	852、894	青紫色
バリウム	Ba		543、552、554、578	青緑色
水銀	Hg	254、297、302、365、366	405、436、546	青白色