

### 3. 主役となる斑

#### ガラスの性質を変える金属酸化物の斑

著者が親しくしている農家のおばさんが夏の盛りに道端で売っているどの胡瓜も大きさが揃いで丸く曲がっていますが、新鮮で瑞々しく胡瓜本来の味と香りを持っています。曲がった胡瓜は大きな箱に少量しか収納できませんから産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまいます。そのため味や風味などの食品としての価値では全く遜色がないにもかかわらず、曲がったり大きさの揃いな胡瓜はその形が産地での商品価値を低くしています。小さな水素原子や大きなウラン原子のように原子の大きさはまちまちですし、長い分子や丸い分子や平らな分子など結合様式や原子の並び方により分子の大きさも形もまちまちです。当然胡瓜と同じように、一定の容器に入る原子や分子の数はその大きさや形により変化してきますから、分子の間の距離が異なります。分子間力は式 2-6 で近似されるように距離に反比例しますから、原子や分子の大きさや形は分子間力に大きな影響を与えます。特に、複数の種類の原子や分子が混ざり合う時にはさらに複雑に分子間力に大きな影響を与え、結果として沸点や融点にも影響を及ぼします。

砂糖のような物質の水溶液において、水の分子の間に異なる大きさの分子が斑となって紛れ込みますと、水の分子は整然と規則的に並ぶことが難しくなりますから、分子間力が小さくなり 0°C では氷になることができず融点(凝固点)が降下します。このとき斑になって紛れ込んでいる砂糖の分子の数が多ければ多いほど水の分子は規則的になることが困難になりますから融点が低くなります。このような現象は種々の物質の中に他の物質を溶かし込むときに観測されますので、融点降下(凝固点降下)と呼び、物質を溶かして斑ができることによる融点(凝固点)の変化の大きさ ( $\Delta T$ ) は式 3-1 に示すような関係で纏められています。ただし、溶かしている水などの溶媒の重量を  $w_2$ 、溶かしこむ物質の重量と分子量をそれぞれ  $w_1$  と  $M$ 、とするときに比例定数  $K_f$  を融点降下度と呼んでいます。なお、濃度のあまり高くない溶液においてはこの融点降下度は、水などのような溶媒に固有の値を示します。

$$\Delta T = K_f \frac{1000w_1}{Mw_2} \quad \Delta T = K_b \frac{1000w_1}{Mw_2} \quad \text{式 3-1}$$

また、砂糖のような物質の水溶液においても、分子間力よりも分子の運動エネルギーが大きくなると分子の間に働く分子間力のしがらみから開放されて、溶媒分子が自由な世界に飛び出してゆきます。しかし、異質の分子が斑となって溶媒の分子と新しいしがらみを持ちながら混ざって動き回っていますから、溶媒分子がしがらみから開放されて飛び出す機会が減ってしまい、溶媒は気化し難くなり沸点の上昇をもたらします。この場合にも溶けて斑になって紛れ込んでいる物質の量に比例して溶媒の沸点が上昇しますから、この現象を沸点上昇と呼んでいます。濃度のあまり高くない溶液においては、物質を溶かすことによる沸点の上昇 ( $\Delta T$ ) は式 3-1 に示すように融点降下の関係式と類似し、沸点上昇度と呼ばれる比例定数  $K_b$  も溶媒に固有の値を示します。参考のために表 3-1 には代表的な溶媒の融点降下度 ( $K_f$ ) と沸点上昇度 ( $K_b$ )

の値をまとめておきます。海の水には多くの食塩が溶けていますから、融点降下の現象が起こります。結果として長期間にわたり気温が氷点下になる北極や南極に近い海でも海水はほとんど凍ることはありません。この現象を利用して氷に塩を混ぜますと氷の表面で斑になった塩により融点降下がおこり急激に氷が融けますが、その

表 3-1 各種溶媒の沸点上昇度と融点降下度

溶媒	分子量	沸点 (°C)	$K_b$	融点 (°C)	$K_f$
水	18.02	100.0	0.52	0.0	1.86
メタノール	32.04	65.0	0.88		
エタノール	46.07	78.3	1.20		
アセトン	58.08	56.5	1.73		
蟻酸	46.02	100.6	2.40	8.6	2.77
ベンゼン	78.11	80.2	2.57	5.5	5.12
酢酸エチル	88.10	77.1	2.79		
酢酸	60.05	118.1	3.07	16.7	3.90
クロロホルム	119.50	61.2	3.88		
ニトロベンゼン	123.11	210.9	5.27	5.7	6.90
ナフタリン	128.16	218.0	5.80	80.2	6.90
樟脳	152.23	209.0	6.09	178.0	40.00

とき周囲から熱エネルギーを奪いますから混合物の温度が下がります。氷と塩の混ぜ方を工夫しますと $-15^{\circ}\text{C}$ 程度まで冷やすことが出来ますから、牛乳に卵と砂糖を加えて甘くしたミルクセーキをこの方法で冷やしながらかあまり大きな斑にならないように攪拌しますと、アイスクリームを作ることが出来ます。同じ現象によりウイスキーや焼酎のオンザロックも $0^{\circ}\text{C}$ より温度が下がりますからグラスの外側に霜の凍り付くこともあります。また、式 3-1 における比例定数の融点降下度( $K_f$ )あるいは沸点上昇度( $K_b$ )があらかじめ求められている場合には、溶液の融点(凝固点)または沸点とその濃度からその物質の分子量を実験的に求めることができます。

地球上に広く分布する石英は二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) が結晶した鉱物で、大きな単結晶に成長すると水晶と呼ばれています。ケイ素原子(Si)は表 2-1 の元素周期表でも明らかなように炭素原子と同じ 14 族元素でイオンになり難く、互いに 3 次元的に等間隔になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような 3 次元的に等間隔な 4 方向は正 3 角形で 4 面をなす正 4 面体の重心からの各頂点の方向ですから、中心原子のケイ素を正 4 面体の重心に置くとときに各頂点に 4 個の酸素原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は  $109.5^{\circ}$  となります。石英は室温では酸素原子を挟んでケイ素-酸素-ケイ素結合(Si-O-Si 結合)の強い共有結合で、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角が  $135^{\circ}$  の極めて緻密な 3 次元的な格子構造をとっています。このように原子間距離  $0.15\text{nm}$  でケイ素原子と酸素原子が交互に規則正しく結合しているときに、両原子の間の結合エネルギーも分子間力も最も大きくなり、二酸化ケイ素は最も安定な状態を保つことが出来ます。そのため石英は非常に高温の沸点 ( $2230^{\circ}\text{C}$ ) と融点 ( $1650^{\circ}\text{C}$ ) を示す無色透明な物質で、モース硬さスケールが 7 を示し化学的にも物理的

にも極めて安定な物質で水にもほとんど溶けませんから、岩石が風化してゆく過程でそのまま砂として残ってしまい、海岸や砂漠地帯に広く分布しています。

温度の上昇とともに運動エネルギーが増大しますから石英の格子構造は次第に緩み、緻密な3次元的な格子構造が相変化して、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角が $180^\circ$ まで開き、大きな隙間を持つ準安定な格子構造に変化します。さらなる温度上昇により一部のケイ素-酸素-ケイ素結合が切断して格子構造が失われ、二酸化ケイ素は熔融して液状になります。この熔融液を急冷しますと、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角の変化を伴う結合エネルギーの増加よりも運動エネルギーの減少が優先されて、相変化による格子構造の完成がないままにケイ素原子の正4面体構造が不規則に配列をして固化します。このように整然と規則正しい格子構造で整列することができないままに、斑模様を保ちつつ動きが止まりガラス状に固化し、非晶質の石英ガラスとなってしまいます。

自然界には溶岩が特殊な条件で固化した黒曜石と呼ばれる非常に硬く透明なガラス状の二酸化ケイ素の岩石が存在します。この黒曜石は硬く化学的にも物理的にも極めて安定な物質で水にもほとんど溶けませんから、旧石器時代から矢じりや刃物などの貴重な道具として用いられてきました。このようにガラス状の二酸化ケイ素は非常に優れた性質を持っていますが、かなり高温領域まで硬く安定ですから取り扱い難く、熟練したガラス職人や宝石加工職人でなければ繊細な細工ができません。二酸化ケイ素は小さな熱膨張率や高い硬度や光に対する高い透過性と屈折率や極めて高い化学的あるいは物理的な安定性などにより、比較的高価ですが純粋な二酸化ケイ素のガラスが現在では製造されており、その優れた性質が各種の機器や設備の鍵となる部分で有効に利用されています。例えば、石英ガラスが非常に大きな屈折率を持ち短波長の紫外線まで非常に良く透過しますので、光ファイバーケーブルとして光通信に広く用いられています。

紀元前4000年ごろに石英の砂（珪砂）の上で激しく焚き火をしたメソポタミア人が偶然の賜物として灰の中にガラスビーズを初めて見つけ出しました。温度の上昇とともに石英の格子構造が次第に緩み、ケイ素-酸素-ケイ素結合の結合角が開いて大きな隙間ができてきます。木灰の中には水酸化カリウムを多く含んでおり、この水酸化カリウムなどが二酸化ケイ素の格子構造の隙間に斑となって入り込みますと、融点降下の現象が起こり融点が約 $1000^\circ\text{C}$ まで下がってきますから、焚火の熱で石英が溶けたのちに固まってガラスビーズになったものと思われる。その後、ガラスに関する知識と技術が蓄積されてきましたから、用途に合わせて種々のガラスが作られるようになってきました。二酸化ケイ素に種々の金属酸化物を混ぜ込み、融点降下により融点を下げて製造された種々のガラスが目的に応じて広く普及しています。

酸化カリウムや酸化ナトリウムや酸化鉛やホウ砂などの金属酸化物を二酸化ケイ素に少量混合して熔融しますと、二酸化ケイ素の中に金属酸化物が溶け込んで両成分が混ざり合った溶液になります。この二酸化ケイ素溶液を急冷しますと、二酸化ケイ素が水晶のようにケイ素原子と酸素原子が規則正しく結合した大きな単結晶に成長する前に固化してしまいますから、二酸化ケイ素の格子構造の中に溶け込んでいる金属酸化物は斑となって取り込まれてしまい

ます。このとき、二酸化ケイ素のケイ素－酸素結合の格子の中にカリウムやナトリウムや鉛などの金属イオンが紛れ込み、規則正しく整列した原子の配置から歪んだ状態のままで固化します。しかも原料は約 70%の二酸化ケイ素に種々の金属酸化物を混ぜたものですから、金属イオンの存在する部分が斑となって存在しない部分のなかに生じてしまい、格子の歪みも乱雑になります。ケイ素－酸素結合の格子の中にこのようにカリウムやナトリウムや鉛やホウ素などのイオンが紛れ込んで、ガラスは原子の配列は不規則に歪んでいます。

供給の容易な原料として石英 60~70%、炭酸ナトリウム 21~25%、炭酸カルシウム 2~18%を熔融した後に冷却して固化させたソーダ石灰ガラスは人間の眼が認識できる可視光線を効率よく透過する性質を示す安価な物質ですから、日常生活の中で窓ガラスやガラス瓶に成型して広く用いられています。珪砂とホウ酸の混合物を加熱熔融して調製した硼珪酸ガラスは温度変化に対する膨張率の変化が比較的小さいために、急加熱や急冷においても破損し難いために調理や化学実験の器具に用いられています。また、酸化鉛を含む鉛ガラスは屈折率が大きいためにレンズやプリズムなどの光学機器やコップやタンブラーなどのガラス食器に用いられています。

地球上には二酸化ケイ素や酸化アルミニウムとともに酸化鉄 (III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) の形で赤錆と呼ばれる鉄の酸化物が広く分布していますから、ガラスの約 70%を占める主原料の石英にも鉄の酸化物が多少なりとも含まれています。精製することなく天然に産する石英からガラスを製造しますと、多くの場合に少量の酸化鉄がガラスの中に含まれてきますから、わずかながら青緑色に着色します。結果として二酸化ケイ素の精製技術が未熟であった昔の窓ガラスやガラス瓶はみなわずかながら緑色を呈していました。斑になるように酸化鉄 (III) を人為的に添加したガラスは濃い緑色になりますから、遮光を兼ねて一升瓶やラムネ瓶や葡萄酒瓶などには現在でも緑色の瓶が多く使われています。炭素を加えた還元的な環境で、斑になるように酸化鉄 (III) とともに硫黄 (S) を添加してソーダ石灰ガラスを製造しますとガラスは強い遮光効果を示す濃い茶色になりますから、多くのビール瓶や試薬瓶に成形されて使われています。

表 2-1 の元素周期表に示す 4~12 族の元素は遷移元素と呼ばれ 8 族の鉄を含めて電子の軌道の状態が類似していますから、酸化状態と還元状態で容易に原子価が変化するなど元素の性質も類似しています。約 0.01%の少量の酸化コバルト ( $\text{CoO}$ ) を加えたガラスは瑠璃色とも呼ばれる鮮やかな青色に着色します。酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) は酸化的環境で製造されたガラスでは水色に発色しますが、還元的環境では赤銅色に発色します。酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) の添加はガラスを若草色にしますが、さらに酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) も添加しますとエメラルドのような深い緑色に着色します。王水を用いて酸化した金の酸化物 ( $\text{HAuCl}_4$ ) を添加したガラスは金赤と呼ばれる葡萄酒の赤色を呈します。ガラス製造において酸化ニッケルや酸化マンガンは紫色を発色しますし、ネオジウム (Nd) やエルビウム (Er) やセリウム (Ce) やバナジウム (V) やチタン (Ti) やカドミウム (Cd) などのあまり身近にない遷移元素や希土類元素 (レアアースメタル) の酸化物も種々の色を発色します。

種々の元素の酸化物を添加してガラスを製造しますと酸化的あるいは還元的環境の違いや熔融温度や添加量や元素の組み合わせなど種々の製造条件の違いにより、添加した酸化物の二酸化ケイ素中の斑模様に変化が生じますから、発色するガラスの色や透明度は非常に繊細に変化します。外部から透過してくる光を利用して、種々の色に着色されたガラスを組み合わせたステンドグラスで多くのキリスト教の教会は美しい絵や模様で飾られています。イギリス中部のヨーク市の大聖堂は 100000 枚以上の色ガラスを組み合わせた大きなステンドグラスで飾られていますし、2019 年に焼失したパリのノートルダム寺院はゴシック様式の円形の窓や教会に関係した絵物語がステンドグラスで飾られていました。

このように種々の元素の酸化物が二酸化ケイ素の格子構造の隙間に斑となって入り込みますと、融点降下の現象が起こり融点が約 1000℃まで下がってきますから、その熔融物を急冷することにより隙間に酸化物が斑となって入り込んだままで固化してガラスになります。このとき、斑に入り込んだ種々の元素の酸化物の種類や量により透過する光の波長や吸光度や屈折率など微妙な変化を齎しますから、これらの種々のガラスはステンドグラスから一升瓶や光通信用の光ファイバーケーブルまで広く日常生活に関与しています。

## 宝石の価値観を変える人造宝石

Oscar Wilde の童話「幸福の王子」では、若くして死んだ王子を記念して両眼に青色のサファイアや剣に深紅色のルビーをはめ込んだ金箔で覆われた幸福の王子の像が街の広場に建立されます。その後心優しいツバメが像を飾り立てていた宝石や金を剥がして、恵まれない多くの人々に配り幸せを広く齎してゆきますが、それに連れて次第にみすぼらしい像になってゆきました。著者がロンドン塔を観光した折に展示されていた大英帝国の王冠は Elizabeth II 女王が戴冠式で冠したもので、正面には大きなダイヤモンドとルビーが、背面と冠頂にはサファイアが燦然と輝いていました。このように、近年までルビーとサファイアはダイヤモンドと並ぶ代表的な宝石として世界中で珍重され、権力や富の象徴になっていました。

火成岩中にも堆積岩中にも広く分布している酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の単結晶はコランダムと呼ばれ、斑の無い純粋なものでは非常に硬い無色の菱面体晶の結晶です。中心元素のアルミニウムの原子価は 3 価ですが、地球上には 3 価の原子価を持つ鉄 (Fe) やクロム (Cr) やチタン (Ti) が広く存在していますから、このような種々の元素がほとんど歪みのない結晶構造で比較的容易にアルミニウム元素に斑になって置き換わります。約 0.1%のアルミニウム原子が斑になってクロム原子 (Cr) と置き換わりますとわずかながら黄緑色の光を吸収してしまいますから、図 2-7 に示すマンセルの色相環からも明らかなように透過してくる光は補色の淡紅色 (ピンク色) になりますし、1%まで置き換わりますと鮮やかな深紅色の光を透過してきます。さらに、5%以上まで置き換わりますとほとんど光を透過しなくなりますから、エメリーと呼ばれる灰色の結晶となり、もはや宝石としての魅力を失い、研磨材としての工業的な用途に限られてしまいます。このようにクロム原子 (Cr) による置き換えの割合はルビーの色に極めて繊細に影響を与えますが、自然界ではクロム原子 (Cr) の混在はクロム元素の存在量

などの結晶の生成時の周囲の環境や温度や圧力などの条件のような多くの偶然に支配されま  
すから、深紅に輝くルビーはダイヤモンドにも劣らない非常に貴重な宝石として扱われてきま  
した。宝石としてのルビーの価値はクロム原子 (Cr) の斑が単にできればよいというものでは  
ないようです。

コランダム<sup>①</sup>の酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) のアルミニウム原子が鉄原子 (Fe) とチタン (Ti)  
原子で置き換わったサファイアは橙色の光を吸収してしまいますから、透過してくる光は補色  
の青色になりますし、コランダム<sup>①</sup>のアルミニウム原子がクロム原子 (Cr) と鉄原子 (Fe) と  
ニッケル原子 (Ni) で置き換わったパパラチアサファイアは橙色に輝きます。また、コランダム<sup>①</sup>  
のアルミニウム原子がベリリウム原子 (Be) で置き換わったアレキサンドライトは太陽光の  
下では青緑色に、夜の照明の下では赤色に色の変化を伴って輝きます。このようにコラ  
ンダム<sup>①</sup>のアルミニウム原子がクロム原子 (Cr) や鉄原子 (Fe) やニッケル原子 (Ni) や銅原子  
(Cu) やバナジウム原子 (V) やチタン原子 (Ti) やベリリウム原子 (Be) など種々の原子と  
複雑な割合で置き換わりますと異なる光を吸収しますから、透過してくる補色の色もルビーの  
深紅色やサファイアの青色やパパラチアサファイアの橙色ばかりでなく、黄色や黄金色や緑色  
や紫色など種々の微妙に異なる繊細な色のサファイアが宝石として珍重されています。

岩石中に無尽蔵に存在する原料から極めて高価なルビーやサファイアを製造することに  
多くの人々が挑戦してきましたが、前節で見てきたようなガラス製造の技術の発達とともに  
種々の化学的知識や技術が蓄積してきた 20 世紀初頭にその合成に成功しました。酸化アルミ  
ニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) は地球に広く分布する極めて安定な固体で、斑の無い純粋な酸化アルミニウ  
ムの粉末 (アルミナ) を容易に入手することができます。20 世紀初頭に水素ガスを酸素ガス  
で燃やす技術が進歩し、非常に高温の酸水素炎を作ることができるようになりましたので、融  
点  $2050^\circ\text{C}$  のアルミナを高温に加熱して熔融し、コランダム<sup>①</sup>の結晶化が可能になりました。こ  
の火炎熔融法により、酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) とともにアルミナを加熱熔融して人造ルビーの製  
造に成功しました。

ダイヤモンドにも劣らない極めて高価なルビーやサファイアの人工的な合成の成功に触  
発されて、錬金術師の精神を受け継いできた多くの化学者たちは種々の合成法を発展させてき  
ました。電気炉で原料の酸化クロム ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) とアルミナを長期間加熱する方法で大英帝国の  
王冠のルビーより大きな 200ct を超える単結晶ルビーが製造されるようになりました。コラ  
ンダム<sup>①</sup>に種々の元素が斑になって混ざり込んだ宝石ばかりでなく、オパールやアメジストやシト  
リンなどの水晶を基本構造とする宝石、緑柱石 ( $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ) を基本構造とするエメラルド  
やアクアマリンなどが合成されてきました。また、基本構造を構成するアルミニウムやケイ素  
と斑になって置き換わる種々の元素の種類や割合で変化する結晶の色に関する多くの知識が  
蓄積されてきましたから、チタニヤのように天然には全く存在しない人造宝石も合成されるよ  
うになってきました。天然に産する宝石が高価で、人工的に製造された宝石は粗悪品と一般的  
に考えられていますが、人造宝石は含まれる種々の元素の純度が高すぎるために「美し過ぎる」  
あるいは「濁りがなすぎると」という基準で「天然宝石でない」と判定されると聞いたことが

あります。さらに、近年になり宝石の王様とも考えられる大きなダイヤモンドまで純粋の炭から合成されるようになってきましたから、権力と富の象徴であった宝石の価値にも変化が生まれ始めてきました。

## 金属の電導性を乱す混ざり物の斑

金属原子は1個では不安定ですから、他の金属原子に接近し電子を出し合って結合を形成します。2個の金属原子の結合した分子に隣接する3番目の金属原子が接近するとき、2個の原子を結び付けている電子が3番目の金属原子の原子核とも相互作用しますから、新たに結合を形成します。さらに、4個でも5個でも金属原子が集合すれば、電子をそれぞれ出し合って結合を形成しますが、金属原子が集合して3次的に整然と並んだ固体において全ての原子が相互作用して、それらの結合に関与する電子をみなで共有するように集合体を構成する全ての原子が互いに結合し、1個の分子のようなものを作り上げます。このように金属元素が集合して相互作用するときに、原子が互いに引き付け合う結合を金属結合と呼んでいます。このような金属原子の塊で共有されている電子は個々の原子に帰属されませんから、自由電子と呼ばれ極めて流動的に塊の中を動き回ることが出来ます。

金属原子の塊の先端に外部から電子を入れ込みますと、入った電子は自由電子となってその原子の塊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っ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。金属原子が緻密に整列していれば自由電子は何の抵抗もなく移動できますが、原子の間に隙間があればその隙間は自由電子が通れず移動できる道が狭まりますから電子は移動し難くなります。断面積の大きな太い水道管には大量の水を流すことができますが、細い水道管には少ししか水を流すことができません。同じように物質の断面積とその流れ易さにより、物質の中を流れる電流の量が変化します。そのため断面積  $1\text{cm}^2$  の物質を  $1\text{cm}$  の長さにわたり電流が流れる時に生じる電気抵抗で電導性を表していますので、種々の金属や合金の電気抵抗率を表 3-2 に掲げておきます。

分子は分子間に働く分子間力と分子の持つ運動エネルギーが釣り合って物質を構成していますが、温度が高くなると運動エネルギーが大きくなり分子は自由に動き回れるようになりますから、物質は液体や気体の状態に変化します。逆に低温では運動エネルギーが小さくなり相対的に分子間力が支配的になりますから、分子が緻密に整列した固体の状態になります。金属原子も運動エネルギーを持っていますから、温度が高くなりますと金属を構成する原子はムズムズと蠢き小さな隙間ができますし、温度が低くなれば動きが小さくなりますから原子が緻密に整列します。結果として、金属原子の塊で共有されている自由電子の動き易さが温度により変化しますから、温度による金属の電気抵抗の変化が室温付近では式 3-2 に示すような1次関数で近似でき、 $t^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗率  $\rho_t$  は  $0^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗率  $\rho_0$  と温度係数  $\alpha$  から算出することができます。ここで温度係数  $\alpha$  は  $0^{\circ}\text{C}$  と  $100^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗率をそれぞれ  $\rho_0$  と  $\rho_{100}$  とするとき式 3-3 で定義され、表 3-2 に併せて掲げておきます。

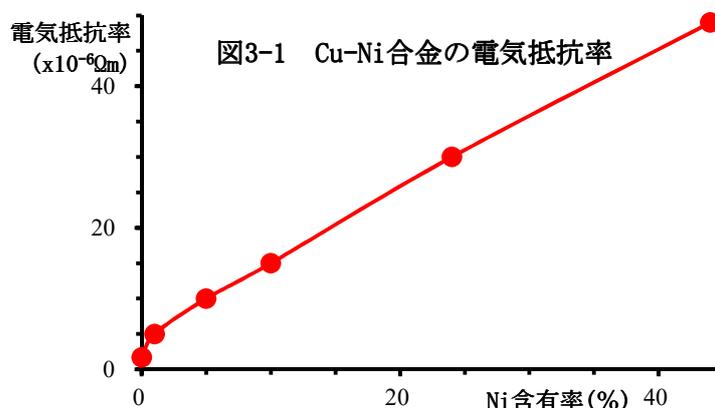
表 3-2 種々の金属や合金の電気抵抗率( $\rho$ )と温度係数( $\alpha$ )

金属	成分	$\rho \times 10^6 (\Omega \text{ cm})$	$\alpha$
マグネシウム	Mg	4.31	0.00390
アルミニウム	Al	2.74	0.00435
金	Au	2.31	0.00397
銀	Ag	1.63	0.00407
銅	Cu	1.73	0.00429
白金	Pt	11	0.00387
水銀	Hg	94.7	0.00099
亜鉛	Zn	5.92	0.00416
クロム	Cr	2.6	
タングステン	W	5	0.00464
鉄	Fe	10	0.00621
コバルト	Co	9.71	0.00658
ニッケル	Ni	11.8	0.00634
錫	Sn	11.3	0.00447
アンチモン	Sb	39	0.00473
ビスマス	Bi	114	0.00446
鉛	Pb	20.7	0.00421
ケイ素	Si	100000	
ゲルマニウム	Ge	89000	
リン青銅	Cu(96%)、Sn(3.7%)、P(0.3%)	4	0.00350
黄銅	Cu(70%)、Zn(30%)	6	0.00170
コンスタンタン	Cu(55%)、Ni(45%)	49	0.00001
ニクロム	Ni(80%)、Cr(20%)	100	0.00002
鋼	Fe(99%)、C(1%)	20.6	0.00400
ケイ素鋼	Fe(95.5%)、Si(4.5%)	62.5	0.00075
ステンレス 430	Fe(82%)、Cr(18%)	60	
ステンレス 301	Fe(74%)、Cr(18%)、Ni(8%)	72	

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha t) \quad \text{式 3-2}$$

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_0}{100 \cdot \rho_0} \quad \text{式 3-3}$$

金属原子が緻密に整列しているほど金属原子の塊で共有されている自由電子の動きが容易になり電気抵抗は小さくなりますから、金や銀や銅などの貴金属は容易に純粋にすることが出来るため小さな電気抵抗を示します。鉄とクロムの金属原子が均一に混ざり合った合金のステンレス 430 の電気抵抗は純粋なそれぞれの金属の電気抵抗より大きくなっています。大きさの異なる原子が均一に混ざり合った合金では原子が緻密に整列できず並び方に斑を生じますから、隣接した異なる原子の周囲に隙間が生まれステンレス 430 のように電気抵抗が大きくなります。同じようにニッケルと銅の金属原子が均一に混ざり合った合金のコンスタンタンの電気抵抗も両原子の大きさの違いから原子の並び方に斑ができてしまい、純粋なニッケルと銅のそれぞれの金属の電気抵抗より大きくなっています。種々の成分比のニッケルと銅の合金についてそれぞれ電気抵抗の値が報告されていますので、ニッケルの成分比と電気抵抗の関係曲線を図 3-1 に示します。



大きさの同じ原子が集合した純粋な金属では温度の上昇により原子がムズムズと蠢きますと原子間に隙間ができて電気抵抗が大きくなります

が、純粋の金属に他の原子が不純物として混ざり、原子の配列に斑ができて原子間に隙間ができますと、温度が上昇してもそれらの隙間を原子はムズムズと蠢きますから、原子間の平均的な緻密さが温度によりあまり影響されず、合金の電気抵抗はほとんど変化しません。ニッケルと銅の合金のコンスタンタンの電気抵抗は極めて小さな温度係数を示しており、電気抵抗が温度の変化によりほとんど変化しませんから、物質の形状の変化を電気抵抗で測定するひずみ計や標準の電気抵抗などに広く用いられています。

Ohm の法則によれば、式 3-4 に示すように電流量  $I$  は電圧  $V$  に比例し電気抵抗  $R$  に反比例しますから、式 3-5 のように発熱量  $W$  は電流量  $I$  と電気抵抗  $R$  に比例します。温度係数の大きな金属では温度の上昇とともに電気抵抗が大きくなりますから、温度の上昇とともに金属の通電効率が低下してしまいます。ニッケル原子とクロム原子からなるニクロムは比較的大きな電気抵抗ながら小さな温度係数を持つ合金ですから、高温まで温度上昇しても通電による効率も発熱量も変化しません。大きな電気抵抗を持つこのニクロムを電線として用いますと、通電により高温まで温度上昇しますが、温度係数が極めて小さいために温度変化に関わりなく安定した電流が流れますから、安定な発熱量を維持する電熱線に適しています。

$$I = \frac{V}{R} \quad \text{式 3-4}$$

$$W = \frac{V^2}{R} = I^2 R \quad \text{式 3-5}$$

発電所から電力消費地の都会までの大電力の送電に伴い発熱を伴う大きな電力の損失を生じますが、式 3-5 から明らかなように送電の折の大きな電気抵抗はこの損失を大きくします。純粋な金属では金属原子が緻密に整列し金属原子の塊で共有されている自由電子の動きが容易ですから電気抵抗が小さくなりますが、他の金属原子などの不純物が混ざり込みますと、不純物の周囲の配列に斑ができて原子の間に隙間ができてしまい電気抵抗を大きくします。電線の金属に含まれるわずかな不純物が送電の折の大きな電力の損失に繋がりますが、不純物による原子の配列の斑は電導度の温度による影響を小さくする働きもします。

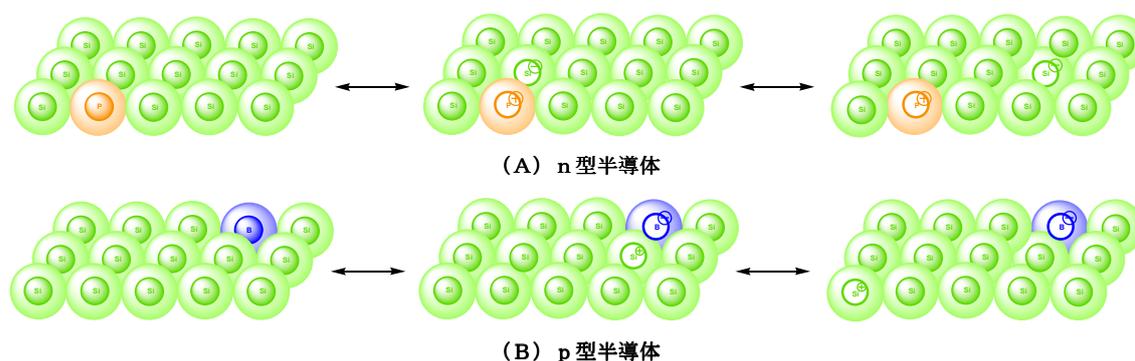


図3-2 半導体物質の模式図

### 半導体素子の性能を生み出す斑

表 2-1 の元素周期表の 14 族に属する炭素がダイヤモンドを形作るように、14 族に属するケイ素やゲルマニウムも同じく共有結合性が大きいために表 3-2 に掲げたように電導性をほとんど示さず半導体の性質を示す結晶を作ります。14 族に属する炭素とケイ素とゲルマニウムを比較して分かるように、元素周期表の上段にある元素ほど共有結合性が大きくなり、電導性が小さくなる傾向が見られます。ケイ素やゲルマニウムは最外殻に 4 個の電子を持っていますが、15 族に属する窒素やリンやヒ素は最外殻に 5 個の電子を持っています。規則正しく整列している 14 族の原子の金属結晶の中に少量の 15 族の原子が不純物として斑になって紛れ込みますと、その部分だけに電子が過剰のままに整列した構造を保ちます。しかし、集合した構造の中で過剰になった電子は極めて流動的な自由電子で他の原子へ移動して過剰部分を解消しますから、15 族の原子は最外殻に 4 個の電子を持つことになり陽イオンとなります。全体として、図 3-2 (A) に示すように、不純物として含まれる 15 族の原子は陽イオンになり集合した構造の中で固定されていますが、集合した構造の中に陽イオンの数と同数の電子が点在して自由に動き回ります。このように 15 族原子が不純物として斑になって含まれ、電子が過剰になっている 14 族原子の集合した物質を n 型半導体と呼んでいます。

他方、13 族に属するホウ素やアルミニウムやガリウムは最外殻に 3 個しか電子を持っていません。最外殻に 4 個の電子を持つ 14 族の原子が規則正しく整列している結晶の中に少量の 13 族の原子が不純物として斑になって紛れ込みますと、その部分だけに電子が不足したままに整列した構造を保ちます。しかし、不足した部分に他の 14 族の原子から自由電子が移動し

て不足部分を補充しますから、13 族の原子は最外殻に 4 個の電子を持つことになり陰イオンとなります。同時に電子を供給した 14 族の原子は電子が不足しますから、陽イオンになります。このように電子の不足した原子を正孔と呼んでいます。徐々に電子が自由に移動してゆきますから正孔が徐々に移動してゆくとも考えることもできます。全体として図 3-2 (B) に示すように、不純物として含まれる 13 族の原子は陰イオンになり集合した構造の中で固定されていますが、集合した構造の中に陰イオンの数と同数の正孔が点在します。このように 13 族原子が不純物として斑となって含まれ、電子が不足して正孔が点在している 14 族原子の集合した物質を p 型半導体と呼んでいます。13 族原子の陰イオンと等しい数の正孔により電氣的に常に釣り合っていますから、p 型半導体の末端で正孔が電子を受け取って消滅しますと、別の所で電子を放出して正孔が作られます。結果として、正孔が電子を運ぶように p 型半導体の中を電流が流れます。

集合した構造の中で電子は極めて流動的に他の原子へ移動して過不足部分を解消しますから、n 型半導体では 15 族原子が 4 個の電子を持つことになり陽イオンとなり、同時に過剰の電子は集合した 14 族原子の塊の中を自由に動き回ります。他方、p 型半導体では 13 族原子が 4 個の電子を持つことになり陰イオンとなり、同時に電子を供給した 14 族の原子は電子が不足しますから陽イオンになり正孔として動き回ります。このとき、n 型半導体の 15 族原子も p 型半導体の 13 族原子も 14 族原子が相互作用しながら集合した構造の中に斑になって取り込まれていますから、自由に動くことができずそれぞれ正電荷と負電荷を持って固定されています。

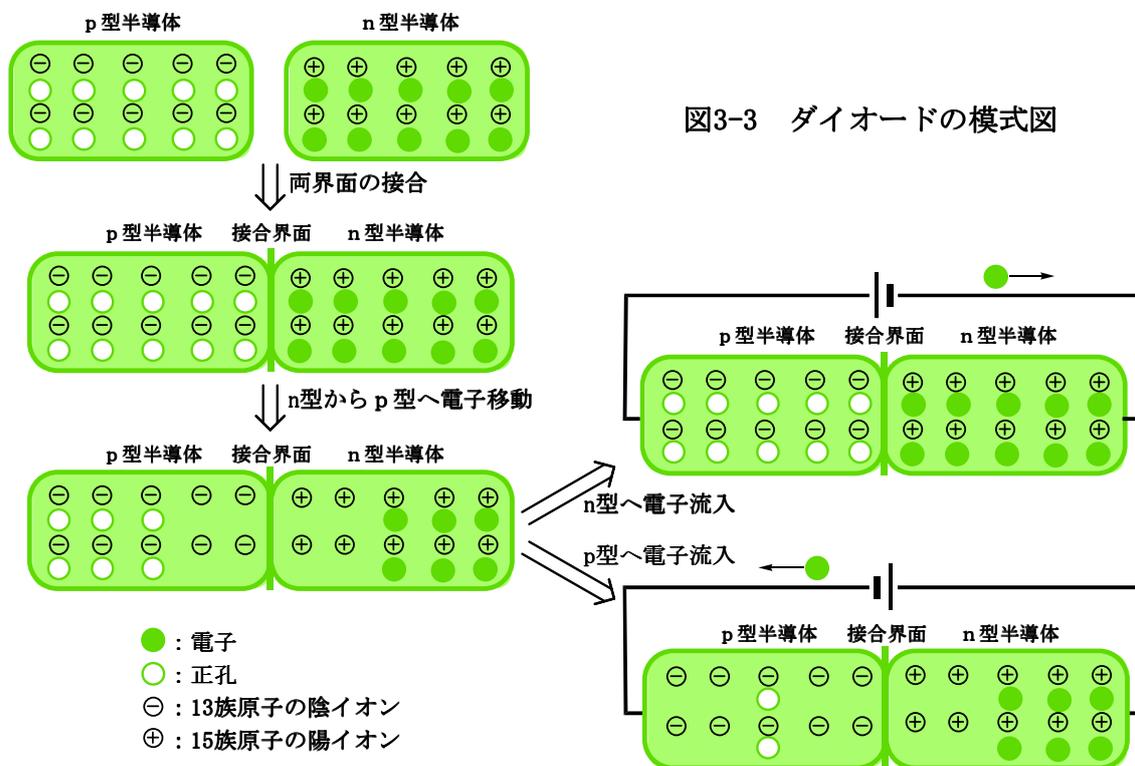


図3-3 ダイオードの模式図

このように過剰な電子を持つ n 型半導体と電子が不足した正孔を持つ p 型半導体を図 3-3 の模式図に示すように滑らかに接合しますと、当然接合界面を越えて n 型半導体部分から p 型半導体部分へ電子が移動できるようになり、p 型半導体部分で正孔の部分へ電子が移動して電荷を中和します。接合により界面を越えて電子が移動してしまいましたから、n 型半導体の部分では移動のできない 15 族原子の陽イオンが残り、p 型半導体の部分では移動のできない 13 族原子の陰イオンが残ります。結果として、界面を挟んで n 型半導体側の接合部分は正に帯電し、p 型半導体側の接合部分は負に帯電します。

この n 型半導体と p 型半導体を接合した物質で、n 型半導体部分に負の電極を p 型半導体部分に正の電極を付けて n 型半導体部分から電子を流しますと、接合界面を挟んで生じている電位差を中和するように 2 種の半導体の中を負電荷を持った電子が移動して、p 型半導体に付けた電極から電子が流れ出ますから両電極間に電流が流れます。逆に、n 型半導体部分に正の電極を p 型半導体部分に負の電極を付けて負電荷を持った電子を p 型半導体部分から n 型半導体部分へ流そうとしても、接合界面を挟んで p 型半導体側が負になるような電位差がありますから、電流は極めて流れ難くなっています。このように n 型半導体と p 型半導体を接合した物質では、n 型半導体部分から p 型半導体部分へは電流が流れますが、反対方向には流れませんから、電流を一方向にしか流さない整流作用を示します。常に n 型半導体に付けた電極は陰極に、p 型半導体に付けた電極は陽極になりますから、2 つ (Di) の電極 (Electrode) を持つものという意味でダイオード (Diode) と呼ばれて、広く電化製品を制御する心臓部に用いられています。

これらの半導体物質は他の不純物が多量に含まれていますと規則正しく整列した結晶構造をとることができず電気抵抗が大きくなりますから、通電して半導体の性質を利用するためには不純物が 10ppt ( $1 \times 10^{-9}\%$ ) 以下の極めて高い純度が要求されます。ケイ素は地殻中の岩石などの中に満遍なく多量 (27.7%) に含まれる元素ですから極めて安価に原料の供給ができますが、高い純度まで精錬するためには高い技術と大量のエネルギーを要します。そのために原油価格の高騰と足並みを揃えるように半導体の素材となる金属ケイ素の価格も高騰します。例えば、2005 年 6 月からの 3 年間に原油の価格が約 2 倍に跳ね上がりましたが、金属ケイ素もこの間に 2 倍以上高騰して、2008 年 6 月には 1t 当たり \$170 の価格で取引される高価な物質となっています。

動作や機能を制御する電化製品の心臓部に広く用いられているダイオードやトランジスターの素材は 14 族元素のケイ素やゲルマニウムですが、原子同士が大きな共有結合性の結合で結びついており、通電して半導体の性質を利用するためには不純物が 10ppt ( $1 \times 10^{-9}\%$ ) 以下の極めて高い純度が要求されます。これらのダイオードやトランジスターは 15 族元素をわずかに不純物として斑に含む n 型半導体と、13 族元素をわずかに不純物として斑に含む p 型半導体を組み合わせて構成されています。このように純粋なケイ素やゲルマニウムに含まれる不純物が 13 族元素か 15 族元素かそれ以外の元素かにより、半導体素子の性能を大きく左右します。あたかも純粋な金属の中に含まれる極めて少量の不純物の斑が主役を演じているようです。

## 長々とした分子は分子量も不明確

酸性-塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によると酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えることが出来ます。1 個の電子しか持たない水素原子から 1 個の電子が失われた水素陽イオンは最外殻軌道が空の軌道になります。空の最外殻軌道を持つ化合物は結合していない電子対を持っている化合物から電子対の 2 個の電子を拝借して結合し安定化します。Brønsted の酸-塩基の定義を拡張して、Lewis はこのように空の最外殻軌道を持っていて電子対の 2 個の電子を拝借して受け取る性質を酸性、電子対を供給する性質を塩基性と定義しました。

この Lewis の酸-塩基の定義に従えばチタンの化合物は酸であり、炭素=炭素 2 重結合を持つ化合物は塩基ですから両者は容易に酸-塩基反応します。そのとき図 3-4 に示すようにチタンの原子は陰イオンになりますが、炭素=炭素 2 重結合は単結合になり、末端の炭素が陽イオンになって分極します。水素陽イオンと同じように炭素の陽イオンは最外殻軌道が空になり Lewis の酸性を示しますから、再び Lewis の塩基性を示す炭素=炭素 2 重結合の化合物と反応して炭素鎖が成長し、再び末端に炭素の陽イオンが残ります。この炭素鎖の成長反応が繰り返されて長い分子に重合されてゆきます。最後にチタン化合物が水素陽イオンと置き換わり、末端の陽イオンが他の陰イオンと反応するか水素陽イオンの脱離により重合が終結します。この反応で温度が高くチタン化合物などの触媒の量が多いほど反応は早くなり、炭素=炭素 2 重結合の化合物よりも強い Lewis 塩基性の化合物が多いほど重合の終結が早くなります。水などの強い Lewis 塩基性物質が反応系に入りますと反応停止剤として働き重合が停止します。反応温度のほかに、反応停止剤と触媒の量の割合によって長い炭素鎖の化合物の重合度をおおよそ制御することができます。

これらの Lewis の酸性を示す重合用の触媒を用いて炭素=炭素 2 重結合の種々の化合物が重合されるようになりましたので、この触媒を発明した Ziegler に敬意を表してチーグラ-触媒と呼んでいます。

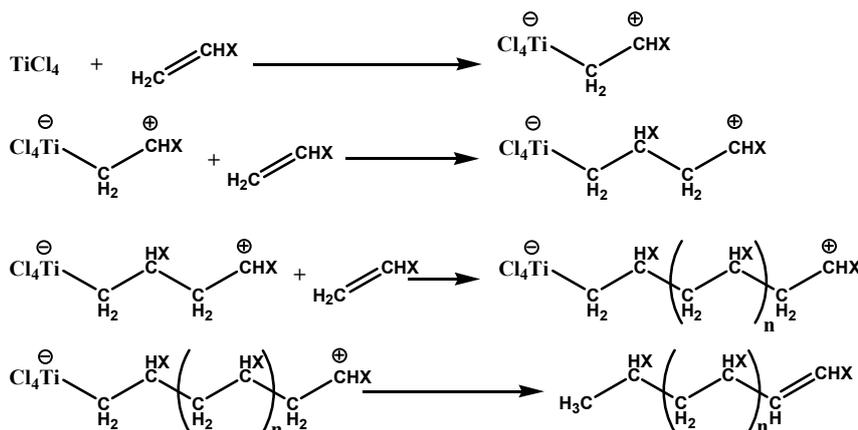
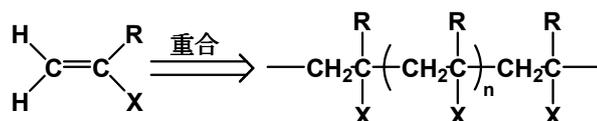


図3-4 炭素=炭素2重結合化合物の陽イオン重合

図 3-5 には衣服の繊維に主に用いられている長い長い分子の構造を持った炭素＝炭素 2 重結合化合物の重合体を纏めておきます。炭素＝炭素 2 重結合には 4 個の原子がすべて水素原子と結合した最も簡単な構造のエチレンが重合した物質は「沢山の」という意味の接頭語「ポリ」を冠してポリエチレンと呼ばれています。また、4 個のうちの 1 個がベンゼン環と結合しているスチレンが重合した物質はポリスチレンと呼ばれています。しかし、これらの炭素＝炭素 2 重結合の重合反応は多段階の出会いの反応で、反応温度やチーグラ触媒の濃度や Lewis 塩基性の反応停止剤の濃度により大きく影響されます。反応系中の成分のわずかな斑により生成し



- |  |   |
|--|---|
| A: X=H, R=H: ポリエチレン                              | G: X=CN, R=H: ポリアクリロニトリル                                  |
| B: X=CH <sub>3</sub> , R=H: ポリプロピレン              | H: X=COOH, R=H: ポリアクリル酸                                   |
| C: X=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , R=H: ポリスチレン | J: X=COOCH <sub>3</sub> , R=H: ポリアクリル酸メチル                 |
| D: X=Cl, R=H: ポリ塩化ビニル                            | K: X=COOH, R=CH <sub>3</sub> : ポリメタクリル酸                   |
| E: X=OCOCH <sub>3</sub> , R=H: ポリ酢酸ビニル           | L: X=COOCH <sub>3</sub> , R=CH <sub>3</sub> : ポリメタクリル酸メチル |
| F: X=OH, R=H: ポリビニルアルコール                         | M: X=CN, R=CH <sub>3</sub> : ポリメタクリロニトリル                  |

図3-5 炭素＝炭素2重結合化合物の重合体

てくる重合体の分子量にばらつきが生じます。反応系を可能な限りに均一にしても、生成する高分子化合物の重合度には斑が生じ、単一の分子量を持つ重合体を生成することはできません。ポリエチレンやポリスチレンのように長い長い分子構造を持ち分子量が極端に大きく、単一物質に精製することが困難で、類似の分子量と分子式を持つ物質の混合物の場合には、固有の分子式で物質を表すことができませんし、分子量も混合物の平均値としてしか求めることができません。そのように分子量が極端に大きな物質では、単一の分子式を有する成分に分離することが困難であり、分離生成することによる実質的な利点がほとんどないために、常に多くの成分の混合物として用いられています。

このような大きな分子量を持つ類似物質の混合物ではその性質を表す物理量として、各々の成分  $i$  の分子量を  $M_i$ 、モル数を  $n_i$ 、質量を  $m_i$  としますと、式 3-6 のような式で数平均分子量 ( $\bar{M}_n$ ) が定義されます。一般的な物質の分子量測定と同じように、沸点上昇や凝固点効果や膜浸透圧などの現象を利用する方法や分子の末端の化学的に特異な性質を利用した滴定などによる測定法などで分子の数  $\sum n_i$  を測定して、数平均分子量 ( $\bar{M}_n$ ) が求められてきました。

$$\bar{M}_n = \frac{\sum m_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum m_i}{\sum (m_i / M_i)} \quad \text{式 3-6}$$

質量分析装置はきわめて正確に多くの物質の分子量を直接測定できる分析機器で、近年になってその感度も精度も測定可能条件も取り扱い易さも非常に改良されました。元素はそれぞれ固有の原子量を持っていますが、正確にはその値は整数値ではありません。例えば自然界に多く存在する質量数 1 の水素、2 の水素、12 の炭素、13 の炭素、14 の窒素、16 の酸素で構

成されるエチレン、シアン化水素、一酸化炭素、窒素ガスの分子量は、表 3-3 に示すようにいずれも約 28 ですが正確には異なる値を持っています。そのため、分子量が比較的小さく純粋な物質では質量分析装置により高い精度で分子量を測定するだけで同位元素の存在を含めて分子式が求められてしまいます。

表 3-3 微小分子量の違う一例

化合物名	分子式	分子量
エチレン	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	28.0313
<sup>2</sup> H-シアン化水素	<sup>2</sup> H-CN	28.0172
<sup>13</sup> C-シアン化水素	H- <sup>13</sup> CN	28.0142
窒素ガス	N <sub>2</sub>	28.0061
一酸化炭素	CO	27.9949

しかし、蛋白質などの高分子化合物

は非常に気化し難いため通常測定方法では質量分析の困難な物質でしたが、レーザーを用いた特殊な加熱法により非常に気化し難い蛋白質などの高分子化合物の気化とイオン化に成功しました。この加熱法を応用した質量分析装置により、多くの成分が混合したポリエチレンやポリスチレンや蛋白質などの高分子化合物の数平均分子量ばかりでなく各成分の分子量とそれらの成分比まで直接求められるようになりました。この高分子化合物の質量分析法の開発の功績により田中耕一博士は 2002 年にノーベル化学賞を受賞しました。このような種々の方法で求められる数平均分子量は物質の重量を分子数で割った値ですから分子 1 個あたりの平均の分子量を意味していますし、ポリエチレンやポリスチレンなどの数平均分子量を単量体の分子量で割れば重合度を求めることができます。

分子量の変化に伴い変化する種々の性質を利用しても一般的な物質の分子量が測定されていますから、それらの分子量測定法により高分子物質の平均分子量が求められてきました。連続的に炭素-炭素結合の繋がった分子量の大きな物質では、実際の分子量測定にはクロマトグラフィーを利用する方法、光の散乱の度合いにより測定する方法、分子の比重の差を利用する沈殿速度法、溶液の粘性の違いを利用する粘度法などが種々用いられています。しかし、これらの方法で測定された平均分子量は多くの場合に数平均分子量より大きな値を示します。これは含まれている分子量の大きな分子が分子量測定に利用している性質に大きな影響を示すため、重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )とよばれ、各々の成分  $i$  の分子量を  $M_i$ 、モル数を  $n_i$ 、質量を  $m_i$  としますと、式 3-7 のよう定義されます。物質内の不規則な斑模様の概観を掴むために必要な標準偏差値やその正規分布曲線の基礎となる式 2-10 と式 2-11 の、集合体の性質の平均  $\mu$  と  $i$  番目の部分の性質  $X_i^2$  とそれらの部分の総数  $n$  がそれぞれ式 3-6 と式 3-7 を構成している  $\bar{M}_n$  と  $n_i M_i^2$  と  $\sum n_i$  に相当すると考えることができますから、式 2-10 に代入しますと分散  $\sigma^2$  は式 3-8 のように書き換えることができます。

$$\bar{M}_w = \frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i} = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \quad \text{式 3-7}$$

$$\sigma^2 = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i} - \left( \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \right)^2 = \bar{M}_n \bar{M}_w - \bar{M}_n^2 = \bar{M}_n^2 \left( \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \right) \quad \text{式 3-8}$$

そのため $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ は分子量分布の尺度になり斑の無い単一の分子量を持つ物質であれば、その値は1になり、極めて均一な分子量の分布を持つと考えられているリビング重合ポリマーでは約 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1.1$ となります。このような分子量の大きな分子の混合物では分子量分布の小さい物質の方が透明性などの物性に優れていますが、加工が難しくなるなどの欠点も持っています。このように分子量が大きな分子が混合したプラスチックの平均分子量を求める方法には数平均分子量( $\bar{M}_n$ )を与えるものと重量平均分子量( $\bar{M}_w$ )を与えるものがあり、これらの2種の平均分子量から種々の分子量の混合している斑の様子が概観され、斑のある物質の巨視的な構造や性質も推測することができます。

### 平均分子量で描かれるプラスチックの姿

示差走査熱量計は試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定するための精密測定機器ですが、この示差走査熱量計に高い販売実績を持つSII ナノテクノロジーの久保信明博士による、炭素=炭素2重結合を持つスチレンが重合したポリスチレンに関する興味ある報告が手元にありますので紹介しましょう。報告では8種類の平均分子量の異なるポリスチレンの熱的挙動を高感度示差走査熱量計で測定していますが、表3-4 炭素=炭素2重結合をもつスチレン( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ )を図3-4のような過程で重合したポリスチレンは単位となる $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の部分構造が沢山連続的に繋がった構造の分子を多く含むことが考えられます。ポリスチレンの単位となる部分構造 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の分子量は104.152と見積もられますから、表3-4に報告されているポリスチレンの数平均分子量( $\bar{M}_n$ )を基にすれば、部分構造の繋がった数が算出できます。この繋がった単位となる部分構造の数を重合度と呼んでおり、試料の平均分子式も求められますので表3-4に併せて掲げておきます。例えば試料6と7の場合の重合度の平均はそれぞれ612と2477となりますから平均分子式を $(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$ や $(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$ と表すことができます。

表 3-4 分析試料の性質の平均と斑の度合い

試料	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	平均分子式	分子長 (nm)	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	標準偏差 $\sigma$	重合度	
							最小	最大
1	1940	1690	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$	4.08	1.148	650	0	35
2	4380	3570	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{34.3}$	8.62	1.227	1700	0	83
3	5480	5200	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{49.9}$	12.55	1.054	1207	15	85
4	12600	12000	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{115.2}$	28.97	1.050	2683	38	193
5	35100	30500	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{292.8}$	73.62	1.151	11845	0	635
6	65000	63700	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$	153.76	1.020	9100	350	875
7	275000	258000	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$	627.76	1.066	66227	570	4391
8	950000	925000	$(\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5)_{8881.3}$	2232.75	1.027	152069	4508	13281

多くの炭素を含む化合物の平均的な炭素-炭素結合の結合距離と結合角から、ポリスチレンは単位となる $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$ の部分構造が図3-6に示すような長さ $0.25\text{nm}$ ( $2.5 \times 10^{-10}\text{m}$ )と太さが約 $0.35\text{nm}$ ( $3.5 \times 10^{-10}\text{m}$ )の炭素鎖に長さ約 $0.6\text{nm}$ ( $6 \times 10^{-10}\text{m}$ )のひらひらしたベンゼン環がぶら下がっているような構造をしているものと推定できます。このような部分構造の単位が重合度の数だけ繋がっていると考えられますから、試料2のポリスチレンの分子では太さの約30倍の長さ約 $9\text{nm}$ ( $9 \times 10^{-9}\text{m}$ )の紐状の炭素鎖に太さの2倍程度のひらひらが沢山付いている構造を持っていると考えられます。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150000~400000の分子量を持っていますから、試料7のポリスチレンに相当し、ひらひらの大きさのベンゼン環に対して約1000~2000倍の長さ約 $630\text{nm}$ ( $6.3 \times 10^{-7}\text{m}$ )を持つと見積もることができ、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、細くて長い長い分子の構造をしているものと考えられます。

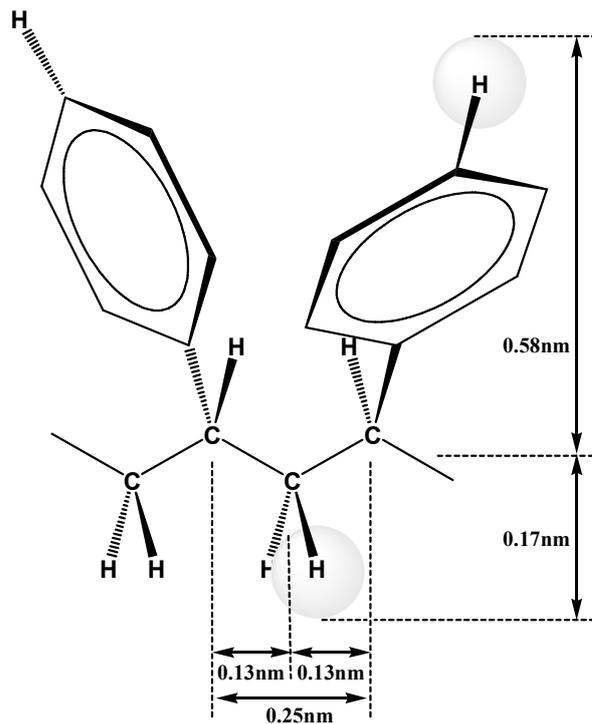


図3-6 ポリスチレンの部分構造

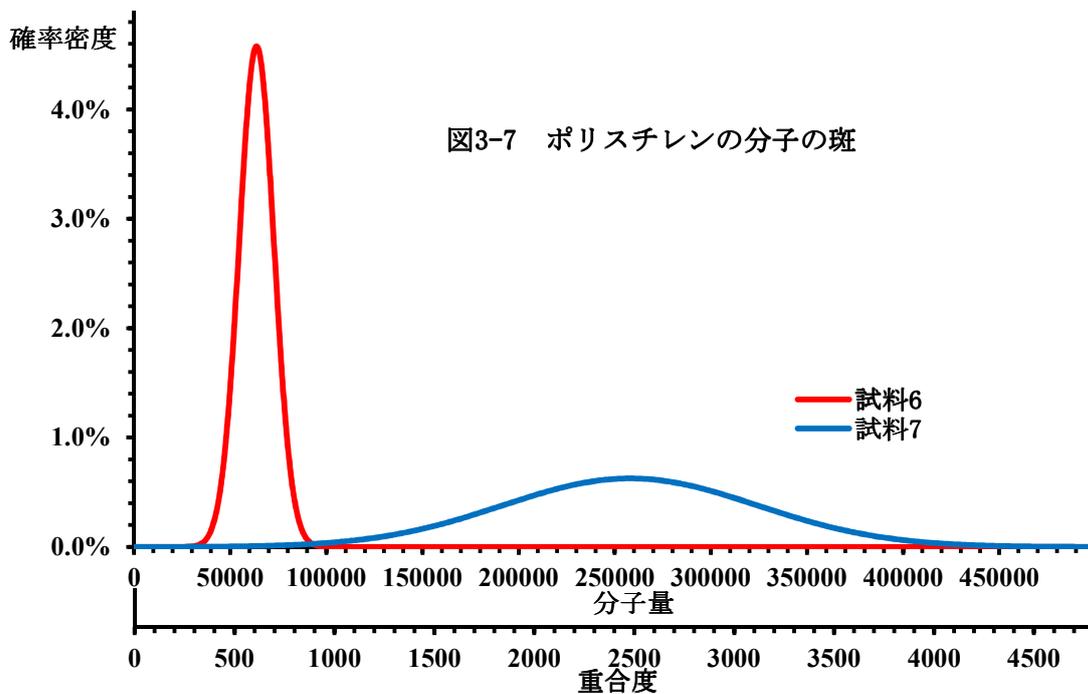


図3-7 ポリスチレンの分子の斑

表 3-4 には重量平均分子量 ( $\bar{M}_w$ ) も報告されていますから  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  が求められますが、全ての試料の  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  が 1 より大きいことから分子量にかなり巾があることを示しており、式 3-8 に代入しますと標準偏差値  $\sigma$  も求められます。この標準偏差値  $\sigma$  を式 2-11 に代入すればそれぞれの試料の正規分布曲線を引くことができ、混合物の 99.8% が平均値の  $\pm 3\sigma$  の範囲に分布しますから、混合している実質的な最大と最小の重合度の分子も推定できます。図 3-7 のような正規分布曲線からも明らかなように、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と考えられる試料 7 の場合では重合度の小さな分子から非常に大きな重合度の分子まで含まれています。 $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  の最も小さな値を持つ試料 6 の場合でも重合度にはかなりの幅のあることがわかりますが、試料番号 7 に比較すればその幅の小さいことがわかります。それぞれの試料の  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  とその値から導かれる標準偏差値  $\sigma$ 、さらにその試料に含まれている最小と最大の分子の重合度を表 3-4 に併記しました。これらの種々の値から、分子量の異なる 8 種類のポリスチレン試料の斑模様や大きさなどの姿が浮かび上がってきました。

### 形が長くなると変わる分子の並び方

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、分子などの分子同士の間で相互に働く van der Waals 力や水素結合などの分子間力と、分子が持つ運動エネルギーと、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合っただけで物質の状態は決まってくる。式 2-6 で表されるように分子間力は分子間の距離に反比例しますから物質の密度に比例します。また、式 2-5 の関係式で分子の運動エネルギーが表されますから、温度の上昇とともに運動エネルギーが大きくなります。また、同じ温度においては小さな分子量の分子ほど活発に動き回るようになりますから、分子の間の距離が大きくなり分子間力が小さくなります。液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、運動エネルギーが小さくなると分子の動きが鈍くなり流動性が下がって粘性が上がってきます。同じ物質であれば温度の低下とともにその状態が気体から液体へ、さらに液体から固体へ変化します。

分子が配列を崩して自由に動き回る液体の状態から整然と配列している固体の状態へ変化する温度を凝固点、逆に固体から液体へ変化する温度を融点と呼んでいます。固体から液体へ変化する融点においては、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、発熱的なエントロピーの変化と分子間力の変化をもたらしますし、凝固点においては状態の変化に伴いエネルギーを吸収します。出入りするエネルギーはすべて状態の変化に費やされ、運動エネルギーの変化に関与しませんから、純粋な物質は凝固点あるいは融点において固有の一定な温度を保ちます。この状態にエネルギーを加えて温めると融解が進み、液体になるとともに運動エネルギーが大きくなって活発に運動を始めますし、エネルギーを取り去るように物質を冷やしますと、整然と規則的な組織が形作られて液体が凝固します。さらに温度が低くなると分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さくなりますから、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。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器で

すから液化に費やされる熱エネルギーが測定でき、水について図 2-2 に示すようにはっきりした融点を知ることができます。

分子の運動エネルギーは温度の上昇とともに大きくなりますが、そのとき小さな分子量の分子ほど活発に動き回るようになりますから、分子の間の距離が大きくなり分子間力は小さくなります。小さな分子量の

分子で構成される物質ほどその分子が活発に動き回りますから、固体になり難く低い凝固点あるいは融点を示す傾向にあります。一般式  $C_nH_{2n+2}$  で表される直鎖状の飽和炭化水素の化合物の分子量に対する融点の変化を図 3-8 に示しましたが、炭素数  $n$  の奇偶により多少のばらつきはありますが、融点が分子量の対数に比例する関係がみられます。

石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスは二酸化ケイ素の格子構造の中にナトリウムなどの種々の金属イオンが入り込んでいるために、熔けたものが冷却するとき整然と配列することが難しく、分子が斑になったままで結晶化することなく固化してしまいます。このように結晶化することなく斑になったままで固化した状態をガラス状態と呼んでいます。この状態では整然と分子が配列しているわけではありませんから、分子間相互に働く分子間力も一様でなく斑になっています。ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆき温度が上昇しますと、分子の運動エネルギーが大きくなり、相対的に分子間力が小さくなりますから、融点のような明確な変化のないままに次第に分子間力の弱い部分から液体の状態に変化します。一部の分子が液化し、一部がガラス状態の斑のときをガラス転移温度と呼んでおり、ある狭い温度範囲で急速に剛性と粘性が低下して流動性を増してきます。この状態の変化にはエネルギーを要しますから、示差走査熱量計では温度上昇が急激に緩やかになる現象を示します。

前節で分子の姿や重合度の異なる種々の分子の混合物の斑模様などを検討した平均分子量の異なる 8 種類のポリスチレン試料について、SII ナノテクノロジーの大久保信明博士は高感度示差走査熱量計で測定した結果を報告しています。それらの結果を表 3-5 に転載させていただきますが、ここで Tig は転移開始温度、Tmg は転移温度、Teg は転移終

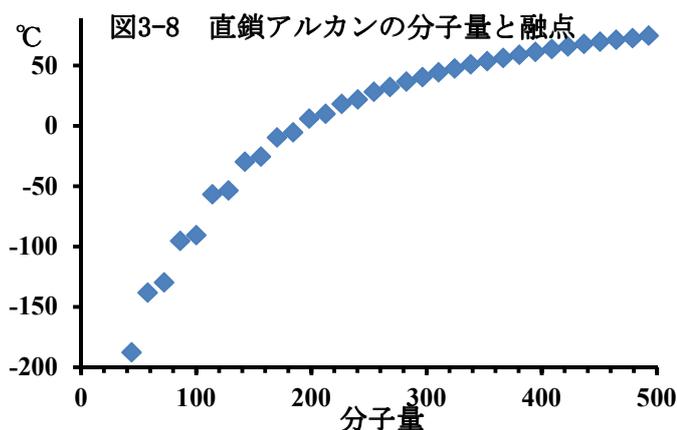
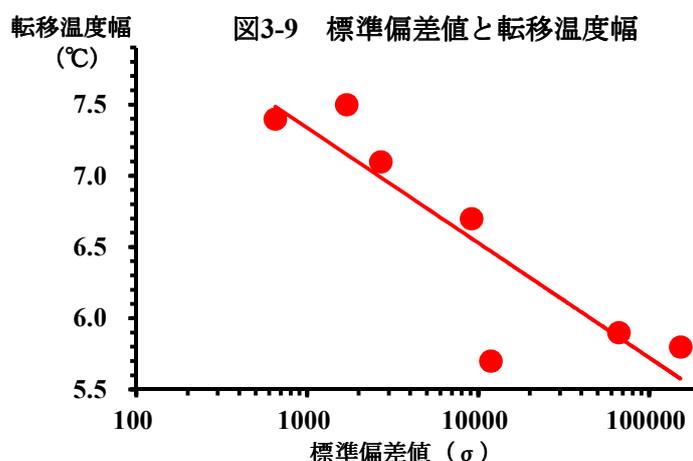


表 3-5 ポリスチレンの転移温度

試料	Tig	Tmg	Teg	Teg-Tig
1	56.8	60.4	64.2	7.4
2	76.2	79.9	83.7	7.5
3	77.0	82.4	87.8	10.8
4	89.6	93.4	96.7	7.1
5	100.2	103.1	105.9	5.7
6	100.6	104.0	107.3	6.7
7	103.5	106.4	109.4	5.9
8	103.9	106.7	109.7	5.8

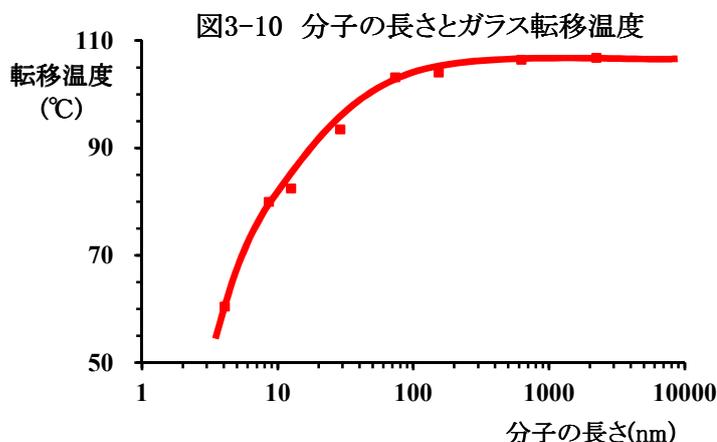
了温度を意味しています。時間当たり一定の熱エネルギーが加えられるときに、転移開始温度  $T_{ig}$  で温度の上昇が急速に緩やかになり、転移終了温度  $T_{eg}$  で再び温度上昇が復旧します。純粋な物質は分子量が一樣ですから、分子の運動速度も一定になり、融点における温度が一定に保たれ上昇がほとんどありませんが、ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆき温度が上昇しますと、斑になっている小さな分子量の分子は活発に動き回るようになり、分子間力が相対的に弱くなり部分的に液体の状態に変化します。このようにガラス状態のポリスチレンでは加えられるエネルギーの一部は運動エネルギーの増加に費やされますが、エネルギーの一部が状態変化に消費されますから、全体として物質は緩やかながらも温度上昇し、しかも明確な融解や蒸発の現象は観察できません。

試料中に小さな分子量の分子が含まれていれば低い転移開始温度  $T_{ig}$  を示しますし、大きな分子量の分子が含まれていれば転移終了温度  $T_{eg}$  は高くなります。前節で検討したように8種類分子量の異なるのポリスチレン試料は分子の姿や重合度の異なる種々の分子の斑になった混合物で、表 3-4 に算出した標準偏差値  $\sigma$  が試料を構成する分子の分子



量分布を示していますから、転移温度幅を意味する転移終了温度  $T_{eg}$  と転移開始温度  $T_{ig}$  の差は標準偏差値  $\sigma$  と相関関係にあると考えられます。実際、標準偏差値  $\sigma$  に対して報告されている転移温度幅を図 3-9 のグラフにして比較しますと標準偏差値  $\sigma$  の対数に反比例する傾向が見られます。

また、この転移温度  $T_{mg}$  と分子の長さの関係をグラフにしますと図 3-10 のようになり分子の構造が長くなると転移温度が変化しなくなっています。このような傾向は古くから多くの研究者により指摘されており、この転移温度をガラス転移温度と呼んでいます。長い紐や尻糸を不注意に取り扱うとすぐにこんがらかるように、試料 7 や 8 のように細くて長い長い構造の分子の場合には液体の状態でもこんがらかる現象が起こって



van der Waals 力や水素結合などの通常の分子間力以外の相互作用が分子同士に生まれるために、比較的高い粘性を示します。この細長い構造の分子の温度が低くなって運動エネルギーが小さくなるときに、分子の動きが小さくなって斑模様にくっついて固まってきます。ガラス転移温度付近では分子がこんがらかって斑模様になったままで分子の運動が止まり始めます。しかし、分子のこんがらかりが解消されるわけではありませんから、整然と規則正しく結晶として整列することができません。結果としてこんがらかって斑模様を保ちつつ動きが止まりガラス状に固化します。試料2のポリスチレン試料では分子の長さが太さの30倍ほどしかありませんが、ひらひらが付いているために絡まるようにこんがらかりますから、ガラス状に固化します。しかし、低い温度でも容易にこんがらかりが解けて自由に分子運動を出来るように液化してゆきますから、ガラス転移温度が低く観測されます。種々のプラスチックを比較しますとポリスチレンの場合にはひらひらが付いているために、太さの200倍以上の長さを持つ分子ではこんがらかるに十分な細長い構造を持っています。

このようにこんがらかって斑模様を保ちつつガラス状に固化するほどに十分に細く長い構造の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ化合物と区別しています。高分子化合物はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになりますが、この粘土のような性質を日本語では塑性、英語では **Plastic** といいます。この **Plastic** の性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。繊維の間に働く摩擦力を利用して、繊維を縫って長い糸に紡いでゆくように、プラスチックも分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、100nm(0.1 $\mu$ m、 $1 \times 10^{-7}$ m)程度の分子が多く繋がって衣服に利用できるような繊維を形作ります。

細長い構造の分子は温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなり、整然と規則正しく結晶として整列することなく斑模様の残ったままに、こんがらかった状態で動きが止まりガラス状に固化します。細長い構造の分子は斑模様のガラス状態を保つために大いに役立っていると考えることができます。しかし、ガラス状態は分子が整然と規則正しく整列していませんから、分子の間に隙間があり分子間力が最大になっていない準安定の状態です。そのために、長時間の間に徐々にこんがらかりが解けて、エネルギー的に最も安定な整然と規則正しく整列した斑の無い結晶の状態に変化して行きます。例えば、石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスも100年以上も経過しますと徐々に結晶化が進みますから、江戸時代にギヤマンとして珍重されたガラスも現在では非常に透明度が悪くなり壊れ易くなっています。同じようにこんがらがってガラス状に固化している長い長い構造の分子も、長時間の間には徐々に分子が整列した熱力学的に安定な状態に変化して行きますから、外力を加えますと変形したままになる塑性の性質を失い、透明度が悪くもろく壊れ易いプラスチックに劣化してゆきます。特に、太陽光に含まれる紫外線により長い分子の中の一部の結合が切断されると、こんがらかりが解け易くなり分子が整列した安定な状態へ劣化が促進されます。

## 酵素は特殊な形と機能を持つ斑

蛋白質はあまり水に溶けない物質で長時間水中で煮ていますと、次第に分解して水に溶ける $\alpha$ -アミノ酸に変化してゆきます。しかし、ほとんど全ての蛋白質が分解して生成する $\alpha$ -アミノ酸は計 22 種類の $\alpha$ -アミノ酸に限られています。これらの $\alpha$ -アミノ酸の構造を比較すると、最も簡単な構造を持つグリシン( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ )の炭素に結合した水素原子の1つが種々の原子団で置き換わった構造を共通して持っています。このように、蛋白質を水の中で煮ていると水が関与してアミノ酸に加水分解と呼ばれる分解反応をすることから、蛋白質は多くの $\alpha$ -アミノ酸が鎖状に結ばれた高分子化合物と考えられています。室温の純粋な水の中では蛋白質が半分まで加水分解するためには300年以上も掛かります。温度を上げてぐらぐら煮れば多少は反応の時間が短縮されますが、それでも実際的でないほど長時間を要します。酸性あるいは塩基性の水溶液の中では、水素イオンあるいは水酸イオンが触媒になって図 3-11 のような経路で蛋白質の加水分解は飛躍的に加速されます。

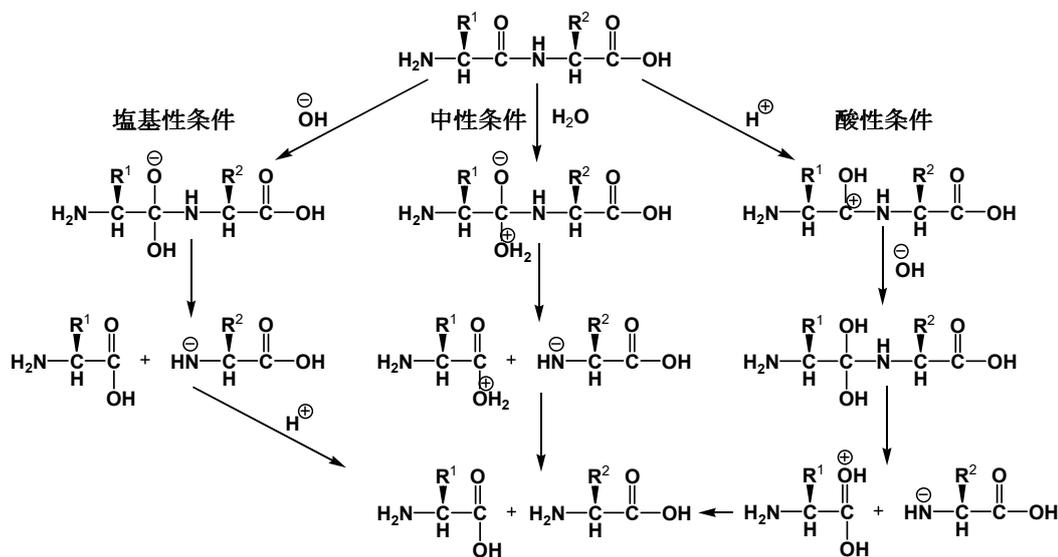


図3-11 蛋白質の加水分解

人間は毎日3食ずつ食べていますから、食べ物に含まれている蛋白質や炭水化物や脂肪を半日ほどの間に消化と呼ばれる加水分解の反応により $\alpha$ -アミノ酸やブドウ糖や脂肪酸として体内に取り込まなければなりません。胃の中はかなり強い酸性になっていますからある程度は加水分解しやすい条件になっていますが、酸性条件だけでは反応の速度が遅くて消化が食事の間隔に追いつきません。実際、人間は十二指腸でキモトリプシンなどの種々の加水分解酵素を出して、蛋白質の $\alpha$ -アミノ酸への消化を早めています。キモトリプシンは $\alpha$ -アミノ酸の並び方や分子の大きさやその絡まり方などの3次元的な分子の構造が最もよく研究されている消化酵素で、食物の蛋白質を加水分解する機構までかなり明らかになっています。

蛋白質は多くのアミノ酸が鎖状に結合した高分子化合物で、構成するアミノ酸の種類と数と結合順は生物の体内で果たす機能に応じて異なります。キモトリプシンは約240個のアミノ

酸が鎖状に結ばれた、平均分子量の比 $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 1$ の単一の蛋白質で、分子内の水素結合や硫黄-硫黄単結合などで強固に絡み合った構造をしています。X 線結晶構造解析により明らかにされたキモトリプシンのアミノ酸が結合した蛋白質の鎖の絡まりあった形を図 3-12 にリボンの塊のように示しましたが、これによると蛋白質の鎖により蝸壺のように大きな口を開けた構造の分子になっています。このキモトリプシンの壺の内側は親油性の原子団が並び小さな油の別世界になっており、セリンの  $\text{CH}_2\text{OH}$  の原子団とアスパラギン酸の  $\text{CH}_2\text{COOH}$  の原子団とヒスチジンのイミダゾール環が口の中の歯や舌のように突き出しています。蝸壺に蝸が入り込むように、キモトリプシンの壺の中に蛋白質の一部が入り込みますと、丁度そこには歯や舌のようにセリンとアスパラギン酸とヒスチジンの側鎖が待ち構えています。この歯や舌のような 3 つのアミノ酸の側鎖部分は連携して水素イオンをペプチド結合の酸素原子に与えますから、図 3-11 の酸性条件のように反応が加速され加水分解が進行してゆきます。キモトリプシンの壺の中に水素イオンが待ち構えていますから、この加水分解の反応は蛋白質が壺に入る速さに依存し、壺の中では即座に反応が完了します。水と相性の悪い物質が水の中にできた 1 重膜の親油性の別世界に逃げ込むように、親油性の原子団で覆われたキモトリプシンの壺の中に、水に溶解難い蛋白質は約 10ms の極めて短時間に入り込みます。

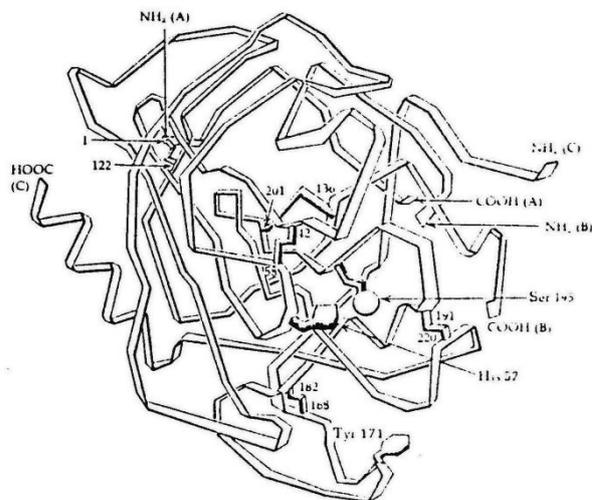


図3-12 キモトリプシンの構造

このようにキモトリプシンの小さな壺の中では、決まった位置に歯や舌のようにセリンとアスパラギン酸とヒスチジンの側鎖が待ち構えていますから、*S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸の構造をした物質だけしか壺の中に入ることができませんし、加水分解反応を加速することもできません。同じ  $\alpha$ -アミノ酸でも *R*-型のアミノ酸ばかりでなくでんぷんや脂肪も壺の中に入ることができませんから加水分解が進行しません。キモトリプシンばかりでなく種々の加水分解酵素やペプチダーゼも同じような壺状の構造の特殊な機能と形を持った斑になっています。このようにキモトリプシンをはじめとする消化酵素と蛋白質や炭水化物や脂肪の関係はあたかも精巧にできた鍵と鍵穴のような関係にあります。

牛肉の蛋白質も豚肉の蛋白質も大豆の蛋白質も全て  $\alpha$ -アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結ばれた構造をしています。しかし、それぞれの蛋白質を構成している  $\alpha$ -アミノ酸の種類や並び方はその蛋白質の機能により異なります。牛肉は牛の筋肉ですから強い繊維の性質を持っており、多くのグリシンやアラニンで構成されています。牛乳にふくまれる蛋白質のカゼインは構成アミノ酸としてセリンを比較的多く含み、その水酸基のリン酸エステルが第 4 章で詳細に述べる界面活性剤の性質を示し、乳化剤の働きをしています。また、キモトリプシンの構成

アミノ酸の中にはセリンとヒスチジンがなければその機能を示すことができません。同じように、人間の身体を作っている蛋白質にも筋肉や内臓や毛髪などそれぞれの機能に応じて、構成する $\alpha$ -アミノ酸の種類も並び方も違います。そのため、人間は種々の蛋白質を栄養として食べ、消化器官でキモトリプシンなどの消化酵素の助けを借りて全て $\alpha$ -アミノ酸に分解します。 $\alpha$ -アミノ酸は腸で吸収された後、血管を通過して各部に配達され、そこで人間の身体に必要な蛋白質として組み直されます。蛋白質の加水分解と $\alpha$ -アミノ酸の縮合反応による蛋白質の形成は平衡反応で、加水分解酵素やペプチダーゼなどの酵素はこの両方向の反応を触媒する働きを持っています。例えば、血管を通して配達された $\alpha$ -アミノ酸は筋肉にあるペプチダーゼの触媒作用により、速やかに縮合して蛋白質を形成して筋肉になります。逆に栄養不足により体内の $\alpha$ -アミノ酸が不足すると筋肉などの蛋白質は $\alpha$ -アミノ酸に加水分解されて、より $\alpha$ -アミノ酸を必要とする部位に供給されます。結果として筋肉が少なくなって痩せていきます。

池田菊苗博士により昆布の旨味成分として抽出されたグルタミン酸は化学調味料として広く用いられていますが、一時期は石油からアクリロニトリルを経由して製造されていたことがあります。この方法においては *R*-型と *S*-型のグルタミン酸がラセミ混合物の形で製造されますが、このラセミ混合物の化学調味料を食べますと当然 *R*-型のグルタミン酸も体内に入ります。しかし、*R*-型のグルタミン酸はキモトリプシンなどの消化酵素や味覚細胞に適合しませんから、旨味を感じることもなく蛋白質への変換にも関与しません。違った鍵では鍵穴に入りませんから錠を開けることができません。

軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形作っている張力に優れた繊維状の蛋白質はコラーゲンと呼ばれ、プロリンとヒドロキシプロリンとグリシンが鎖状に結合したものです。プロリンやグリシンは牛肉などの蛋白質にも含まれている $\alpha$ -アミノ酸ですが、ヒドロキシプロリンは他の蛋白質にはあまり含まれていません。骨と骨の間で衝撃を和らげる役目をする軟骨は、人間にとっては極めて大切な部品です。また、肌を若々しく保つためには、皮膚の新陳代謝を活発にすることが大切です。当然、コラーゲンは大切な蛋白質ですが、その原料となるヒドロキシプロリンを通常の蛋白質から摂取することは容易ではありません。蛋白質が消化されて $\alpha$ -アミノ酸に加水分解されるように、牛のすじ肉や鶏の皮や軟骨などに多く含まれるコラーゲンもヒドロキシプロリンなどに分解してゆきます。このヒドロキシプロリンなどが体内で、コラーゲンに再生されて、軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形作ってゆきます。コラーゲンからはコラーゲンを再生しますが、栄養不足になればコラーゲンも筋肉など通常の蛋白質の原料にもなります。

蛋白質の加水分解では、キモトリプシンなど種々の加水分解酵素は壺状の構造の特殊な機能と形を持った斑になっていますから、蝸壺の中に蝸が入り込むように、この壺のような斑の中に基質が入り込んで加水分解が非常に加速されています。蛋白質のペプチド結合が加水分解され、 $\alpha$ -アミノ酸として腸で吸収され、身体の各部で再び消化酵素が働いてアミンとカルボン酸の原子団が縮合してペプチド結合を結んで蛋白質となります。このように牛肉を食べても、大豆を食べても結局筋肉になりますが、このとき非常に精巧な鍵と鍵穴の関係のように *S*-型の

$\alpha$ -アミノ酸のみが関与しています。人間の身体の中で起こる蛋白質の変化を総括すると、非常に精巧な機構により牛肉を食べ過ぎると豚のように太ってしまうことになります。我が家の格言では「**牛を食べると豚になる**」となります。

このように第4章で詳細に述べる界面活性剤で形成される膜の袋やたんぱく質で形成された特殊な形と機能を持った壺は外側の媒体とは独立した斑な世界を作ることができますし、その小さな斑な世界の基質の濃度を容易に調節できますから、少量の基質でも出会いの反応が速やかに進行します。第2章では斑になると出会いの反応が遅くなるので、良く掻き回して斑を無くすことにより反応を促進すると考えましたが、全く相性の悪い溶媒を考えますと比較的堅牢な斑は反応を促進します。この堅牢な斑を利用して生物は誕生し進化し生命を維持しています。