

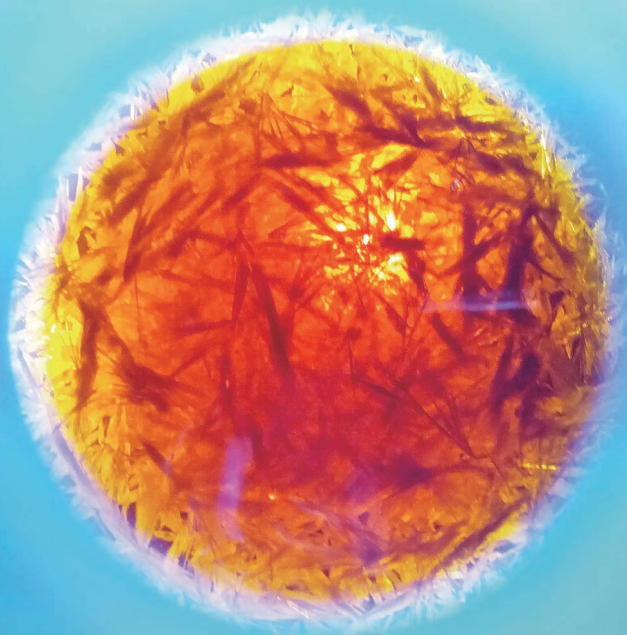
化学の 散歩道

A Nada Chemistry Club magazine



Vol.99

80th Nada
School Festival
「POLARIS」



まえがき

こんにちは、化学の散歩道へようこそ。化学研究部部長の亀山と申します。今回の第 80 回文化祭「Polaris」は両日とも休日開催ということもあり、我々部員は例年に輪をかけて部誌や展示、化学マジックに気合を入れて準備・運営をしております。

さて、もう昨年の話にはなりますが、京都大学の北川進特別教授を含む三名の方が 2025 年ノーベル化学賞を受賞なされたのは皆さんの記憶にも新しいのではないかと思います。今回の賞の対象となった金属有機構造体 (MOF) は、理論的、あるいは実験室内での研究に留まらず、私たちの日常生活への応用も既になされています。このように、化学には専門性の高いトピックばかりではなく、私たちが身近に感じられるような側面もありますし、学問としても物理・生物・地学・工学・医学などの他の分野とも奥行きのある関わりを持っています。あるいは理系分野に限らず、歴史や文化などの文系分野にも、顔を出すことがあるかもしれません。

この部誌では、そんな「化学」を部員が自分なりの視点や興味から再解釈し、書き上げた記事を掲載しています。これが我々部員にとって、そして今読んで下さっている皆さんにとっても「化学」のまだ見ぬ側面を再発見できる「散歩道」となれば嬉しいです。

それでは、「化学の散歩道 49」をお楽しみください。

高校 3 年 亀山 凜誠

目次

まえがき	1
1. 原子はなぜ小さいのか	3
中 2 白水勇羽	
2. ルミノール反応とその原理	4
高 1 松井蒼将	
3. 便利なメタセシス反応	6
高 1 島倉遙也	
4. 教科書が変わるかも!? 「一電子結合」とは	8
高 1 上松凌太郎	
5. 繊維界最強!? 炭素繊維について	11
高 2 増田陽友	
6. 電池のはじまり	15
高 2 熊谷太雅	
7. アスコルビン酸合成における保護基	18
高 1 黄叙晨	
8. お手元の科学	21
高 3 矢治文哉	
9. 光と化学	26
高 3 亀山凜誠	
10. 量子化学入門	37
高 3 亀山凜誠	
あとがき	50

原子はなぜ小さいのか (なぜ生命は原子と比べて大きいのか)

中二 白水勇羽

1 多数の原子と統計的揺らぎ

まず、素直になぜ小さいのか考えてみよう。原子は、およそ 1 \AA (1000000 分の 1mm) というとても小さい大きさである。想像すると生物は原子が何兆個も集まってできているのだから一つ一つの細胞のもとである原子が 1mm となると不自由がありそうだ。でも、一つの原子が 1mm よりも小さくても本来よりでかくて (0.001mm など) 1000 万個集まってできた生物がいたとしても何ら不自由はない。0.001mm は 1 \AA とくらべてはるかに大きいながらもほとんど目で見えない大きさだ。では、どんな理由で原子は小さいのか。

原子や分子は静止しているわけではなく、熱運動や量子力学的な効果によって常にランダムに揺らいでいる。このようなランダムな運動をもつ粒子が N 個集まったとき、全体として現れるずれの大きさは、統計的に \sqrt{N} に比例することが知られている。そこで、架空の生物 A と B を用意しよう。A は 10000 個の原子でできているとする。先ほどの話からすると $\sqrt{10000}$ 個、つまり 100 個はずれているわけである。率にして 1% である。精密な生体内で 1% もずれていたら大変である。次に、B は 100 兆個の原子でできているとする。同じように $\sqrt{100 \text{ 兆}}$ をすると 1000 万である。率にして 0.00001% である。これくらいのずれなら大丈夫そうだ。このように、構成する原子が多いほどずれは割合的に減っていく。だから生物は細胞が多いほど高等な生物だ、ということになる。さらに、もし原子が大きかったら結合や反応もできないので現代生活も成り立たないのだ。これは生物をもとにした考察である。

2 原子はなぜ 1 \AA より小さくならなかったのか

上の話からすると原子は小さければ小さいほうがいいと思うだろう。でも 1 \AA という大きさでとどまっているのはなぜか疑問に思うだろう。理由としてはそれ以上小さくなると問題があったのだ。

$$\Delta x \cdot \Delta px \sim \hbar \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \text{ であり } h = \text{プランク定数} \right)$$

ハイゼンベルクの不確定性原理

上の式はハイゼンベルクの不確定原理と言って、見た目は難しいが意味は簡単である。 Δx は位置の不確定さ、 Δpx は運動量の不確定さをあらわしている。プランク定数は何かの数字だと思えばよい。そして、 \sim はほぼ等しい、近似という意味である。ただし、ここで注意しないとイケないのは「不確定さ」は測定誤差の類ではなく粒子の性質、「波」として起こるずれのようなものである。この式を用いて言いたいのは、「 Δx 」を無限に小さくする、つまり原子を 1 \AA よりますます小さくしていくと反比例のように「 Δpx 」が増えるということだ。おおよそ (\sim) ある数以上 (\hbar) に左辺はならないとイケないのだから片方が小さくなればもう片方は大きくしなければならない。この場合、「 Δpx =運動量の不確定さ」が増大し、原子の中で陽子の力では電子をつなぎとめられなくなり、原子は崩壊する。だからちょうど 1 \AA あたりで原子の大きさはとどまっているのだ。最も小さい水素原子は 0.529 \AA であり、最大 (天然元素中で) のセシウムは 2.7 \AA 程度とされている。このように統計的揺らぎや不確定性原理などの制約によって原子はだいたい 1 \AA に収まっているのだ。

ルミノール反応とその原理

高1 松井蒼将

1 ルミノール反応の歴史

まず、ルミノール ($C_8H_7N_3O_2$) とは犯罪捜査で血痕の検査に使われている物質である。1928年、ドイツの化学者アルブレヒトはルミノールに過酸化水素水 (H_2O_2) を加えると青白い光を出すことと、この反応には鉄や銅などの触媒が必要であることを発見した。その後、1937年にドイツの法医学者のヴァルター・シュペヒトが血液もこの反応の触媒となることを発見した。血痕は時間経過により変色してしまうのでルミノール反応によって血痕の有無が判断される。この反応は非常に高感度で血液が数万倍以上に希釈されていても起こるため犯罪捜査に用いられるようになった。しかし、この反応はヒトの血液以外でも起こるため、科学捜査ではルミノール反応は予備試験として用いられている。

2 ルミノール反応の反応機構

ルミノールと過酸化水素水は触媒がないと反応しないが、血液中のヘモグロビンに含まれるヘムという鉄原子をもつ物質が触媒の役割をするため反応が起きる。ルミノールは塩基によって脱プロトン化 (化合物からプロトン (H^+) を除去して、共役塩基を生成する化学反応) されてジアニオンが生成する。このジアニオンに過酸化水素と血液中に含まれるヘム鉄が入ると反応が加速されペルオキシド中間体を経て窒素の脱離とともに励起状態 (活性化したエネルギーが高い状態) の3-アミノフタラートが生成し、これがエネルギーを波長 460nm の光 (青) として放出して基底状態 (安定した元の状態) に戻る。

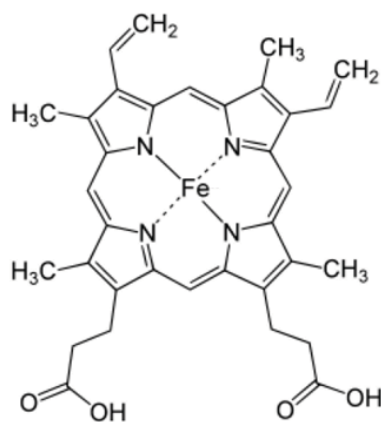


図1 ヘモグロビン b の構造式

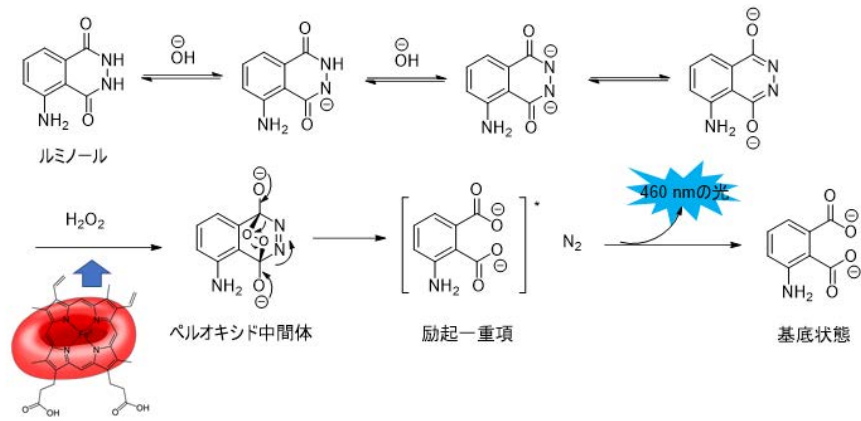


図2 ルミノール反応の反応機構

3 化学発光の原理

化学反応で光が出る現象を化学発光と言う。発光は、化学反応によって励起された電子が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出することで生じる。

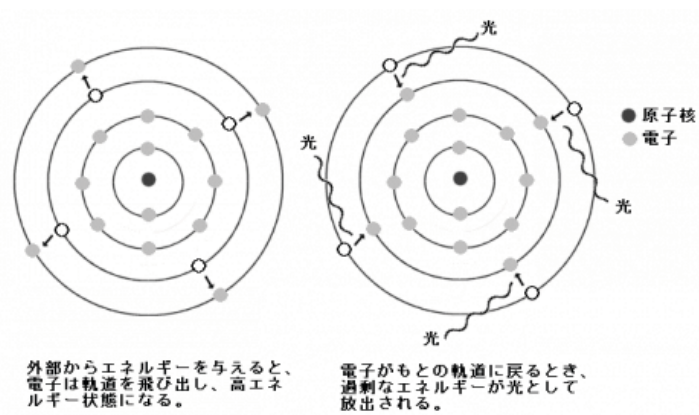


図3 化学発光の原理

便利なメタセシス反応

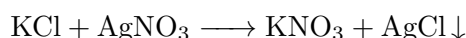
高1 島倉遙也

1 はじめに

去年、おめでたいことに日本人の北川進さんが金属有機構造体(金属中心同士が有機配位子で架橋されるように錯体形成を行ってできる化合物)の開発でノーベル化学賞を受賞されました！歴代でノーベル化学賞を受賞された日本人は2025年までで累計9人となりましたね。近年はノーベル化学賞ではゲノム編集手法の開発、タンパク質設計手法の開発など生物関連の分野での受賞が多いですが、去年の金属有機構造体や2021年の不斉有機触媒など、有機化学の分野も負けていません！そこで、今までの有機化学関連の受賞の中でも特に有機化合物の合成に革命をもたらしたと言えるであろう、メタセシス反応について紹介します。

2 メタセシス反応について

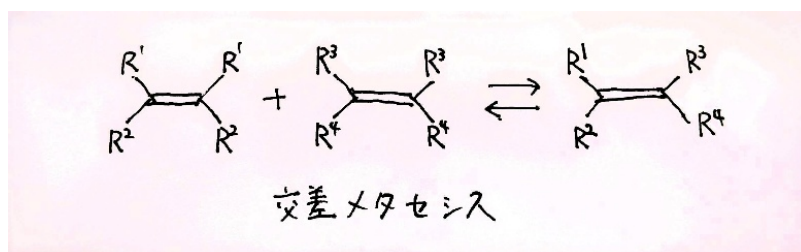
まず、メタセシス反応とは何なのか。メタセシス (metathesis) は meta=change, thesis=position、つまり「位置を交換する」という意味のギリシャ語に由来します。化学ではその語源通り、2種類の化合物が成分を交換して新たに2種類の化合物に変化する化学反応である、複分解のことを指します。例えば、



が相当します。出発物質がそれぞれ単独では

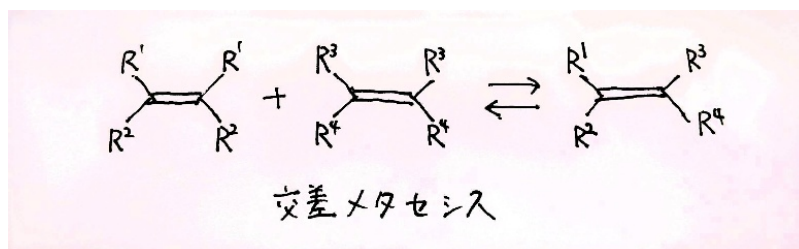


という解離反応ですが、AgClは難溶性の為、両者が合わさると平衡反応は失われ複分解が進行します。しかし、「メタセシス反応」というと、基本的には2種類のオレフィン(炭素二重結合を1つ以上持つ不飽和炭化水素)間で結合の組み換えが起こる触媒反応のことを指します。分かりやすいのがメタセシス反応の一種である交差メタセシスです。

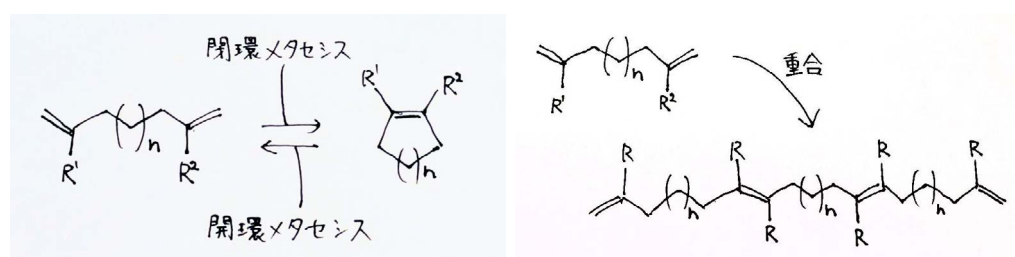


見てもらえると分かるように、割と複分解に近いことをやっています。このようなオレフィン間での結合の組み換えをオレフィンメタセシスと呼ぶので、メタセシス反応は狭義にはオレフィンメタセシスと同義だと思ってもらえればよいです。メタセシス反応についてざっくり説明しましたが、ひとくちにメタセシス反応と言っても反応させるオレフィンの種類、またその反応形式によっていくつか分類されます。それらのうちいくつかを紹介します。

■**交差メタセシス** 先ほども紹介した交差メタセシスです。鎖状オレフィン同士のメタセシス反応のことで、生成物は分子内に二重結合を一つ持つオレフィンになります。



■**閉環メタセシス、開環メタセシス** 閉環メタセシスは2箇所にも二重結合を持つ鎖状オレフィンの分子内メタセシス反応のことで、末端にある2つのオレフィンがメタセシス反応を起こして、図のような環を形成します。これを逆向きにやることで開環メタセシスとなります。また、開環メタセシスのあとに分子間で重合した場合は開環メタセシス重合となり、ポリマーになります。閉環メタセシスは1980年に2つの異なる研究グループにより初めて発表され、その後グラブズ触媒と呼ばれる、オレフィンに対する官能基選択性が高く水や酸素にも安定で扱いやすい触媒の開発により、天然物合成の工程として、数多くの場面で応用されるようになってきました。開環メタセシスは安価な単量体から線形な重合体を合成でき、また特殊な物性を持つ重合体を合成できるので、シクロアルケンの開環メタセシス重合は多くの重要な石油化学製品の生産に用いられています。他にも、二重結合と三重結合でのメタセシス反応であるエニンメタセシスや三重結合間でのメタセシス反応であるアルキンメタセシスなど、様々な種類があります。



3 さいごに

工業的に重要かつ便利なメタセシス反応ですが、先ほどの図などから分かる通り可逆反応なので、望む方向へ反応を進行させるには平衡を偏らせる工夫が必要であり、触媒の自由度があまり高くないという欠点も存在するので、今後の研究によって解決されるのが楽しみです。

4 参考文献

[1]”メタセシス反応”.Wikipedia <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%A1%E3%82%BF%E3%82%BB%E3%82%B7%E3%82%B9%E5%8F%8D%E5%BF%9C>

[2]”複分解”.Wikipedia <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E8%A4%87%E5%88%86%E8%A7%A3>

[3] 有機合成の歴史を変えた??オレフィンメタセシス反応の解説 <https://www.youtube.com/watch?v=qPTNJ-nC16k&t=122s>

教科書が変わるかも!? 「一電子結合」とは

高1 上松凌太郎

1 はじめに

みなさんは「化学結合」と聞いて何を思い浮かべるでしょうか？共有結合や金属結合などでしょうか？もちろんそれらは教科書にも載っている代表的な化学結合の一つです。しかし、近年の研究により、もしかすると教科書に新しい結合が載る可能性が出てきました。それが「一電子結合」です。共有結合は各原子が合計偶数個の電子を共有し、二つごとに「手」をつくる結合でした。しかし、この結合では、なんとたった1つの電子が共有されます。いったいどういうことなのでしょう。

2 一電子結合とは？

この一電子結合が提唱されたのは、実は1931年にまでさかのぼります。ノーベル化学賞受賞者であったポーリングという方が初めてその存在を提唱しました。それ以来多くの化学者がこの研究に取り組み、すでに何例かが見つかっています。しかし、それらはどれも結合力が非常に弱く不安定でした。また、多彩な結合方式をもつ炭素Cにおいて、一電子結合は未確認でした。



単結合。互いに電子を1つずつ出し合い共有している。



一電子結合。一つの電子だけで結合。

3 発見

しかし、人類の探求心に果てはありません。ついに、炭素間での一電子結合が発見されます。発見したのは、北海道大学の研究グループです。さらに、結合が発見された化合物は、これまで発見されてきたものよりも非常に安定していることがわかりました。炭素の全く新しい結合が、安定性のある程度もって発見されたことは、今後新たな化学結合の研究の発展につながるかもしれません。では、実際にどのようにその化合物をつくったのか、見ていきましょう。

4 世界一長い「炭素間単結合」

この化合物をつくるにあたって、もととなった化合物がありました。それは、同研究グループが発見した、「世界一長い炭素結合(単結合)をもつ化合物」です。共有結合において、結合の長さは単結合、二重結合、三重結合の順に長くなっています。では通常の単結合(1.54Å, 1Å = 0.1nm = 10⁻¹⁰m)よりも長くなる結合をつくることはできるのでしょうか？単結合をさらに長く伸ばすので、当然安定性は低くなります。いくつかの報告例はあったものの、1.7Åを超えるものはごく稀でした。



図 1

しかし、研究グループは、1.806(2) Åの長さの単結合の発見に成功しました。彼らを用いたのは「分子内コア-シェル構造」というもの。簡単に言うと、不安定なコア(単結合)を頑丈なシェルで保護するような形の事です。これにより結合の安定化を図りました。X線結晶構造解析を行うと、次のような化合物であることがわかりました。これを-173 127 °Cまで変化させて観察を行ったところ、127 °Cで先程の長さが確認されたというわけです。驚くべきは、そのような大きな温度変化があっても、さらには室温で100日放置しても結合が崩れなかったということです。これは、一電子結合の作成の大きな土台となりました。

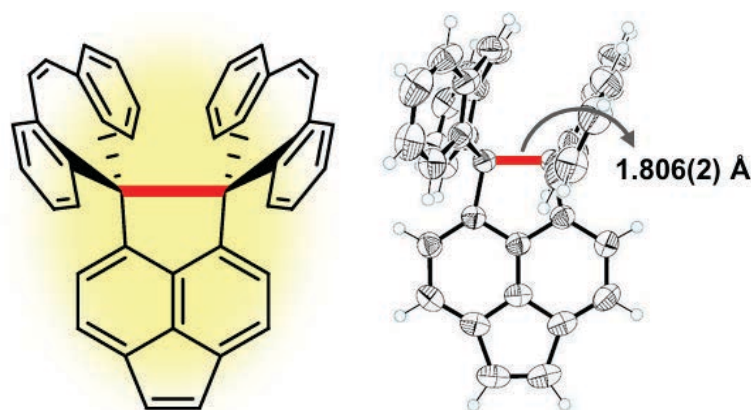


図 2 左 構造式。右 127 °Cでの構造。世界最長が確認された。

5 炭素間の一電子結合

研究グループはこの化合物の安定性を利用し、ここからさらに電子を一つ取り除く(一電子酸化、ヨウ素を使う)ことで炭素間の一電子結合の実現に取り組みました。このようにして得られた紫色の結晶をラマン分光法やX線結晶構造解析により一電子結合の存在がほぼ確実なものとなりました。ちなみに、このときの結合の長さは2.921 Åほどと非常に長くなっています。また、一電子になったにも関わらず、「結晶状態で100 °C以上の高温下、あるいは溶液中で大気下でも扱えるほどに安定」(「教科書が変わる!?炭素の新しい結合を実証!~弱い結合を活用した未踏材料創出に期待~」,北海道大学,2024-09-26,<https://www.hokudai.ac.jp/news/2024/09/post-1612.html>)であるそうで、安定性においても十分に確認がとれる化合物であることがわかります。さらに、近赤外光を吸収するはたらきも持っていて、現在同等のはたらきをもつ有機化合物の大幅な小型化も望めるなど、まだまだ進化の可能性を秘めているといえます。

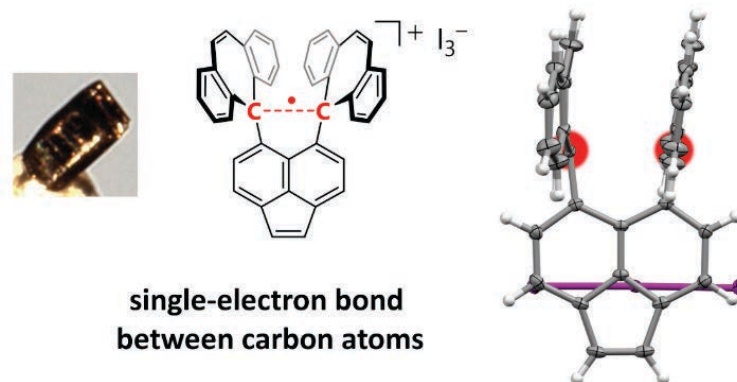


図 3

6 おわりに

いかがだったでしょうか？僕が一電子結合をはじめに知ったのはちょうどこの研究が出たばかりのころ、LINE ニュースをテキストに見ていたときのことでした。実際に調べていくと、こんなにも興味深く、しかも教科書が変わるかもしれないというレベルのことであることがわかりました。常識と思われていたことが大きく変わるということが化学にもあるんだなと実感しました。やはり化学は奥深いですね。最後まで読んでくださりありがとうございました。

7 参考文献

- [1] 北海道大学理学部 「『世界一長い！炭素－炭素結合』の創出に成功 ～化学の未踏領域を解明し、新たな材料開発への貢献に期待～」, <https://www2.sci.hokudai.ac.jp/faculty/research-news/2673>,(参照 2026-03-15)
- [2] 北海道大学 「教科書が変わる！？炭素の新しい結合を実証！～弱い結合を活用した未踏材料創出に期待～」, <https://www.hokudai.ac.jp/news/2024/09/post-1612.html>,(参照 2026-03-15)
- [3] Hokkaido University 「Scientists discover a single-electron bond in a carbon-based compound」, <https://www.global.hokudai.ac.jp/news/8470/>(参照 2026-03-15)
- [4] Lab BRAINS 「炭素原子同士の間では初となる『1 電子結合』を実証！ 教科書を書き換えるかもしれない成果」, <https://lab-brains.as-1.co.jp/enjoy-learn/2024/10/69941/>(参照 2026-03-15)

8 画像出典

図 1/図 2(左/右): 北海道大学 「『世界一長い！炭素－炭素結合』の創出に成功～化学の未踏領域を解明し、新たな材料開発への貢献に期待～」, https://www2.sci.hokudai.ac.jp/dept/chem/wp/wp-content/uploads/2020/08/180309_pr.pdf

図 3:Hokkaido University 「Scientists discover a single-electron bond in a carbon-based compound」, <https://www.global.hokudai.ac.jp/news/8470/>

繊維界最強！？炭素繊維について

高2 増田陽友

1 はじめに

いきなりですが、炭素繊維をご存知でしょうか。飛行機の機体に使われていることは聞いたことある方もいるかもしれませんが。飛行機に使われるくらいなので頑丈なのは間違い無いでしょう。また僕はテニス部にも所属しているのですが、テニスラケットにも使われているのです。ここではそんな炭素繊維についてまとめてみたいと思います。

2 炭素繊維って何？

炭素繊維とは一言で表すと「アクリル繊維などの原料を高温で蒸し焼きにして、炭素以外の成分を飛ばした繊維」です。炭素繊維自体は黒い糸でしかないので実際に使用される時には樹脂で固めたりして使われています。

3 炭素繊維って何？

炭素繊維の製法は原料の違いによって三つあってそれによって種類わけされているのでそれぞれ紹介します。

3.1 PAN系

PAN系炭素繊維はPANプリカーサー(ポリアクリロニトリル繊維)を炭素化して得られるもので、高強度・高弾性率の性質をもちます。航空宇宙や産業分野の構造材料向け、スポーツ・レジャー分野など広範囲な用途に使われています。現在一番メジャーな方法で約9割を占めています。

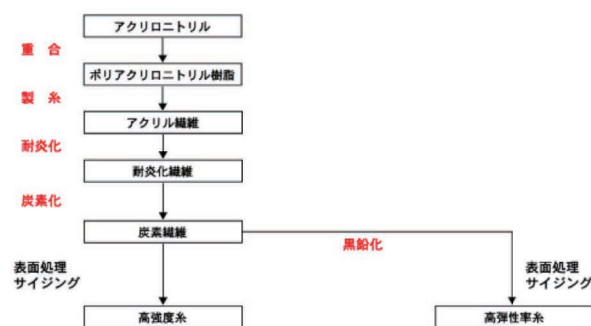


図1 出典：日本化学繊維協会 炭素繊維協会「炭素繊維はこうしてつくられる」

作り方としては、まずアクリルニトリルを付加重合でポリアクリルニトリル(PAN)にします。それを長い糸状にして空気中で200~300℃で加熱酸化処理をし、「耐炎化繊維」にします。そして、酸素のない窒素雰囲気下で1000~2000℃に加熱し水素と窒素を飛ばして炭素繊維になります。その後さらに同雰囲気下2000~3000℃で加熱すると黒鉛化することができます。黒鉛化すると導電性、熱伝導性、耐熱性、機械的強度が増し、軽量化します。しかし引張強度が低下したりコストがかかる等の観点から黒鉛化は必ずされるとは限りません。また、黒鉛化してもしなくても表面処理はします。

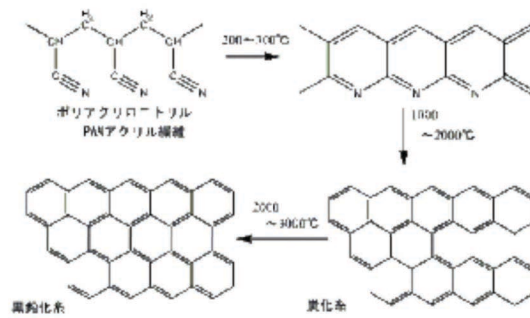


図2 出典：株式会社 先進技術研究所「炭素繊維の歴史と作り方」より引用

3.2 ピッチ系

石炭や石油・コールタールの副生成物（ピッチ）を原料として、PAN系同様高温で炭化させる工程・表面処理工程・サイジング処理によりピッチ系炭素繊維は生成されます。ピッチ系炭素繊維は弾性率が高く、高熱伝導・極低熱膨張・軽量で高剛性という特徴から、主に産業用ロボットアームや人工衛星部材などに使用されています。ピッチには等方性ピッチと異方性ピッチ（メソフェーズピッチ）があり、異方性ピッチは等方性ピッチを加熱処理することで得られます。異方性ピッチは等方性ピッチと比べると、結晶構造が発達しているので炭素繊維にしたときに強度、弾性率、通電性といった点でまします。しかし等方性ピッチ系炭素繊維は耐熱性、耐酸化特性、耐薬品性、耐腐食性、耐摩耗性、自己潤滑性等々という特徴を、高いコストパフォーマンスで実現できます。

3.3 レーヨン系

レーヨン系炭素繊維は下図のように強度特性上の特徴がなく、現在は生産されていないのですが、最初に生産が始まったのはこれです。レーヨン織物を千数百度の温度で炭化して作ります。

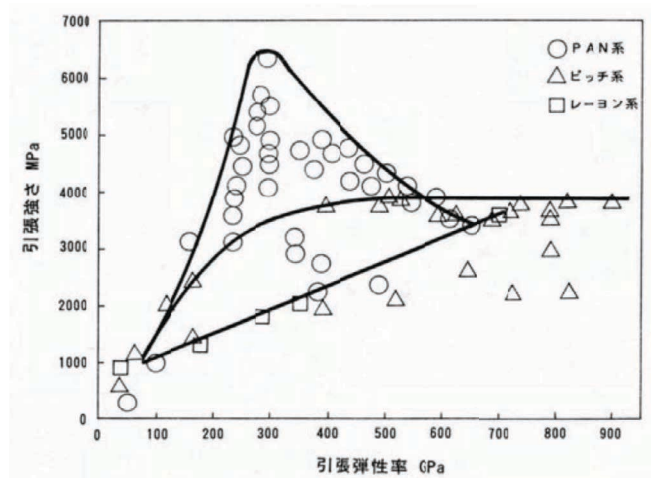


図3 出典：繊維補修補強協会「連続繊維補強用材料」

4 炭素繊維のココがすごい

ここまででなんとなく炭素繊維がすごそうなのはわかってもらえたかもしれませんが、具体的に何がすごいのかについてまとめたいと思います。炭素繊維単体ではあまり使われていないのでここでは飛行機の機体などに用いられているCFRP（炭素繊維強化プラスチック）について扱います。CFRPの特徴をまとめると以下のようになります。上

	CFRP	鉄	炭素繊維の特徴
比重	約 1.8	約 7.8	鉄の約 1/4
比強度	鉄の約 10 倍		重さあたりの強さが高い
比弾性	鉄の約 7 倍		変形しにくい
耐食性	全く錆びない		塩水にも強い
熱膨張率	ほとんど 0		温度変化が激しい宇宙空間などでも形が変わらない
寿命	非常に長い	金属疲労を起こす	繰り返し負荷がかかっても壊れにくい
コスト	非常に高い	安価	製造工程が複雑

表 1 出典：一般社団法人 炭素繊維協会「炭素繊維の特性」および東レ株式会社技術資料を参考に筆者作成

の表のようにまず一番の特徴はその軽さと頑丈さです。軽いことで飛行機などで必要なエネルギー量が減らせたり、強度が高いこともさらなる軽量化に繋がったりします。実際ボーイング 787 のような大型旅客機が従来の機体より 20% も燃費を向上させることができました。炭素は非常に安定しているので、一度作れば数十年以上にわたって強度を維持でき、修理が必要なものについて維持コストを下げることができます。加えて、熱による伸び縮みがほとんどないため、人工衛星のアンテナなど、わずかな歪みも許されない超精密機器には炭素繊維以外の選択肢がないほどです。コストが高いのは先ほどまとめた製造方法が何度か高温にしたりしていたので納得いただけると思いますが、コストが高くて長持ちしたり、他のコストを削減できるので総合的に考えるとそこまで高額にはなりませんが高コストは課題点です。

5 使用用途

炭素繊維の凄さが段々とわかってきたと思います。次に実際どのように炭素繊維が使われているかについて紹介します。

5.1 CFRP(炭素繊維強化プラスチック)

先ほどの説明にも登場した CFRP ですがこれは炭素繊維をエポキシ樹脂などのプラスチックと複合化したものです。CFRP は強力な材料として多岐にわたって用いられています。少し例をあげますと、航空機、人工衛星、電波望遠鏡、スポーツカー、釣竿、ラケット、風力ブレード、ロボットアーム、傘、カバン、家具とまだまだ上げきれないほどたくさんあります。この中でも航空機とラケット（テニス）についてみたいと思います。

5.1.1 航空機

航空機の運営コストの約 3 割は燃料費です。CFRP の採用にり、機体重量が大幅に軽量化されました。ボーイング 787 では、機体重量の約 50% に CFRP が使用されています。これによって燃費が従来のアルミ製の機体より約 20% 向上しました。軽くなったことで、より多くの燃料を積めるようになり、あるいは少ない燃料で遠くまで飛べるようになりました。遠くの都市間（例：東京～メキシコシティなど）を、中型の機体で結べるようになりました。また、耐久性が上がったことで窓を大きくすることができました。そしてここからは僕も意外だったのですが、もともとは湿気で金属が錆びるのを防ぐため、機内をカラカラに乾燥（湿度 10% 以下）させる必要がありました。しかし炭素繊維は錆びないため、機内の湿度を高く（15～25% 程度）保つことができます。その上アルミは繰り返しの加圧・減圧で金属疲労を起こしやすいが、CFRP は強靱なので、機内の気圧を従来よりも地上に近い状態（標高が低い状態）に設定でき、耳の痛みや疲労感が軽減されました。

5.1.2 テニスラケット

テニスは技術とともに進化してきました。技術の進化がラケットに変革をもたらし、それがプレースタイルにも影響してきました。テニスラケットは昔は木でできていました。その時は約 400g もあってとても重く扱いが難しかったです。木の種類によって打感も全然違ったそうです。その次に出てきたのはスチールやアルミといった金属製のラケットです。重さはだいたい 380g くらいです。スチールは非常に硬く、反発力がある反面、手に伝わる振動が強く、扱いが難しい素材でした。アルミは少し軽くなったものの、打感はやや“カンカン”とした硬めの印象。それでも、木製よりも飛距離が出やすく、ベースラインでの強打や、攻撃的なラリーが増えました。そしてついに軽くて強いカーボン（炭素繊維）が登場しました。重量は約 320g と軽くなりました。軽くなったのでスイングスピードが上がって、トップスピンや力強いショットが主流になりました。またカーボンがボールを弾くことで威力が増しました。ここで現代テニスの原型がここで完成してきました。現在のラケットはカーボンを中心に複数の素材を組み合わせた構造です。重量は 300g 程度とさらに軽くなり、体への負担も減って誰でも使いやすくなりました。

5.2 CFRP 以外

炭素繊維は CFRP 以外にも炭素繊維単体であったり樹脂以外のものに合わせて用いられています。例えば炭素繊維をさらに処理して、表面に微細な穴を無数に開けて活性炭のようにフィルターとして使われたり、炭素が電気を通すと効率よく熱を発生させ、かつ遠赤外線を放射する性質を利用してカーボンヒーターとして使われたりプラスチック（樹脂）ではなく、コンクリートやセメントに炭素繊維を混ぜて使われたり、炭素繊維を炭素で固めたものがその優れた特性から宇宙航空用や半導体製造用などに用いられています。

6 今後の課題や展望

炭素繊維は素晴らしい素材ですがもちろん課題点もあって、それは製造コストの高さや、その丈夫さから一度固めると再利用が難しいことです。しかし現在改善策を模索しているところで低コスト原料への転換や、水中で電気ショックを与えて樹脂と炭素繊維を分離する電気パルス等の革新的なリサイクル技術の確立によって持続可能な素材へと進化しています。

7 おわりに

このように炭素繊維についてまとめてみましたが、炭素繊維が私たちの生活をより良くしているのがわかったと思います。しかし炭素繊維にはまだまだ可能性が秘められていると考えています。たとえば、樹脂やコンクリート以外のものに合わせて使ってみるとかいいのではないのでしょうか。また、炭素繊維以外にもこの世界には興味深い素材がたくさんあります。身近なところにいろんな素材があると思うので、「これは何でできてるのかな」みたいに考えてみてください。化学の面白さに気づけるかもしれません。最後になりますが、ここまでご一読いただきありがとうございました。

8 参考文献

- [1] 繊維補修補強協会,<https://www.fir-st.com/pdf/gijutu/Vol19-gijutu.pdf>
- [2] 炭素繊維協会,<https://www.carbonfiber.gr.jp/material/index.html>
- [3] 東レ・カーボンマジック株式会社,<https://www.carbonmagic.com/cfrp/molding.html>

電池のはじまり

高2 熊谷太雅

1 はじめに

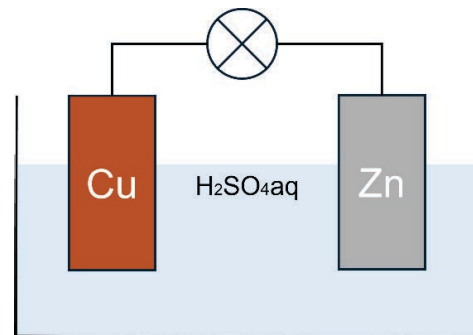
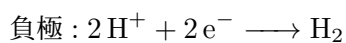
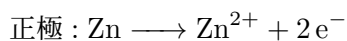
私たちの身の回りには様々な電池があります。例えば、アルカリ乾電池やリチウムイオン電池などがあります。ここでは、電池がどのようにして誕生し、進化してきたのかを、化学電池のはじまりに注目して説明します。

2 電池の誕生

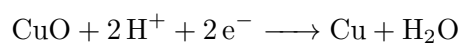
電池の誕生は18世紀後半にまで遡ります。イタリアの医師であったガルヴァーニは、解剖したカエルの足に電気を流すと収縮運動が起きて反応することを発見しました。そして、彼はこれを用いた実験から、外部から電流を与えずとも、カエルの延髄に取り付けられた真鍮のフックと、鉄の手すり接触した時にも脚が痙攣することを偶然発見しました。この結果から彼は、生体には電気を発生させるメカニズムがあり、筋肉を動かすのは電気力であるとする説を提唱しました。一方、ガルヴァーニの実験を追試したイタリアの物理学者のボルタは、電気が筋肉や神経ではなく、実験に用いた2種類の金属の接触に由来すると考えました。この仮説からボルタは、1800年に最初の化学電池と呼ばれるボルタ電池を発明しました。

3 ボルタ電池の仕組み

電池において、導線に向かって電子が流れ出す電極を負極(アノード)といい、導線から電子が流れ込む電極を正極(カソード)といいます。上図のようなボルタ電池では、電解液の $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ に含まれる H^+ よりイオン傾向の大きい金属のZn板が負極になります。ここで負極、正極での反応式は以下のようになります。

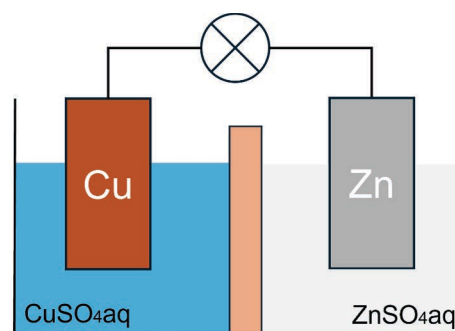
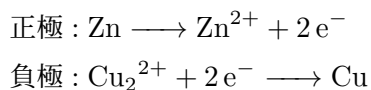


このようにして、負極Zn板から正極Cu板へ電子 e^- が流れることで、正極から負極へ電流が流れます。しかし、ボルタ電池には問題点があります。それは、電流を流すと1.1V程度だった起電力が0.76Vの起電力まで低下してしまうことです。これは、正極Cu板の表面に発生した水素の泡が付着し、電気抵抗となって起電力が急激に低下する分極という現象が起きるからです。また、Cu板の表面が酸化銅(CuO , Cu_2O)で覆われていることによるのも原因です。これは以下の反応式で表されます。



4 ダニエル電池の仕組み

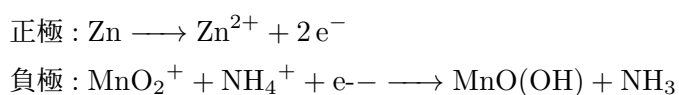
イギリスの化学者のダニエルが発明したダニエル電池は先ほどのボルタ電池の問題点を解決しました。右図のように、素焼きの板で区切ることによりイオンの移動のみを可能にし、分極が起きるのを防ぎ、長期的に安定した起電力をもつ電池になりました。ここで負極、正極での反応式は以下のようになります。



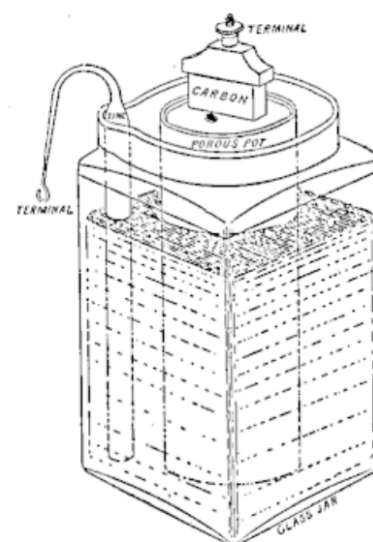
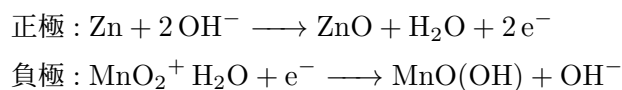
また、素焼き板の役割は二つあります。一つは ZnSO_4aq と CuSO_4aq が混ざるのを防ぐためです。もう一つはダニエル電池を使い続けることによって負極では次第に Zn^{2+} が、正極では SO_4^{2-} が増加していくのでイオンを透過させることで、電荷のバランスを調整するためです。

5 乾電池の原型の発明

1866年にフランスの科学者のルクランシェはルクランシェ電池を発明しました。この電池では電解質として塩化アンモニウム NH_4Claq 、正極として炭素 C、減極剤として二酸化マンガン MnO_2 、負極として亜鉛 Zn を用います。減極剤というのは、分極が起きるのを防ぐ物質のことです。ここで負極、正極での反応式は以下のようになります。



しかし、このルクランシェ電池には問題点があります。それはボルタ電池で使われていた液体からルクランシェ電池ではゲル状になったものの、電解質の NH_4Claq がこぼれてしまうことです。そこで、1888年ドイツのガスナーは電解液を石膏で固めた電池を発明しました。これが現在のマンガン乾電池です。また、現在主に使われているアルカリ乾電池はマンガン乾電池では電解液として酸性溶液 (NH_4Cl) を用いていたのに対し、塩基性溶液 (KOH) を用います。アルカリ乾電池はマンガン乾電池よりも長持ちすることが特徴です。アルカリ乾電池の負極、正極での反応式は以下のようになります。



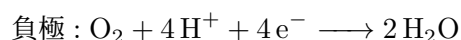
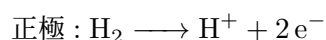
6 化学電池の分類

そもそも、化学電池というのは三種類に分類されます。

■一次電池 化学エネルギーを電気エネルギーに一方向に変換し、放電が一度だけ可能な電池。ここまで紹介してきたものは一次電池に該当します。

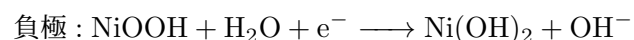
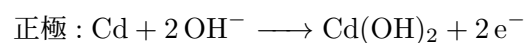
■二次電池 放電過程では化学エネルギーを電気エネルギーに変換しますが、放電時とは逆方向に電流を流すことで、電気エネルギーを化学エネルギーに変換して充電をするという蓄積が可能な電池。

■燃料電池 水素と酸素の化学反応（水の電気分解の逆反応）により、電力と熱を発生させます。電解質を移動するイオンが H^+ である場合、触媒として白金 Pt を用い、負極と正極での反応式は以下のようになります。



7 二次電池の発明

二次電池は、先ほど説明した一次電池に約 60 年の遅れをとり、1859 年にフランスのプランテによって発明されました。この電池は二枚の鉛板の間に二本のテープを挟んで円筒状に巻き、希硫酸中で充放電を繰り返して正極が二酸化鉛 PbO_2 、負極が鉛 Pb の鉛蓄電池でした。その後、1899 年にスウェーデンのユングナーが充電池の原形であるニッケル・カドミウム蓄電池（ニカド電池）を発明しました。正極にオキシ水酸化ニッケル $NiOOH$ 、負極にカドミウム Cd 、電解液に KOH aq を用いたアルカリ蓄電池です。放電時の負極と正極での反応式は以下のようになります。なお、充電時は放電時の逆反応になります。



しかし、カドミウムは有害物質で廃棄時に環境に悪影響をもたらすことから、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池が開発され、使用されるようになりました。

8 おわりに

電池の発明の歴史は 200 年以上も遡ります。そして現在も、環境に優しいものや人々が使いやすいものへと日々進化しています。この部誌を読んで身の回りの電池について興味関心を持っていただけると嬉しいです。ここまで読んでいただきありがとうございました。

9 引用・参考文献

Wikipedia 「ガルヴァーニ電池」 <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%82%AC%E3%83%AB%E3%83%B4%E3%82%A1%E3%83%BC%E3%83%8B%E9%9B%BB%E6%B0%97>

Wikipedia 「ルクランシェ電池」 <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%AB%E3%82%AF%E3%83%A9%E3%83%B3%E3%82%B7%E3%82%A7%E9%9B%BB%E6%B1%A0>

Wikipedia 「ニッケル・カドミウム蓄電池」 <https://ja.wikipedia.org/wiki/%E3%83%8B%E3%83%83%E3%82%B1%E3%83%AB%E3%83%BB%E3%82%AB%E3%83%89%E3%83%9F%E3%82%A6%E3%83%A0%E8%93%84%E9%9B%BB%E6%B1%A0>

アスコルビン酸合成における保護基

高1 黄叙晨

1 はじめに

アスコルビン酸（ビタミン C）の合成方法は多岐にわたる。たとえば、光合成植物では D-マンノースと L-ガラクトースを代謝中間体として進行する D-Man/L-Gal 経路によってアスコルビン酸が合成されておりこれが生体内で重要な役割を果たしている。もちろん人間にとってもビタミン C は抗酸化作用や免疫力上昇など重要な役割を持っている。こんかいはそんなアスコルビン酸の工業的製法であるライヒシュタイン法について調べる。

2 概要

ライヒシュタイン法は 1933 年に、ノーベル賞受賞者であるタデウシュ・ライヒシュタインが、チューリッヒのチューリッヒ工科大学の研究室にいたときに、自身と彼の同僚によって考案されたといわれている。その後 1934 年にホフマン・ラ・ロシュによって売却された。ライヒシュタイン法は、高い変換効率、安価で入手しやすい原材料（出発は D - グルコース）、そして中間体が化学的に安定であるなどの利点があげられる。この製造法は長きによって改良されていき、ビタミン C の収拾の効率は向上してきた。

3 合成経路について

- ①ニッケル触媒を用いて D-グルコースを D-ソルビトールに還元する。
- ②微生物アセトバクターを用いて L-ソルボースに酸化する。
- ③アセトンと硫酸で処理し、ジアセトンソルボース（2,3,4,6-ジイソプロピリデン-L-キシロ-2-ヘキソフラノース）を得る。
- ④過マンガン酸カリウムにより 2 ケト-L-グロン酸に酸化する。
- ⑤生成された化合物の水分を除去してエノール化およびラクトン化を行うことで、アスコルビン酸が得られる。

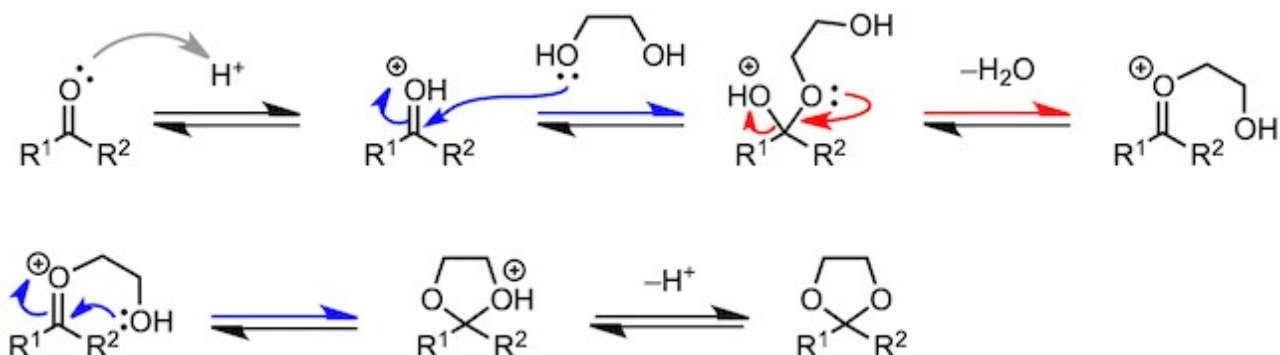
4 ③、④の反応機構について

③、④以外は比較的単純な反応なので説明を割愛するが③、④の反応はアスコルビン酸合成において非常に重要な反応経路をたどるので今回説明することにする。ここでは L ソルボースの C1 ヒドロキシ基をほかのヒドロキシ基に影響されずに選択的に酸化されることを考える。そのまま酸化してしまうと、C3~C6 についているヒドロキシ基も一緒に影響してしまうのである。

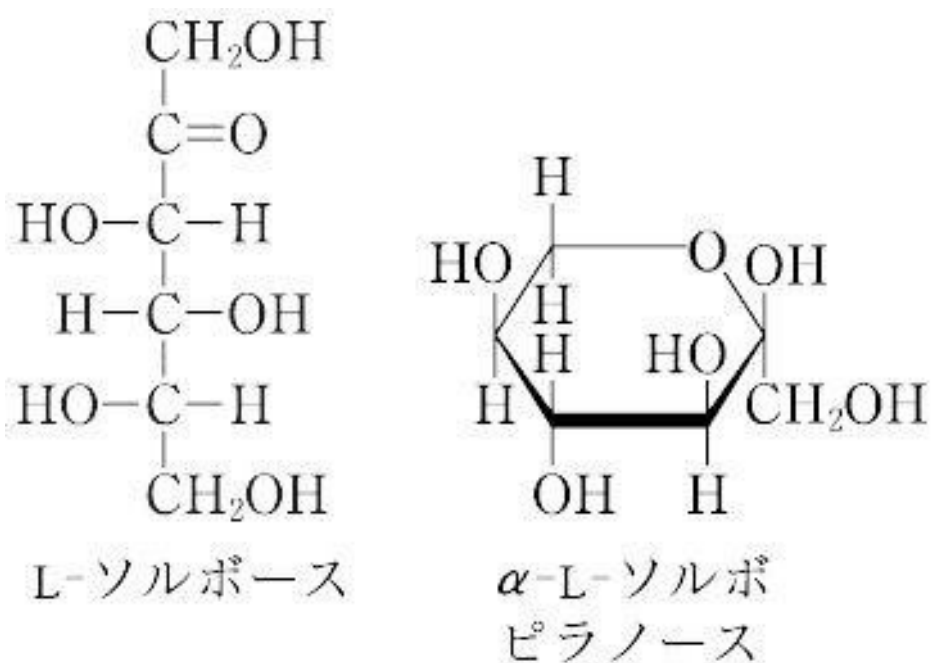
ソルボースは C5 のヒドロキシ基が、C2 のカルボニル基に付加することによって環状ヘミアセタール構造をもって存在する。そこで C2 と C3 のヒドロキシ基と C4 と C6 のヒドロキシ基がそれぞれ立体的に同じ方向にある。ここで C1 以外のヒドロキシ基が酸化しないように保護をするために、それぞれ隣接している C2 と C3 のヒドロキシ基、C4 と C6 のヒドロキシ基を酸性条件下の、過剰なアセトンで環状アセタールを形成することを考える。これによって前者は五員環の環状アセタール、後者は六員環の環状アセタールとして保護されることとなる。そうなれば後は残りの C1 のヒドロキシ基を過マンガン酸カリウムによって酸化してカルボキシ基を選択的に得ることができたの

である。のこりは脱保護すればよい。

5 環状アセタールの反応機構について



反応機構は上の図のようになる。最初はケト基の O 原子が求核剤として酸の水素イオンを攻撃する。その後カルボニル炭素に二分し付加反応することによって、環状アセタールが形成されている。また途中で脱水もされているため、この反応ののち水分を除去する工程が必要になってくるのである。とくに環状アセタールは非環状アセタールとはことなって生成エンタルピーが非常に低く、比較的安定しているのである。よってほかの化合物との反応性も乏しく、保護基として働く。また、脱保護はこの反対の経路をたどる。



※ L ソルボースの環状ヘミアセタール構造
C5 のヒドロキシ基が、C2 のカルボニル基に付加している。

お手元の科学

高3 矢治文哉

1 はじめに

現代を見てみると、様々な機器に溢れています。その中でも最も目にするのはやはりスマホではないでしょうか。あなたも手元にあるであろうスマホには様々な部品が使用されています。CPU、液晶ディスプレイ、スピーカーなどなど、それぞれすべてが物質の化学的、物理的特性を用いて作られた科学力の結晶です。今回はそのような部品の一つであるメモリについて、その大まかな仕様から各部品の仕様や動作の機序について、科学的な視点を交えてお話ししようと思います。

2 メモリの仕様

概念として、メモリとはアプリが使いたいデータを一時的に保管しておく場所です。メモリにはセルという、データを保存する領域が1単位ずつ並んでおり、それぞれに1と0のどちらかを保存しておけます。

普通「メモリ」というと二つの種類が存在します。自由に書き込み、読み出しができるRAMと、読み取り専用のROMです。PCやスマートフォンに入っているのは前者なのでここからはRAMに焦点を絞って説明をします。

RAMには2種類存在しDRAMとSRAMといます。DRAMにはセルとして記憶素子が入っていて、記憶素子にはトランジスタとコンデンサが入っています。トランジスタはコンデンサに電力を流すかを定めるスイッチです。これによってコンデンサに電圧をかけるかどうかを決めています。コンデンサは電荷をためることができ、これはある一定以上の電荷がたまっていると1、それ以下の時は0というデータを表しています。しかし、コンデンサにためられた電荷はモバイルバッテリーの電池を放置すると充電が減るかの如く、時間が立つと放電してしまいます。よって、定期的にデータを読みだして書き込みなおしています。しかし製造が簡単で面積効率がよく安いので大容量を搭載することができます。PCやスマホでメモリ〇〇GBと書いてあるのはこちらです。SRAMはセルとしてフリップフロップ回路という、状態を記憶している回路を使用しているので放電などがなく、書き込み直す必要がないので高速に読み書きができます。しかしこの回路は製造が難しく、高価です。そのためCPUのが一時的においておきたいデータの保存場所など容量はそこまで必要ないけれど速度が重要視されるところに使用されます。

では、メモリに入っている記憶素子やフリップフロップ回路はどのような物質によって動作しているのでしょうか？

3 DRAMの電源スイッチ トランジスタ

トランジスタの話をする前にまずは半導体について説明します。半導体にはよくシリコンが使われます。半導体であるには共有結合が形成でき、結晶構造を作ることができる必要があります。これは4つの最外殻電子をもつ元素によくみられる性質で、シリコン、ゲルマニウムなどが当てはまります。シリコンはその中でも入手、精錬が容易で、純度を高めやすいことがよく使われる要因です。このほかにも半導体にはゲルマニウムなどもありますが高温条件下での劣化や高い価格などの理由によってシリコンほどの競争力を持ちませんでした。

シリコン結晶単体ではほぼほぼ電流が流れませんがここに不純物を混ぜると特性が変化します。例えば3つの最外殻電子をもつホウ素などを添加すると、シリコンは4つの電子で結晶を構成するので1つ電子が不足します。先ほどの単体の状態では動ける最外殻電子が存在しないため電子が移動できず電流が流れませんが、不足した部分があると

そこに向けて電子が移動するという性質が発現します。この状態では電子が移動することができて電流が流れることができます。同様に、5つの最外殻電子をもつリンを添加すると、今度は電子が1つ余ります。余った電子は自由に動くことができ、その結果電流を流すことができるようになります。前者の電子が不足しているものをP型半導体(電子が不足している場所が移動するので正の電荷が移動しているように見える)、後者の電子が余っているものをN型半導体といいます(電子が余っているので負の電荷が移動している)。

さて、ここからはトランジスタの話です。メモリのセル領域に使われているトランジスタはNチャネル型MOSという種類で、これは先ほど書いた通り1と0を切り替えるために使われます。これはN型半導体をP型半導体の間隔をあけて埋め込んだ構造をしています。導線はN型半導体に接続されています。間隔をあけてくっつけているのでN型半導体同士の間隔があいており、電子が不足しているP型半導体に邪魔されて電子が移動できないので、この状態ではNチャネル型MOSトランジスタは絶縁体の役割をし、電流を遮断します。ここで正の電圧をN型半導体の間(ゲートと呼ばれる)にかけます、正の電場をN型半導体の間に生成すると、正の電場の中では電子が電場の源によってきます。すると、先ほどは電子が不足している領域が、電子が余っている領域に変化するというわけです。この状態では邪魔する不足領域がないので、導線のように電流がながれます。

こういうわけで、Nチャネル型MOSはゲートに電圧をかけると電流が流れ、ゲートに電圧をかけない0状態では電流がとまる、という非常に都合のいい動作をします。半導体には二種類あるのでPチャネル型MOSもあるのですが、こちらは一定電圧以上では電流をとめ、それ以下になると電流を流すという動作をします。しかし、これは電子が不足している領域自体が移動するという特性上、電子の移動が起こりづらく、NMOSに比べて抵抗が大きく電流が小さくなりがちです。よってメモリではNMOSが使われるのです。ただし、6章でSRAMの仕組みを理解するのに必要ですので一応覚えておいてください。このようにトランジスタ一つにもシリコンやそれに添加するリンやホウ素などが使われています。

4 DRAMの状態保存装置 コンデンサ

記憶素子にはもう一つ、コンデンサという部品があります。コンデンサは電気をためることができます。コンデンサにも種類があり、それぞれMOMコンデンサ、MIMコンデンサ、MOSコンデンサといいます。それぞれ次のような性質を持っています。

MOMコンデンサ

安価で、コンデンサの基板に電流が流れてしまいやすいせいで、回路に干渉しやすく、面積当たりの容量は小さい。

MIMコンデンサ

高価で、基板の干渉が少なく、面積当たりの容量が大きい。

MOSコンデンサ

価格はMOM以上MIM以下で、基板が電気を通しづらく、コンデンサに加えられた電場によって容量が変わるが、MIMより与えられた電場によっては面積当たりの容量が高いこともある。

MOMコンデンサでは省スペース化はできず、MOSコンデンサでは電圧の維持をする必要があるためメモリではあまり役に立ちません。よってたとえ高価だとしてもMIMコンデンサが使われています。

ではそのようなMIMコンデンサの構造を見ていきましょう。図1はコンデンサの一例です。まず上下についているTiNは電極です。今回は窒化チタンが使われています。これはなるべく高い値の時は電子がとんでいきにくく(仕事関数が大きいという)、それによって電流が外部に漏れにくくなります。その下のinterfaceはコンデンサ本体と電極の接続を高品質に行うための境界の役割をしてい

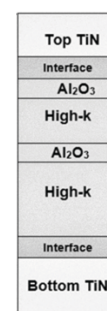


図1

て、ここでも漏電を減らしています。またこれと電極の間は化学的に結びつきやすいものが使われていて接着力を強めています。また電極とコンデンサ極板の間で反応を防ぐバリアの役割を持っています。チタンやタンタルなどが使われています。コンデンサ極板はなるべく導電性が高いものが使われます。アルミニウムや銅などが定番です。High-k とは高誘電体のことで、誘電率の高い物質です。誘電率が高ければ高いほど、コンデンサの容量が上がり、容量が上がればコンデンサが 1 なのか、0 なのかの見分けが付きやすくなります。HfO₂、BaTiO₃ などが代表例です。BaTiO₃ は立方晶ペロブスカイト型の構造をしています。これは立方体の各面の中心、頂点、立方体の中心に元素を置く結晶構造です。27 度付近では結晶構造が歪み、チタン原子が立方体の中心からずれます。チタン原子は正の電荷をもっているので結晶全体が帯電します。これは自発分極と呼ばれ、誘電率が高い状態になります。HfO₂ も場合によっては原因不明の自発分極を起こすので、工業的に有用性が高いとして様々な部品に使用されています。

コンデンサでは電極の大きい仕事関数、Interface のバリア、コンデンサ極板の伝導性、高誘電体の高い誘電率によって、メモリの正常動作を支えているのです。

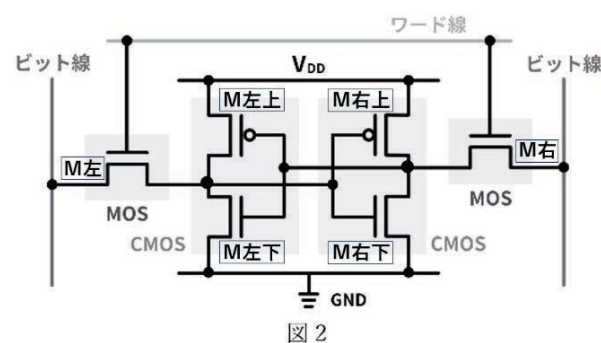
5 SRAM の記憶装置 フリップフロップ回路

フリップフロップ回路では DRAM のトランジスタで扱った PMOS、NMOS を組み合わせた CMOS(図 2 を参照) という回路を 2 つ使用します。さらにそこに状態を書き込むために NMOS を 2 つ使用します。この合計 6 つで先ほどの DRAM の記憶セル 1 つの役割を果たします。PMOS、NMOS の製造コストが高く、積み上げるのも難しいために容量が少なくなってしまうのです。とはいえ原理的には先ほどの NMOS、PMOS の組み合わせなので必要な物質などは変わりません。

6 SRAM の仕組み

とはいえ、ここで SRAM について終わると寂しくなってしまうので最後に SRAM の仕組みについて解説しようと思います。興味があるならぜひ見ていってください。

図 2 には SRAM の記憶セル 1bit が図示されています。VDD と書かれた電線には電圧がかかっていて、GND と書いている電線は電圧 0 で固定です。このかかっている電圧を D と置きます。丸のついたものが PMOS で縦棒につながっている電圧が 0 なら電流が流れます。丸のない PMOS のようなものが NMOS です。電圧が 0 以外なら電流が流れます。ワード線という名前の電線がつながっている MOS と書いてあるものは同様に NMOS です。ではまず流れを一つ一つ説明しましょう。ここでは読み取り動作時に左のビット線の電圧が上昇したら 1、右の電圧のビット線が上昇したら 0 ということにします。また MOS が電気を通す状態を ON、遮断している状態を OFF と表記します。



電源オフ

電源オフ状態の時は VDD にも電圧がかかっていません。回路のすべての電圧は 0 となっています。このときこのセルは「データなし」という状態です。

電源 ON

電源を入れると VDD に電圧がかかります。しかし、どちらの NMOS にも電圧がかかっていないので電流は流れません。まだ「データなし」です。

1 を書き込み

まずワード線に電圧をかけます。左右の NMOS に電圧がかかり左のビット線の電圧が右の NMOS と PMOS に、右のビット線の電圧が左の NMOS と PMOS にかかります。今回は 1 を書き込むので左のビット線の電圧を D、右のビット線の電圧を 0 にしてみましょう。この時 M 左上には電圧 0 がかかるので ON になり、左下は電圧 0 なので OFF です。よって左は VDD から電圧を受けます (左の電圧=D)。右はその逆で左から電圧 D を受けるので右上は電圧 D を受けるので OFF、右下は ON となります。よって電圧 0(右の電圧=0) と接続されます。この状態でワード線の電圧を 0 にしてみましょう。そうすると左右の NMOS がオフになるので電氣的に切り離されます。しかしここで現在の状態を見てみると面白いことがわかります。☒ 左の MOS 群の縦棒には 0 がかかったままです。よって M 左上は ON のままで、右側に電圧をかけ続けます。右は縦棒には D がかかったままです。よってこちらも M 右下が ON で維持されます。このように VDD に電圧をかかっている限り状態が維持されるのが SRAM の特徴です。最後に読み取り時に保存されているデータを壊さないようにビット線をそこに電圧を与えていた回路から切り離しましょう。次の読み取りをするときはここに電圧がかかっていたら状態が上書きされてしまいます。この状態のビット線は次にワード線に電圧を与えたとしても、ビット線が電源回路から切り離されているので、メモリセル内の MOS の状態が変化するほどの電圧の変化はありません。

1 を読み取り

先ほどの状態からワード線に電圧をかけます。このとき、左ビット線の電圧はメモリセルの左の導線にかかっている電圧 D を受けるので上昇します。よって保存されているデータは 1 だったとわかります (冒頭を参照)。

0 を書き込み、読み取り

ワード線をオンにして左の電圧を 0、右の電圧を D としましょう。左下が ON になり、左の電圧は 0 で固定、右上が ON になり、右の電圧は D で固定されます。そしてこれはワード線をオフにしてももちろん続きます。ビット線に電圧をかけるのをやめてみましょう。右の電圧は電圧 D を受けて上昇したままです。これで 0 だとわかります。

このように、仕組みとしてはあまり複雑なものではありません。この単純な仕組みが SRAM の高速動作を支えているのです。

7 おわりに

どうでしょうか。身の回りにある化学を少しだけでも感じていただけたでしょうか。このような工業製品の設計には化学は必要不可欠です。今回は紹介しませんでした。製造にも化学反応が密接にかかわっています。そして化学だけではなくありません。コンデンサや半導体は物理ですし、回路設計は工学や情報の分野です。化学を含む科学は決して学校で習って使われないものではありません。我々の社会を、生活を便利にしてくれる素晴らしいツールなのです。これを読んで学問に、科学に興味を持って、少しでも好きな人々が増えるように、という願いをもってこの記事を終わろうと思います。

8 参考文献

Column 内の半導体入門講座

<https://www.success-int.co.jp/japanese-home/books/>

MOM コンデンサ、MIM コンデンサ、および MOS コンデンサの違い

<https://www.ansys.com/ja-jp/blog/difference-between-mom-mim-mos-capacitor>

https://www.nagoya-u.ac.jp/researchinfo/result/upload_images/20250819_plasma_1.pdf

DRAM Scaling with High Work Function Electrode Materials

<https://www.eugenustech.com/blog/dram-scaling-with-high-work-function-electrode-materials>

SRAM とはなにか

<https://semi-journal.jp/basics/device/memory/sram.html>

CN121548055A

<https://patents.google.com/patent/CN121548055A/en>

JP6346910B2

<https://patents.google.com/patent/JP6346910B2/ja>

第2弾、ウェハ表面を保護する酸化工程

<https://semiconductor.samsung.com/jp/support/tools-resources/fabrication-process/eight-essential-semi>

スライド1

<https://kobaweb.ei.st.gunma-u.ac.jp/warehouse/2017-10-24nakatani.pdf>

寄生成分とは？（回路図の理想と現実） ～ 配線や部品の中も回路図なんですよ！

<https://www.wti.jp/contents/blog/blog200930.htm>

半導体ウエハーとは — 役割・原料・製造プロセスを解説

<https://agus.co.jp/?p=7155#i-6>

2-3. ゲルマニウム（Ge）とその応用

<https://otis-group.com/blog/gyoukai/zairyo-kakou/2-%E5%8D%8A%E5%B0%8E%E4%BD%93%E6%9D%90%E6%96%99%E3%81%AE%E7%A8%AE%E9%A1%9E%E3%81%A8%E7%89%B9%E5%BE%B42-3%E3%82%B2%E3%83%AB%E3%83%9E%E3%83%8B%E3%82%A6%E3%83%A0ge%E3%81%A8%E3%81%9D%E3%81%AE%E5%BF%9C/>

光と化学

高3 亀山 凜誠

1 はじめに

こんにちは、79回（高3）の亀山です。灘校化学研究部誌をお読みいただき、ありがとうございます。

この記事では、主に光化学の分野について扱いますが、その前に、光そのものについて語らせてください。この節では、前期量子論の走りなどについて長々と語っているだけなので、華麗に読み飛ばして頂いてもかまいません。

1.1 光の正体とその歴史

さて、皆さんは『光の正体』について考えたことがあるでしょうか。よく聞く話では、「光は波（電磁波）であり、粒子（光子）でもある」ということでしょう。この文言は厳密には間違っているのですが、その指摘は後にしましょう。光が波であるか、はたまた粒子であるかという議論は、科学史としてもとても興味深いもので、歴史としては17世紀のニュートンの時代まで遡ります。

■17-18世紀 ニュートンは、「光が物体によって遮られると、鮮明な影ができる。もし光が波ならば、波特有の現象である回折（波が物質に遮られてもその物体の裏側に回り込む現象）が起こるので、くっきりとした影はできないだろう」という旨の主張をし、粒子説を支持しました。

これに対して、同じころホイヘンスという物理学者は、「光同士が互いにぶつかり合っても、何の影響もなくそれぞれ直進する。もし、光が粒子ならば、衝突して進行方向が変わるだろう」と主張し、波動説を支持しました（1690年）。当時はニュートンが万有引力の発見などで名声を得ていたこともあり、波動説は100年ほど相手にされなかったようです。

■19世紀 そこから約100年後の1801年（1803年、あるいは1805年とも）トーマス・ヤングという物理学者が、二重スリットを用いたヤングの実験で干渉光を観測し、ここから波動説が一気に優勢になります。ですが、波が発生するためには媒質が必要です。音なんかは気体・液体・固体によって伝達されますが、真空中では伝わりません。一方、光は、太陽光などがそうであるように、宇宙などの真空中でも伝わります。そこで当時の科学者たちは、真空中にも存在する、光を媒介する『エーテル』という物質があると仮定しました。（※ここでいう『エーテル』は、化学で用いるエーテルと区別するため二重かっこをつけています。）

この『エーテル』という概念は、電磁気学分野でのファラデーの近接作用説にも必要とされました。というのも、クーロン力（帯電した2粒子間に働く力）は空気中のみならず、真空中でも働きます。また、ニュートン力学では、万有引力を除くすべての力は、直接的な接触によって伝えられると考えられていました。このことから、真空中でもクーロン力が働くのは真空中に『エーテル』があるからだ当時の科学者たちは考え、必死に『エーテル』を探しましたが、発見されることはありませんでした。

マクスウェルがマクスウェル方程式を1864年に完成させたのち、1868年に方程式を基にして電磁波を理論的に予測し、その速度が光速とほぼ一致することから、光は電磁波の一種であると結論付けます。

一方で、当時は製鉄業が盛んでしたが、良質な鉄の製造には炉内の温度の把握が必要でした。ここで、炉の壁面のような高温の物体が放射する光（電磁波）を理論的に解析し、定式化しようとした。しかし、光を波として扱って立式すると（古典論的に）、実測値と大きく乖離してしまいます。そこで、1900年、マックス・プランクが光のエ

エネルギーはとびとびの値 (1、2、3 のように) をとるとして Planck の式を作りました。ここから、20 世紀の間に、物質や光が粒子性と波動性を同時に示す二重性という基礎概念に基づいた量子論が形作られていきます。

■結局のところ 長々と語ってきましたが、結局のところ光の正体は何なのでしょう。私自身の言葉で説明すると誤解を招きかねない話なので、信用できる本^{*1}によると、「ボーアは相補性という概念を導入して用いた。この考え方によれば、電子も光も、ある実験では粒子のように振舞い、ある実験では波動のような性質を示す実在である。粒子とか波とかいう言葉は不完全なもので、巨視的現象を表すのには使えるが、微視的な世界の現象を表現するには用いられない。電子に対しても光に対しても、粒子像や波動像はその一面を示すに過ぎず、その両方を合わせて完全になるという意味で相補的なものである。」とあります。ここまで語ってきたのも、「光は波動であり粒子でもある」という文言が、いささか誤解を含んだまま広まっているように思えたからです (言い訳)。

読んで下さっている皆さんには、「光や電子は、波動でも粒子でもなく量子的な場であり、これを表現するのに数学的な方法 (Schrödinger 方程式とか行列力学とか) が適している」ということを少し気にかけて頂きたかったです。

1.2 光についての前提知識

この小節では、光化学を語るのに必要であろう光についての知識を確認します。

■光子のエネルギーと運動量 アインシュタインの光量子仮説より、光子 1 個のエネルギー E は、 h (プランク定数) と ν (光の振動数) を用いて

$$E = h\nu (= \frac{hc}{\lambda}) \quad (1.2.1)$$

で表されます。また、運動量 p は

$$p = \frac{h\nu}{c} (= \frac{h}{\lambda}) \quad (1.2.2)$$

で表されます。また、光の波動性から光速 c と λ 、振動数 ν について

$$c = \nu\lambda \quad (1.2.3)$$

という関係式が成り立ちます。

2 光によって起こる化学反応

一般的な化学反応では、加熱により反応に必要な活性化エネルギーをまかなったり、あるいは触媒により活性化エネルギーそのものを下げることによって効率的に反応を進めます。ですが、一部の反応では、光を用いる方が反応が起こりやすかったり、逆に光でしか反応が起こらないこともあります。その原理と、実際の例について見ていくことにしましょう。

2.1 Woodward-Hoffmann 則

Woodward-Hoffmann 則は、1965 年に、ロバート・バーンズ・ウッドワードとロアルド・ホフマンによって発表された、ペリ環状反応 (π 電子系を持ついくつかの結合が環状の遷移状態を経て反応中間体を作らず一気に環を作る反応) についての法則です。この法則は、「反応の前後で、反応に関わる電子を含む分子軌道の対称性は保存される」と主張するものです。この文言だけではわかりづらいので、エチレン 2 分子からシクロブタンが生成する反応を例にとって見ていきます。

^{*1} 小出昭一郎著. 量子力学 (I) (新装版). 裳華房, 2022, p.18

2.2 [2+2] 光環化付加反応

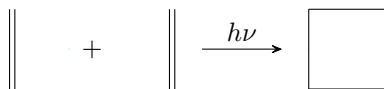


図1 エチレンの [2+2] 光環化付加反応によるシクロブタンの生成

図1の反応では、エチレンの π 結合が切れ、新たにシクロブタンの σ 結合が作られています。また、これに関わる分子軌道についても考えると、対応する2つの π^* 結合が切れて σ^* 結合が作られています。これらの分子軌道について、反応系（2分子がある程度近づいた状態）および生成系（今回はシクロブタン）の各軌道とそのエネルギーをまとめた図を以下に示します。

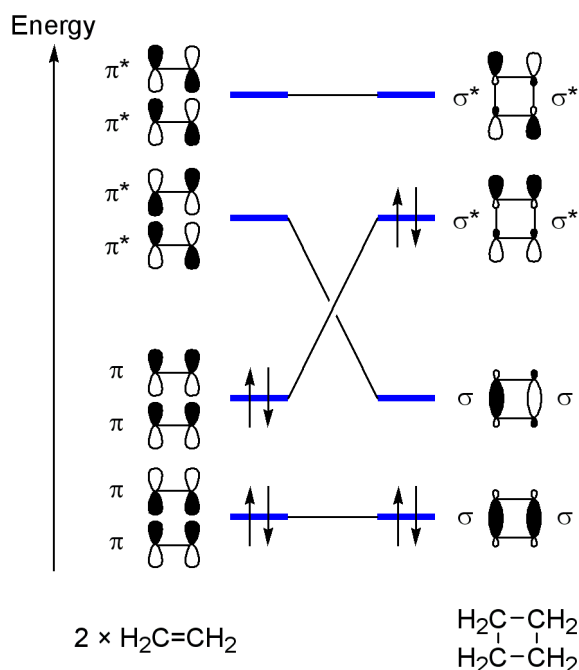


図2 基底状態の軌道相関図

図の白黒の色分けについては、波の凸凹を表しているようなものだと思います。同じ色が重なれば強め合い、異なる色が重なれば弱めあうということです。

図2の左側の部分では、2分子のエチレンの π 軌道が近づいてできる2つの軌道にそれぞれ2電子ずつ（上矢印と下矢印）入っており、また、 π^* 軌道2つによってできる2つの軌道には電子が入っていません。これらの軌道の組み合わせがどう反応後の軌道を形作っているかは図の中央から右に示す通りです。

ここで注目してほしいのは、反応前のエネルギーが2番目に高い軌道の組と3番目に高い軌道の組が作る生成系の軌道は、エネルギーが逆転しているということです。なので、反応後において電子はエネルギーの低い軌道から順に入っていくのか、というそういうわけではなく、反応前に電子が入っていた軌道が形作る軌道に電子が入ろうとします。これがWoodward-Hoffmann則で主張されている、「軌道の対称性が保存される（位相の）」です。ですが、前述のように電子が軌道に入ろうとするならば、生成系のエネルギーが加熱などで供給できるエネルギーよりはるかに高くなってしまい、反応は起こりません。これを対称禁制といいます。

では、光を用いた場合はどうなるでしょうか。

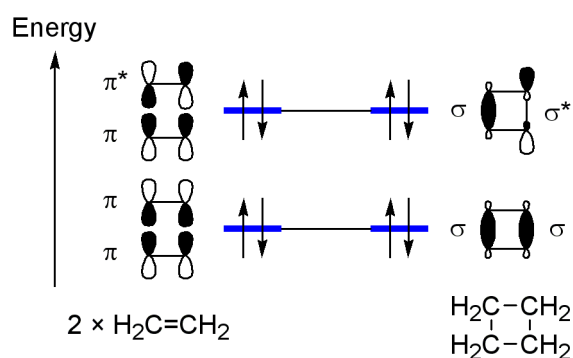


図3 1電子励起状態の軌道相関図

光を反応系に照射すると、図の通り、片方のエチレンにおいてもっともエネルギーが高かった1電子が励起され、 π^* 軌道に入るので、図の左のような軌道に電子が入っています。これが反応後には右のような軌道を形作り、これらは軌道の対称性が保たれているので、電子はそのまま入ることになります。生成系の軌道についてみると、 σ 結合に電子が3つ、 σ^* 結合に電子が1つ入っています。これは生成系においても電子が1電子励起されていることを表しています。ここで反応前後のエネルギーについて考えてみると、反応前には光によって1電子励起されているため、反応に必要な活性化エネルギーの壁を越えて反応が進むと考えられます。このような反応は対称許容と呼ばれています。

このように、光によって電子を励起することによって、反応に関与する電子を、反応に都合の良い軌道へ移すことが可能なことがあります。これが光で反応を起こすことの強みです。

2.3 光触媒反応

光反応があるということは、もちろん光触媒を用いた反応も開発されてきました。ここでは、その反応の一例とその反応機構についてフロンティア軌道論を軸に説明していきます。図4に、光触媒を用いる反応の一例を示しました。

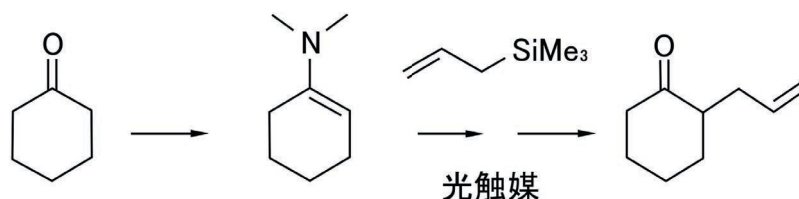


図4 光触媒反応の一例

一段階目の反応では、シクロヘキサノンとアミンが酸触媒下で脱水縮合を起こすことでエナミン (1-(ジメチルアミノ)シクロヘキサノン) が生成しています (詳しい反応機構は省略します)。

ここで注目したいのが二段階目の反応です。二段階目の反応では、まず Ru 光触媒が光によって励起されて HOMO (最高被占軌道、電子が入っている分子軌道のうちもっともエネルギーが高いもの) に入っていた2電子のうち1つが LUMO (最低空軌道、電子が入っていない分子軌道のうちもっともエネルギーが低いもの) へ移り、それぞれ SOMO、SOMO' となります (図5を参照)。

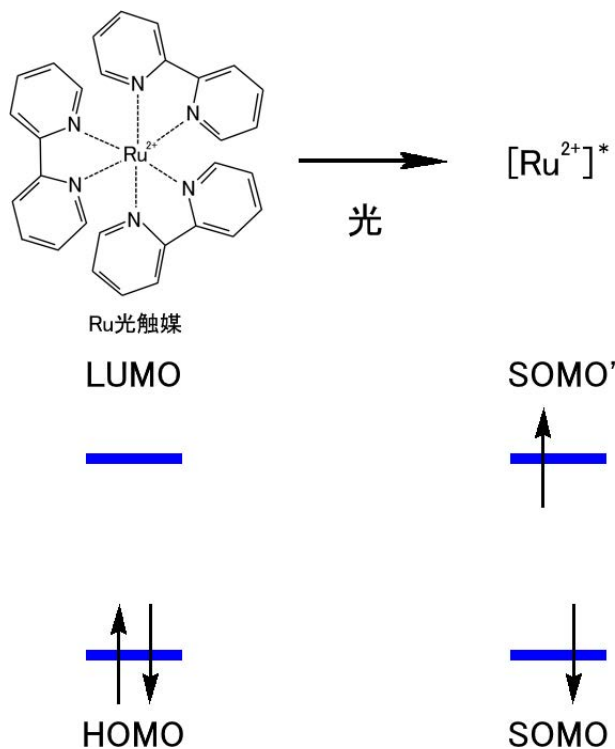


図5 Ru 光触媒の励起と分子軌道

次に、Ru 光触媒に出来た SOMO は、エナミンの HOMO よりエネルギーが低いため、エナミンから Ru 光触媒へ 1 つの電子が移動し、エナミンのラジカルカチオンができます。この時、エナミンのラジカルカチオンは正電荷を帯びているため、分子軌道が電荷が中性の状態よりも安定化され、エネルギーが低くなります。よって、ラジカルカチオンは次の反応で電子受容体として働きます。また、ラジカルカチオンに新たにできた SOMO は中世分子の HOMO 由来、つまり $\pi_{C=C}$ 軌道に窒素の孤立電子対に由来する n_N 軌道が混じった軌道となるので、二重結合を成す炭素のうち、窒素と結合していない方の炭素上で軌道が大きな広がりを持ちます（図6を参照）。これは電子供与体の軌道と大きく重なりあうことが出来るという理由から、無置換の炭素上で反応を起こしやすいということを意味します。

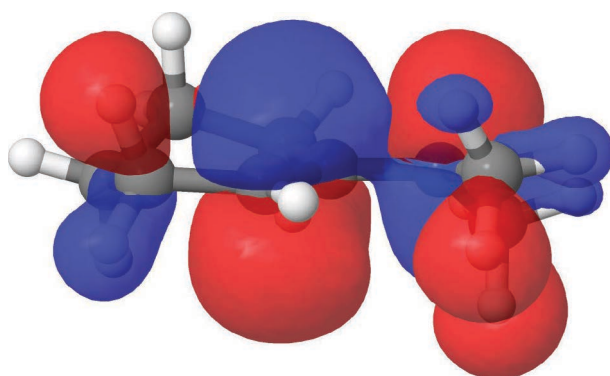


図6 エナミン (1-(ジメチルアミノ)シクロヘキサン) の SOMO

最後に、エナミンとアリルトリメチルシランとの反応について説明します。先述した通り、この反応においてエナミンは電子受容体として、アリルトリメチルシランは電子供与体として働きます。軌道論的には、アリルトリメチルシランの HOMO からエナミンの SOMO へ電子が移ることによって反応が起こります。では、アリルトリメチルシランの HOMO について詳しく見ていきましょう。

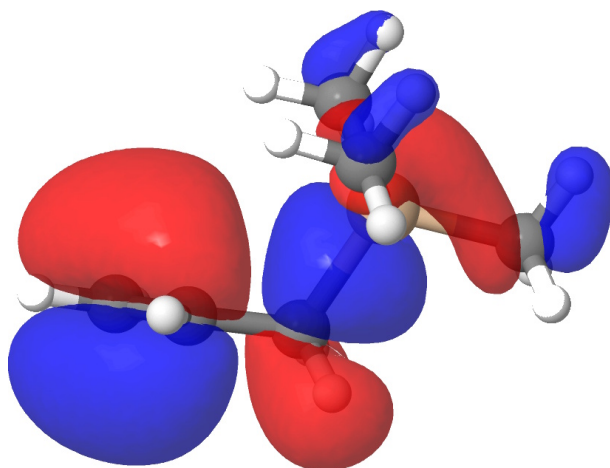


図7 アリルトリメチルシランの HOMO

図7の左側を見ると、 $C=C$ 二重結合の部分に $\pi_{C=C}$ 軌道を主成分とする軌道が見えます。また、その少し右側を見ると、 $C-C$ 一重結合の周りで位相が入れ替わっていることから、もこの付近で混ざっていることが伺えます。そして、図中央の $C-Si$ 結合上にある軌道を見ると、 σ_{C-Si} 軌道も混ざっていることが分かります。

この軌道から電子が出ていくということは何を意味しているかということ、 $C=C$ 二重結合は弱まり、逆に反結合軌道であった $\pi_{C=C}^*$ 軌道が弱まることから $C-C$ 一重結合は二重結合になりやすくなり、 σ_{C-Si} 軌道が弱まることから $C-Si$ 結合は切れやすくなります。ここで、もう一度、図4と照らし合わせると、その通りに反応が起こっていることがわかると思います。そして、その後は光触媒を用いない類似の反応であるストークスエナミン反応と似た反応経路を辿り、光触媒反応は完結します。

3 発光を伴う反応

光化学といえば、化学発光も語るのに欠かせません。今回は、化学発光の中でも特に有名な、ルミノール反応とペンライトなどの内部で起こる過シュウ酸エステル化学発光について扱います。

3.1 ルミノール反応

この小説では、ルミノール反応について触れていきます。おそらく、「ルミノール」という名前はどこかで聞いたことのある人も多いでしょう。というのも、ルミノール反応は青白い発光が美しいので、よく化学実験ショーの題材にされたり、あるいは警察の鑑識などで血痕の鑑識にルミノール試験が用いられることが多いのも相まって知名度の高い化合物の1つではないでしょうか。では、どうやってルミノールが発光したり、あるいは鑑識に使われたりするのでしょうか。

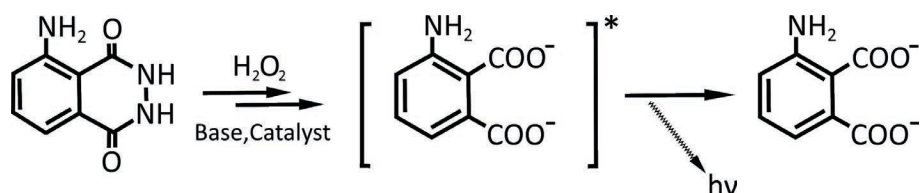


図8 ルミノール反応の反応式

ルミノール反応の反応機構は完全には明らかになっていないので、諸説ある中でおおよそ意見が一致している部分を図8に示しました。図8の左側で示した反応は、ルミノールが、塩基性条件のもと、鉄、銅、コバルト、あるいは特定の酵素といった触媒下で過酸化水素により何段階かで酸化分解されて3-アミノフタル酸のジアニオンが生成するというものです（この2つの矢印は、多段階反応が起こっていることを示していますが、この部分の機序は諸説あるので割愛させていただきます。）。また、この反応は触媒なしではほとんど進行せず、逆に少しの触媒で反応が進みます。加えて血液中に含まれるヘモグロビンは鉄錯体を含むため、血液に鋭敏に反応するという特徴を持つわけです。しかも、鑑識対象を触媒として用いるので、微量の痕でもしっかり反応が検出できるというわけです。

さて、次に図8の右側の発光にかかわる反応についてですが、この発光反応ではおおよそ2.9eVのエネルギーが放出されることが知られています。では、これをもとに蛍光波長を推測してみましょう。(1.2.1)式を単位をつけてもう一度記します。

$$E[J] = \frac{h[J \cdot s]c[m/s]}{\lambda[m]} \quad (3.1.1)$$

これに eV と J、m と nm の変換を行った定数 $h = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{1.602 \times 10^{-19}}$ および $c = 2.998 \times 10^8 \times 10^9$ を代入して変形すると、

$$\lambda[nm] \approx \frac{1240[nm \cdot eV]}{\Delta E[eV]} \quad (3.1.2)$$

が得られます。ここに $\Delta E \approx 2.9eV$ を代入して計算すると、波長 $\lambda \approx 427.6nm$ となり、紫よりの青色となります。これは実験事実と大まかに一致しますね。

3.2 過シュウ酸エステル化学発光

次に、ペンライトなどに用いられている発光反応の1つ、過シュウ酸エステル化学発光について見ていきましょう。

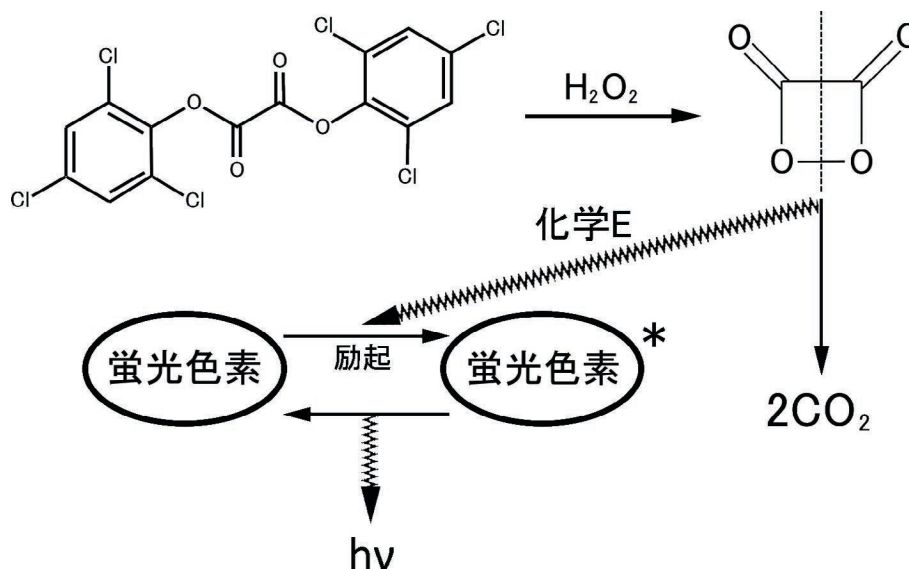


図9 過シュウ酸エステル（ビス（2,4,6-トリクロロフェニル）オキサラート、TCPO）の発光反応

図9の上側に示したように、ビス（2,4,6-トリクロロフェニル）オキサラート（以後TCPOと呼びます）と過酸化水素が反応することで、1,2-ジオキセタンジオンという化合物が生成します。これは見ての通り、炭素原子2つと酸素原子2つで四員環を成しており、かなり不安定であることがわかります。この1,2-ジオキセタンジオンが二酸化炭素2分子に開裂し、その際に不安定だった分のエネルギーを化学エネルギーとして放出します。その化学エネルギーによって、添加している蛍光色素を励起させ、これが基底状態に戻るときに光を発する、という仕組みです。ペンライトでは、内部にガラスアンプルが入っており、プラスチック容器とガラスアンプルの間に過酸化水素を含む液を、ガ

ラスアンブル内に TCPO と蛍光色素を含む液が入っており、ガラスアンブルを折ることで発光が始まる、という仕組みです。また、用いる蛍光色素によって蛍光を発する際の波長が異なるので、蛍光色素を変えることで様々な発色を得られます。

4 特殊な光学特性

前節で蛍光色素について触れましたが、今日まで様々な蛍光色素が開発されてきました。その中でも特に興味深い特性について少し触れたいと思います。

4.1 AIE 特性

4.1.1 AIE 特性とは

AIE 特性 (Aggregation-Induced Emission Properties、凝集誘起発光特性) についてこの小節では触れます。一般の蛍光分子は希薄溶液中で強い発光を示し、高濃度溶液中や固体などの凝集状態では発光を起こしづらいです。これを ACQ (Aggregation-Caused Quenching、凝集起因消光) と言います。一方、AIE 特性をもつ分子は一般の蛍光分子とは逆の挙動、つまり希薄溶液中では発光せず、凝集状態では強発光を起こします。このような分子が初めて報告されたのは 2001 年で、図 10 の左に示すシロール誘導体が報告されました。その後も図 10 の右側にあるテトラフェニルエチレンなどを代表として、様々な分子が報告されています。

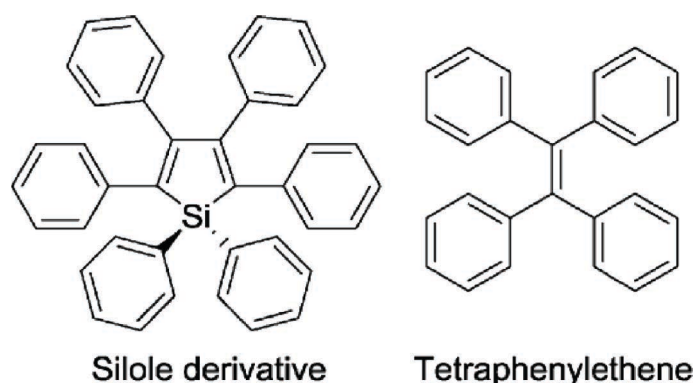


図 10 AIE 特性をもつ代表的な分子

4.1.2 AIE 特性の原理

AIE 特性がなぜ生じるのかについては、分子内運動の起こりやすさによって大まかに説明ができます。例えば先ほど例に挙げたシロール誘導体は、シロールを中心としてフェニル基がプロペラ状に結合しているのが分かります。このような構造から、フェニル基同士の立体障害によってフェニル基は、紙面と垂直な向きに捻じれます。溶液中ではこれらのフェニル基が分子内運動を起こすことによって熱失活し、無輻射放射が起こるため、蛍光という形でエネルギーが放出されません。一方、凝集状態では、フェニル基の運動が抑制されるので、蛍光という形でエネルギーを放出します。

しかし、様々な分子が報告される中で、分子構造から分子内運動が起こりやすいと想定されるにもかかわらず AIE 特性を示すような分子も報告されるようになります。そこで、最近では量子化学計算を用いて、励起状態および基底状態それぞれのポテンシャルエネルギー曲面 (横軸に分子の構造か特定の基の結合角などをとり、縦軸にその構造をとるときのエネルギーを記したもの) や、そこから得られる円錐交差点 (2 状態のポテンシャルエネルギーが両円錐状に交わる部分のこと) における構造なども含めて考察することが増えてきました。ここでは、1 つ論文を例に挙げてどのように考察がなされているかを見てみましょう。

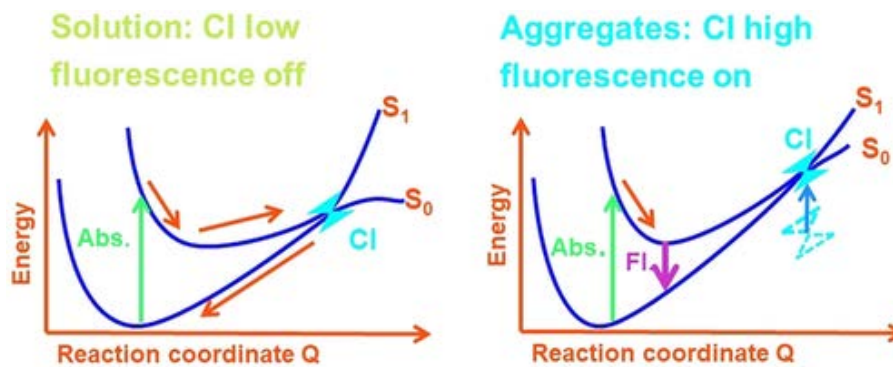


図11 参考文献 [6] の Graphical Abstract

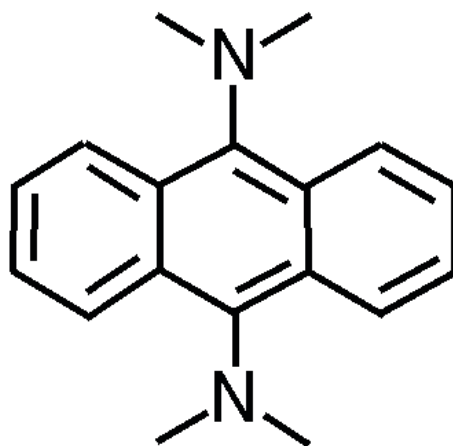


図12 9,10-ビス (N,N-ジアルキルアミノ) アントラセンの構造式

図11は、9,10-ビス (N,N-ジアルキルアミノ) アントラセンのAIEメカニズムを対象にした研究^[6]のスキームです。図11の左側は、溶媒中における9,10-ビス (N,N-ジアルキルアミノ) アントラセンの希薄溶液中におけるポテンシャルエネルギー曲面です。 S_0 状態の中でも最も安定した状態にあったアントラセン誘導体が、吸収光によって S_1 状態へ励起されますが、その際のエネルギーに近いところに円錐交差点 (CI) があるので、ここを經由して S_0 状態へ戻ります。これが無輻射失活そのものであり、蛍光は発しません。また、円錐交差点でのアントラセン誘導体の構造は以下のように、アントラセン骨格が真ん中で折れ曲がった構造をしています。このような分子内運動をするというのは構造からの予測だけではなかなか分からないので、量子計算の偉大さがよく分かりますね。

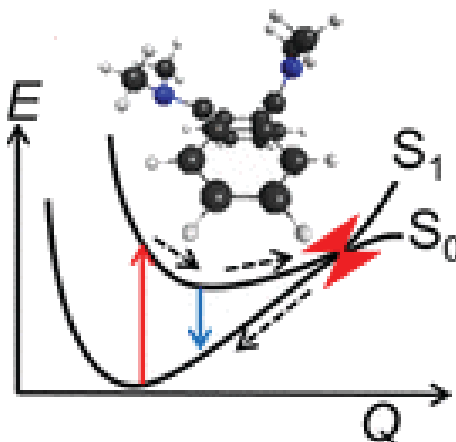


図13 ポテンシャルエネルギー曲面と円錐交差点での構造

一方で図 11 の右側の図は、凝集状態における 9,10-ビス (N,N-ジアルキルアミノ) アントラセンのポテンシャルエネルギー曲面です。励起されて S_1 状態になるところまでは先ほどと変わりませんが、円錐交差点のエネルギーは先ほどより高くなっており、励起された後は円錐交差点を通らず、 S_1 状態の最も安定した状態から蛍光を発して S_0 状態へ戻ります。これが凝集状態で発光するということの原理です。

5 さいごに

ここまで光そのものについてから始まり、光と化学がどう関わり合っているかを例や図を挙げながら説明してみました。いかがだったでしょうか。軌道の計算などはかなり背伸びをして実行してみたのもあり、科学的根拠に欠ける部分や不正確な部分、あるいは他の箇所でも説明が拙い部分などがあるかと思いますが、私たちの見えないミクロな世界、ミクロな時間スケールでこんなことが起こっているんだなあ、と思いに耽りながら読んでいただければ幸いです。他の部員の記事も個性的で興味深い記事ばかりですので、是非ご覧になってください。ここまでお読みいただき、ありがとうございました！

6 参考文献

[1] G. M. J. Barca, C. Bertoni, L. Carrington, D. Datta, N. De Silva, J. E. Deustua, D. G. Fedorov, J. R. Gour, A. O. Gunina, E. Guidez, T. Harville, S. Irle, J. Ivanic, K. Kowalski, S. S. Leang, H. Li, W. L., J. J. Lutz, I. Magoulas, J. Mato, V. Mironov, H. Nakata, B. Q. Pham, P. Piecuch, D. Poole, S. R. Pruitt, A. P. Rendell, L. B. Roskop, K. Ruedenberg, T. Sattasathuchana, M. W. Schmidt, J. Shen, L. Slipchenko, M. Sosonkina, V. Sundriyal, A. Tiwari, J. L. Galvez Vallejo, B. Westheimer, M. Wloch, P. Xu, F. Zahariev, M. S. Gordon *J. Chem. Phys.* 152 154102 (2020).

[2] 真船文隆. 量子化学—基礎からのアプローチ. 化学同人. 2008

[3] 稲垣都士・池田博隆・山本尚. フロンティア軌道論で理解する有機化学. 化学同人. 2018

[4] 小出昭一郎著. 量子力学 (I) (新装版). 裳華房. 2022

[5] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren. ウォーレン有機化学 (上)・(下). 東京化学同人. 2015

[6] Suzuki, S., Sasaki, S., Sairi, A. S., Iwai, R., Ben, Z. T., Konishi, G. (2020). Principles of Aggregation-Induced Emission: Design of Deactivation Pathways for Advanced AIEgens and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(25), 9856-67. doi: 10.1002/anie.202000940

[7] Sasaki, S., Suzuki, S., W. M. C. Sameera, Igawa, K., Morokuma, K., Konishi, G. (2016) Highly Twisted N,N-Dialkylamines as a Design Strategy to Tune Simple Aromatic Hydrocarbons as Steric Environment-Sensitive Fluorophores. *Journal of the American Chemical Society*, 138(26), 8194-8206. doi: 10.1021/jacs.6b03749.

7 画像出典

図1：chemfigにより作成

図2/図3:”ウッドワード・ホフマン則”.Wikipedia.2024.<https://ja.wikipedia.org/wiki/ウッドワード・ホフマン則>, (2026/3/25 最終閲覧/ライセンス確認の上、一部画像を改変した箇所がございます)

図4/図5/図8/図9/図12：molview および paint.net を用いて作成（画像の作成にあたり F.Y. 氏から多大なるご協力を頂きました。心より感謝を申し上げます。）

図6/図7：量子計算ソフト GAMESS により構造最適化を行い、Jmol にて軌道を描画・作成

図10：田中一生・中條善樹. 凝集誘起型発光性分子の開発に関する現在までの進捗.2015.https://www.jstage.jst.go.jp/article/bunkou/64/2/64_371/_pdf.Fig1 より引用（2026/3/26 最終閲覧）

図11：参考文献 [6]Graphical Abstract より引用（印刷・製本の都合上、色調を反転させております） 図13：参考文献 [7] より引用

量子化学入門

高3 亀山 凜誠

1 はじめに

こんにちは、79回（高3）の亀山です。またお会いした、という方もいらっしゃるかもしれません。諸般の都合で、二つ目の記事を書くことになりました。ありがたいですね（）。この記事では、私の一つ目の記事「光と化学」で説明しきれなかった軌道論や量子化学についての背景知識について拙いながらも解説したいと思います。なお、この記事は物理色強めになることが想定されますが、ご容赦願います。それでは早速説明に移っていきます。

2 光

2.1 光電効果と光の粒子性

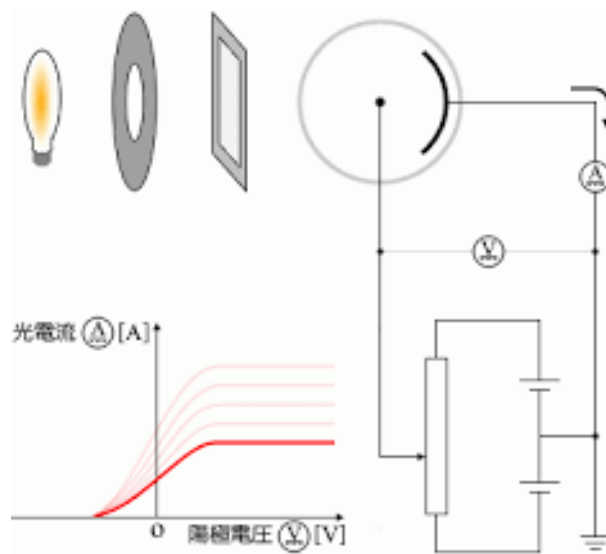


図1 光電効果を観測する実験装置

金属などが光を吸収して電子を放出する現象を光電効果と言います。図1に示したのが、光電効果を観測するとき用いられる実験装置です。図1では、扇形の金属板（こちらが陰極）に光を当てて飛び出た金属の自由電子（これを光電子と呼ぶ）が、円の中心にある導線（こちらが陽極側）へ動いていき、たどり着くと電流（これを光電流と呼ぶ）が流れるというものになっています。また、図1のグラフは、かけた陽極電圧を横軸に、その時生じる光電流を縦軸にとっています。ここで、光電流が0となる時点の陽極電圧を阻止電圧と言います。ここでは、その阻止電圧は $-V_0$ であったとしましょう。この時、考察として以下の主張が立てられます。

- ・「光電流が流れなくなる直前に陽極にギリギリ到達できた光電子の速さは0」
- ・「陽極を出たときに、この電子は最大の運動エネルギー K_0 を持っていた」

これらから、エネルギー保存則より以下の式が立てられます。

$$\frac{1}{2}mv_{max}^2 + (-e) \cdot 0 = \frac{1}{2}m \cdot 0^2 + (-e) \cdot (-V_0) \quad (2.1.1)$$

これを K_0 について解いて

$$\therefore K_0 = \frac{1}{2}mv_{max}^2 = eV_0 \quad (2.1.2)$$

となります。また、陰極に当てる光の振動数 ν を変えて K_0 を計測すると、以下のグラフのようになりました。

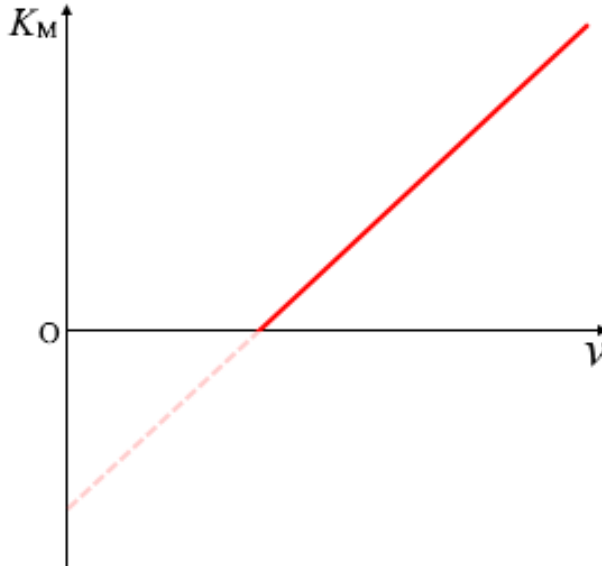


図2 当てる光の振動数と最大の運動エネルギーについてのグラフ

図2における K_M は、先述した K_0 と同じものだと思ってください。図2において、 $K_0 = 0$ となるときの光の振動数、つまり ν_0 のことを限界振動数と言います。また、このグラフの直線は、傾きを h 、 K_0 切片を $-W$ として以下の式で表せます。

$$K_0 = h(\nu - \nu_0) = h\nu - W \quad (2.1.3)$$

また、 W は仕事関数という名前がついており、これは電子が物質中にどれだけのエネルギーで束縛されているか、あるいは光によって与えられる、電子が原子核の引力から振りほどかれるためのエネルギーを意味します。また、(2.1.3) 式より

$$W = h\nu_0 \quad (2.1.4)$$

となることがわかります。

2.2 光量子仮説の必要性

図1のグラフをもう一度見ていただくと、濃い線の他に、薄い線で描かれたグラフもあるのがわかるかと思います。この薄い線のグラフは、濃い線で描かれた方より強い光（ここでは波長 ν は一定のままです。ここでは～ルーメンの～を変えているものだと思ってください。）を当てて計測したものです。ここで、光が波であるとする、そのエネルギーは振幅の二乗に比例するはずですが、図1のグラフからわかる通り、阻止電圧 V_0 は光の強さを変えても変化していません。ここでアインシュタインが提唱したのが光量子仮説、つまり光は光子という粒子からなるという説です。これと (2.1.4) 式より、仕事関数の意味を考えて、光子の持つエネルギーは

$$E = h\nu \quad (2.2.1)$$

という形だと考えられるわけです。

2.3 光の粒子性と波動性

ここで少し相対性理論で導出された式を使いますが、そういうものだととしてとりあえず捉えてください。説明する余白がない... (言い訳)。アインシュタインの相対性理論より、速度 v で運動する物体の質量 m_v は、その静止質量 m_0 に対して

$$m_v = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (2.3.1)$$

で与えられます。また、エネルギー E は m_v を用いて

$$E = m_v c^2 \quad (2.3.2)$$

ここで、(2.3.1) 式の両辺を二乗し、

$$m_v^2 = \frac{m_0^2}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \quad (2.3.3)$$

です。よって、

$$m_v^2 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right) = m_0^2 \quad (2.3.4)$$

$$m_v^2 c^2 - m_v^2 v^2 = m_0^2 c^2 \quad (2.3.5)$$

$$m_v^2 c^2 = m_0^2 c^2 + m_v^2 v^2 \quad (2.3.6)$$

となります。また、式 (2.3.2) の両辺を二乗すると、

$$E^2 = m_v^2 c^4 \quad (2.3.7)$$

となります。式 (2.3.7) に式 (2.3.6) を代入すると、

$$E^2 = m_0^2 c^4 + m_v^2 v^2 c^2 = m_0^2 c^4 + p^2 c^2 \quad (2.3.8)$$

となります。これに式 (2.2.1) と、光子の質量 $m_0 = 0$ を代入して p について解くと、光子の運動量についての式

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2.3.9)$$

が導出されます。この関係式は、光子の運動量 p と光の波長 λ の関係を示すものなので、光の粒子性と波動性の相補的な関係を表す式のひとつです。

3 電子

3.1 電子の波動性

光の干渉についての実験としてよく知られるヤングの二重スリットの実験と同様の実験を、図 3 のように電子についても行うと、光について行ったときと同様、干渉光のような明暗のパターンを形作ることが知られています (図 4 を参照)。このことは、電子が波動性を持ち、互いに干渉しあうことを示しています。

引用元のサイトをご覧いただいた方が詳細な説明があるのですが、一応ここでももう少し説明しましょう。この実験では電子は 12 万 km/s の速度に加速されているのもあり、我々の直感からすると、一様な分布になるはずですが、しかし、干渉縞が観測されています。この干渉縞がいくつかの電子によるものとするかと思いますが、先述の通り 12 万 km/s に電子は加速されており、また 10 個/s で電子を打ち出しているのに、電子を検出する電子顕微鏡の中には電子は 1 個しか存在しえせん。かなり直感に反する結果となりました。

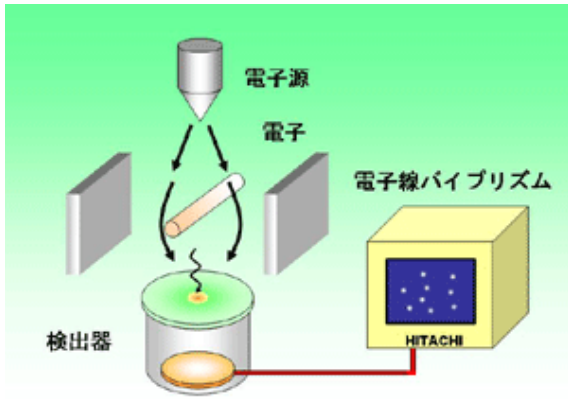


図3 電子についての二重スリット実験

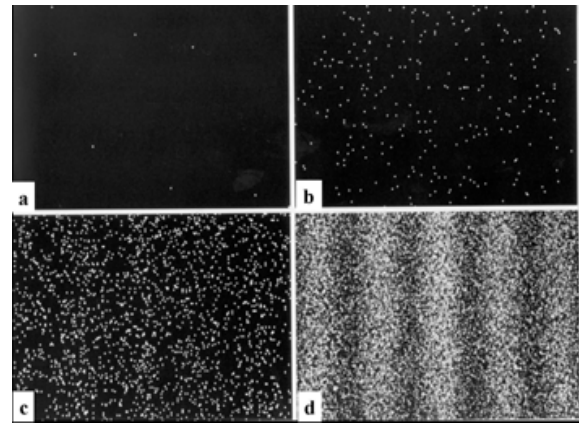


図4 電子が積算されてできた干渉縞

3.2 物質波とド・ブロイ波長

ド・ブロイという物理学者は、“粒子として存在している物質も、ある条件下においては波としてふるまう”という物質波（あるいはド・ブロイ波とも）という概念を提唱しました。ド・ブロイによると、速度 v で運動している質量 m の粒子は、光子の運動量における式 (2.3.9) を、そのまま質量をもつ粒子に対しても適用し、

$$p = mv = \frac{h}{\lambda} \quad (3.2.1)$$

として、これを λ について解いた

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (3.2.2)$$

で与えられるド・ブロイ波長をもつとしました。

4 波動方程式

4.1 波動方程式の導出

前節では、すべての物質に波動性を認めることができる、という話をしました。そこで、まず弦の振動から一次元の波動方程式を導出します。図5の下の横に伸びている直線が、弦が振動を始める前の弦の位置です。これを x 軸と

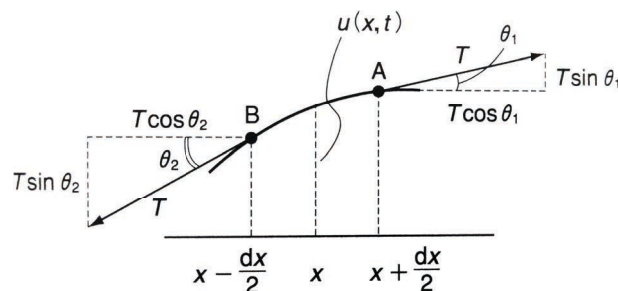


図5 一次元の弦

して、振動時の x 軸からの変位を u とすると、これは位置 x と時間 t に依存します。つまり、変位は、位置と時間の関数 $u(x,t)$ となります。

また、位置 x を真ん中とする、長さ dx の弦の微小部分、図でいうと弦 AB の間の運動方程式を考えます。減の密度を ρ とすると、微小部分の質量 m は、

$$m = \rho dx \quad (4.1.1)$$

となります。また、微小部分の加速度 a は、変位についての時間の二階微分で求められるので、

$$a = \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (4.1.2)$$

となります。式 (4.1.1) および式 (4.1.2) より、運動方程式から

$$ma = \rho dx \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (4.1.3)$$

が、まわりから微小部分に働く力と等しくなります。また、この微小部分は弦の一部なので、この力は張力です。図 5 のように、点 A も点 B も同じ張力で引っ張られており、それぞれを平行成分と垂直成分に分解したものを記してあります。ここで、 θ_1 および θ_2 は十分に小さいと見なせるので、以下の近似式が使えます。

$$\cos\theta_1 \approx \cos\theta_2 \approx 1 \quad (4.1.4)$$

$$\sin\theta \approx \tan\theta \quad (4.1.5)$$

式 (4.1.4) より、張力の平衡成分は同じ大きさかつ逆向きなので、互いに打ち消すと考えてよいです。また、微小部分に働く張力の垂直成分は、

$$F = T \sin\theta_1 - T \sin\theta_2 = T(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) \quad (4.1.6)$$

となります。ここで $\tan\theta$ は弦の傾きを表すので、

$$\tan\theta = \frac{\partial u}{\partial x} \quad (4.1.7)$$

となります。ここで式 (4.1.6) を、式 (4.1.5) と式 (4.1.7) を用いて変形すると、

$$T(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) = T\left\{\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x+\frac{dx}{2}} - \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x-\frac{dx}{2}}\right\} \quad (4.1.8)$$

$$= T \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx \quad (4.1.9)$$

となります。式 (4.1.3) と式 (4.1.9) より、運動方程式 $F = ma$ の関係から、

$$T \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dx = \rho dx \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (4.1.10)$$

が得られます。両辺を Tdx で割り、

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\rho}{T} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (4.1.11)$$

となります。また、 $v = \sqrt{\frac{T}{\rho}}$ とすると、式 (4.1.11) は、

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} \quad (4.1.12)$$

となります。これが一次元の波動方程式です。

さて、この方程式を解くために、いくつか条件を設定しましょう。ここでは、まず定在波、つまり両端 ($x = 0$ 、 $x = l$) での変位が 0 である波について考えます。これを式にすると、

$$u(0, t) = u(l, t) = 0 \quad (4.1.13)$$

また、今回は、 $u(x, t)$ は位置のみに依存する関数 $f(x)$ と時間のみに依存する関数 $g(t)$ の積で表せるとします。つまり、

$$u(x, t) = f(x)g(t) \quad (4.1.14)$$

となります。式 (4.1.13) と式 (4.1.14) より、

$$f(0) = f(l) = 0 \quad (4.1.15)$$

となります。ここで、式 (4.1.12) に式 (4.1.14) を代入すると、

$$\frac{\partial^2\{f(x)g(t)\}}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2\{f(x)g(t)\}}{\partial t^2} \quad (4.1.16)$$

$$g(t) \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2} f(x) \frac{d^2 g(t)}{dt^2} \quad (4.1.17)$$

この式を、 $f(x)g(t)$ で両辺割って、

$$\frac{1}{f(x)} \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{1}{v^2} \frac{1}{g(t)} \frac{d^2 g(t)}{dt^2} \quad (4.1.18)$$

となります。これで左辺には x のみ、右辺には t のみの関数がある状態になりました。また、 x と t はそれぞれ独立な変数なので、任意の x と t に対して式 (4.1.18) が常に成り立つには、両辺が定数の値をとる必要があります。この値を k とすると、それぞれの辺に対して

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} - kf(x) = 0 \quad (4.1.19)$$

$$\frac{d^2 g(t)}{dt^2} - kv^2 g(t) = 0 \quad (4.1.20)$$

となり、これを解けばよいわけです。さて、二階微分して元の形に戻る関数を皆さんはご存じです (確信)。そう、三角関数ですね。なので、 $k = -\alpha^2$ として、式 (4.1.19) の解は、

$$f(x) = A \cos \alpha x + B \sin \alpha x \quad (4.1.21)$$

となるわけです (A, B は任意定数)。また、式 (4.1.15) の $f(0) = 0$ より、

$$f(0) = A = 0 \quad (4.1.22)$$

となるので、求めるべき関数は

$$f(x) = B \sin \alpha x \quad (4.1.23)$$

です。また、式 (4.1.15) の $f(l) = 0$ より、

$$f(l) = B \sin \alpha l = 0 \quad (4.1.24)$$

が得られます。この条件を満たすには、 $x = 0$ から $x = l$ の間で弦が整数倍振動していればよい、つまり

$$\alpha l = n\pi \quad (4.1.25)$$

出ないとはいけません。また、定数 B は、波の振幅を表すので、ここでは $B = 1$ としましょう。よって、最初に定めた条件を満たす解は

$$f_n(x) = \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (n \text{ は整数}) \quad (4.1.26)$$

となります。また、 $g(t)$ についても同様に解くと、

$$g_n(t) = a_n \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad (\omega_n = \frac{n\pi v}{l}) \quad (4.1.27)$$

となります (a, ϕ は任意定数)。

以上から、式 (4.1.26) と式 (4.1.27) より次元の波動方程式の解 $u(x, t)$ は

$$u(x, t) = f_n(x)g_n(t) \quad (4.1.28)$$

$$= a_n \sin \frac{n\pi x}{l} \cos(\omega_n t + \phi_n) \quad (4.1.29)$$

となります。

4.2 時間に依存しない波動方程式

さて、簡便のために

$$a_n = 1 \quad (4.2.1)$$

$$= \sin \frac{n\pi x}{l} \quad (4.2.2)$$

とすると、式 (4.1.29) は、

$$u(x, t) = \psi(x) \cos \omega t \quad (4.2.3)$$

となります。この式を、一次元の波動方程式 (4.1.12) に代入すると、

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} \cos \omega t + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) \cos \omega t = 0 \quad (4.2.4)$$

が得られますが、 $\cos \omega t$ は常に 0 ではないので、式 (4.2.4) が成り立つには、

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{\omega^2}{v^2} \psi(x) = 0 \quad (4.2.5)$$

である必要があります。この式は時間に関する項を含まないので、これを時間に依存しない波動方程式と言います。

さて、ではこの節で最初の方においた v の意味について考えましょう。角振動数 ω_n は式 (4.1.27) にもあるように

$$\omega_n = \frac{n\pi v}{l} \quad (4.2.6)$$

です。また、波の性質から、振動数 ν_n と角振動数 ω_n には

$$\omega_n = 2\pi\nu_n \quad (4.2.7)$$

という関係式が成り立ちます。式 (4.2.6) を変形して式 (4.2.7) を代入すると、

$$v = \frac{\omega_n l}{n\pi} = \frac{2\pi\nu_n l}{n\pi} = \frac{2\nu_n l}{n} \quad (4.2.8)$$

となります。また、波の波長は $\lambda_n = \frac{2l}{n}$ なので、

$$v = \frac{2\nu_n l}{n} = \lambda_n \nu_n \quad (4.2.9)$$

となります。波の性質から、波の波長と振動数の積は波の速度なので、この v は波の速度を表していることが分かります。

5 Schrödinger 方程式

5.1 時間に依存しない Schrödinger 方程式

前節で導出し、解を求めた波動方程式を用いて、Schrödinger 方程式の導出（厳密にいうと Schrödinger 方程式はニュートンの運動方程式などと同じく自然法則を表す式の 1 つなので導出はできないものです。なので、Schrödinger 方程式がどのような形をとれば妥当かを確かめる、という方が正確な表現だと思います。）をしていきます。波の速度 v は、波の波長 λ と振動数 ν の積なので、

$$v = \lambda\nu \quad (5.1.1)$$

です。式 (4.2.7) と式 (5.1.1) より、式 (4.2.5) の左辺の第二項の定数は、

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{4\pi^2\nu^2}{v^2} = \frac{4\pi^2\nu^2}{\lambda^2\nu^2} = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \quad (5.1.2)$$

となります。さらにド・ブロイの式 (3.2.1) を用いて、波長 λ を運動量 p に置き換えると、

$$\frac{4\pi^2}{\lambda^2} = \frac{4\pi^2 p^2}{h^2} \quad (5.1.3)$$

ここで、プランク定数を 2π で割った、ディラック定数 (あるいは換算プランク定数) $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ を用いて変形すると、

$$\frac{\omega^2}{v^2} = \frac{p^2}{\hbar^2} \quad (5.1.4)$$

となります。式 (4.2.5) に式 (5.1.4) を代入すると、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{p^2}{\hbar^2}\psi(x) = 0 \quad (5.1.5)$$

が得られます。

ここで粒子の全エネルギー E について考えましょう。全エネルギーは、運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和なので、運動エネルギーは $p = mv$ を用いて、

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2m}(mv)^2 = \frac{p^2}{2m} \quad (5.1.6)$$

と書けます。よって、ポテンシャルエネルギーを $U(x)$ と奥と、全エネルギー E は、

$$E = \frac{p^2}{2m} + U(x) \quad (5.1.7)$$

で与えられ、この式から p^2 は

$$p^2 = 2m\{E - U(x)\} \quad (5.1.8)$$

となります。この式を式 (5.1.5) に代入すると、

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}\{E - U(x)\}\psi(x) = 0 \quad (5.1.9)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + U(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (5.1.10)$$

となります。この式 (5.1.10) を時間に依存しない Schrödinger 方程式と言います。また、式 (5.1.10) の $\psi(x)$ をくくって、

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + U(x)\right\}\psi(x) = E\psi(x) \quad (5.1.11)$$

とし、左辺の { } で囲まれた部分をハミルトニアン \hat{H} とおくと、Schrödinger 方程式は、

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \quad (5.1.12)$$

と書けます。この式は有名なので、皆さんもどこかで見たことがあるかもしれません。また、演算子 \hat{H} に対する E をその演算子に対する固有値、 $\psi(x)$ を固有関数と言います。この場合、ハミルトニアン \hat{H} に対する固有値 E はその粒子の全エネルギーを意味しています。では、固有関数である $\psi(x)$ は何を表しているのでしょうか。

5.2 固有関数の意味

Schrödinger 方程式に出てくる $\psi(x)$ の意味は、当のシュレディンガーにもよくわからなかったそうです。物理学者のボルンは、波動関数の二乗が、 $x \sim x + dx$ の領域に粒子が存在する確率に比例すると考えました。これをボルンの解釈と言います。

$$\psi^*(x)\psi(x)dx = |\psi(x)|^2 dx \quad (5.2.1)$$

しかし、いっそ”比例する”ではなく”確率”そのものであった方が分かりやすいですね。なので、式(5.2.1)を考える領域に対して積分した値が1になればいいので、

$$\int \psi^*(x)\psi(x)dx = 1 \quad (5.2.2)$$

となるように波動関数 $\psi(x)$ に定数をかけてやればよいのです。このように、考える全領域に粒子が存在する確率が1となるように固有関数の定数項を整えることを規格化と言います。

6 結合と軌道論

6.1 水素分子イオン

さて、ようやく化学らしくなってきましたが... 複数の原子からなる分子には、結合が存在しますね。最も簡単な分子として水素分子 H_2 を考えようとする、電子が2つあるので、お互いに働く力などを考慮しないといけなくなり、とても大変です。そこで、水素分子から1個の電子を取り除いた水素分子イオン H_2^+ について考えましょう。

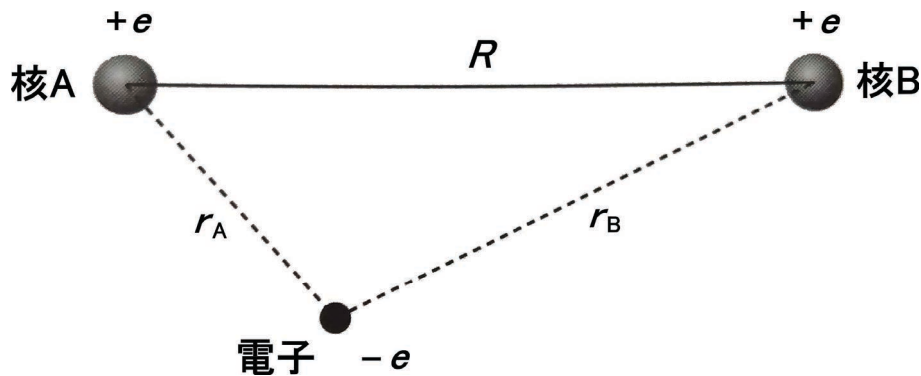


図6 水素分子イオンの構造

まず、水素分子のハミルトニアンについて考えると、全エネルギーは以下の6つの和です。

1. 核Aの運動エネルギー
2. 核Bの運動エネルギー
3. 電子の運動エネルギー
4. 核Aと電子のクーロンポテンシャルエネルギー
5. 核Bと電子のクーロンポテンシャルエネルギー
6. 核Aと核Bのクーロンポテンシャルエネルギー

核Aと核Bは電子に比べておよそ1840倍重く、その運動は電子の運動に比べて十分に遅いので核の運動は無視してよいとしましょう。この近似をボルン-オッペンハイマー近似と言います。以上から、水素分子イオンのハミルトニアンは、

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R} \quad (6.1.1)$$

と表せます。ここで、ナブラ演算子 ∇ は、先ほどの式(5.1.11)を三次元に拡張した時に出てくる演算子で、

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z} \quad (6.1.2)$$

を表します。

6.2 LCAO 近似

水素分子イオンの Schrödinger 方程式は電子が 1 個しかないので正確に解けますが、他の分子に対してはそうはいきません。なので、ここではもう少し普遍的な近似方法を使います。

本来、水素分子イオンの電子は 2 つの核の付近を運動していますが、極端な場合を考えると、核 A のそばにいる場合も核 B のそばにいる場合もあります。なので、それぞれの状態は

$$\psi = \phi_A(r_A) \quad (6.2.1)$$

$$\psi = \phi_B(r_B) \quad (6.2.2)$$

となります。実際は、この両式の中間の状態だと考えられるので、分子の波動関数を、構成する原子の波動関数の線形結合として近似できるだろうという考え方です。これを LCAO 近似と言います。この近似によって、分子軌道 ψ は、水素原子の原子軌道 ϕ_A と ϕ_B の線形結合

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B \quad (6.2.3)$$

で近似されます (c_A と c_B は定数)。では、この c_A と c_B はどうやって求めればよいのでしょうか。

6.3 変分原理

ハミルトニアン H に対する固有関数 ψ_0 と固有値 E_0 の間には

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0 \quad (6.3.1)$$

という式が成り立ちます。この両辺に左から ψ_0^* をかけたのち全領域に対して積分すると

$$\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau = \int \psi_0^* E_0 \psi_0 d\tau = E_0 \int \psi_0^* \psi_0 d\tau \quad (6.3.2)$$

となり、固有値 E_0 は、

$$E_0 = \frac{\int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau}{\int \psi_0^* \psi_0 d\tau} \quad (6.3.3)$$

となります。固有関数は規格化されているものとする、式 (6.3.3) の分母は 1 であり、

$$E_0 = \int \psi_0^* \hat{H} \psi_0 d\tau \quad (6.3.4)$$

となります。

一方、任意の関数 ϕ (これを試行関数と言います) を用いて同じような値を求めると以下のようにになります。

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (6.3.5)$$

この時、必ず $E \geq E_0$ となることが知られています。これを変分原理と言います (この原理の証明は、私がよく理解していないのでここでは扱いません。求めたい関数が基底状態のもので、最小エネルギーをとることを根拠に証明を展開していくのだと思います)。そしてこの変分原理を用いてなるべく E が小さくなるような ϕ を求めることを変分法と言います。

6.4 水素分子イオンのエネルギー

では、ここからは LCAO 近似と変分法を用いて水素分子イオンの分子軌道とエネルギーを求めていきましょう。試行関数を

$$E = \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int (c_A^* \phi_A^* + c_B^* \phi_B^*) \hat{H} (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau}{\int (c_A^* \phi_A^* + c_B^* \phi_B^*) (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau} \quad (6.4.1)$$

この式の分子と分母をそれぞれ展開しましょう。分子を展開すると、

$$\begin{aligned} \int (c_A^* \phi_A^* + c_B^* \phi_B^*) \hat{H} (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau &= \int c_A^* c_A \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau + \int c_B^* c_A \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau \\ &+ \int c_A^* c_B \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau + \int c_B^* c_B \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau \\ &= c_A^* c_A \int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau + c_B^* c_A \int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau \\ &+ c_A^* c_B \int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau + c_B^* c_B \int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau \end{aligned} \quad (6.4.2)$$

となります。また、分母を展開すると、

$$\begin{aligned} \int (c_A^* \phi_A^* + c_B^* \phi_B^*) (c_A \phi_A + c_B \phi_B) d\tau &= \int c_A^* c_A \phi_A^* \phi_A d\tau + \int c_B^* c_A \phi_B^* \phi_A d\tau \\ &+ \int c_A^* c_B \phi_A^* \phi_B d\tau + \int c_B^* c_B \phi_B^* \phi_B d\tau \\ &= c_A^* c_A \int \phi_A^* \phi_A d\tau + c_B^* c_A \int \phi_B^* \phi_A d\tau \\ &+ c_A^* c_B \int \phi_A^* \phi_B d\tau + c_B^* c_B \int \phi_B^* \phi_B d\tau \end{aligned} \quad (6.4.3)$$

となります。長ったらしい式ですね…。簡単のために

$$\int \phi_A^* \hat{H} \phi_A d\tau = H_{AA} \quad (6.4.4)$$

$$\int \phi_B^* \hat{H} \phi_B d\tau = H_{BB} \quad (6.4.5)$$

$$H_{AA} = H_{BB} = \alpha \quad (6.4.6)$$

$$\int \phi_A^* \hat{H} \phi_B d\tau = H_{AB} \quad (6.4.7)$$

$$\int \phi_B^* \hat{H} \phi_A d\tau = H_{BA} \quad (6.4.8)$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \beta \quad (6.4.9)$$

$$\int \phi_A^* \phi_B d\tau = \int \phi_B^* \phi_A d\tau = S \quad (6.4.10)$$

としましょう。また、 ϕ_A と ϕ_B は規格化された波動関数なので、

$$\int \phi_A^* \phi_A d\tau = \int \phi_B^* \phi_B d\tau = 1 \quad (6.4.11)$$

です。これらを式 (6.4.2) と式 (6.4.3) に代入し、それらをさらに式 (6.4.1) に代入すると、

$$E = \frac{(c_A^* c_A + c_B^* c_B) \alpha + (c_B^* c_A + c_A^* c_B) \beta}{(c_A^* c_A + c_B^* c_B) + (c_B^* c_A + c_A^* c_B) S} \quad (6.4.12)$$

となり、さらに変形して

$$(c_A^* c_A + c_B^* c_B) E + (c_B^* c_A + c_A^* c_B) E S = (c_A^* c_A + c_B^* c_B) \alpha + (c_B^* c_A + c_A^* c_B) \beta \quad (6.4.13)$$

となります。ここで、最も真の値に近い E の値は、 c_A と c_B の値を変えたときに得られる最小の E です。そこで、まず定数 c_A^* と c_B^* を動かしたときに E が最小になる、つまり

$$\frac{\partial E}{\partial c_A^*} = 0 \quad (6.4.14)$$

となればいわけです。ここで、式 (6.4.13) の両辺を c_A^* で微分すると

$$c_A E + c_A^* c_A \frac{\partial E}{\partial c_A^*} + c_B^* c_B \frac{\partial E}{\partial c_A^*} + c_B^* c_A S \frac{\partial E}{\partial c_A^*} + c_B E S + c_A^* c_B S \frac{\partial E}{\partial c_A^*} = c_A \alpha + c_B \beta \quad (6.4.15)$$

となります。これと式 (6.4.14) より

$$c_A E + c_B E S = c_A \alpha + c_B \beta \quad (6.4.16)$$

これを書き換えて、

$$c_A(\alpha - E) + c_B(\beta - ES) = 0 \quad (6.4.17)$$

が得られます。 c_B^* についても同様にすると、

$$c_A(\beta - ES) + c_B(\alpha - E) = 0 \quad (6.4.18)$$

が得られます。

ここで c_A と c_B を求めるには式 (6.4.17) と式 (6.4.18) の連立方程式を解けばよいのですが、ここでもっと原子が増えた場合も考慮して、行列を用いて書き換えると、

$$\begin{pmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.4.19)$$

となります。この解は、 $c_A = c_B = 0$ という自明解以外に

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.4.20)$$

という式を満たす必要があります。この式を永年方程式と言います。この方程式を E について解くと、解が二つ出てきて、それぞれ

$$E_1 = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad (6.4.21)$$

$$E_2 = \frac{\alpha - \beta}{1 - S} \quad (6.4.22)$$

となります。

6.5 水素分子イオンの分子軌道とその波動関数

式 (6.4.21) を式 (6.4.17) を代入すると、

$$c_A = c_B \quad (6.5.1)$$

が得られます。この値を a とすると、エネルギー E_1 に対応する水素分子イオンの波動関数は式 (6.2.3) より

$$\psi_1 = a(\phi_A + \phi_B) \quad (6.5.2)$$

となります。これを規格化するような a は、計算すると

$$a = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \quad (6.5.3)$$

であることから、エネルギー E_1 に対応する水素分子イオンの波動関数は

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\phi_A + \phi_B) \quad (6.5.4)$$

で、同様にしてエネルギー E_2 に対応する水素分子イオンの波動関数は

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\phi_A - \phi_B) \quad (6.5.5)$$

となります。これらの式から、 ψ_1 は、原子軌道 ϕ_A と ϕ_B の和を何倍かしたもの、 ψ_2 は、原子軌道 ϕ_A と ϕ_B の差を何倍かしたものと分かります。このように、原子軌道が重なり合うと、二つの分子軌道、結合性軌道と反結合性軌道が出来るのです。この場合、 ψ_1 が結合性軌道、 ψ_2 が反結合性軌道です。また、それぞれのエネルギー E_1 と E_2 についてもう少し調べると、 $E_1 \leq E_2$ であることが分かり、反結合性軌道の方がエネルギー的に不安定であることが分かります。

7 さいごに

ここまで読んで下さってありがとうございました。説明が雑なところや拙いところが沢山あるかと思いますが、ご容赦頂けると幸いです。

8 参考文献

- [1] 真船文隆. 量子化学—基礎からのアプローチ. 化学同人.2008
- [2] 小出昭一郎著. 量子力学 (I) (新装版). 裳華房.2022

9 画像出典

図 1/図 2: "光電効果と光量子仮説". わかりやすい高校物理の部屋.2019.<https://wakariyasui.sakura.ne.jp/p/atom/ryuuha/koudenn.html>(2026/3/30 最終閲覧)

図 3/図 4: "二重スリット実験: 量子計測". 日立グループ.2026.<https://www.hitachi.co.jp/rd/research/materials/quantum/doubleslit/index.html>(2026/3/30 最終閲覧)

図 5: 参考文献 [1]p.23 より引用

図 6: 参考文献 [1]p.125 による図表を一部修正

あとがき

化学の散歩道 49 を最後までお読みいただきありがとうございました。記事の中に皆さんの興味を惹くものはありましたでしょうか。

さて、我々化学研究部では化学の勉強や講義などに限らず、「起こっている事象を正しく捉え、その裏に潜む原理を推測し、実証し、自らの論理を練り上げていく」という、自然科学と向き合う姿勢を実験や研究を通して学ぶことにも懸命に取り組んでいます。こと「物事を正しく捉え、自らの頭でよりよく昇華させていく」という姿勢に関しては、自然科学や学問のみならず、様々な場面でその真価を発揮するものだと私は考えています。

この部誌が皆さんの化学、ひいては学問への興味を持つモチベーションの一助となれば幸いです。

高校3年 亀山 凜誠

化学の散歩道 49

発行日	2026 年 5 月 2 日
発行・編集責任者	亀山 凜誠
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>



化研出版