

## 10. 化学と諸科学

この章では化学のイメージを膨らませるために、化学と諸科学との直接的な  
かかわりをいくつか紹介する。内容的には難しいものも含まれるが、化学の広  
がりを感じ取り、広い視野で様々な勉強をする動機に繋がればと考えている。  
数学の話題が多いのは、物理学や生物学などは元々境界を接していて、研究の  
現場ではあまりに日常的に過ぎることと、諸君からみても面白みに乏しい面が  
あると考えたためである。

■籠状分子の構造とオイラーの多面体定理 穴の開いていない多面体の面の数  
( $f$ )、辺の数 ( $e$ )、頂点の数 ( $v$ ) の間には

$$v - e + f = 2 \quad (10.1.1)$$

という関係がある<sup>1</sup>。これをオイラーの多面体定理とか多面体公式という。ここ  
では  $C_{60}$  などに代表される籠状分子（フラーレン類）について考えてみる。頂点  
に原子が存在することと炭素原子に通常許される結合角を考慮して、籠の表面  
を構成する多角形は六角形と五角形に限られるとしよう<sup>2</sup>。六角形の数を  $n$ 、五  
角形の数を  $m$  とすると面の数は

$$f = n + m \quad (10.1.2)$$

である。それぞれの六角形と五角形の全ての辺の数は  $6n + 5m$  であるが、それぞ  
れの辺は多角形の 2 面に必ず共有されるから、分子の辺の数、すなわち結合の  
数は

$$e = (6n + 5m)/2 \quad (10.1.3)$$

である。結合の数は整数に限られるから、これから直ちに  $m$  が偶数に限られる  
ことがわかる。頂点の数は、構成する多角形の頂角を考慮すると全ての頂点が

---

<sup>1</sup> 三角形のような平面図形も、外周以外の辺と頂点、さらに面を、裏と表で別の  
ものとして数えればこの関係を満たす。

<sup>2</sup> この制約をはずせばもっと極端な形の分子も可能である。たとえば、全ての面  
が正三角形の正四面体型分子( $CH_4$ )をテトラヘドラン、全ての面が正方形の正八  
面体型分子( $CH_6$ )をキューバンという。

三つの面に共有されているので

$$v = (6n + 5m)/3 \quad (10.1.4)$$

となる。5 と 3 が互いに素であることから、 $m$  が 3 の倍数であることが結論できる。先の偶数という結論と併せると、 $m$  は 6 の倍数に限られる。こうして得た面の数、辺の数、頂点の数を式(10.1.1)の左辺に代入すると

$$\begin{aligned} v - e + f &= (6n + 5m)/3 - (6n + 5m)/2 + (n + m) \\ &= (2 - 3 + 1)n + [(5/3) - (5/2) + 1]m \\ &= m/6 \end{aligned} \quad (10.1.5)$$

となる。多面体定理により、これが 2 に等しいから、 $m = 12$  であることがわかる。ここで考えてきた条件を満たす分子で最小のものは  $n = 0$ ,  $m = 12$  の正十二面体型分子ドデカヘドラン ((CH)<sub>20</sub>) である。

これまでに様々な籠状分子が実際に発見されているが、その多種多様な分子構造は幾何学とは無関係ではいられない。最も有名な C<sub>60</sub> にも五角形が 12 個ある。一方で同定されてきた多くのフラレン類は孤立五員環則 (IPR: Isolated Pentagon Rule) という経験則を満たすことが知られている。これは幾何学では無く分子の安定性という化学的事実に基づいている。

グラファイト (黒鉛) の一層をはぎ取った形の分子をグラフェン、それを筒状に丸めた分子をカーボンナノチューブという。端の開いた (穴の開いた) ナノチューブには多面体定理は適用できない。一方、どんなに細長くても両端が閉じたナノチューブには五角形が 12 個含まれることを、式(10.1.5)は教えている。

■分子の性質とグラフの特性多項式 図 10.1 のような簡単かつ仮想的な 3 原子分子を考える (原子の種類はここではどうでも良い)。三つの原子に名前をつけることを考えよう。たとえば左から順に ABC (図 10.1 の例) とか ACB のように、である。これは順列の問題であるから  $3! = 6$  通りの命名法がある。

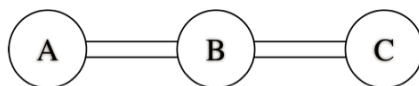


図 10.1 仮想的 3 原子分子

ここで次の様な行列を考える：行，列とも命名法によらず A, B, C の順で並べることにする．各要素は次の規則で決める．

	A	B	C
A	$x$	1	0
B	1	$x$	1
C	0	1	$x$

対角要素は  $x$

原子が互いに結合していれば 1

原子が互いに結合していなければ 0

図 10.2 図 10.1 の命名法による行列要素の求め方

すると，ABC と名前をつけたときには各行列要素は図 10.2 のようになって，

$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{pmatrix} \quad (10.1.6)$$

という行列が得られる．一方，ACB のように名前をつけると，C が A および B の両方と結合しているから，得られる行列は

$$\begin{pmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{pmatrix} \quad (10.1.7)$$

となる．興味深いことに，式(10.1.6)の行列式<sup>3</sup>は式(10.1.7)のそれと一致する．

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 \\ 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & x \end{vmatrix} = x^3 - 2x = \begin{vmatrix} x & 0 & 1 \\ 0 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} \quad (10.1.8)$$

実は，これは 6 通りの命名法の全てについて成立している．行列の要素を原子のつながりだけで決めたことを思い出すと， $x^3 - 2x$  という式は，3 原子の結合の仕方决定着まっていることがわかる．数学において複数の点を線をつないだ図形をグラフといい，その性質を調べる**グラフ理論**と呼ばれる分野がある．それぞれのグラフには，グラフの性質を反映した特性多項式が数多く知られている．先の規則によって作った多項式  $x^3 - 2x$  は，特性多項式の一つであり，それを 0 と等置した方程式  $x^3 - 2x = 0$  は， $\pi$  電子のエネルギーを最も簡単なレベルで取り扱う**ヒュッケル法**という初歩的な量子論的理論においてエネルギーの計算で現れる方程式に一致する．ヒュッケル法は，ベンゼンの芳香族性を説明するなど，

<sup>3</sup> 正方行列（行と列の大きさが等しい行列）に対して定義される量であり線形代数で学ぶ．たとえば，2 行 2 列の行列  $\{(a, b), (c, d)\}$  に対しては，逆行列の公式に現れる  $ad - bc$  である．3 行 3 列の行列についても類似の「たすきがけの方法」（サラス展開）で計算できる．

有機化学の基本的な理解に欠かせない。

グラフ理論の応用はヒュッケル法に限るわけでは無く、様々な応用が可能とされている。たとえば、簡単な例としては飽和炭化水素の異性体の数を数え上げることが考えられる。あるいは、置換基を導入した場合の異性体を数え上げることができよう。さらに、次の様な問題もある。 $\pi$ 電子を持つ炭素骨格に対して、炭素原子の原子価が4であることを満足するように二重結合を配置した構造を**ケクレ構造**という。ベンゼン分子のケクレ構造が2種類であることは容易にわかるが、分子が大きくなるとそれを数え上げるのは急速に難しくなる。グラフ理論を利用することによって、機械的な計算によって $C_{60}$ 分子に対して可能なケクレ構造の数が12,500個と求められている。

■**紐状高分子と結び目** DNA、タンパクなどの生体高分子あるいはポリエチレンなどの高分子はいずれも一次元的に非常に細長い構造をもつ。この分子形状の幾何学的な特徴のため、一般の低分子とは異なる性質を持つことが予想される。実際、鎖状高分子の融体（あるいは濃厚溶液）は分子の絡み合いによって独特の性質を示す。ここで、分子の両端をつないでしまうと絡み具合が固定される。こうした閉じた輪の絡み具合を研究する数学が**結び目理論**である。環状高分子の拡散係数（重心移動の「速さ」）は鎖状高分子とは異なる性質を持つことが証明されており、また結び目の種類にも依存すると考えられている。

多くの高等生物のDNAは環状に閉じてはおらず、その末端にテロメアと呼ばれる部分がある。テロメアの短縮は老化に関わるともいわれている。一方、両端が繋がった環状のDNAをもつ生物（原核生物）もおり、こうした生物の細胞は無限に分裂を繰り返す。DNAの結び目の研究は酵素などによる化学過程がどのように機能しているかについて情報を与えるとされている。

■**相分離界面と極小曲面** 物質の表面は内部とは異なる性質を持つ。その余分なエネルギー<sup>4</sup>は単位面積あたりで比較すべき量である。表面のもつ単位あたりのエネルギーを表面エネルギーという。表面エネルギーは力の次元をもつ。一般に表面エネルギーは正である。すなわち、物質は表面積を小さくしようとす

---

<sup>4</sup>より正確にはギブズエネルギーである。

る性質を持つ。以下では、表面エネルギーによって界面の形が変わることを考えるので、対象を液体に限定することにする。このとき、表面エネルギーは「表面が縮もうとする力」である**表面張力**という形で取り扱うことができる<sup>5</sup>。雨滴や蓮の葉の上の水滴が丸いことはこの現れである。容器になみなみとついで液体が容器の縁の高さを越えてなお平気なのは、流れ広がって新しい表面を作るよりも盛り上がることでより少ない表面積にする方が安定であるためである。

石鹸膜<sup>6</sup>を枠に貼ると表面張力によって最小の面積になるようにその形が決定される。このような曲面は**極小曲面**とって、**微分幾何学**において長らく研究されてきた対象である。極小曲面は裏と表が基本的に同等であり、各点における二つの主曲率（曲がり具合）の和<sup>7</sup>が0であることが知られている。一方、シャボン玉や液滴のように包み込んだ体積を一定にする条件では、最小の面積を持つ曲面は、面上の各点において一定の曲率をもつ**一定曲率曲面**である。極小曲面は一定曲率曲面の特殊な場合である。

相分離で形成される界面も表面張力とは無関係ではない。水と油のようなマクロな相分離では重力の影響もあって、その界面は基本的に最も簡単な極小曲面である平坦面になる。一方、濃厚な石けん水や、二種類の鎖状高分子を共有結合でつないだブロックコポリマーなど、もっともミクロなスケールで相分離が起きる際には、三次元的な周期性をもった極小曲面（**三重周期極小曲面**）が現れることが知られている。もっとも広く出現する三重周期極小曲面を図 10.3 に示す。この極小曲面は三次元的な配列として

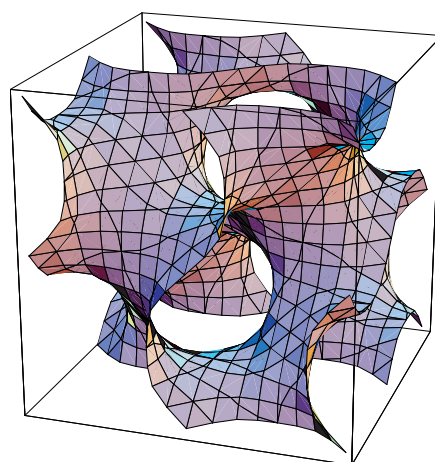


図 10.3 自然界で広く見られる三重周期極小

<sup>5</sup> 厳密には表面エネルギーと表面張力は同じでない。液体の場合には両者は一致する。

<sup>6</sup> 石鹸膜を考えると、(以下の議論には関係しないものの,) 裏と表に表面があるから表面張力は2倍になる。

<sup>7</sup> この和を平均曲率という。

は最も高い対称性をもつ。この意味で、自然は実に精妙に美しい造形物を構築するのである。

■細胞膜の変形と相分離・相転移 細胞膜などの生体膜の主成分は脂質と総称される物質であり、両親媒性、すなわち界面活性剤としての性質をもつ。石鹼分子と同様、水に溶けて自己集合し、様々な構造物を作る。どのような構造物を作るかは分子の形状を端的に表現する**充填パラメータ**に基づいて理解することができる。細胞膜の構造である二重膜を想像しよう。このとき分子（体積  $v$ ）の形状をイメージするのに、水層に接した親水基の占める面積（ $s$ ）と分子の長さ（ $l$ ）を使うことができる。これらをつかって充填パラメータ（ $p$ ）は、

$$p = sl/v$$

と定義される。簡単な幾何学的な計算により、平坦な二重膜では  $p = 1$ 、半径  $l$  の円柱を作るときは  $p = 1/2$ 、球を作る場合には  $p = 1/3$  となっていることがわかる。充填パラメータは分子の形を表すパラメータだから、分子の種類ごとに定義されることに注意しよう。一方で、熱運動によって分子の形状が変化し得るから、おかれた状態によって変化することにも注意する。実際の分子が  $1/2$  などの特別な値ぴったりの充填パラメータをもつことはないので、充填パラメータは

平坦面（ラメラ構造）	$p \approx 1$
円柱（柱状ミセル）	$1/3 < p < 1/2$
球（球状ミセル）	$p < 1/3$

のように幅をもって理解されている。

細胞膜のような混合物の作る集合体では、その形状は集合体を構成する分子の充填パラメータの「平均値」に支配される。ここで、 $p = 1$  の円柱状の分子と  $p < 1$  の円錐型の分子から構成されている集合体を考える。高温では、一般に混ざり合うことによる利得があるので均一に混ざり合っていることにする。このとき、円錐状分子の割合が少なければ集合体は膜（ラメラ構造）になるであろう。実際には、分子よりも十分大きな長さでは分子は平面と湾曲面を区別できないし、表面張力の効果のため二重膜の側面を水にさらして存在するのは不利

だから、球状に閉じた集合体（ベシクル）が安定である。温度が低下し、二重膜の内部で相分離が起きると円錐状分子が集まった領域は平坦面を保つことはできず、円柱状分子の膜の側面を覆う形に集合すると好都合である。すると、球状に閉じていたベシクルに孔が開くことになる。この過程で膜の変形とトポロジーの変化が生じる。細胞膜の変形とトポロジー変化は、実際の細胞の内外の物質移動、捕食、細胞分裂などできわめて重要な役割を果たしている。上述のように、異なる形状の脂質分子の集合・分散による分子論的な過程が関係しているとして、研究が進められている。

■BZ 反応 ここまでもっぱら幾何学に関係した話題であったので、少し別の分野の数学に関係した話題を取り上げる。

普通、化学物質を混合して放置すると、化学反応が進行しやがて変化の無い状態に落ち着く。この状態は**平衡状態**の一種であって、**化学平衡状態**という。生命を支える化学反応群も基本的には、物質供給を停止すれば反応の連鎖が停止し、生物は死に至る。化学物質やエネルギーの出入りに注目すると、生命が化学物質とエネルギーを取り入れている限りにおいて化学平衡を迎えない事だけは理解できそうである。一方、生命では高等生物の心臓の拍動に見られる通り、単調な変化だけでは無くリズムを刻むといった特徴もある。「生氣論」の立場を取らないなら、こうした現象にも物質的な基礎があると考えべきである。

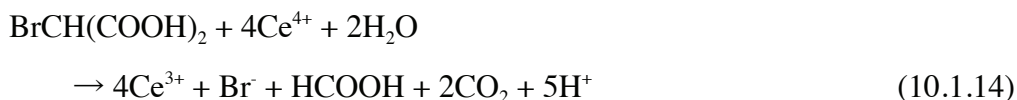
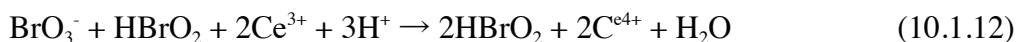
生化学者であるペルーソフは 1950 年に、クエン酸サイクルに関わる研究の過程で、約 1 分周期で溶液の色が入れ替わる**振動反応**（最終的には平衡状態になる）を発見した。翌年、ペルーソフはこの発見を論文にして発表しようとしたが、審査員の理解が得られず、叶わなかった。それでも、この発見は近隣の研究者の間に伝わったという。1968 年にジャボチンスキーが追試の結果を国際会議で発表し、この反応は広く知られることとなった。このため、現在、この反応はペルーソフ・ジャボチンスキー反応（BZ 反応）と呼ばれている。

BZ 反応は



と表すことができる。8 章で述べた通り化学反応式は実際の反応過程を演繹す

ることはできない。研究の結果、



の 5 種の反応が振動反応の実現には重要であることが明らかにされた。Br が十分な量あるときは、反応(10.1.10)と(10.1.11)が支配的で Br が速やかに消費されるが、Br の濃度がある値（閾値）以下になると支配的な反応が(10.1.12)と(10.1.13)に切り替わり、Ce<sup>3+</sup>が Ce<sup>4+</sup>へと酸化される。こうして生成された Ce<sup>4+</sup>は式(10.1.14)によって Br を生成するとともに Ce<sup>3+</sup>へと還元される。Br の濃度が閾値を超えると再び反応(10.1.10)と(10.1.11)が支配的になる。こうして反応は振動現象を示す。この過程は、反応速度の反応物濃度依存性を表す反応速度式（8.4 節参照）によって解析することができる。反応速度式は連立常微分方程式の形を持っており、振動反応となる条件、（上述の）閾値の存在条件（少なくとも 3 次以上の反応過程が含まれる）などが数学的に明らかにされている。

ここで示したような振動反応が生命のリズムの基礎だとしても、化学反応は生命体から見ればあくまで局所的な事柄である。たとえば、細胞は多くの生体膜で仕切られ、決して均一では無い。また、仮に細胞 1 個を均一と考えても、心臓が拍動するには多数の細胞の同期が必要となる。このため、ここで紹介したような仕組みだけでは生命の理解に足りないことは明らかである。つまり、生命に関係した化学反応を理解しただけでは生命は理解できない。別の論理あるいは方法論が必要であることを確認しておきたい。

■地球環境と水 最後に本節と次節で、自然のあり方としてもっと「上」の階層である（地球）環境に関し二つの例を挙げる。

2 章で見た通り、地球を形作っている元素は宇宙開闢以来の歴史の中で合成され、また、その化学的性質に応じた変遷を経て、現在の存在形態に至ってい



る。さらに、その化学的・物理的な性質によって環境を形作り、維持している。

水は生命にとって直接的に不可欠であり、からからの乾燥地帯には生命は多くない。しかし、水の重要性は環境を形作り、維持する上でもはかりしれない。ここでは、水の持つ特異な性質が大きな役割を果たしている。水のもつ特異的な性質として、4℃における密度極大、固化による密度減少、大きな熱容量などを上げることができる。地球は、熱エネルギーを太陽から受け取って、(およそ) 同じだけの熱を宇宙空間に捨てている開放系である<sup>8</sup>。もし、一般の液体の様に水の密度が高温ほど小さかったら、冷たい宇宙空間に向けた表面で冷却された液体は沈降し、海の全体が冷えていく。凍結するだけ低温になると、密度の大きい固体は底へと沈み込む。やがては全体が凍結することになるはずである。また、水の熱容量は単位質量あたりで見ると非常に大きい。これば気温の変化を大変穏やかにしている。水の物性の特異性は水素結合に由来するとされているが、依然として詳細は未解明である。最も身近な物質の一つである水を理解することは、「水の惑星」ともいわれる地球を理解する鍵を握っている。

■**温室効果** 地熱を無視すると、地球は太陽から受け取ったエネルギーと同じだけのエネルギーを宇宙空間に放出するときエネルギー収支が均衡する。温度によって物体が発する熱放射は決まっているので、太陽から受け取るエネルギーを元に均衡する地表の温度を計算することができる。単純な計算を行うと、その温度は現実の地球の平均表面温度よりも 30 K 以上も低くなるという。この差をもたらしているのがいわゆる大気の温室効果<sup>9</sup>である。ここでは、大気が地球を温める効果のうち、太陽の放射に対して透明で地表の放射に対して不透明な大気が熱エネルギーをため込むことのみを議論する<sup>10</sup>。

---

<sup>8</sup> 地熱の大半は放射性原子の崩壊熱であるが、これは太陽から受け取るエネルギーの数千分の 1 である。

<sup>9</sup> ビニールハウスの温室が暖かいのはこの温室効果とは原理が異なると考える方が良い。

<sup>10</sup> 実際の大気の効果としては、熱容量に寄与する場合や相変化による熱エネルギー(潜熱)による蓄熱という効果もあるし、水の場合には、雲による太陽光の反射による地表に達する放射の量の変化や、地表の氷・雪による反射による地表の吸収量の変化など複雑である。

太陽からの放射は可視光が最も強いが、地表の様々な物質が可視光を吸収して熱エネルギーに変えてしまうと、地球表面が発する光は、地表温度で決まった熱放射になる。この熱放射は赤外線が最も強い。したがって、可視光を吸収しないにもかかわらず赤外線を吸収する物質が、ここで考えている温室効果として大きな意味を持つ。次年度以降の専門科目で学ぶ通り、化学結合した原子の振動がちょうど赤外線領域の振動数になる。したがって、大気中の多原子分子の全てが温室効果を持つ可能性がありそうである。ところが、大気の大部分を占める  $N_2$  や  $O_2$  のような等核二原子分子は、分子構造の対称性から赤外線を吸収することも放射することもできない。これは原子間距離の伸縮という方法でしか振動できないためである。このため、これらは、上記の機構を考える限りにおいて温室効果を持たない<sup>11</sup>。一方、しばしば問題にされる  $CO_2$  は、4種類の振動が可能で、このうち3種類の振動は赤外線を吸収・放射でき、残りの1種類は赤外線を吸収も放射もできない。赤外線として吸収されたエネルギーは他の振動にも分配されるので、赤外線を放射できない振動にため込まれる。このため、大きな温室効果を持つこととなる。対称的な形の分子には同様の事情があり、同じ量の分子が存在した場合に起きる温室効果の大きさを表す**地球温暖化係数**は、 $CO_2$  を1として  $SF_6$  で23900、 $CH_4$  で21など非常に大きくなる。分子構造が与えられたとき、どのような振動が可能で、どのような特性（赤外線吸収の可否）を持つかを分類するだけなら数学の一分野である群論で可能であり、また実際の振動数や吸収の強さを議論するには分子分光学が必要になる。地球温暖化係数は化学が決めているといえる。

地球を理解するという知的興味に立脚しても、さらに環境を維持し、人類社会の発展を支えるという実学的な意味でも、環境を物質が形作っている以上、環境科学における化学の重要性はいくら強調してもしすぎでは無い。「河川・湖沼の水質調査」のような環境化学的な研究だけで無く、基礎的な研究も環境科

---

<sup>11</sup> 地表に衝突して熱エネルギーを獲得する形でエネルギーをため込む効果はもちろんある。これは地表の固体が熱をため込むのと同じ熱容量による効果である。

学にとって非常に重要であることを示している.

### 参考書

瀬戸秀紀, 「ソフトマター」, 米田出版, 2012年.

蔵本由紀, 「非線形科学」, 集英社, 2007年.