

# 第 13 回 機械特性<sup>1</sup>

## 固体物質中の結合解離を中心に

### 目次

力を固体の物質に印加するとどうなるのか	1
弾性変形	3
結晶の欠陥	6
塑性変形	10
ファンデルワールス相互作用	12
樹脂の変形と破断	17
〔発展〕自己修復材料	22
〔発展〕形状記憶材料	22
Appendix	24
演習問題	38

### 今回のチェックリスト

- 引張試験において固体の物質は、弾性変形（荷重をはずすと元に戻る変形）、もしくは、弾性変形の後に塑性変形（荷重をはずしても元に戻らず変形したまま）を示す。固体物質の硬さの評価には、弾性変形している際の応力-ひずみ曲線での勾配（ヤング率とよぶ）や、破断までの最大応力、蓄積される弾性エネルギー、破断までの時間などが用いられる。
- 弾性変形の後に塑性変形する固体物質は多い。結晶の塑性変形では、線欠陥が生じており、せん断応力の方向に原子や分子が解離と再結合を繰り返し、すべり面が形成されることが主因である（転位とよぶ）。
- 一方、セラミックスやイオン結晶は弾性変形の後に破断する。破断の際は、固体の内部でせん断方向に応力がかかっており、点欠陥が増加する結果、欠陥がき裂へ成長して、界面エネルギーが関わりながら、そのき裂が固体内で自発的に広がるのが破断の要因である。
- 分子性結晶や樹脂は、分子や高分子の間にファンデルワールス相互作用がはたらいており、一般的に軟らかい。ファンデルワールス相互作用は、固体での誘電率および、各分子の永久双極子モーメントと分極率に依存する。ゴムが最も軟らかく、その応力はひずみに対するエントロピー変化量（エントロピー弾性とよぶ）に支配されるため、他の固体物質に比べて破断までのひずみが著しく大きくなる。樹脂が破断する際は、高分子の共有結合も切断され、ラジカル（不対電子をもつ分子や高分子）が生じる。

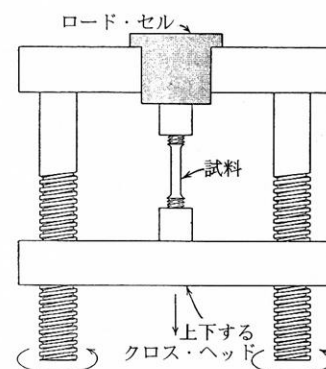
### 力を固体の物質に印加するとどうなるのか

ある形状の固体物質の片側を固定し、もう片側には可動式の固定具をつけて引っ張った時<sup>2</sup>、物質の応答には大別して二つある（図 13-1）。一つの応答は、徐々に引っ張った距離だけ伸びる（長さ $l_0$ が $l$ に伸びた割合をひず

<sup>1</sup> 物質の機械特性（機械物性、機械的性質、力学的特性ともよばれる）とは、その物質でできた材料の加工性や靱性・脆性を決める性質である。今回は、機械特性の基本を、平衡論、速度論、構造論の立場から説明する。無機物（金属結合結晶、合金、セラミックス、イオン結晶、共有結合結晶など）、有機物（分子性結晶、樹脂、ゴムなど）、結晶や非結晶体（アモルファスとよぶ）、ひいては生体組織に対し、原子・分子レベルからメートルレベルまでを扱うことから、機械特性の統一的な理解に向けて、現在も実験・理論の両面から精力的に研究が進められている（地震における地盤ゆれの研究などにも応用される）。この研究分野は、様々な造形（建造物から移植用人工組織体まで）や装置作り全般に欠かせず、またリサイクル事業やバイオマス事業の粉碎処理でも高付加価値化合物を得られる可能性が注目されるようになり、環境保全とバランスのとれる産業の発展に今後も大きく貢献するといえる。※今回も SI 単位系である。



<sup>2</sup> 引張試験装置は下図の通り。



内島、水田、『応用物性化学』（朝倉書店）、p.1(1994) 機械特性を測定する際は、引張試験のみならず、圧縮試験、せん断試験、曲げ試験、ねじり試験もある。

み  $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$  とよぶ) が、固定具をはずせば元に戻る。もう一つの応答は、徐々にひずみが増大して、固定具をはずしても元に戻らずに伸びた形状 (もしくは、ひずみを若干減少させた形状) のままとなる (残留ひずみとよぶ)。前者を弾性変形、後者を塑性変形とよぶ。

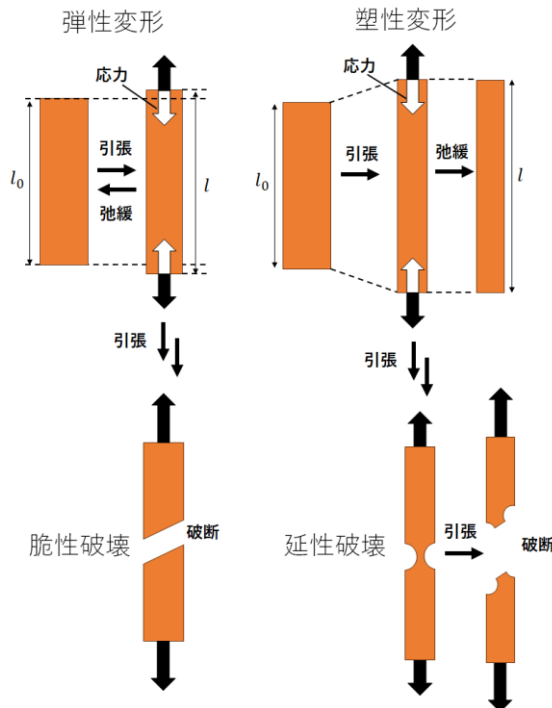


図 13-1 引張の力を固体の物質に印加したときの応答の様子。

イオン結晶やセラミックス<sup>3</sup>の多くは引っ張られると、塑性変形をあまりみせず、弾性変形で応答し、限界を超えるとそのまま破断する (脆性破壊とよぶ)。金属結合結晶、合金<sup>4</sup>、共有結合結晶、分子性結晶、アモルファス<sup>5</sup>、樹脂<sup>6</sup>などたいていの固体は、ひずみが小さい範囲では弾性変形をみせるが、さらに引っ張られると塑性変形を引き起こし、限界を超えると破断する (延性破壊とよぶ)。

このとき、固定具にロードセル<sup>7</sup>という荷重測定装置を用いると、固定具からの外力につりあった平衡時の物質の内力 (応力  $s$  とよぶ<sup>8</sup>) を測定することができる (図 13-1)。応力  $s$  は、固体の試料の断面積  $A$ 、荷重  $P$  を用いて、

$$s \equiv \frac{P}{A} \quad (13.1)$$

と定義される (単位は  $[\text{N m}^{-2}]$  つまり  $[\text{Pa}]$  である)。そこで、横軸にひずみ  $\varepsilon$ 、縦軸に応力  $s$  をとった曲線 (応力-ひずみ曲線とよぶ) を示すことで、固体の物質がどの程度硬いのかを比較することができる。

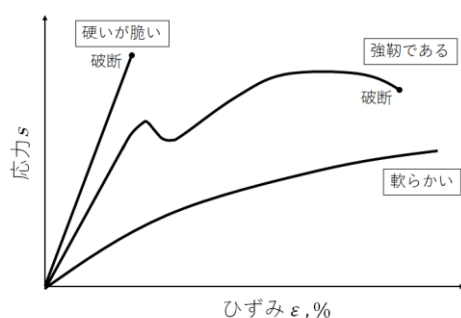


図 13-2 応力-ひずみ曲線

### <sup>3</sup> セラミックス :

非金属元素と金属元素を組み合わせた材料。固体の試料を粉碎混合し、加熱した後に降温することで固相反応 (第 1 回 Appendix 1.1 を参照) を進行させて焼結体として得られる。イオン結晶だけでなく、共有結合性の強い結晶も得られる (第 3 回 P.17~18)。結晶だけでなく多結晶体 (小さな結晶の凝集体) やアモルファスもある。

### <sup>4</sup> 合金 :

異種の金属元素を組み合わせた材料 (非金属元素と金属元素を組み合わせた材料の一部が合金に含まれることもある)。完全に結晶内でランダムに溶解込み合った固溶体、それぞれの金属元素の小さな結晶が凝集した共晶、異種の金属原子が規則性高く結晶構造をつくる金属間化合物に分類される。

### <sup>5</sup> アモルファス :

非晶質ともよばれる。原子・イオン・分子が、結晶のような長距離での規則性がなく、ランダムに配置された固体の状態。

### <sup>6</sup> 樹脂 :

天然の高分子でできた天然樹脂と合成高分子でできた合成樹脂があり、合成樹脂はプラスチックともよばれる。通常の樹脂の内部では、高分子が規則正しく配置された結晶部分とランダムに配置された非結晶部分をなしている。高分子が規則正しく配置された単結晶も作製することが可能である。

### <sup>7</sup> ロードセル :

力をかけた際のひずみで抵抗値が変化する固体の物質を内蔵している。その抵抗値の測定原理にはホイートストブリッジ回路が使われているものがある。詳細は Appendix 13.A を参照。

<sup>8</sup> 通常の方法力学のテキストでは、応力には  $\sigma$  を用いる。しかし本講義では、第 12 回の電気伝導率と混同することを避けるために、 $s$  を用いることにしている。

また、弾性変形や塑性変形する固体物質に、重りを吊り下げるなどで一定の応力がかかると、一定時間後には破断するものと平衡に達するものがある<sup>9</sup>。図 13-3 は、経過時間ごとにひずみを測定したもので、クリープ曲線とよばれる。

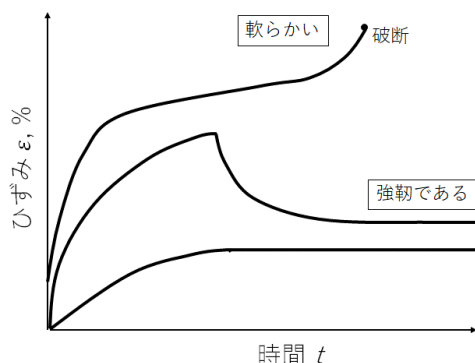


図 13-3 クリープ曲線

クリープ曲線は、新材料開発の点で、応力-ひずみ曲線と同様、固体の硬さや靱性脆性を評価するデータとなる。しかし、いつ破断するか平衡に達するかわからないままひずみを測定し続ける試験であるため、応力-ひずみ曲線の測定よりも、一つの試料の測定時間は長い<sup>10</sup>。

## 弾性変形

引張試験において、固体物質(系)は力をうけて自発的に変形していることから、第 1 回のように自由エネルギー変化を考えよう。化学反応も光も電気・磁気も関係なく、表面積変化も無視できる範囲では(P.6 で後述するように、破断すると表面積が著しく変化する)、弾性変形は可逆的な過程と考えられる。物質の内部エネルギー変化量  $dU$  は第 1 回 P.9 で説明した通り、圧力  $p$ 、体積  $V$ 、温度  $T$ 、エントロピー  $S$  を用いて式(13.2)と表される。

$$dU = -pdV + TdS \quad (13.2)$$

ここで、ひずみ  $\varepsilon$  と応力  $s$  を用いれば、

$$dU = sVd\varepsilon + TdS \quad (13.3)$$

とかくことができる<sup>11</sup>。引張試験では温度一定(例: 常温)で固体の物質の体積は変わらない過程( $dV=0$ )をあつかうことになるので、ヘルムホルツ自由エネルギー  $F \equiv U - TS$  を用いて(第 1 回 P.5 欄外)、変化量  $dF$  は

$$dF = dU - d(TS) = dU - (SdT + TdS) = sVd\varepsilon - SdT \quad (13.4)$$

となる。また  $F$  は、 $\varepsilon$  と  $T$  という 2 つの互いに独立な変数の関数とみなせるから、全微分の形式<sup>12</sup>として、

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_T d\varepsilon + \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_\varepsilon dT \quad (13.5)$$

とかくことができる。式(13.4)と(13.5)を比較することで、応力  $s$  は

$$s = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \varepsilon}\right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon}\right)_T - \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_T \quad (13.6)$$

と解釈できる(等温過程では  $dF = dU - TdS$  であることに注意)。右辺第 1 項はひずみに応じた固体物質の内部エネルギー変化量が応力に寄与する

<sup>9</sup> おもりを吊り下げる試験(引張クリープ試験とよぶ)の他に、物質の側面の一部に力を押し当てる試験(圧縮クリープ試験とよぶ)がある。

<sup>10</sup> 引張クリープ試験の世界最長記録は、物質材料研究機構(日本)が炭素鋼をつかって達成した 14,868 日(約 41 年)である(ギネス世界登録認定)。

<https://www.nims.go.jp/news/archive/2020/02/202002280.html>

<sup>11</sup> 符号に注意しよう。引張試験での応力  $s$  は外部から系への向きを正とする(圧力  $p$  は系から外部の向きに正である)。

<sup>12</sup> 第 1 回 Appendix 1. I を参照。

ことから、いわゆるバネとおなじ弾性とみなせる。右辺第2項はエントロピー弾性とよばれ、ひずみに応じて物質のエントロピーが著しく減少する物質(例えばゴム<sup>13</sup>)では応力への寄与で顕在化する(P.17で後述する)。

引張試験における弾性変形では、図13-2のように、応力の変化量はひずみ変化量に比例する。この比例定数(すなわち応力-ひずみ曲線における直線の傾き)をヤング率  $E$  (単位は応力と同じく Pa) とよぶ<sup>14</sup>。

$$\Delta s \propto \Delta \varepsilon \quad (13.7)$$

$$\Delta s = E \Delta \varepsilon \quad (13.8)$$

式(13.8)はバネの復元力と同じ形式とみなせる。つまり、固体の物質に力を加えると、弾性変形のための力学的エネルギー(つまり仕事)が、固体内に蓄積され、荷重を除けば、蓄積されたエネルギー(弾性ひずみエネルギーとよぶ)は固体外に放出されることを意味する。このとき、単位体積あたりの弾性ひずみエネルギー  $U_e$  は、応力をひずみについて積分して、

$$U_e = \int_0^\varepsilon s d\varepsilon = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 \quad (13.9)$$

となり、Hookeの法則<sup>15</sup>をみたす振動子のポテンシャルエネルギーと同等である(ヤング率  $E$  の単位は  $[N \cdot m^{-2}]$  であり  $m^3$  を乗じて  $[N \cdot m]=[J]$  となる)。たいていの固体の物質は、限られた範囲のひずみで弾性変形するので、そのヤング率が測定されており、セラミックスやイオン結晶、強靱な樹脂、共有結合結晶が数百 GPa<sup>16</sup> と最も大きく、次いで、おおよその順序で、合金、金属、樹脂、分子性結晶が続き、ゴムが数 MPa と最も小さい。

そこで、セラミックスやイオン結晶を例にして、弾性変形における硬さをイオン間の結合距離に立脚して説明しよう。まず、陽イオン(電荷  $q_1 e$ ) と陰イオン(電荷  $-q_2 e$ ) は互いに引力を及ぼし合っているとす。この引力を  $f_A$  とすると、クーロンの法則から

$$f_A = -\frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r^2} \quad (13.10)$$

とかける( $e$  は電気素量、 $\varepsilon_0$  は真空の誘電率、 $r$  はイオン間の距離)。また、イオンの最外殻電子が隣接イオンの電子の軌道に割り込むほどイオン間の距離が短くなれば、イオンどうしは反発する。この斥力を  $f_R$  とすると、シミュレーションがよくあうものとして<sup>17</sup>、

$$f_R = -\frac{nb}{r^{n+1}} \quad (13.11)$$

とおくことにする( $n$  は自然数、 $b$  は正の定数とする)。すると、イオン間にはたらく合力  $f(r)$  は、

$$f(r) = f_A + f_R = -\frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r^2} - \frac{nb}{r^{n+1}} \quad (13.12)$$

となる。ここで、 $r$  が平衡時の距離  $r_0$  と等しくなる際に  $f(r_0) = 0$  なので、

$$\begin{aligned} -\frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r_0^2} - \frac{nb}{r_0^{n+1}} &= 0 \\ \therefore b &= -\frac{q_1 q_2 e^2 r_0^{n-1}}{4\pi \varepsilon_0 n} \end{aligned} \quad (13.13)$$

したがって、 $f(r)$  は式(13.12)から

$$f(r) = -\frac{q_1 q_2 e^2}{4\pi \varepsilon_0 r^2} \left\{ 1 - \left( \frac{r_0}{r} \right)^{n-1} \right\} \quad (13.14)$$

<sup>13</sup> ゴム:

天然ゴムと合成ゴムがあり、天然ゴムの高分子にはイソプレン由来の繰り返し単位が多く含まれる。合成ゴムは、1,3-ブタジエン誘導体を重合反応して得られる。

<sup>14</sup> ここでは1次元での引張試験としてヤング率を説明しているが、本来、3次元の固体を引っ張る方向も3つあり、応力も3次元となるため、ヤング率は、ひずみの3次元空間と応力の3次元空間の異方性を考慮に入れて、テンソルとして定義される必要がある。詳細は材料力学のテキストを参照しよう。

<sup>15</sup> フックの法則:

荷重をかけたバネの自然長からの伸び(または縮み)は荷重に正比例するという法則。バネそのものは炭素鋼の一つであり、組成は Fe 98~99% (重量パーセント濃度)、C 0.02~2%、さらに少量の Si, Mn, P である。第5回 P.1 で説明したように、Fe 結晶は常温常圧では体心立方構造で、炭素鋼では Fe 原子のすきまに C 原子やその他の原子が結合している。ただ、すきまの容積よりも原子の体積(原子径から求めた体積)が大きいため、Fe 原子もその周囲で欠陥をつくる。その結果、純鉄と炭素鋼を比較すると、弾性変形時のヤング率はほぼ同じだが、炭素鋼は塑性変形(後述する)が可能であり、靱性もある(バネが伸びきって自然長に戻れなくなった状態のこと)。

<sup>16</sup>  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$

<sup>17</sup> 第3回 P.17 の説明では、反発のエネルギー  $E_R$  について、

$$E_R \propto \frac{e^2}{r^n}$$

とした。ここでは反発の力を考えるので、 $r$  で微分した

$$f_R \propto -\frac{n}{r^{n+1}}$$

を用いている。

となる。いま、図 13-4 のように、イオン結晶の  $r_0 \times r_0$  の平面 (面積  $A = r_0^2$ ) に作用する応力  $s_a(r)$  を考えると、

$$s_a(r) = \frac{4 \times \frac{f(r)}{4}}{r_0^2} = \frac{f(r)}{r_0^2} \quad (13.15)$$

となり、ひずみ  $\varepsilon(r)$  は、

$$\varepsilon(r) = \frac{r - r_0}{r_0} \quad (13.16)$$

となる。

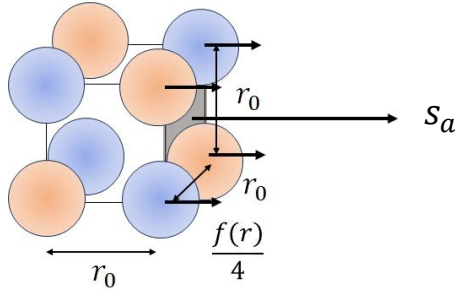


図 13-4 応力  $s_a$  が生じているイオン結晶の一部の模式図。

したがってヤング率  $E$  は、

$$E = \frac{ds_a}{d\varepsilon} = \left( \frac{ds_a}{dr} \cdot \frac{1}{\frac{d\varepsilon}{dr}} \right)_{r=r_0} = \frac{q_1 q_2 e^2 (n-1)}{4\pi\epsilon_0 r_0^4} \quad (13.17)$$

と求まり、イオン結晶中の平衡時のイオン間距離  $r_0$  の 4 乗に反比例する。この関係は実験値をよく説明することが知られている<sup>18</sup>。

セラミックスやイオン結晶ならびに高融点タングステンなどの金属結合結晶は、常温で弾性変形をみせ、ひずみがある閾値を超えると、塑性変形せずに破断する (脆性破壊とよぶ)。この時の最大の応力も、固体の物質の硬さを比較できる指標となる。特に、以下のように近似した考え方で導出される最大応力  $s_{max}$  を理論強度 (もしくは理想強度) とよぶ。このとき、図 13-5 のように、イオン間や原子間にはたらく応力  $s_a(r)$  は、平衡時の距離  $r_0$  から、荷重によってイオンや原子が引き離されて最も応力が大きくなる距離  $r_1$  および、その後に応力が弱まる範囲において、正弦関数 (  $\lambda$  を定数とする ) で近似できるとする。

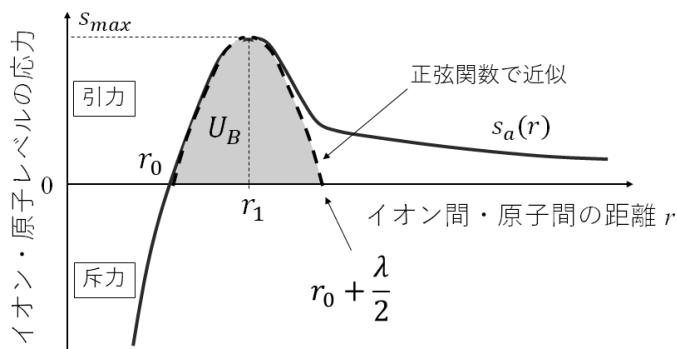
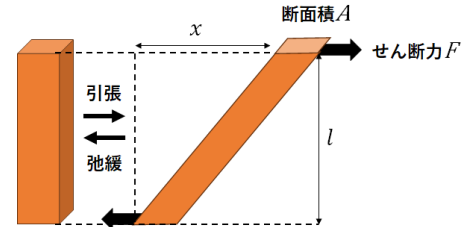


図 13-5 イオン間・原子間にはたらく応力の距離依存性。

考え方 1 (力で考える) : この応力  $s_a$  は、応力によって生じるイオンや原子の位置の変位  $\Delta r (= r - r_0)$  を用いて

<sup>18</sup> イオン結晶は、引張試験でも、破断する際には局所的にかかるせん断力によって破断する。そこで、せん断試験で硬さ (剛性率  $G$  とよぶ) を測定する。

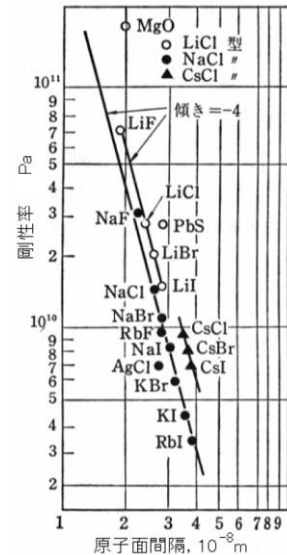


$$G \equiv \frac{\text{せん断応力}}{\text{せん断ひずみ}} = \frac{F/A}{x/l}$$

ここで、引張試験では、固体物質は縦に伸びるが、横方向には縮むので、それらのひずみの比にマイナスを乗じたもの (ポアソン比とよぶ) を  $\nu$  とすると、剛性率  $G$  は、

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}$$

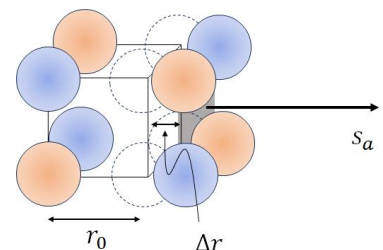
と導出される (詳細は Appendix 13.B)。各イオン結晶の剛性率と平衡時のイオン間距離の両対数グラフ (傾きが  $-4$  になっている) を以下に示す。



出典 :

<http://www.cis.kit.ac.jp/>

[~morita.jp/class/EngMats/4.pdf](http://morita.jp/class/EngMats/4.pdf)



$$s_a = s_{max} \sin\left(\frac{2\pi\Delta r}{\lambda}\right) \sim s_{max} \frac{2\pi\Delta r}{\lambda} \quad (13.18)$$

と表される ( $\Delta r \ll \lambda$ として近似)。また,  $s_a$ をひずみ $\varepsilon = \Delta r/r_0$ で表すと,

$$s_a = E\varepsilon = \frac{E\Delta r}{r_0} \quad (13.19)$$

であるので, 式(13.18),(13.19)から $s_a, \Delta r$ を消去できて

$$s_{max} = \frac{E}{2\pi} \frac{\lambda}{r_0} \quad (13.20)$$

であり, 特に,  $\lambda$ が最小でも $\lambda \sim r_0$ と近似できるとすれば,

$$s_{max} \sim \frac{E}{2\pi} \quad (13.21)$$

と求まる。これがイオンや原子が一樣に離れてゆく際の理論強度となる。

考え方 2 (エネルギーで考える) : イオンや原子を平衡時の距離  $r_0$  から無限遠まで引き離すのに必要な単位面積当たりの結合解離エネルギーは, そこにかかる応力を距離  $r$  で積分すればよい。このエネルギーを,  $r_0 \leq r \leq r_0 + \lambda/2$ の積分区間での正弦関数を積分して求められるエネルギー  $U_B$  に等しいとみなす (図 13-5)。

$$U_B = \int_{r_0}^{r_0+\lambda/2} s_{max} \sin\left(\frac{2\pi(r-r_0)}{\lambda}\right) dr = \frac{s_{max}\lambda}{\pi} \quad (13.22)$$

一方, 固体の物質が破断すると, この物質は破断面の表面の分だけ表面積が増大することになる。荷重をかけた際の固体物質の自発的な過程であることから, 内部エネルギー変化量  $dU$  を考えると, 第 1 回 P.9 で説明した通り, 系の圧力  $p$ , 体積  $V$ , 温度  $T$ , エントロピー  $S$ , および, 単位面積当たりの界面エネルギー  $\Gamma$  と表面積  $A$  を用いて式(13.23)のようになる (この過程では, 光, 電気・磁気, 化学反応は関係がないとする)<sup>19</sup>。

$$dU = -pdV + TdS + \Gamma dA \quad (13.23)$$

ここで, 内部エネルギーとエンタルピーは, 系の表面とその内部それぞれについて考えることができるので,

$$dU = dU_{surf} + dU_{bulk} \quad (13.24)$$

$$dS = dS_{surf} + dS_{bulk} \quad (13.25)$$

となる ( $surf$  は表面,  $bulk$  は内部を表す添え字とした)。すると, 熱力学第一法則 (第 1 回 P.10 欄外を参照) より

$$dU_{bulk} = -pdV + TdS_{bulk} \quad (13.26)$$

であるから, 式(13.23)~(13.26)をまとめることで, 系の表面について

$$dU_{surf} = TdS_{surf} + \Gamma dA \quad (13.27)$$

が成り立つ。 $U_{surf}$  と  $S_{surf}$  は表面積  $A$  に比例するとみなせるので,

$$U_{surf} = U_s^f A, \quad S_{surf} = S_s^f A$$

とにおいて ( $U_s^f, S_s^f$  は定数), 式(13.27)は,

$$(U_s^f - TS_s^f - \Gamma)dA + A(dU_s^f - TdS_s^f) = 0 \quad (13.28)$$

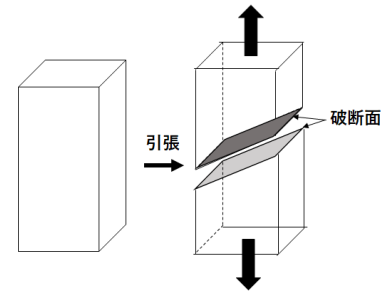
となる。式(13.28)は表面積  $A$  に依存せず成立する必要があるので,

$$\Gamma = U_s^f - TS_s^f \quad (13.29)$$

$$dU_s^f = TdS_s^f \quad (13.30)$$

が導かれる。式(13.29)より, 界面エネルギー  $\Gamma$  は界面の単位面積あたりのヘルムホルツ自由エネルギーに相当することがわかる。

よって, 単位面積当たりの結合解離エネルギーは, 破断した表面の分 (1回の破断で 2つの破断面が生じる) だけヘルムホルツ自由エネルギーが増



<sup>19</sup> ここでの破断は可逆過程であり, 距離を縮めれば, 再度接合できるものを対象としている。界面(自由)エネルギーとは, 表面積が増える分だけ系が不安定となると考える指標である (例: フライパンの上で水は一樣に広がりやすく自発的に球に近い形状になろうとする。シャボン玉は, ストローの先でふくらました際, 自発的に縮む傾向がある)。その自由エネルギーは表面積  $A$  (示量性変数) に比例するとし, その比例係数を  $\Gamma$  (示強性変数) とする。界面エネルギーの単位は,  $\text{J m}^{-2}$ , つまり,  $\text{N m}^{-1}$  であるので,  $\Gamma$  は界面張力ともよばれる。

大したことに対応するはずなので、

$$U_B = 2\Gamma \quad (13.31)$$

とみなせる。よって、式(13.20), (13.22), (13.31)から $\lambda$ を消去すると、

$$s_{max} = \sqrt{\frac{E\Gamma}{r_0}} \quad (13.32)$$

が得られる。

式(13.21)や(13.32)で算出される理論強度は、各固体物質の硬さの相対的な大小関係の評価には有用であるが、実際に測定された破断時の最大応力よりも 100 倍ほど大きくズレていることから<sup>20</sup>、このような近似的な考え方は、固体物質の破断の本質からほど遠い<sup>21</sup>。そこで近年は、シュレーディンガー方程式を用いて、大多数の原子・イオンからなる固体の物質における電子密度分布や共有結合でできたバンド構造にもとづく結合エネルギーを数値シミュレーションで導き（第一原理計算とよぶ）、その固体の強度の実験値に説明を与えたり、また未知の物質の強度を予測したりする研究が活発である。例えば、足立の研究グループは、多数の電子間での交換相互作用（第 11 回 P.17）を電子密度の関数とみなす方法<sup>22</sup>と、固体中の全原子ではなく最小サイズのまとまりに分割してその原子集団（クラスターモデルとよぶ）のみでシュレーディンガー方程式をたてて数値解を得る方法とを組み合わせる手法を提案した。これより、窒化ケイ素（ $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ）に酸化物を固溶させ、N 原子を O 原子に、Si 原子を他の原子に一部置換した特殊なセラミックスの硬さ（置換前より硬さが小さくなり加工しやすくなる）に量子論的描像から有用な説明を与えることができている（図 13-6）。最近ではさらに、原子の種類と配置や構造の情報と固体の硬さとを関連付けたデータ駆動科学（第 2 回 P.15）も進展してきている。

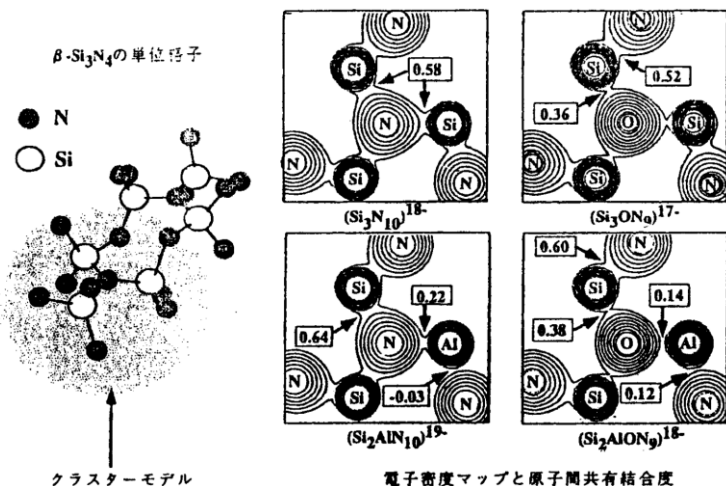
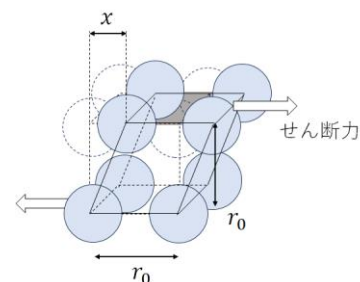


図 13-6 一部が原子置換された窒化ケイ素のクラスターモデルの量子論的描像。電子密度は、原子ごとに各原子軌道の展開係数の 2 乗に電子数を乗じたもの、原子間共有結合度は 2 つの原子での原子軌道の展開係数の積に電子数を乗じたものに相当する<sup>23</sup>。

しかし実際の結晶は、引張試験での破断時の最大応力  $s_{max}$  において、ヤング率などから見積もられる荷重よりも著しく小さい荷重で破断するため、そもそもイオンや原子が一樣に引き離されることが破断の本質ではないことが明らかになってきた。代わりに、結晶を実験的に作製する際に含ま

<sup>20</sup> 例えば、アルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、理論強度が 38 GPa、実際の最大応力は 0.5 GPa。酸化マグネシウム  $\text{MgO}$  は、理論強度が 140 GPa、実際の最大応力は 3 GPa。辰巳、今中、『ベーシック無機材料科学』、化学同人、p.209 (2021)。

<sup>21</sup> せん断試験における破断時の最大せん断応力についても、理論せん断強度  $\tau_{max}$  を導出することができる。ここでは金属を例にして説明する。



せん断力がかかった際に結晶内に生じるせん断応力  $\tau$  は、正弦関数で近似して、

$$\tau_a = \tau_{max} \sin\left(\frac{2\pi x}{r_0}\right)$$

と表せる。せん断ひずみ  $y$  は  $y = x/r_0$  となる。したがって、剛性率  $G$  は、

$$G = \frac{d\tau_a}{dy} = \left( \frac{d\tau_a}{dx} \cdot \frac{1}{\frac{dy}{dx}} \right)_{x=0} = 2\pi\tau_{max}$$

$$\therefore \tau_{max} = \frac{G}{2\pi}$$

と導かれる。しかし、理論せん断強度も、理論強度と同じく、実験的に測定された最大せん断応力よりも 100 倍ほど大きくなってしまふ。つまり、イオンや原子は一斉にせん断力に応じて移動してその方向に破断するわけではない。

<sup>22</sup> 多数の電子間の交換相互作用は、平均的なポテンシャルエネルギーの場を与える。一方、ポテンシャルエネルギーの場は各電子のシュレーディンガー方程式に影響を与える。この両者の関係を満たす解を、試行的な解から始めてつじつまが合うように（自己撞とよぶ）数値シミュレーションする。

<sup>23</sup> ヒュッケル分子軌道法（第 6 回 P.9）では、 $\pi$  電子について同様の評価を行っていた。

図の出典：

足立、空気調和・衛生工学会学術研究発表会論文集、1-10 (2002)。

れる原子やイオンの配置における乱れ（欠陥とよぶ）が硬さや破断の大きな要因となることがわかってきた。

## 結晶の欠陥

結晶には、点欠陥とよばれる、原子やイオンの配置の乱れが局所的に存在する（図 13-6）。内因性の点欠陥として、原子が格子点上に存在しない空孔<sup>24</sup>や、格子点でない空間に原子が存在する自己格子間原子<sup>25</sup>などがある。外因性のものとして、第 12 回 P.11 で説明した n 型半導体や p 型半導体のように、異種の原子が入り込むことによって、その原子が格子点上に位置するようになる置換不純物原子や、格子点でないすきまにその原子が存在する格子間不純物原子などがある。

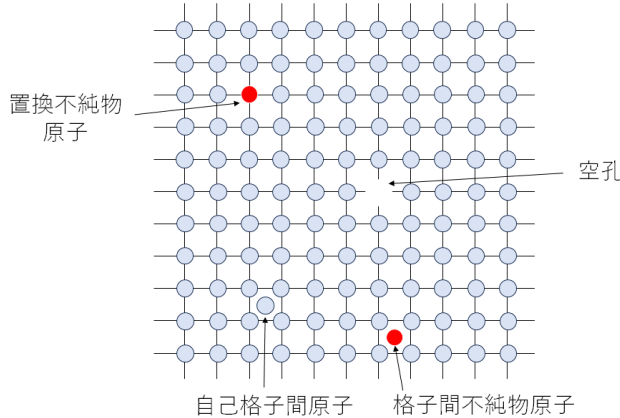


図 13-6 結晶内の点欠陥の模式図。

点欠陥は一見して不安定な存在のように捉えられがちだが、平衡論の観点から、実は、点欠陥は熱力学的に安定で、結晶内でもある程度は原子やイオンにばらつきが生じることが理解されている。そして、結晶作製時に点欠陥を完全に除くことは不可能である。以下にその理由を説明しよう。

単一元素の結晶において、 $N$ 個の原子を $N$ 個の格子点上に配置する。また、その結晶の $n$ 個の格子点は空孔になっているとする（その分の原子は結晶の表面に結合しているとする（右図））。そうすると、空孔を配置するエントロピー変化量 $\Delta S_c$ は<sup>26</sup>、空孔がない完全結晶の際の原子配置の場合の数 $W (= 1)$ 、および、 $N$ 個の原子と $n$ 個の空孔が結晶内の $(N+n)$ 個の格子点に配置される場合の数 $W'$ を用いて、第 1 回 P.4 から

$$\Delta S_c = k_B \ln W' - k_B \ln W = k_B \ln W' = k_B \ln \left( \frac{(N+n)!}{N!n!} \right) \quad (13.33)$$

となり、 $N, n \gg 1$  なのでスターリングの公式<sup>27</sup>を用いて、

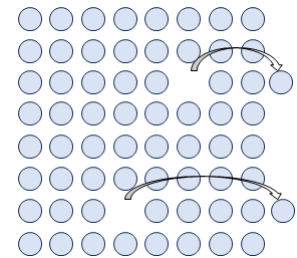
$$\Delta S_c \sim -k_B \left\{ N \ln \left( \frac{N}{N+n} \right) + n \ln \left( \frac{n}{N+n} \right) \right\} \quad (13.34)$$

である。つまり、空孔が存在することで固体の物質のエントロピーは極大をもつ。点欠陥を 1 箇所生じて原子が表面に配置されるに必要な生成エンタルピーを $\Delta H_v (> 0)$ とする。また、空孔を形成すると、その周りの原子の振動状態が変化するため、それにとまなうエントロピー変化量を $\Delta S_v$ とする。これより、結晶作製中の空孔形成を、等温（例：常温  $T$ ）、等圧（例：大気圧）のもとで進行する化学変化とみなし、光や電気・磁気も関係がなく表面積変化を無視できるとして、第 1 回 P.9 で説明したようにギブス自由エネルギー変化量 $\Delta G$ を考えれば、

<sup>24</sup> 空孔を可視化することを目的に開発された顕微鏡の一つに陽電子顕微鏡がある。陽電子は原子核と同じ正電荷をもつので（第 3 回 P.36）、原子核周辺に近づくことができず、物質中で原子核のないところに取り込まれやすい。よって、陽電子顕微鏡は、電子顕微鏡では観ることのできない空孔や欠陥観察に適している。

藤浪真紀, 顕微鏡, 43, 292-295 (2008)

<sup>25</sup> 自己格子間原子は、通常の結晶作製ではみられない点欠陥である（ひずみによる弾性エネルギーが著しく不利になるため）。これが引き起こされるのは、原子炉や宇宙船のように高エネルギーの放射線の照射をうけて、原子が格子点上からはじき出されて、空孔と自己格子間原子が生じるときである（照射損傷とよぶ）。



<sup>26</sup> 気体の混合エントロピーと同じ考え方となる。理想気体を混合する場合、体積  $V_1$  と  $V_2$  の気体 1 と 2 が区切り板で仕切られていて、その板をはずして断熱過程で混合するとする。熱力学第 1 法則で、 $dU=0$  なので、

$$dU = -pdV + TdS = 0$$

$$\therefore dS = \frac{p}{T} dV$$

よって、理想気体の状態方程式を用いて混合における気体 1（物質質量  $n_1$ ）のエントロピー変化量 $\Delta S_1$ は、

$$\Delta S_1 = n_1 R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = -n_1 R \ln \left( \frac{n_1}{n_1+n_2} \right)$$

であり、同様に気体 2 については

$$\Delta S_2 = -n_2 R \ln \left( \frac{n_2}{n_1+n_2} \right)$$

となる。よって、混合における系全体のエントロピー変化量は、

$$\Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$= -R \left\{ n_1 \ln \left( \frac{n_1}{n_1+n_2} \right) + n_2 \ln \left( \frac{n_2}{n_1+n_2} \right) \right\}$$

<sup>27</sup> スターリングの公式：

$u$  が 1 よりはるかに大きい場合、

$$\ln u! \sim u \ln u - u$$

が成り立つ（証明は省略）。



$$\Delta G = n\Delta H_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_v) \quad (13.35)$$

と表すことができる。結晶が平衡状態に達すると、式(13.34)を用いて

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial n} &= \Delta H_v - T\Delta S_v + k_B T \ln\left(\frac{n}{N+n}\right) = 0 \\ \therefore \frac{n}{N+n} &= \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (13.36)$$

となる。つまり、空孔の数に関わらず、全格子点に対する空孔の濃度  $n/(N+n)$  ( $= C_V$ ) は有限の値となって平衡に達するため、空孔形成そのものが  $\Delta G < 0$  であり、自発的に進行することがわかる。

このようにして作製された結晶に応力  $s$  がかかる場合、原子レベルでのひずみは空孔の形成を促進する。これについても、次のように説明できる。空孔の体積を  $\Omega$  とすると、応力  $s$  による仕事  $s\Omega$  が空孔の形成に寄与する。すると、1個の空孔を形成するための正味の生成エンタルピー  $-\Delta H'_v$  は、

$$\Delta H'_v = \Delta H_v - s\Omega \quad (13.37)$$

となる。すると、空孔の濃度  $C_V(s)$  は

$$\begin{aligned} C_V(s) &= \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H'_v}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v - s\Omega}{k_B T}\right) \\ &= C_V \exp\left(\frac{s\Omega}{k_B T}\right) \end{aligned} \quad (13.38)$$

よって、応力  $s$  がかかっている時の空孔濃度の増分  $\Delta C_V$  は、応力  $s$  が小さく  $s\Omega \ll k_B T$  である場合に<sup>28</sup>,

$$\begin{aligned} \Delta C_V &= C_V(s) - C_V = C_V \left\{ \exp\left(\frac{s\Omega}{k_B T}\right) - 1 \right\} \\ &\sim C_V \left\{ 1 + \frac{s\Omega}{k_B T} - 1 \right\} = \frac{s\Omega}{k_B T} C_V \end{aligned} \quad (13.39)$$

と求まる。つまり、荷重をかけた固体の物質では、応力による原子のひずみにともなって空孔濃度が増大する。

応力のもとで空孔濃度が増大すると、局所的に空孔の濃度が高くなった箇所でき裂(クラックともよばれる)ができるようになる。<sup>グリフィス</sup>Griffithは、このき裂が脆性破壊の主要な原因になるとする理論モデルを以下のように提案した。もしき裂がない場合、固体内部の応力は均一で、単位体積当たりの弾性エネルギー ( $s = E\varepsilon$  を用いて式(13.9)を変形して)

$$u_e = \frac{s^2}{2E} \quad (13.40)$$

が蓄積される。き裂があると、き裂の先端は応力が集中しているが(図13-7)、き裂面の上下面で応力は伝達されないために、弾性エネルギーが減少している領域が存在する。き裂の長さを  $2c$  とすれば、き裂のある領域の面積  $A$  は  $A = \alpha c^2$  とみなせる ( $\alpha$  は正の定数)。よって、き裂のある空間<sup>29</sup>の厚みを  $t$  として、き裂を形成した空間に対応する弾性エネルギーは、

$$U_e = -u_e A t = -\frac{\alpha}{2E} s^2 c^2 t \quad (13.41)$$

である。一方、き裂を形成したことで、き裂上下面という2つの界面があらたにできる。そのためのエネルギー  $U_s$  は、単位面積当たりの界面エネルギー  $\Gamma'$  を用いて、界面の面積  $A'$  は  $\beta c t$  として ( $\beta$  は正の定数)、それが2つあるから

<sup>28</sup> テイラー展開による近似

$\exp u \sim 1 + u \quad (u \ll 1)$   
を用いた。

<sup>29</sup> き裂の空間は柱体の孔であるとみなしている。

$$U_s = 2A'\Gamma' = 2\beta ct\Gamma' \quad (13.42)$$

とかける。

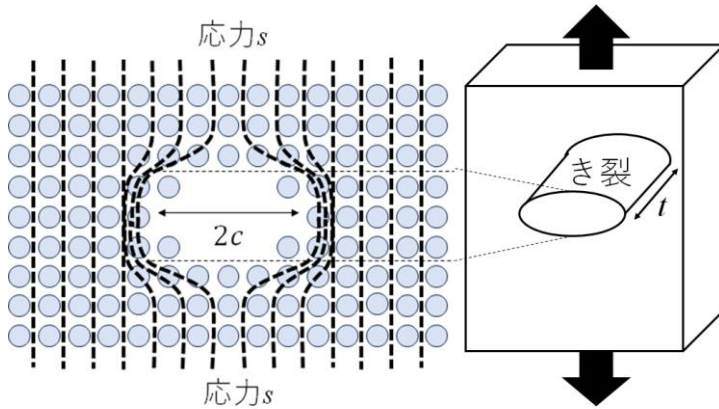


図 13-7 き裂の模式図。

以上より、き裂がある場合のこの空間にかかる全エネルギー  $U_{tot}$  は、

$$U_{tot} = U_e + U_s = -\frac{\alpha}{2E}s^2c^2t + 2\beta ct\Gamma' \quad (13.43)$$

となる。これは、き裂の長さ  $2c$  がある値  $2c^*$  になるまでは  $U_{tot}$  が増大して不安定になるが、 $2c^*$  よりも長くなると、き裂が長くなるほど  $U_{tot}$  が減少することから、き裂は自発的にこの空間全体にいきわたることを表す（き裂の不安定成長とよぶ）。 $U_{tot}$  が極大となるのは、

$$\frac{dU_{tot}}{dA'} = \frac{dU_{tot}}{dc} \cdot \frac{1}{dA'} = \left(-\frac{\alpha}{E}s^2ct + 2\beta t\Gamma'\right) \cdot \frac{1}{\beta t} = -\frac{\alpha}{E\beta}s^2c + 2\Gamma' = 0 \quad (13.44)$$

が成り立つときなので、その際の応力  $s = s_f$  は  $c = c^*$  のときに

$$s_f = \sqrt{\frac{2E\beta\Gamma'}{\alpha c^*}} \quad (13.45)$$

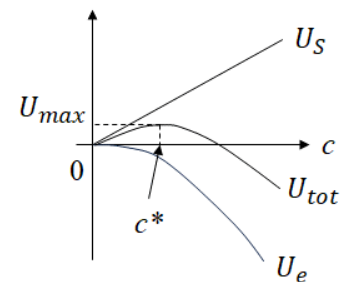
である。グリフィスの理論<sup>30</sup>によれば  $\alpha \sim 2\pi$ 、 $\beta \sim 2$  なので、式(13.45)は

$$s_f \sim \sqrt{\frac{2E\Gamma'}{\pi c^*}} \quad (13.46)$$

となる。つまり、固体にかかる応力が  $s_f$  を超えると、き裂は自発的に広がり、その空間にき裂がいきわたって固体が破断する、と理解される。この条件を満たす長さをもつき裂が1個でも固体中に存在すれば、そこで破断する。 $c^*$  はイオン間や原子間の平衡距離  $r_0$  よりも大きいことから、式(13.32)と比較して、式(13.46)の  $s_f$  は、破断時の最大応力の実験値により近い値となる。

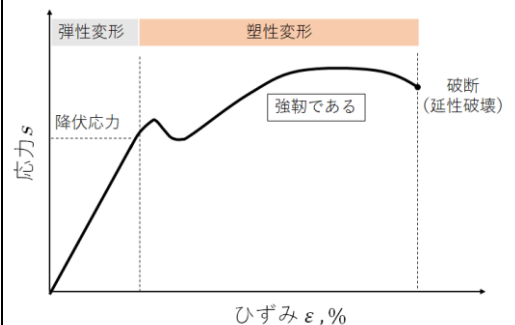
## 塑性変形

塑性変形とは、荷重をかけて弾性変形をみせるひずみの範囲を超えたときに、荷重をはずしても元の形状にもどらなくなる変形である。共有結合結晶や金属、合金、分子性結晶、樹脂などの多くの固体の物質で見られる。このときの応力を計測すると、破断する（延性破壊とよぶ）までの間、ひずみの増大に対して、応力は上昇しにくくなり、さらに降下させることが知られている<sup>31</sup>。これは、塑性変形する固体において、弾性エネルギー



<sup>30</sup> 出展：

A. A. Griffith, *Philosophical Transactions of the Royal Society. Series A, Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 221 (582-593): 163-198 (1921).



<sup>31</sup> 塑性変形する固体の応力-ひずみ曲線は、転位での原子の運動をとまうことから、各ひずみの領域でせん断応力の機構が異なる。詳細は Appendix 13.C を参照。

の貯蓄分が減少していることを意味している。つまり、塑性変形は、ひずみで貯蓄された弾性エネルギーが原子や分子レベルの運動によって消費された結果、固体が目に見えるほどに変形する現象だと理解できる。

P.8~9で、結晶には点欠陥が存在し、荷重をかけてゆくと、結晶内の応力により、原子が移動して点欠陥が増加することを説明した。これがすぐにはき裂や破断とならずに、原子レベルの運動が応力で引き起こされるのは、原子間の結合が解離してもすぐに隣接の原子に再結合でき、それが応力の方向（引張試験での破断面はせん断応力の方向に平行であるので、せん断応力を考える）に繰り返され、すべり面が形成されるからである。このような状態を転位とよぶ<sup>32</sup>。金属などの結晶の塑性変形では、刃状転位<sup>33</sup>とらせん転位の2つが知られており、いずれも表面にできやすく、結晶作製時から存在することが多い（図13-8）。格子点上からはずれた原子の数が多いため、刃状転位やらせん転位といった大規模な欠陥（線欠陥とよぶ）は熱力学的に不安定である<sup>34</sup>。しかし、結晶に線欠陥が一度できてしまうと、線欠陥を含まない結晶となるには大きな活性化障壁を超えて原子が再配置されなければならないため、長時間高温にした後に徐冷する工程（アニーリングとよぶ）を経ない限り、線欠陥は結晶に存在し続ける。

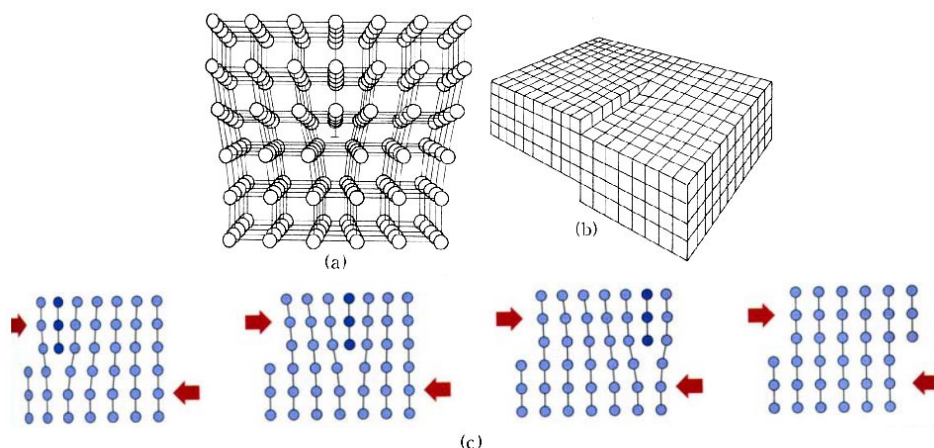


図13-8 刃状転位(a)とらせん転位(b)、および、せん断応力による刃状転位での原子の移動の様子(c)の模式図<sup>35</sup>

上記より、転位とは、荷重により固体の物質にひずみをかけて原子を集団ごと一斉に化学反応を誘導している領域とみなせる。実際に、温度を変えてクリープ曲線を測定すると、単位時間当たりのひずみの変化量 $d\epsilon/dt$ （クリープひずみ速度とよぶ）の対数 $\ln(d\epsilon/dt)$ と温度の逆数 $1/T$ とは負の傾きをもつ直線関係となる（これもアレニウスプロットとよぶ（第2回P.7を参照））。

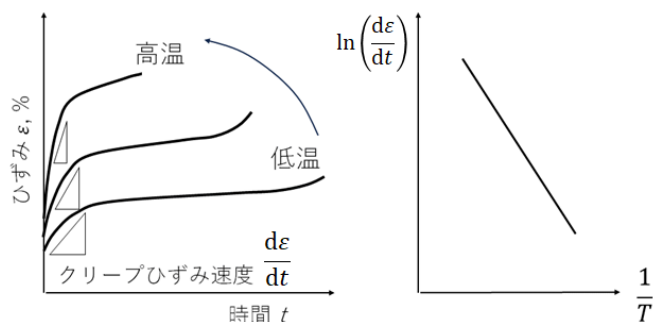


図13-9 クリープひずみ速度の対数値と温度の逆数との関係<sup>36</sup>。

<sup>32</sup> セラミックスやイオン結晶では転位はほとんど起こらない。それは、イオンや原子間の結合が強だけでなく、イオンが移動しようとする隣接する同種イオンからの静電的反発力がはたらいって著しく不安定になるためである。

<sup>33</sup> 刃状転位は“じんじょうてんい”と読む。

<sup>34</sup> 結晶表面の線欠陥は熱力学的に不安定であることから、原子レベルで平坦な表面と比べて、分子の吸着が起りやすい。具体例（走査型トンネル顕微鏡によるウルマンカップリングの追跡）を第12回P.21で説明した。

<sup>35</sup> 図の出典：

<https://info.ouj.ac.jp/~hamada/TextLib/kk/chap7/Text/Cs900704.html>  
Materials Science and Engineering 8th edition, William D. Callister and David G. Rethwisch, Wiley (2011).

<sup>36</sup> 固体物質のクリープ曲線において、各時間でひずみの変化量が様でないのは、各ひずみの領域でせん断応力の機構が異なるためである。詳細は材料力学のテキストを参照。

つまり、転位は熱で活性化されることがわかる。アレニウスプロットの傾きから、式(13.47)のように、すべり面での原子の移動（結合解離と再結合の繰り返し）に関わる活性化エネルギー $E_a$ を求めることができる（ $D$ は定数）<sup>37</sup>。

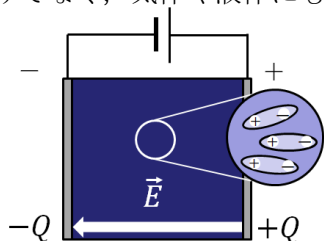
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = D \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (13.47)$$

このようにして求めた活性化エネルギーの小さい固体物質は、塑性変形しやすいので粘り強く、活性化エネルギーが大きくなるほどその固体物質は硬くて、塑性変形しにくく脆性破壊するので脆い、という関係が知られている。つまり、固体の物質の硬さと粘り強さは相反する性質である。

## ファンデルワールス相互作用

分子性結晶や樹脂は、引張試験の荷重で大きなひずみをかけられると、せん断応力により分子や高分子が運動できるようになる（その分、せん断応力そのものは上昇しにくくなる）結果、弾性変形の後に塑性変形する。この場合、固体中で分子や高分子どうしは分子間相互作用していることから、せん断応力によるエネルギーが分子間相互作用のそれを超える必要がある。分子や高分子にはたらく分子間相互作用のうち、分子・高分子の種類に関係なくはたらくのがファンデルワールス相互作用である<sup>38</sup>。

ファンデルワールス相互作用とは、分子内における電子密度分布に由来する双極子どうしの電気的な相互作用だと理解されている<sup>39</sup>。物質の電気的な性質は第12回P.2で説明したように、電場をかけたときに電流が流れるか流れないかである。電流の流れない絶縁体や非電解質の内部では、外部電場で電子やイオンは流れないが、電極にはさまれた状態で電極側の方向へ（つまり、電気力線の方向にならおうと）分子内の電荷が偏ったり分子の配向が変わったりすることで、安定化する（図13-10）。この性質は誘電体とよばれ、固体だけでなく、気体や液体にもあてはまる。



電流は生じない→電荷は偏る

図13-10 誘電体の様子。

そこで、分子自身の電子密度分布に由来する双極子モーメント（または永久双極子モーメントとよぶ）、および、電場に応答して電気力線に平行に生じる分子の誘起双極子モーメントを測定できることを以下に説明する。

まず、巨視的なレベルで考える。電極（表面積 $a$ ）に $+Q$ 、 $-Q$ の電荷があるとき、誘電体の分子は電極間の電場を打ち消すように電荷が偏る（分極とよぶ）。誘電体内部はその偏った電荷どうしで打ち消し合うが、誘電体表面は電荷が偏ったままとなる（図13-11）。電極によって生じる外部電場の大きさ $|\vec{E}|$ は、電極の電荷密度 $\sigma_{\text{electrode}} (= Q/a)$ 、比誘電率 $\varepsilon_r$ を用いて、

$$|\vec{E}| = \frac{Q/a}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{\sigma_{\text{electrode}}}{\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (13.48)$$

と表される<sup>40</sup>。今、誘電体表面に $+P$ 、 $-P$ の電荷密度が生じているとする

<sup>37</sup> 活性化エネルギーと表記していることが慣例となっているが、化学反応における原子の結合解離と再結合だけに注目していることから、厳密には活性化エンタルピーとよばれることもある。

<sup>38</sup> 特定の官能基に由来する分子間相互作用としては、水素結合、電荷移動相互作用、遷移双極子モーメントの相互作用、疎水性相互作用などがある。ファンデルワールス相互作用とは、実在気体の圧力 $P$ 、体積 $V$ 、温度 $T$ の関係が、低温で高濃度の際に、理想気体の状態方程式から著しくずれることから、状態方程式を

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT$$

として立式された際に（ $a, b$ はそれぞれ、分子の実効的な体積、分子間の引力に対応する定数である）想定されたあらゆる分子にはたらく引力的な相互作用である（詳細は熱力学のテキストを参照）。第12回P.8で説明したように、貴ガスの原子間でさえファンデルワールス相互作用（ロンドン分散力）がはたらく。

<sup>39</sup> 原子内の電子についてのシュレーディンガー方程式で、外部電場のポテンシャルエネルギーのハミルトニアンを考慮することがある（シュタルク効果とよばれる）。これは、電子と原子核による静電引力に相当するほどの強い電場が、電子や原子の定常波と同程度の時間スケール（振動数）で印加された場合である（レーザー照射など）。一方、原子や分子の双極子モーメントは、はるかに小さい強度で低い振動数の電場に分子が応答する結果として生じるものである。

<sup>40</sup> ガウスの法則から、真空中の電荷 $Q$ から生じる電気力線の本数は $Q/\varepsilon_0$ であり、電場の強さをもつ電気力線の本数は単位面積当たりでその電場の強さに比例する。よって真空中では

$$E = \frac{Q/a}{\varepsilon_0} = \frac{\sigma_{\text{electrode}}}{\varepsilon_0}$$

となり、比誘電率 $\varepsilon_r$ の誘電体が存在する場合には電場を打ち消すように電荷が偏り電場は弱められ、

$$E = \frac{Q/a}{\varepsilon_r \varepsilon_0} = \frac{\sigma_{\text{electrode}}}{\varepsilon_r \varepsilon_0}$$

となる。

と (図 13-11), 電極の電荷密度が, 分極ベクトル  $\vec{P}$  の大きさ  $|\vec{P}|$  の分だけ打ち消されて,  $\sigma_{electrode} - |\vec{P}|$  となると考えた真空中で

$$|\vec{E}| = \frac{\sigma_{electrode} - |\vec{P}|}{\epsilon_0} \quad (13.49)$$

を[あつかう](#)ことに相当するので, 式(13.48)と(13.49)から  $\sigma_{electrode}$  を消去すると,

$$|\vec{E}| = \frac{|\vec{P}|}{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)} \quad (13.50)$$

となる。ただし, 分極ベクトル  $\vec{P}$  は誘電体内の負電荷から正電荷への向きを正とする (電極の外部電場は正の電荷から負の電荷の向きに正をとる)。

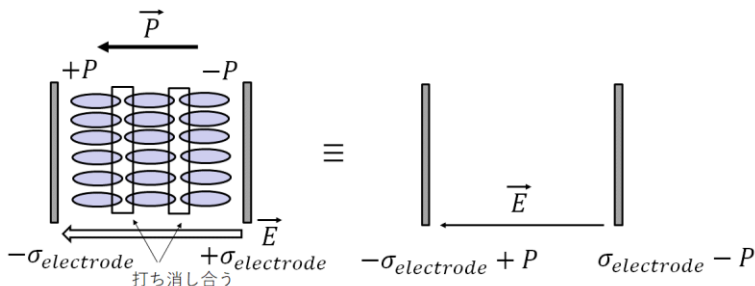


図 13-11 誘電体の内部と表面の様子。

ここで, 誘電体の分子における周囲の局所電場 (各分子の電荷を偏らせる電場) の影響を考える (右図)。この局所電場  $|\vec{E}'|$  は <sup>41</sup>,

$$|\vec{E}'| = \frac{|\vec{P}|}{3\epsilon_0} \quad (13.51)$$

であるので, 誘電体の分子が感じる電場  $|\vec{E}^*|$  は, 式(13.50), (13.51)より

$$|\vec{E}^*| = |\vec{E}| + |\vec{E}'| = \frac{|\vec{P}|}{\epsilon_0(\epsilon_r - 1)} + \frac{|\vec{P}|}{3\epsilon_0} \quad (13.52)$$

であり, 分極ベクトルの大きさは

$$|\vec{P}| = \frac{3\epsilon_0(\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r + 2} |\vec{E}^*| \quad (13.53)$$

と表される。

次に, 微視的なレベルで考えよう。誘電体の分子の永久双極子モーメントを  $\vec{\mu}$  (大きさは  $\mu$ , 負電荷から正電荷への向きが正) とおくと, 外部電場と局所電場の和  $\vec{E}^*$  (大きさは  $|\vec{E}^*| = E^*$ ) でその分子がポテンシャルエネルギー  $U$  を得るとき,  $\vec{\mu}$  と  $\vec{E}^*$  のなす角を  $\theta$  として

$$U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}^* = -\mu E^* \cos\theta \quad (13.53)$$

である <sup>42</sup>。これより,  $\vec{\mu}$  と  $\vec{E}^*$  の向きが平行であると, ポテンシャルエネルギーが最小となり, 安定化する。しかし, 熱でその向きはばらつくので, 温度  $T$  での熱平衡状態ではボルツマン分布 (第 4 回 P.3) に従って分子がポテンシャルエネルギー  $U$  を得る確率は,  $k_B$  をボルツマン定数として

$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$  に比例する (比例定数を  $D^*$  としておく)。よって単位体積あ

たりの分子数を  $N$  として, 空間的に平均して得られる分極ベクトルの大きさ  $P_{pd}$  は, なす角  $\theta$  に対して 3 次元極座標表示での体積素片は  $\sin\theta d\theta$  と表されるから (第 2 回 P.4 欄外を参照) <sup>42</sup>,

<sup>41</sup> 電荷が偏った分子の周囲を空洞の微小な球とみなし, その周囲は電場に対して一様であるとする。下図のように電極間の方向を  $z$  軸として,  $z$  軸から  $\theta \sim \theta + \Delta\theta$  の角度をなす空洞表面にある電荷を求める。空洞の球の半径を  $r$  とすると, 円環の帯状の微小表面積  $\Delta S$  は

$$\Delta S = 2\pi r^2 \sin\theta \Delta\theta$$

である。この微小な表面上に偏ってくる電荷  $\delta q$  は

$$\delta q = P \cos\theta$$

となる。この電荷が起点となって生じる電場  $\Delta E'$  は, ガウスの法則から

$$\Delta E' = \frac{\delta q \Delta S}{4\pi r^2 \epsilon_0} = \frac{P \cos\theta \sin\theta \Delta\theta}{2\epsilon_0}$$

であるので, 空洞の周囲に生じた全ての電荷が中心となってできる電場の  $z$  成分 (つまり局所電場  $E'$  の大きさ) は

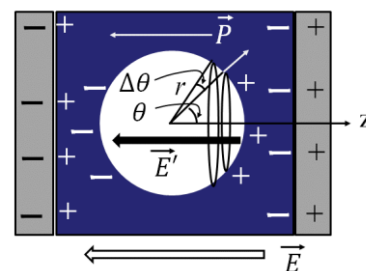
$$E' = \int_{-r}^r \frac{\Delta E'}{\Delta\theta} dr = \int_0^\pi \frac{P \cos\theta \sin\theta}{2\epsilon_0} \cos\theta d\theta$$

$$= \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \cos^2\theta \sin\theta d\theta$$

$$= \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi (\sin\theta - \sin^3\theta) d\theta$$

$$= \frac{P}{2\epsilon_0} \int_0^\pi \left(\frac{1}{4} \sin\theta + \frac{1}{4} \sin 3\theta\right) d\theta$$

$$= \frac{P}{2\epsilon_0} \left[-\frac{1}{4} \cos\theta - \frac{1}{12} \cos 3\theta\right]_0^\pi = \frac{P}{3\epsilon_0}$$



<sup>42</sup> 双極子モーメントは電荷  $+q, -q$  が  $\vec{d}$  だけ離れた状態なので, 電場  $\vec{E}^*$  に対して位置  $\vec{r} + \vec{d}/2$  に電荷  $+q$ , 位置  $\vec{r} - \vec{d}/2$  に電荷  $-q$  を移動させると (合計の電荷は常にゼロである), 電場にそった成分だけ系が安定化することからポテンシャルエネルギーはマイナスであり,

$$U = -\left\{ q \vec{E}^* \cdot \left(\vec{r} + \frac{\vec{d}}{2}\right) + (-q) \vec{E}^* \cdot \left(\vec{r} - \frac{\vec{d}}{2}\right) \right\} \\ = -q \vec{d} \cdot \vec{E}^* = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}^*$$

(外部磁場と磁気双極子モーメントのポテンシャルエネルギーは第 11 回 Appendix 11.A で説明した)

$$P_{pd} = N \langle \mu \cos \theta \rangle = \frac{N \int_0^\pi (\mu \cos \theta) D^* \exp\left(\frac{\mu E^* \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi D^* \exp\left(\frac{\mu E^* \cos \theta}{k_B T}\right) \sin \theta d\theta}$$

$$= \frac{N \mu \int_{-1}^1 x e^{ux} dx}{\int_{-1}^1 e^{ux} dx} = N \mu \left( \frac{e^u + e^{-u}}{e^u - e^{-u}} - \frac{1}{u} \right) = N \mu \left( \coth u - \frac{1}{u} \right) \quad (13.54)$$

となる (ここで  $u = \frac{\mu E^*}{k_B T}$ ,  $\cos \theta = x$  とおいた<sup>43</sup>)。通常、分子の永久双極子モーメント 1 個と電場とのポテンシャルエネルギーは、室温程度の熱エネルギーに比べて十分に小さく、 $|u| \ll 1$  としてよい。この近似のもとで、

$$P_{pd} \sim \frac{N \mu u}{3} = \frac{N \mu^2 E^*}{3 k_B T} \quad (13.55)$$

が成り立つ<sup>44</sup>。この分子はさらに、外部電場に応答して電気力線に平行に生じる誘起双極子モーメントももつことを考えなければならない<sup>45</sup>。誘起双極子モーメントは電場  $\vec{E}^*$  の大きさに比例し、同じ方向に生じるので、比例係数を  $\alpha$  とすると ( $\alpha$  を分極率とよぶ)、単位体積あたり  $N$  個の分子の誘起双極子モーメントにもとづく分極ベクトルの大きさ  $P_{id}$  は、

$$P_{id} = N \alpha E^* \quad (13.56)$$

である。総じて、分極ベクトルの大きさ  $|\vec{P}|$  は

$$|\vec{P}| = P_{pd} + P_{id} = \frac{N \mu^2 E^*}{3 k_B T} + N \alpha E^* \quad (13.57)$$

となる。

以上の式(13.53)と(13.57)より、 $N = N_A \rho / M$  も用いて ( $N_A$ : アボガドロ数,  $\rho$ : 密度,  $M$ : 分子量)

$$\frac{3 \epsilon_0 (\epsilon_r - 1)}{\epsilon_r + 2} E^* = \frac{N \mu^2 E^*}{3 k_B T} + N \alpha E^*$$

$$\therefore \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = \frac{N_A \rho}{3 \epsilon_0 M} \left( \alpha + \frac{\mu^2}{3 k_B T} \right) \quad (13.58)$$

が導かれる (Debye の式とよぶ)。つまり、分子量  $M$  密度  $\rho$  の誘電体の誘電率  $\epsilon_r, \epsilon_0$  を各温度  $T$  で測定することで、分子の分極率  $\alpha$  と永久双極子モーメント  $\mu$  を求めることができる。ただし、水素結合<sup>46</sup>などの強い分子間相互作用もはたらく物質 (水や *N*-メチルプロピオアミドなど) ではこの限りではないことに注意する (図 13-12)。

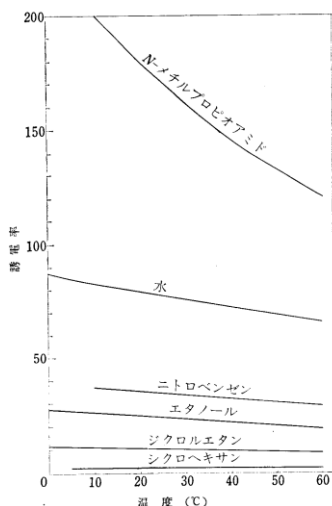


図 13-12 誘電率 ( $\epsilon_r \epsilon_0$ ) の温度依存性<sup>47</sup>。

<sup>43</sup> 本来は、なす角  $\theta$  だけでなく  $\phi$  も考慮して体積素片  $\sin \theta d\theta d\phi$  で積分する。ただ、分子・分母ともに  $\int_0^{2\pi} d\phi$  があらわれて約分される。また、 $dx = -\sin \theta d\theta$  であり、積分区間は、 $\theta: 0 \rightarrow \pi, x: 1 \rightarrow -1$  である。 $\coth$  は「ハイパボリックコタンジェント」と読み、双曲線関数の一つ。

$$\coth u = \frac{e^u + e^{-u}}{e^u - e^{-u}}$$

<sup>44</sup>  $|u| \ll 1$  のとき、

$$\coth u - \frac{1}{u} \sim \frac{u}{3}$$

$\therefore \coth u$  の分数の分母と分子をそれぞれテイラー展開する。

$$e^u - e^{-u} \sim 2\left(u + \frac{1}{3!}u^3 + \dots\right)$$

$$\frac{1}{2\left(u + \frac{1}{3!}u^3 + \dots\right)} = \frac{1}{2u} \left( \frac{1}{1 + \frac{1}{6}u^2 + \dots} \right)$$

$$\sim \frac{1}{2u} \left( 1 - \frac{1}{6}u^2 + \dots \right)$$

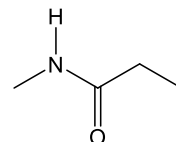
$$e^u + e^{-u} \sim 2\left(1 + \frac{1}{2}u^2 + \dots\right)$$

$$\therefore \coth u = \frac{e^u + e^{-u}}{e^u - e^{-u}} \sim \frac{1}{u} + \frac{u}{3} + \dots$$

<sup>45</sup> イオンと分子との相互作用でも同様に、分子の永久双極子モーメントにもとづくポテンシャルエネルギーと、イオンを中心とする電場でできる誘起双極子モーメントにもとづくそれとの和が重要である (第 4 回 Appendix 4. K)

<sup>46</sup> 水素結合:

一般に、 $X \cdots H - Y$  という原子 ( $X$  と  $Y$  は電気陰性度の大きな原子) の並びで分子間または分子内に引力がはたらく相互作用。詳細は Appendix 13.D を参照。



*N*-メチルプロピオアミド

<sup>47</sup> 図の出典:

小泉, 化学教育, 19, 191-195 (1971)

誘電率は、誘電体を電極ではさみ、交差電場を印加して、インピーダンスの応答を測定する。

分子の共有結合での電子密度分布に偏りがあり（第4回 P.16 で電気陰性度を説明した）、その合成ベクトルがゼロでないとき、その分子は双極子モーメント（永久双極子モーメントともよばれる）をもち、極性分子とよばれる。その合成ベクトルがゼロである分子は無極性分子とよばれる。ファンデルワールス相互作用は、双極子モーメント間にはたらく引力的な相互作用（双極子-双極子相互作用、または、<sup>ケースム</sup>相互作用、配向力とよぶ）、双極子モーメントと誘起双極子モーメントとはたらく引力的な相互作用（双極子-誘起双極子相互作用、または、<sup>デバイ</sup>相互作用、誘起力とよぶ）、誘起双極子モーメント間にはたらく引力的な相互作用（誘起双極子-誘起双極子相互作用、または、<sup>ロンドン</sup>分散力とよぶ）の3つに分類される。ただし、極性分子には誘起双極子モーメントも生じることに注意しよう。つまり、

(ファンデルワールス相互作用) = (配向力) + (誘起力) + (分散力) (13.59) である。以下に説明するように、この3つの相互作用いずれも、分子の重心間距離  $r$  の6乗に反比例することから、距離が長くなるほど共有結合やイオン結合よりも弱い相互作用であるが、分子が近接すればするほど相互作用は著しく増大する。また、ロンドン分散力は、分極率の大きな分子では、配向力や誘起力よりも強くなる（図 13-13）。

 様々な分子のファンデルワールス相互作用<sup>1)</sup>

分子	各相互作用の寄与/kJ mol <sup>-1</sup>			双極子モーメント/D	分極率 <sup>3)</sup> /10 <sup>-25</sup> cm <sup>3</sup>	イオン化ポテンシャル eV <sup>4)</sup>
	配向力 <sup>2)</sup>	誘起力	分散力			
Ar	0	0	0.75	0	16.4	15.76
CH <sub>4</sub>	0	0	1.49	0	26.0	12.51
HCl	0.18	0.09	1.56	1.109	26.3	12.75
HI	0.01	0.03	5.42	0.448	54.4	10.39
NH <sub>3</sub>	0.57	0.14	0.92	1.472	22.6	10.16
H <sub>2</sub> O	1.43	0.15	0.48	1.855	14.7	12.61

<sup>1)</sup> 真空中、分子間距離 4 Å, <sup>2)</sup> 温度 293 K, <sup>3)</sup> 分極率体積  $\alpha/4\pi\epsilon_0$

<sup>4)</sup> 1 eV = 1.6022 × 10<sup>-19</sup> J

 図 13-13 分子間にはたらくファンデルワールス相互作用<sup>48)</sup>

・双極子-双極子相互作用（またはケースム相互作用、配向力）

2つの極性分子があると、分子1の双極子モーメント  $\vec{\mu}_1$  がつくる電場に分子2の双極子モーメント  $\vec{\mu}_2$  の電荷が応答し、そのポテンシャルエネルギー  $U_{d,d}$  は式(13.60)で表される<sup>49)</sup>。

$$U_{d,d} = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^3} \left\{ \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - \frac{3}{r^2} (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r}) \right\} \quad (13.60)$$

ここで  $\vec{r}$  は分子1から分子2へひいた位置ベクトルである。 $\theta_1, \theta_2$  を  $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$  それぞれと  $\vec{r}$  のなす角とし、 $\varphi$  を2つの双極子モーメントの二面角とした図 13-14 のような配置である場合、式(13.60)は

$$U_{d,d} = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^3} \{ 2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi \} \quad (13.61)$$

となる<sup>50)</sup>。

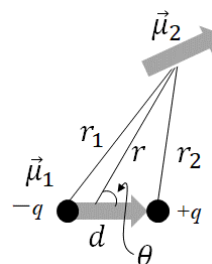
したがって、配向でみると、 $\theta_1 = \theta_2 = 0$  であるとき  $U$  は最小である。また、 $\vec{\mu}_1$  と  $\vec{\mu}_2$  が同一平面上にある場合は、 $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2, \varphi = \pi$  のときに、 $U$  は極小をとることもできる。しかし、熱で配向はばらつくので、温度  $T$

48 出典：

菅原, 村田, 堀, 『超分子の化学』, 裳華房 (2013)

49 式(13.59)の導出。

(永久)双極子モーメント  $\vec{\mu}$  は、距離  $d$  だけ離れた位置に電荷  $+q$  と  $-q$  をもつ分子に対して、 $-q$  から  $+q$  の向きを正として  $|\vec{\mu}| \equiv qd$  と定義される。今、分子2の双極子モーメントから分子1のそれまでの距離を  $r$ 、分子1の双極子モーメントとのなす角を  $\theta$ 、分子1の双極子モーメントの電荷  $-q$  と  $+q$  までの距離をそれぞれ  $r_1, r_2$  とする。まず、 $\vec{\mu}_1$  がつくる電場  $\vec{E}_d$  を求める。



電荷  $-q_m$  のつくる電位  $\phi_-$  は

$$\phi_- = -\frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q}{r_1}$$

電荷  $+q$  のつくる電位  $\phi_+$  は

$$\phi_+ = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q}{r_2}$$

となるので、その和が分子2の位置での電位  $\phi$  となる。

$$\phi = \phi_- + \phi_+ = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right)$$

ここで、 $r_1, r_2$  はそれぞれ  $r, \theta, d$  を用いて

$$\frac{1}{r_1} = \left\{ r^2 + \left( \frac{d}{2} \right)^2 + rd \cos \theta \right\}^{-1/2}$$

$$= \frac{1}{r} \left\{ 1 + \left( \frac{d}{2r} \right)^2 + \left( \frac{d}{r} \right) \cos \theta \right\}^{-1/2}$$

$$\frac{1}{r_2} = \left\{ r^2 + \left( \frac{d}{2} \right)^2 - rd \cos \theta \right\}^{-1/2}$$

$$= \frac{1}{r} \left\{ 1 + \left( \frac{d}{2r} \right)^2 - \left( \frac{d}{r} \right) \cos \theta \right\}^{-1/2}$$

と表せる。 $r \gg d$  とみなせるので、

$$(1+x)^{-1/2} \sim 1 - \frac{1}{2}x \quad (x \ll 1)$$

の近似を用いれば、

$$\phi = \frac{q}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{d \cos \theta}{r^2} = \frac{|\vec{\mu}_1| \cos \theta}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2}$$

$$= \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^2} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r^3} \quad \downarrow$$

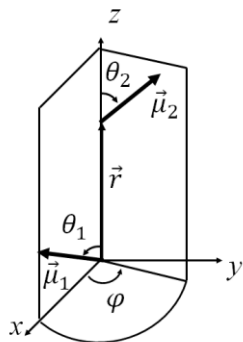


図 13-14 2つの双極子モーメントの配置。

での熱平衡状態ではボルツマン分布 (第4回 P.3) に従って分子がポテンシャルエネルギー  $U$  を得る確率は、 $k_B$  をボルツマン定数として  $\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$  に比例することになる。そこで、角度  $\theta_1, \theta_2, \varphi$  で平均をとると<sup>51</sup>,

$$U_{d,d} = -\frac{2}{3k_B T} \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0}\right)^2 \frac{1}{r^6} \quad (13.62)$$

が導出される。つまり、双極子-双極子相互作用は  $r^6$  に反比例し、2つの分子の双極子モーメント  $\mu_1, \mu_2$  それぞれの2乗に比例する。

・双極子-誘起双極子相互作用 (またはデバイ相互作用, 誘起力)

分子1の双極子モーメント  $\vec{\mu}_1$  が作る電場  $\vec{E}_d$  によって、同種の分子2の誘起双極子モーメントが生じるとする。 $\vec{E}_d$  は式(13.60)の導出<sup>49</sup>と同様にして

$$\vec{E}_d = -\frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \left\{ \frac{\vec{\mu}_1}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right\} \quad (13.63)$$

である。ここで  $\vec{r}$  は分子1から分子2へひいた位置ベクトルである。図13-15のように双極子モーメントをもつ極性分子1と無極性分子2が配置されている場合、 $\vec{E}_d$  の大きさは

$$|\vec{E}_d| = \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r^3} \sqrt{3\cos^2\theta + 1} \quad (13.64)$$

と表される<sup>52</sup>。

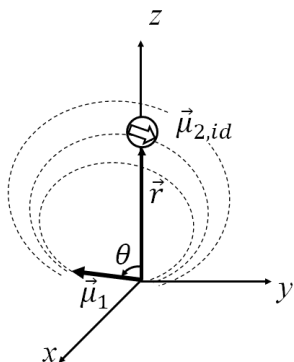


図 13-15 双極子モーメントと誘起双極子モーメントの配置。

すると、分子2の誘起双極子モーメント  $\vec{\mu}_{2,id}$  は、 $\vec{E}_d$  に比例する (比例定数は分極率  $\alpha$ ) ため、そのポテンシャルエネルギー  $U_{d,id}$  は、

$$U_{d,id} = -\vec{\mu}_{2,id} \cdot \vec{E}_d = -\alpha |\vec{E}_d|^2 = -\frac{\mu_1^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2 r^6} (3\cos^2\theta + 1) \quad (13.65)$$

↑

と求まる。電荷  $\phi$  と電場  $\vec{E}_d$  の関係は、第1回 Appendix 1.D と同様にして、

$$\begin{aligned} \vec{E}_d &= -\nabla\phi = -\nabla\left(\frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r^3}\right) \\ &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \left\{ \frac{\vec{\mu}_1}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})\vec{r}}{r^5} \right\} \end{aligned}$$

とかける ( $\vec{r}=(x,y,z)$ ,  $\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}\right)$  として計算)。

次に、電場  $\vec{E}_d$  から分子2の  $\vec{\mu}_2$  がうけるポテンシャルエネルギー  $U$  を求めると、

$$\begin{aligned} U &= -\vec{\mu}_2 \cdot \vec{E}_d \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \left\{ \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} \right\} \end{aligned}$$

<sup>50</sup> 式変形として、

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 &= (\mu_1 \sin\theta_1, 0, \mu_1 \cos\theta_1) \\ &\cdot (\mu_2 \sin\theta_2 \cos\varphi, \mu_2 \sin\theta_2 \sin\varphi, \mu_2 \cos\theta_2) \\ &= \mu_1 \mu_2 (\cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi) \end{aligned}$$

および

$$\vec{\mu}_1 \cdot \left(\frac{\vec{r}}{r}\right) = \mu_1 \cos\theta_1, \quad \vec{\mu}_2 \cdot \left(\frac{\vec{r}}{r}\right) = \mu_2 \cos\theta_2$$

を用いた。

<sup>51</sup> 導出は Appendix 13.E を参照。

<sup>52</sup> いま、 $\vec{\mu}_1$  は直交座標表示で

$$\vec{\mu}_1 = (\mu_1 \cos\phi \sin\theta, \mu_1 \sin\phi \sin\theta, \mu_1 \cos\theta)$$

と表されるので、

$$\vec{\mu}_1 \cdot \left(\frac{\vec{r}}{r}\right) = \mu_1 \cos\theta$$

だから

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_1 - 3\left(\vec{\mu}_1 \cdot \frac{\vec{r}}{r}\right)\frac{\vec{r}}{r} &= (\mu_1 \cos\phi \sin\theta, \mu_1 \sin\phi \sin\theta, -2\mu_1 \cos\theta) \end{aligned}$$

となる。よって、

$$\begin{aligned} |\vec{E}_d| &= \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r^3} \\ &\times \sqrt{\cos^2\phi \sin^2\theta + \sin^2\phi \sin^2\theta + 4\cos^2\theta} \\ &= \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r^3} \sqrt{3\cos^2\theta + 1} \end{aligned}$$



であり、角度 $\theta$ で空間的に平均をとることで<sup>53</sup>

$$U_{d,id} = -\frac{2\mu_1^2\alpha}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2r^6} \quad (13.66)$$

と求まる。つまり、双極子-誘起双極子相互作用も $r^6$ に反比例し、一方の分子の双極子モーメントの2乗、およびもう一方の分子の分極率に比例する。また、温度には依存しないことにも注意しよう。なお、異種の分子どうしにはたらく双極子-誘起双極子相互作用は、

$$U_{d,id} = -\frac{\mu_1^2\alpha_2 + \mu_2^2\alpha_1}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2r^6} \quad (13.67)$$

となる ( $\mu_1, \mu_2$ は各分子種の双極子モーメント、 $\alpha_1, \alpha_2$ は分極率)。

・誘起双極子-誘起双極子相互作用 (またはロンドン分散力)

最後に、分子1と分子2の誘起双極子モーメントどうしがつくるポテンシャルエネルギー $U_{d,id}$ を考えよう。はじめから(低い周波数の)電場が生じていないものとするため、分子内の電荷の偏りをシュレーディンガー方程式に立ち戻って取り扱う必要がある。分子内の原子核の周囲で電子が運動している際、別の分子が接近していると、接近する分子の原子核や電子からの静電ポテンシャルがわずかにはたらくことで、その分だけハミルトニアンを補正することになる。その結果、第12回 Appendix 12.F で説明したように、摂動法により

$$U_{d,id} = -\frac{3}{2(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (13.68)$$

が得られる ( $\alpha_1, \alpha_2$ は各分子種の分極率、 $I_1, I_2$ はイオン化エネルギーである)。つまり、誘起双極子-誘起双極子相互作用も分子間距離 $r^6$ に反比例し、また、2つの分子の分極率にそれぞれ比例し、温度には依存しない。

## 樹脂の変形と破断

上記で説明したように、ファンデルワールス相互作用は分子の重心間距離の6乗に反比例することから、分子性結晶や樹脂に引張試験でひずみをかけて分子の重心間距離を $r_0$ から $r$ へと離れた場合に、応力は小さい。よって、これら固体物質のヤング率は、セラミックス、イオン結晶、共有結合結晶、金属、合金のそれよりも小さい傾向がある<sup>54</sup>。一方で、ひずみが数百%を超えても破断しない樹脂があり、その顕著なものがゴムである。一般に樹脂には、高分子の結晶部分と非結晶部分とがある(図13-16)。

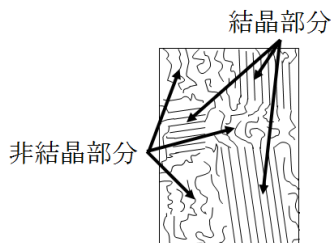
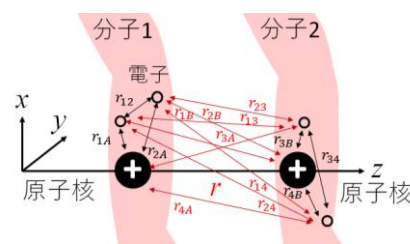


図13-16 樹脂にある結晶部分と非結晶部分の模式図。

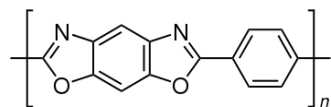
非結晶部分での高分子の主鎖(たいていはC-C結合)は、比較的自由に分子内回転することから、固体内であっても高分子一本一本が不規則な熱運動をしている(ミクロブラウン運動とよぶ)。高分子どうしにはからみ合いがある(加硫<sup>55</sup>したゴムには共有結合でできた架橋点があり、高分子が網目状になっている)ため、引張試験において樹脂に荷重がかかると、

<sup>53</sup>  $3\cos^2\theta + 1$ の空間的な平均とは、3次元極座標表示で(第2回P.4欄外を参照)方位方向のみを考えればよく、

$$\begin{aligned} & \frac{\iint (3\cos^2\theta + 1)\sin\theta d\theta d\phi}{\iint \sin\theta d\theta d\phi} \\ &= \frac{\int_0^\pi (3\cos^2\theta + 1)\sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi}{\int_0^\pi \sin\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi} \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi (3\cos^2\theta + 1)\sin\theta d\theta \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi (4\sin\theta - 3\sin^3\theta) d\theta \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\pi \left(\frac{7}{4}\sin\theta + \frac{3}{4}\sin 3\theta\right) d\theta = 2 \end{aligned}$$

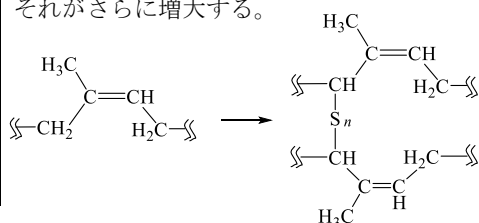


<sup>54</sup> セラミックスに匹敵するヤング率をもつ強固な樹脂もある。その代表例が、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾールである。主鎖全体が $\pi$ 共役系であり結合力が強く平面性も高く、繰り返し単位には双極子モーメントがあるので、安定な結晶部分が樹脂の大半をしめている。



<sup>55</sup> 加硫:

生ゴムや合成ゴムに硫黄などの固体を練り混ぜ合わせ、そのまま加熱加圧することで反応させ、ゴムの高分子間をポリスルフィド結合( $R-S_n-R'$  たいていは $n=2$ のジスルフィド結合)で架橋する工程。ゴムそのものも、主鎖にあるC=C結合のほとんどがcis体であるため高分子は折れ曲がり、結晶領域がほとんどないため、高分子主鎖の間の空間がひろくなり高分子はミクロブラウン運動しやすい。その結果、もともとゴムはエントロピー弾性が支配的であるが、加硫によってそれがさらに増大する。



からみ合い箇所の間にある高分子の鎖が、引張方向に延伸されるように応力が生じるが、それは、高分子のとりうる状態の“場合の数”が小さくなることに起因する。これが、式(13.6)のエントロピー弾性（ゴム弾性ともよばれる）に相当する（図 13-17）。つまり、非結晶部分での高分子の構造は、力が印加されなければ、乱雑にまらまっている方が安定である。これを以下に説明しよう。

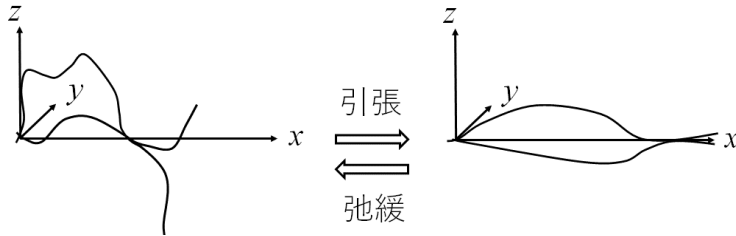


図 13-17  $x$  軸上に 2 点のからみ合い箇所（または架橋点）のある高分子の  $x$  軸方向への延伸による変形の様子。引張によって、（仮想的に）完全に伸びきってしまえば、高分子の構造のとりうる状態は 1 通りしかない。

まず、1 次元で高分子鎖の運動を考えることにする。原点に一方の末端をおき、もう一方の末端を  $x$  軸上において、鎖が伸びる方向を  $x$  軸方向に限定する。高分子は繰り返し単位が連結したものであるので、自由に伸びたり折り返したりできる長さ  $b$  のセグメント  $n$  個の結合とみなす。各セグメントが  $x$  軸の正あるいは負の方向を等確率でとりうるとする（自由連結鎖モデルとよぶ）。このとき、この高分子の一端が点  $x$  にある確率  $P(x)$  を求める。

この鎖で正および負の方向をむいているセグメントの数をそれぞれ  $n_1, n_2$  とすると ( $n = n_1 + n_2$ )、両末端の間の距離  $x$  は、

$$x = (n_1 - n_2)b \quad (13.69)$$

となる。全体で  $n$  個のセグメントにおいて、正方向に  $n_1$  個、負方向に  $n_2$  個がむいているような場合の数は  $\frac{n!}{n_1!n_2!}$  である。鎖のとりうる状態の場合の

数は  $2^n$  であり、セグメントが 1 個だけ符号をかえると  $x$  は  $2b$  だけ変化するから ( $dx = 2bdn$ )、

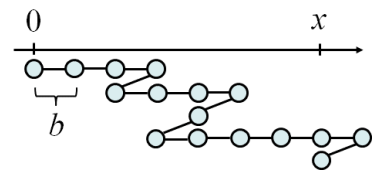
$$P(x)dx = \frac{n!}{2^n n_1! n_2!} dn = \frac{1}{2^n} \frac{n!}{n_1! n_2!} \frac{1}{2b} dx \quad (13.70)$$

が得られる。今、 $n_1, n_2 \gg 1$  であるので、スターリングの公式より、

$$P(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi n} b^2} \exp\left(-\frac{x^2}{2nb^2}\right) dx \quad (13.71)$$

となる（ここでは、 $x \ll nb$  として近似もしている）<sup>56</sup>。これは正規分布（またはガウス分布）そのものであり、 $x = 0$  で極大となる釣り鐘型の関数で、標準偏差は  $b\sqrt{n}$  であるので、 $|x| \gg b\sqrt{n}$  では 0 に急峻に近づくという特徴がある（第 2 回 P.12 を参照）。

次に、第 2 回 P.2 と同様の考え方で、高分子が伸びたり折り返したりする運動を 3 次元に拡張しよう。ある高分子 1 本での各セグメントが  $x$  軸、 $y$  軸、 $z$  軸の各方向に、等方的に独立して自由に伸びたり折り返したりできるとする。 $P(x,y,z)dx dy dz$  を、 $x$  と  $x+dx$ 、 $y$  と  $y+dy$ 、 $z$  と  $z+dz$  の間に高分子の末端がくる確率（もう一つの末端は原点におく）とすると、



<sup>56</sup> 式(13.68)の導出。

ここではスターリングの公式として、P.8 欄外の形式よりも広範に用いられる

$$\ln u! \sim u \ln \frac{u}{e}$$

を利用する ( $e$  は定数)。証明は省略する。

確率  $P(x)$  の自然対数をとると、 $n = n_1 + n_2$  と

$$\text{式(13.65)より, } n_1 = \frac{nb+x}{2b}, n_2 = \frac{nb-x}{2b}$$

なので、

$$\ln P(x)$$

$$= \ln n! - \ln n_1! - \ln n_2! - \ln n!$$

$$\sim n \ln \left(\frac{n}{e}\right) - \frac{nb+x}{2b} \ln \left(\frac{nb+x}{2be}\right)$$

$$- \frac{nb-x}{2b} \ln \left(\frac{nb-x}{2be}\right) - n \ln 2$$

$$= -\frac{n}{2} \left(1 + \frac{x}{nb}\right) \ln \left(1 + \frac{x}{nb}\right)$$

$$- \frac{n}{2} \left(1 - \frac{x}{nb}\right) \ln \left(1 - \frac{x}{nb}\right)$$

$$\sim -\frac{n}{2} \left(1 + \frac{x}{nb}\right) \left\{ \frac{x}{nb} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{nb}\right)^2 \right\}$$

$$- \frac{n}{2} \left(1 - \frac{x}{nb}\right) \left\{ -\frac{x}{nb} - \frac{1}{2} \left(\frac{x}{nb}\right)^2 \right\} = -\frac{x^2}{2nb^2}$$

( $u \ll 1$  であるとき、テイラー展開より

$\ln(1+u) \sim u - u^2/2$  と近似できることも利用した) したがって、定数を  $A$  として

$$P(x) = A \exp\left(-\frac{x^2}{2nb^2}\right)$$

とかける。 $P(x)$  は確率なので規格化条件をみたす。第 2 回 Appendix 2.B の公式から、

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1 \Leftrightarrow A\sqrt{2\pi nb^2} = 1$$

$$\therefore A = \frac{1}{\sqrt{2\pi nb^2}}$$

$$P(x, y, z)dx dy dz = P(x)P(y)P(z)dx dy dz$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi n b'^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{x^2 + y^2 + z^2}{2n b'^2}\right) dx dy dz \quad (13.72)$$

と表せる。ただし、 $b'$ はセグメントの  $x$  軸,  $y$  軸,  $z$  軸の各方向成分の平均値 ( $b'^2 = \langle b_x^2 \rangle = \langle b_y^2 \rangle = \langle b_z^2 \rangle$ ) である。高分子が十分に長く何度も伸びたり折り返したりしていれば,

$$b^2 = b_x^2 + b_y^2 + b_z^2 = \langle b_x^2 \rangle + \langle b_y^2 \rangle + \langle b_z^2 \rangle = 3b'^2 \quad (13.73)$$

が成り立つ。また、 $\vec{r} = (x, y, z)$  とおくと、 $|\vec{r}|^2 = r^2 = x^2 + y^2 + z^2$  であるから、高分子の末端が  $r$  と  $r+dr$  の間に位置する確率は、式(13.72)より

$$P(r)dr = \left(\frac{3}{2\pi n b^2}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2n b^2}\right) dr \quad (13.74)$$

と表される。すると、この分子の末端間の距離の分布関数  $W(r)$  を用いて、 $r^2$  の平均を求めることができる。 $W(r)dr$  は、球殻型の体積素片  $4\pi r^2 dr$  を考える必要がある (第2回 P.4 欄外を参照)、式(13.75)となる。

$$W(r)dr = P(r)4\pi r^2 dr = 4\pi \left(\frac{3}{2\pi n b^2}\right)^{3/2} r^2 \exp\left(-\frac{3r^2}{2n b^2}\right) dr \quad (13.75)$$

これより、3次元極座標表示で角度方向には一様で、動径方向のみを対象とすることから、第3回 P.8 と同様にして、 $r^2$  の平均  $\langle r^2 \rangle$  は

$$\langle r^2 \rangle = \int_0^\infty W(r)r^2 dr$$

$$= 4\pi \left(\frac{3}{2\pi n b^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty r^4 \exp\left(-\frac{3r^2}{2n b^2}\right) dr = \dots = n b^2 \quad (13.76)$$

と算出される<sup>57</sup>。つまり、高分子の鎖の両末端が離れて伸びきった構造となるのは極めて低い確率であり、両末端が比較的短い距離 (およそ  $b\sqrt{n}$ ) に位置するようにまるまっている構造が高い確率であることがわかる<sup>58</sup>。

さらに、 $P(r)$  を用いて、延伸される高分子のエントロピー変化量を導くことができる。第1回 P.3 で説明したように、ボルツマン定数  $k_B$  を用いて、高分子のエントロピー  $S$  は

$$S = k_B \ln P(r) = -\frac{3k_B r^2}{2n b^2} + (\text{定数}) \quad (13.77)$$

とかける。今、からみ合い箇所 (または架橋点) の間にある高分子の  $i$  番目のセグメントの位置  $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$  が延伸によって  $\vec{r}'_i = (\varepsilon^*_x x_i, \varepsilon^*_y y_i, \varepsilon^*_z z_i)$  に移動したとすると ( $(\varepsilon^*_x, \varepsilon^*_y, \varepsilon^*_z) = \vec{\varepsilon}^*$  を伸長度とよぶ)、この高分子のセグメントごとのエントロピー変化量は

$$\Delta S_i = -\frac{3k_B}{2n b^2} (\varepsilon^{*2}_x x_i^2 + \varepsilon^{*2}_y y_i^2 + \varepsilon^{*2}_z z_i^2) + (\text{定数})$$

$$- \left\{ -\frac{3k_B}{2n b^2} (x_i^2 + y_i^2 + z_i^2) + (\text{定数}) \right\}$$

$$= -\frac{3k_B}{2n b^2} \{ (\varepsilon^{*2}_x - 1)x_i^2 + (\varepsilon^{*2}_y - 1)y_i^2 + (\varepsilon^{*2}_z - 1)z_i^2 \} \quad (13.78)$$

となる。ここで、網目状高分子において、からみ合い箇所間にセグメントが  $m$  個あるとして、高分子内のセグメントのミクロな変位と高分子全体の変位とが線形に対応しているとみなせる場合、この高分子としてのエントロピー変化量  $\Delta S_i$  は、

<sup>57</sup> 第2回 Appendix 2.B~2.D の公式を利用して積分の計算をする。

<sup>58</sup> 本講義では自由連結鎖モデルを説明したが、伸びたり折り返したりするセグメント間は C-C 単結合であるので、第5回の回転異性体 (P.19-21) で説明したように、セグメントの折れる角度にも安定となる結合角が存在することは実験的にわかっている。したがって、自由連結鎖モデルには実験データをよく説明できるほどの高い精度はない。この結合角も理論に組み入れた自由回転鎖モデルや束縛回転鎖モデルは、実験データをよく説明できることが知られている。

竹添、渡辺、『液晶・高分子入門』裳華房、P.120-124 (2004)。

$$\Delta S_t = \sum_{i=1}^m \Delta S_i$$

$$= -\frac{3k_B}{2nb^2} \left\{ (\varepsilon_x^{*2} - 1) \sum_{i=1}^m x_i^2 + (\varepsilon_y^{*2} - 1) \sum_{i=1}^m y_i^2 + (\varepsilon_z^{*2} - 1) \sum_{i=1}^m z_i^2 \right\} \quad (13.79)$$

となる。からみ合い箇所の間が十分に離れているとみなせると、

$$\sum_{i=1}^m x_i^2 = \sum_{i=1}^m y_i^2 = \sum_{i=1}^m z_i^2 = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^m r_i^2 = \frac{m}{3} nb^2 \quad (13.80)$$

であるので、式(13.79)は

$$\Delta S_t = -\frac{k_B m}{2} (\varepsilon_x^{*2} + \varepsilon_y^{*2} + \varepsilon_z^{*2} - 3) \quad (13.81)$$

となる。さらに、高分子は延伸されても体積が変わらないとすれば、 $x$  軸方向に  $|\vec{\varepsilon}| = \varepsilon^*$  倍延伸すると、それに直交する微小面積片の面積は  $1/\varepsilon^*$  倍、つまり  $y, z$  軸方向にはそれぞれ  $1/\sqrt{\varepsilon^*}$  倍になるとみなせて、式(13.81)は

$$\Delta S_t = -\frac{k_B m}{2} \left( \varepsilon^{*2} + \frac{2}{\varepsilon^*} - 3 \right) \quad (13.82)$$

と表される。式(13.6)で導いた第 2 項であるエントロピー弾性にもとづいて、延伸された高分子のからみ合い箇所の間にかかる応力  $s$  を考えれば、式(13.82)を用いることで ( $\varepsilon^* = \varepsilon + 1 (>1)$ ) であることに注意、応力  $s$  は

$$s = -\frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon} \right)_T = -\frac{T}{V} \left( \frac{\partial S}{\partial \varepsilon^*} \right)_T \left( \frac{\partial \varepsilon^*}{\partial \varepsilon} \right)_T = \frac{mk_B T}{V} \left( \varepsilon^* - \frac{1}{\varepsilon^{*2}} \right)$$

$$= \frac{mk_B T}{V} \left( (\varepsilon + 1) - \frac{1}{(\varepsilon + 1)^2} \right) \quad (13.83)$$

と得られる。つまり、エントロピー弾性に基づく高分子の応力が (体積  $V$  が一定のもと) 温度  $T$  に比例する。特に、一定の荷重で延伸されたゴムを昇温すると応力が増大するため、ヤング率が大きくなって硬くなり、ゴム全体は縮む (図 13-18)。これは日常生活で目にする現象である。また、一定の荷重で延伸されたゴムが弾性変形できなくなると、塑性変形するようになり、荷重をはずしても残留ひずみがのこる。例えば、ゴムひもやゴムパッキンを使い続けると、弾性がなくなり、ゆるんでくる (塑性変形) ことも日常生活でよく目にする。樹脂やゴムについて、このような応力とひずみの経時変化の特徴は、上記の弾性の考え方と同時に粘性<sup>59</sup>も考える必要があることに注意しよう (Appendix 13. F)。

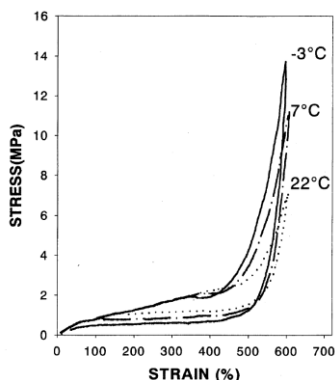
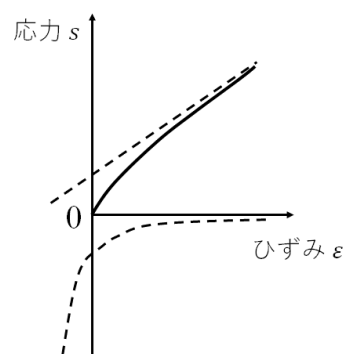


図 13-18 天然ゴムの応力-ひずみ曲線の温度依存性<sup>60</sup>。

図 13-3 のクリープ曲線で示したように、樹脂、特にゴム、を一定の荷重で延伸すると破断に至る。樹脂の破断では、高分子どうしにはたらくファンデルワールス相互作用が弱いことから、せん断応力によって高分子ど



#### 59 粘性：

応力が物質 (気体、液体、固体いずれでもよい) にはたらいるときに、変形の数値に対して抵抗力がはたらく。この性質を粘性とよぶ。

#### 60 図の出典：

土岐、藤巻、日本ゴム協会誌、75、93-97 (2002)。

ひずみが 500% になるまでは、高温ほど応力は増大する。それ以上のひずみとなると、逆に低温になるほど応力が増大する。これは、高分子のミクロブラウン運動が低下して結晶性が高まるためである。また延ばす時と縮める時とでヒステリシスがみえる。

なお、共有結合でできた架橋点が多い樹脂 (フェノール樹脂など) も、加熱によって応力が大きくなり硬くなる (熱硬化性樹脂とよぶ)。一方で、ほとんど高分子に架橋点や分岐がなく、非結晶部分にはからみ合い箇所 (局所的な結晶部分を含む) しかない高分子 (高密度ポリエチレンなど) は、加熱により絡み合いがほぐれてミクロブラウン運動が激しくなることから、応力は小さくなり、伸ばされやすくなる (熱可塑性樹脂とよぶ)。

うしがすべり面を形成することが主要因であると考えられていた。しかし、破断後の樹脂には破断面を中心にラジカル（不対電子をもつ分子や高分子）が生じるという実験事実が報告され、破断時には高分子の共有結合が解離している機構が提案されている。<sup>ズルコフ</sup> Zhurkovらは、様々な種類の樹脂を用いて、破断までの時間  $t_B$  について温度  $T$  や応力  $s$  の影響を詳細に調べたところ、

$$t_B = \tau_0 \exp\left(\frac{U_B - as}{RT}\right) \quad (13.84)$$

が成り立つことを見出した（ $\tau_0$  は原子の振動周期と同じオーダーの時間の定数、 $a$  は破断に要する距離の定数である）<sup>61</sup>。この時、活性化エネルギーの項にあらわれる  $U_B$  は共有結合の結合エネルギーの程度であったことから、破断時に高分子の主鎖が切断されることが強く示唆された。これは、き裂が生じる際に、き裂ができる空間に数本でも高分子がまたがることで、その高分子の主鎖の切断が破断の律速段階になるためと考えられている（図 13-19）。

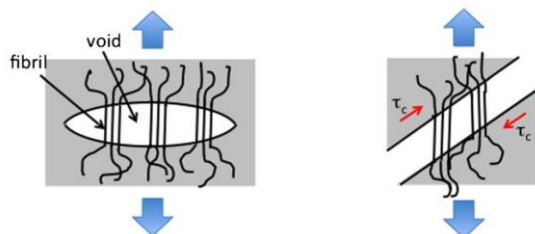


図 13-19 延伸された樹脂におけるき裂や破断の模式図<sup>62</sup>。

しかし、ズルコフの実験結果によれば、算出された活性化エネルギーは、こうした樹脂の高分子の主鎖をなす C-C 結合が解離するほどの大きさではなかった。この報告以降、樹脂の破断機構として、どのようにして共有結合が解離してラジカルが生じ増量してゆくかを解明する理論や実験の研究が盛んに行われている。例えば、新井の研究グループは、高分子鎖が延伸されると、高分子どうしが平行に配置されつつ近接して一部衝突する結果、主鎖の C-H 結合の分子軌道の重ね合わせにより C···H···H···C という遷移状態が安定化し、C-H 結合が解離してラジカルが連鎖的に生じるとする反応モデルを提案している<sup>62</sup>。この反応モデルによれば、解離反応の結果、 $H_2^+$ （第 4 回 P.10 を参照）が生成される。高分子で生じたラジカルはそのまま同一高分子内の隣接の C-C 結合と反応して、新たなラジカルと C=C 結合を生じる結果、主鎖が切断される（図 13-20）。ラジカルの安定性を含め、このモデルの詳細な実験的な検証がまたれる。

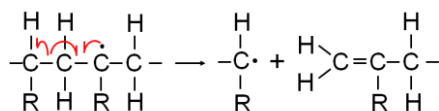


図 13-20 ラジカルが高分子の主鎖を切断する反応（ $\beta$  開裂反応とよぶ）。

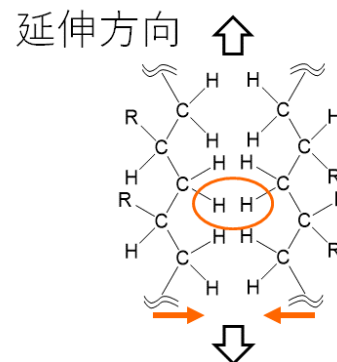
さらには、樹脂の破断機構は、環境負荷の高い有機溶媒の使用量を極力抑える新たな有機反応場としても注目されている。例えば、小林と福岡の研究グループは、バイオマスの固体試料を分解して有用な小分子を得るためにボールミル<sup>63</sup>という粉碎装置による化学反応を開発しており、有機溶媒にも水にも難溶性なバイオマスである固体キチンを分解して医療応用可能なオリゴ糖などを収率よく生産することに成功した<sup>64</sup>。

61 出典

S. N. Zhurkov, V. E. Korsukov, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 12 (2), 385-398 (1974).

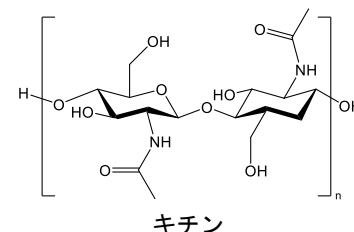
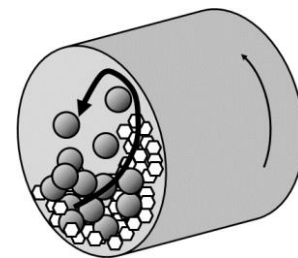
62 図の出典：

新田晃平, *高分子論文集*, 73, 281-293 (2016)



63 ボールミル：

アルミナ等のセラミックス製の球体数十個ほどを、粉碎したい固体試料とともに円筒状の容器内にいれ、その容器を回転させることで、容器内での球体の自由落下により試料を粉碎する（つまり、試料を繰り返して圧縮、曲げ、せん断する）装置。



64 出典：

H. Kobayashi, Y. Suzuki, T. Sagawa, K. Kuroki, J. Hasegawa, A. Fukuoka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23, 15908

H. Yabushita, H. Kobayashi, K. Kuroki, S. Ito, A. Fukuoka, *ChemSusChem* 2015, 8, 3760 - 3763

## 〔発展〕 自己修復材料

固体の物質のき裂ならびに破断は、建造物や装置などに致命的な現象である。よって、様々な環境に曝されている中で、硬くて、そして粘り強いという機械特性を保持できる固体の物質がのぞまれるが、P.12 で説明したように、この2つの機械特性は本来相反する性質である。そこで注目されているのが、き裂が生じた際にそれを埋めることのできる固体物質であり、これを自己修復材料とよぶ。例えば、セラミックスであるアルミナ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に炭化ケイ素  $\text{SiC}$  を導入した多結晶体<sup>65</sup>は、き裂が生じて、 $1000^\circ\text{C}$ 程度で空気にふれていれば、き裂近傍の  $\text{SiC}$  が酸化されて  $\text{SiO}_2$  と  $\text{CO}$  が生じ、 $\text{SiO}_2$  がき裂をふさぐようになる (図 13-19)<sup>66</sup>。き裂をふさぐ  $\text{SiO}_2$  もセラミックスであるので、固体試料全体の強度は回復する。航空機のジェットエンジン内はおよそ  $600\sim 1500^\circ\text{C}$  となっており、現在はジェットエンジンに高強度合金がつかわれているが、このような自己修復セラミックスが利用されるようになれば、航空機の大幅な軽量化と燃費向上につながることを期待されている。

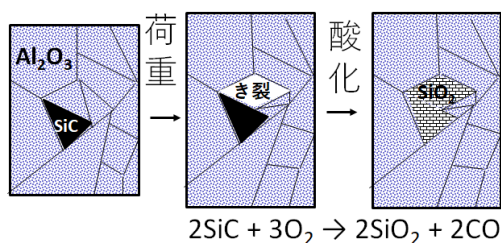


図 13-20 自己修復セラミックスの例

また、架橋部分としてディールスアルダー反応 (第 8 回 P.1~3 で説明した) の基質となるマレイミドとフランを複数個モノマーに導入した網目高分子の樹脂も、自己修復材料として注目されている (図 13-20)<sup>67</sup>。この樹脂は、き裂を生じたり破断したりする際は、架橋部分のやや歪んだ 5 員環構造 (第 8 回 P.5) が不安定であるためにそこで解離することになり、ディールスアルダー反応の逆反応 (レトロディールスアルダー反応) でフランとマレイミドに戻る。これを  $150^\circ\text{C}$  程度に加熱すると、ディールスアルダー反応が進行してフランとマレイミドは再結合し網目高分子ができる。したがって、リサイクル処理等で破断された後の樹脂切片でさえ、鋳型にいれて (熔融させることなく)  $150^\circ\text{C}$  程度に加熱するだけで、切片どうしが再接着して鋳型の形状をもった固体試料とすることができる。

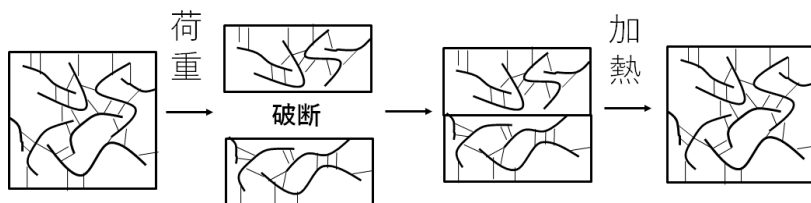


図 13-20 ディールスアルダー反応を利用した自己修復樹脂の模式図。

## 〔発展〕 形状記憶材料

き裂や破断まで至らなくとも、固体の物質が塑性変形するほどひずみがかかる際には、その残留ひずみにより、建造物や装置は機能不全となってしまう。したがって、もし塑性変形してしまっても刺激 (通常は熱) を加えることで、残留ひずみがゼロとなり元の形状へ戻る固体物質がのぞまし

65 多結晶体 :

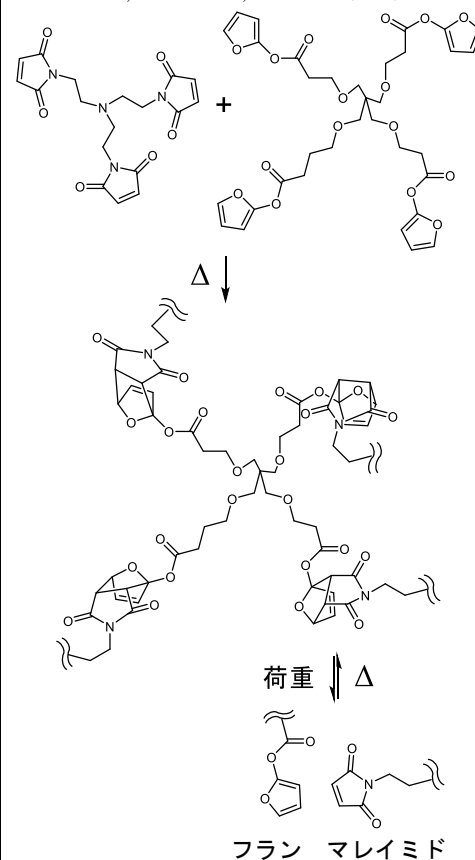
数  $\text{nm}\sim\mu\text{m}$  の大きさの単結晶の粒が多数寄せ集められた固体。単結晶どうしの間には界面がある (結晶粒界とよぶ)。この界面での原子やイオンの結合は、単結晶内部の結合よりも弱く、界面は不安定であることから、多結晶体に応力がかかると結晶粒界ですべり面が生じやすい。

66 出典 :

T Osada, K Kamoda, M Mitome, T Hara, T Abe, Y Tamagawa, W Nakao, T. Ohmura, *Sci Rep.* 7, 17853 (2017)

67 出典 :

Chen X et al., *Science.* 295, 1698-1702 (2002).



い。これを形状記憶材料とよぶ。形状記憶材料は、荷重がかかるとせん断応力にしたがって、原子や分子が結合解離するすべり面をほぼつくりながら、結合を保ったまま塑性変形する。そして、加熱により（活性化障壁を超えて）安定なもとの状態に戻る性質をもつ。形状記憶材料の一つの例として TiNi 合金が知られており、医療用器材（血管ガイドワイヤー、カテーテル、ステントなど）として利用されている。TiNi 合金は、Ti 原子と Ni 原子が結晶をなす金属間化合物である。高温で Ni 単体と Ti 単体を溶融混和し、Ti 原子と Ni 原子が塩化セシウム型構造の合金（オーステナイト相とよぶ）を作製した後に、冷却することで、マルテンサイト相とよばれる単斜晶に相転移させる（図 13-21）<sup>68</sup>。これに荷重をかけると、せん断応力のかかる方向に単斜晶が傾斜するだけで新しい結晶構造に変化できる（つまり、すべり面をつくらずに残留ひずみを生じる塑性変形が可能になる）。この現象をマルテンサイト変態とよぶ。変形後の TiNi 合金は加熱された後に冷却されると、安定なオーステナイト相を経由して、マルテンサイト相に戻り、形状も元に戻る。血管ステントは、狭くなった血管内に極細カテーテルで導入された後にバルーンで膨らませられることで塑性変形して血管を拡張させて保持する。

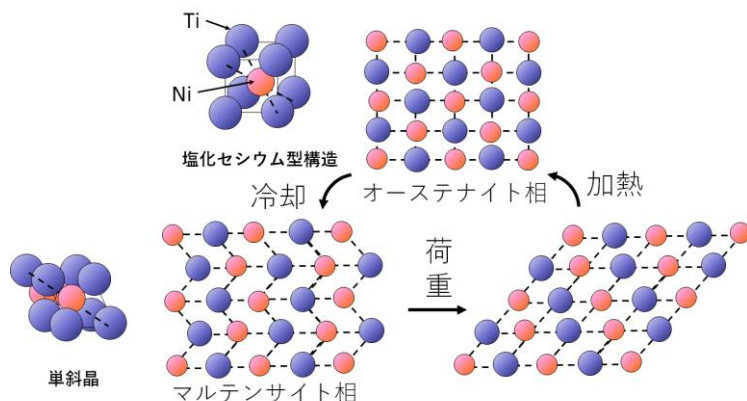


図 13-21 TiNi 合金の形状記憶効果の模式図。

形状記憶樹脂（または形状記憶ポリマーとよばれる）も、介護用品や固定用ギブスなど、個人ごとに異なる体表面や力発生にあわせた形状が必要になる治具に活用されている<sup>69</sup>。この場合、多くの形状記憶樹脂は、（おだやかに加温しながら）塑性変形されると、非結晶部分の高分子が延伸されてマイクロブラウン運動が著しく制限され、そのまま常温に戻す際に、結晶部分へと変化することで、樹脂自身の硬さが著しく増大する結果、変形が固定される<sup>70</sup>。変形した樹脂をより高温で加熱して融解温度を超えると、結晶部分が融解して非結晶部分となり、常温に戻した樹脂は元と同じ硬さとなると同時に、形状も元に戻る（図 13-22）。

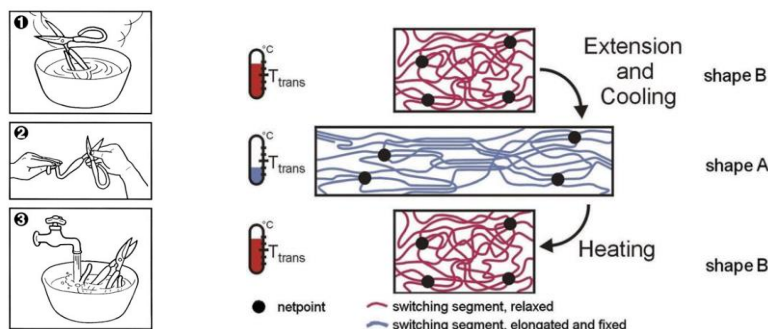
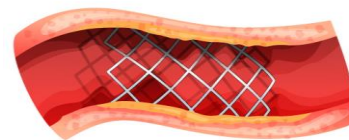


図 13-22 持ち手部位が形状記憶樹脂でできたハサミの例<sup>71</sup>



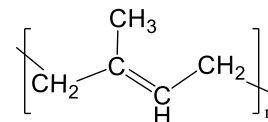
血管ステント

<https://www.furukawa-ftm.com/tokusyu/product/stent/>

<sup>68</sup> 出典：

F. E. Wang, W.J. Buehler, S. J. Pickart, *J. App. Phys.* 36, 3232 (1965).

<sup>69</sup> 実用化されている形状記憶樹脂の例として、トランスポリイソブレンを挙げよう。天然ゴムは、繰り返し単位にある C=C 結合が *cis* 体であるのに対し、この樹脂は *trans* 体であるため、延伸されると主鎖どうしが密に集合化しやすく結晶化しやすい (*cis* 体は C-C=C-C の結合が C 原子周りでアンチ配座になりやすく密に集合できないが、*trans* 体はアンチ配座に近い構造になれるのでジグザグ構造として密に集合できる)。変形して固定された後では、融解温度 67°C 以上に温められると、（この樹脂のガラス転移点は氷点下以下であり）絡み合い箇所（加硫により架橋点も導入可能）の間にある主鎖は、常温で自由にマイクロブラウン運動できるようになり、元の形状に戻る。



中山, 日本ゴム協会誌, 63, 529-534 (1990).

<sup>70</sup> 出典：

M. Behl, A. Lendlein, *Materials Today*, 10, 20-28 (2007)

<sup>71</sup> 図の出典：

[https://www.smartkaigo.jp/products/detail.php?product\\_id=31577](https://www.smartkaigo.jp/products/detail.php?product_id=31577)

## Appendix 13.A ロードセルのしくみ

ロードセルは、荷重をかけている物質にはたらく応力を測定する装置であり、電子てんびんによく用いられる。測定のしくみには、電気抵抗線式、音叉式、レーザー式などがある。電気抵抗線式は、大荷重でも高速に応答できる特徴がある。荷重がかかると弾性変形する固体（起歪体とよぶ）に4つの異方的な箔状の抵抗（ひずみゲージとよぶ）を貼りつけ、この4つのひずみゲージでホイートストンブリッジ回路をつくり、出力電力から応力を測定することができる。

起歪体には、金属アルミニウムやアルミニウム合金、ステンレス鋼などが用いられる。ひずみゲージの抵抗には腐食しにくい銅ニッケル合金が用いられることが多い。ひずみゲージがその方向に延伸されると、幅がせまくなり延伸方向に長くなるので、第12回 P.2 で説明したように抵抗値は増大する（電流は流れにくくなる）。圧縮されると、幅が太くなり、圧縮方向に短くなるので抵抗値は減少する（電流は流れやすくなる）。4つのひずみゲージでホイートストンブリッジ回路をつくと、図13-23のように表される。

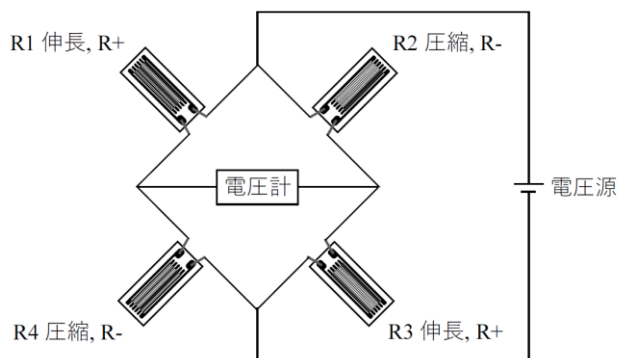
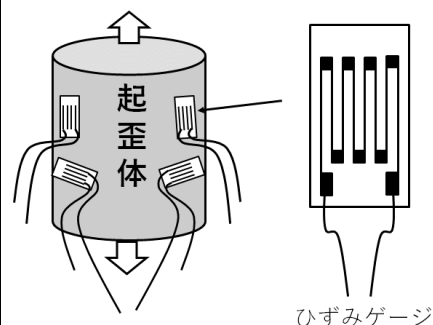


図13-23 4つのひずみゲージによるホイートストンブリッジ回路<sup>72</sup>。

電圧源が  $E$  [V] であり、各ひずみゲージ（R1 と R3 が延伸され、R2 と R4 は圧縮される組み合わせ）の抵抗値と抵抗値変化をそれぞれ  $R_1 \sim R_4$ ,  $\Delta R_1 \sim \Delta R_4$  とおくと、出力の電圧計の電圧  $e$  [V] は、

$$e = \frac{E}{4} \left( \frac{\Delta R_1}{R_1} - \frac{\Delta R_2}{R_2} + \frac{\Delta R_3}{R_3} - \frac{\Delta R_4}{R_4} \right)$$

となり、理想的な条件（ $R_1 = R_2 = R_3 = R_4$ ,  $\Delta R_1 = \Delta R_3 = -\Delta R_2 = -\Delta R_4$ ）であれば、

$$e = \frac{\Delta R_1}{R_1} E$$

となる。もし測定をひずみゲージ1個だけで行うと、温度変化によっても抵抗値が変化するために系統誤差を含む測定となる。4つのひずみゲージでホイートストンブリッジ回路を作製して測定すれば、温度変化による抵抗値変化を打ち消すことができるので、系統誤差が小さく精度の高い出力電圧を得ることができる。

## Appendix 13.B ヤング率と剛性率の関係

固体の物質に対して引張試験で荷重をかけると、物質中では、引張につきあう方向に応力がかかっているが、原子や分子が結合解離と結合を繰り返していくすべり面は、引張方向に対して傾斜して形成される（図13-24）。これは、引張試験中に物質内にせん断応力が生じているためである。

72 図の出典：

田中，産総研計量標準報告，10，247-262（2020）



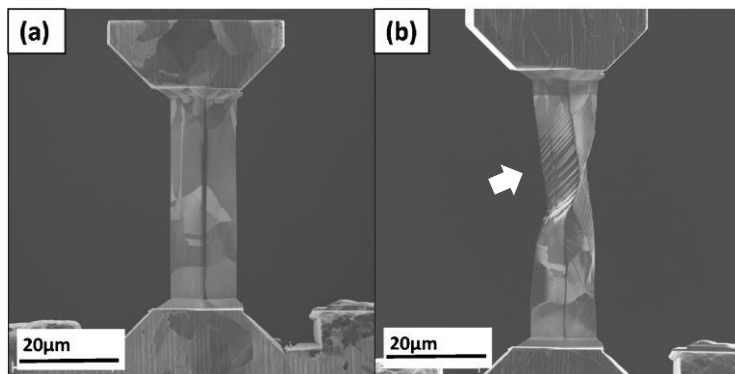


図 13-24 微小 Cu 片の引張試験で生じたすべり面が表面にあらわれたすべり線（白い矢印）の電子顕微鏡像 ((a)試験前, (b)試験後) <sup>73</sup>。

そこで、ヤング率と剛性率との関係をポアソン比を用いて導こう。その前にまず、円柱の棒（断面積  $A$ ）に引張荷重  $P$  がかった際に傾斜断面（断面の法線方向と引張方向がなす角を  $\theta$  とする）にかかる単軸応力について考える（図 13-25）。

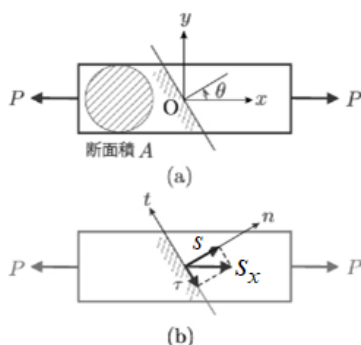


図 13-25 円柱の棒における傾斜断面での単軸応力の様子 <sup>74</sup>。

荷重  $P$  は傾斜断面の法線方向と接線方向の 2 成分に分解でき、法線方向の力は  $P \cos \theta$ 、せん断力は  $P \sin \theta$  となる。傾斜断面の面積は  $A / \cos \theta$  である。よって、 $P/A = s_x$  とおくと、傾斜断面にかかる垂直応力  $s$  とせん断応力  $\tau$  はそれぞれ

$$s = \frac{P \cos \theta}{A / \cos \theta} = s_x \cos^2 \theta$$

$$\tau = -\frac{P \sin \theta}{A / \cos \theta} = -s_x \sin \theta \cos \theta$$

と求まる <sup>75</sup>。傾斜断面が引張方向に対して垂直である場合、 $s = s_x, \tau = 0$  となる。

次に、薄い平板（厚みは無視できるものとする）について引張荷重をかけた場合の応力状態を考える。図 13-26 のような座標系において一辺の長さ  $a$  の正方形要素に注目すると、左右への引張応力  $s_x = s$ 、上下への圧縮応力  $s_y = -s$  が作用している。そして、主軸から  $45^\circ$  に傾いた辺 AB, BC, CD, DA 上にはせん断応力  $\tau$  のみが存在し、その大きさは  $s$  に等しい。すると、せん断応力とせん断ひずみ  $\gamma$  と剛性率の関係は P.5 欄外で説明したように、

$$\gamma = \frac{\tau}{G} = \frac{s}{G} \quad \text{①}$$

<sup>73</sup> 図の出典：

曾根正人, *あたりあ*. 59, 669-675 (2020)

<sup>74</sup> 図の出典：

成田, 森本, 村澤, *楽しく学ぶ材料力学*, 朝倉書店, p. 103-120 (2017)

<sup>75</sup> 垂直応力とせん断応力は

$$s = s_x \cos^2 \theta = \frac{s_x}{2} (1 + \cos 2\theta)$$

$$\tau = -\frac{P \sin \theta}{A / \cos \theta} = -\frac{s_x}{2} \sin 2\theta$$

とかけるので、 $(s, \tau)$  は中心  $(s_x/2, 0)$  で半径  $s_x/2$  の円周をなす。この円をモールの応力円とよぶ。

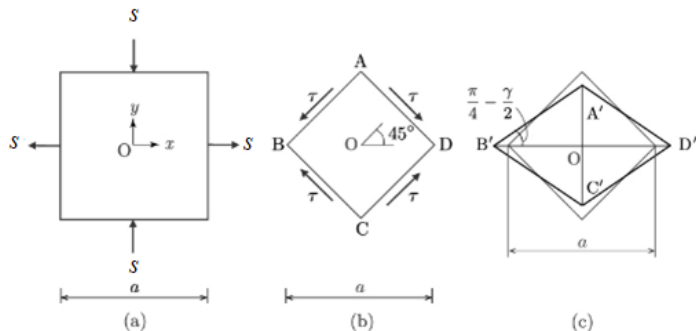


図 13-26 薄い平板の微小正方形片における組み合わせ応力の様子 76。

となる。一方で、引張応力とそのひずみとヤング率の関係は、 $x, y$  軸方向それぞれについて

$$\varepsilon_x = \frac{S}{E}(1 + \nu) \quad (2)$$

$$\varepsilon_y = \frac{-S}{E}(1 + \nu) = -\varepsilon_x$$

が成り立つ ( $\nu$  は応力と垂直方向に生じるひずみと応力方向に生じるひずみの比であり、ポアソン比とよぶ。弾性変形において材料固有の定数である)。いま、 $|\varepsilon_x| = |\varepsilon_y| = \varepsilon$  とおくと、変形後の対角線  $B'D'$  の長さに対する  $A'C'$  の長さの比は

$$\frac{\overline{A'C'}}{\overline{B'D'}} = \frac{a(1 - \varepsilon)}{a(1 + \varepsilon)} = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}$$

とかける。また、図 13-26(c) において  $\gamma$  が十分小さければ  $\tan \frac{\gamma}{2} \sim \frac{\gamma}{2}$  なので

$$\tan\left(\frac{\pi}{4} - \frac{\gamma}{2}\right) = \frac{\overline{A'O}}{\overline{B'O}} = \frac{\overline{A'C'}/2}{\overline{B'D'}/2} = \frac{\tan \frac{\pi}{4} - \tan \frac{\gamma}{2}}{1 + \tan \frac{\pi}{4} \tan \frac{\gamma}{2}} \sim \frac{1 - \frac{\gamma}{2}}{1 + \frac{\gamma}{2}}$$

である。この 2 式から

$$\frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} = \frac{1 - \frac{\gamma}{2}}{1 + \frac{\gamma}{2}} \quad \therefore \varepsilon = \frac{\gamma}{2} \quad (3)$$

となる。①②③を用いると、 $s$  と  $\gamma$  と  $\varepsilon$  を消去できて、

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)}$$

が導かれる。

### Appendix 13.C 塑性変形の応力—ひずみ曲線の材料力学的描像 (転位論とよぶ) 77

固体の物質 (特に、金属結合結晶、合金、共有結合結晶、分子性結晶、アモルファス) は、ひずみがある閾値を超えるまでは弾性変形を示すが、その後に塑性変形をみせて、破断する (延性破壊とよぶ)。そのうち、金属結合結晶の応力—ひずみ曲線の典型例は、図 13-27 の通りとなる。この曲線には、応力がひずみに比例する最大値 (降伏応力とよぶ) を超えてもゆるやかに増大するステージ I、ひずみを大きくすることでさらに応力が増大してヤング率も大きくなるステージ II、破断するまでヤング率が小さくなり応力も減少するステージ III という特徴が読み取れる。

76 図の出典：

成田, 森本, 村澤, *楽しく学ぶ材料力学*, 朝倉書店, p. 103-120 (2017)

77 出典：

加藤雅治, *入門転位論*, 裳華房, p. 117-124 (1999)

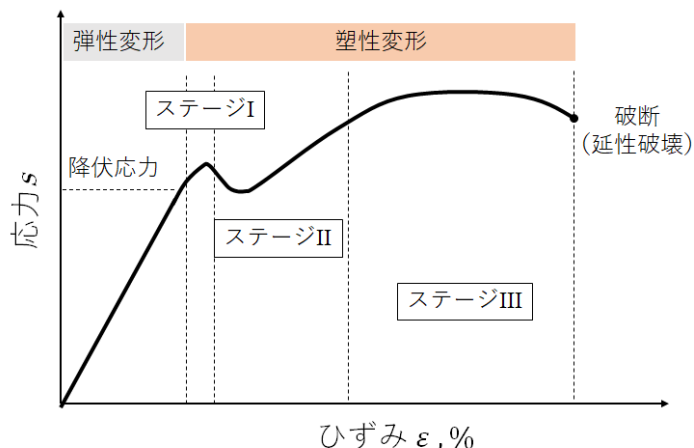


図 13-27 金属共有結合の塑性変形における応力-ひずみ曲線の典型例。

ステージ I: 固体 (断面積  $A$ ) に引張荷重がかかっている間に、線欠陥を起点に、転位がせん断応力をうけて発生、移動する。その結果、すべり面で固体が変形することになる。荷重  $P$  に対して、図 13-28 のように傾斜断面方向のせん断応力  $\tau$  を説明しよう。傾斜断面の法線方向と引張方向のなす角を  $\theta$ 、せん断応力の方向と引張方向のなす角を  $\phi$  とおくと、傾斜断面にかかる法線方向の応力  $s$  は、

$$s = \frac{P}{A}$$

また、傾斜断面の断面積  $A'$  は

$$A' = \frac{A}{\cos \theta}$$

である。よって、せん断応力  $\tau$  は

$$\tau = \frac{P \cos \phi}{A'} = s \cos \theta \cos \phi$$

となる ( $\cos \theta \cos \phi$  を Schmid 因子とよぶ)。

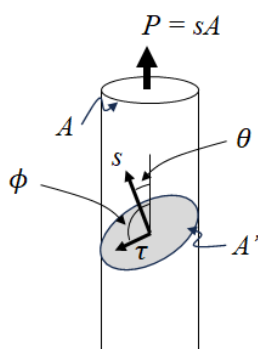
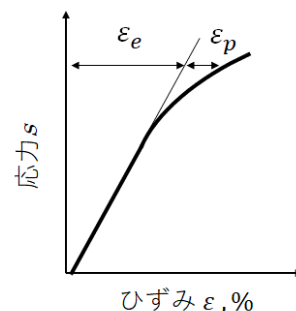
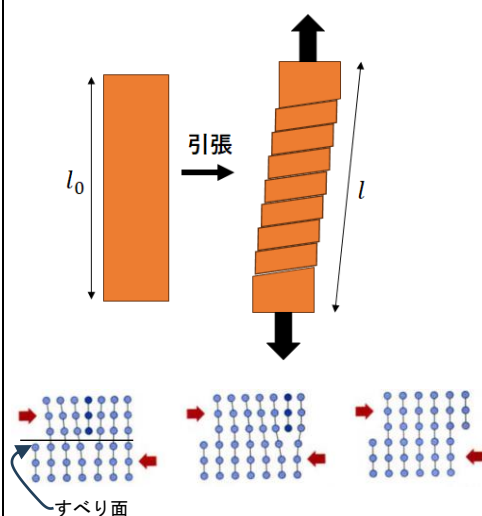


図 13-28 傾斜断面におけるせん断応力

このせん断応力により、原子集団の結合解離と解離が線欠陥で一斉におこり、すべり面が生じる。この分のひずみを塑性ひずみ  $\epsilon_p$  とよぶ。すべり面でない内部領域では弾性変形も起きているので、その分 (弾性ひずみ  $\epsilon_e$ ) も加わった応力-ひずみ曲線が得られることになり、弾性変形の時よりも、応力の増大はゆるやかになる傾向がある。

ステージ II: ステージ I で生じた転位が多くなると、平行な傾斜断面ですべり面が複数生じるだけでなく、別の角度でのせん断応力で転位が生じ、



転位が網目構造をつくるようになり、また様々な角度ですべり面が発生するようになる。このとき、転位と交差するようにすべり面が発生すると、そのすべり面によっても新たに転位が増える。これを転位の増殖とよび、典型的な例を以下に挙げる。

・ Frank-Read の増殖機構 :

すべり面で増殖した転位がすべり面によって引き延ばされると、張り出す源になる箇所から円弧を描き、回り込むようになる。すると、回り込んだ円弧部分の転位は対消滅する結果、円環の転位がのこり、すべり面上でこの円環の転位が次々と生じるようになる (図 13-29)。

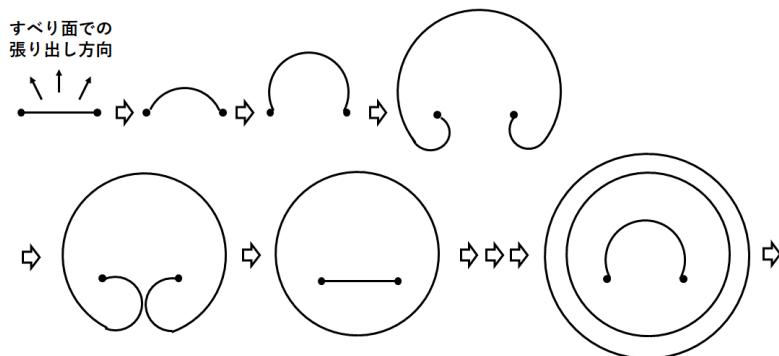


図 13-29 フランク・リードの増殖機構の模式図 78

・ 転位の切り合い :

あるすべり面上を移動する転位は、そのすべり面上になく貫いている転位とで、互いに切り合うことになる (図 13-30)。切り取られた転位にはステップとよばれる線欠陥が生じる。すべり面上のステップをキンク、そうでないものをジョグとよぶ。キンクは転位の運動で消滅することがあるが、ジョグは消滅せず、動くこともできないことから、後続の転位の障害物となることがある。

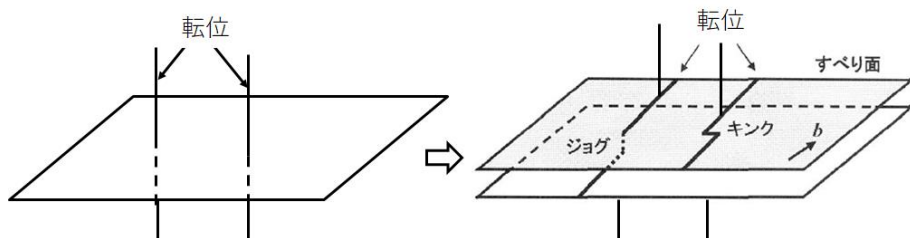
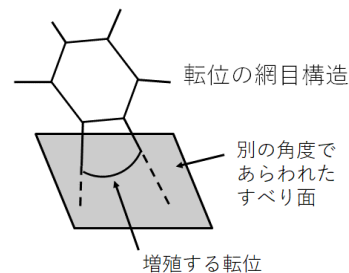


図 13-30 転位の切り合いによるキンクとジョグの生成 ( $\vec{b}$  はすべり面の方向を示す (バーガスベクトルとよぶ)) 79。

・ ジョグを含むらせん転位の運動 :

ジョグが形成された領域にすべり面が形成され、そこで運動してきたらせん転位がジョグにたどり着くと、ジョグはらせん転位の運動に対してピン止め点のようにはたらく、らせん転位はジョグ間を張り出して運動することになる (図 13-31)。張り出した転位の一部分では正負の向きに刃状転位が対になって形成されるようになる。その結果、ジョグが刃状転位とらせん転位の運動によってひきずられるようになる。このときのジョグの移動は原子の吸収と放出を伴うことから、点欠陥 (ほとんどは原子空孔) の列が生じやすくなる。



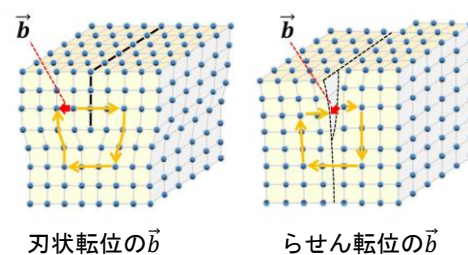
78 動画を Youtube で閲覧することができる (最終閲覧日 2023 年 12 月 22 日)。

<https://www.youtube.com/watch?v=Db85wOCWJkU>



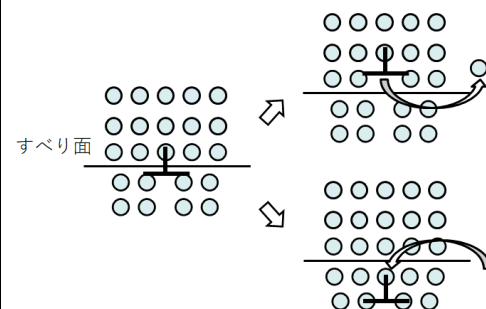
79 図 (一部改変) の出典 :

三浦康宏, まてりあ, 45, 371-379 (2006)



<https://www.jeol.co.jp/words/emterms/20121023.064858.html#gsc.tab=0>

emterms/20121023.064858.html#gsc.tab=0



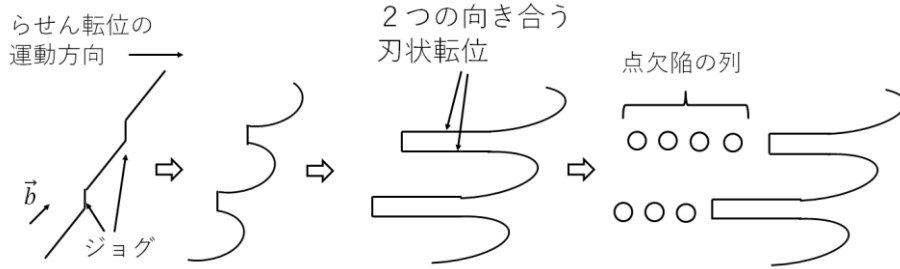


図 13-31 ジョグを含むらせん転位の運動の様子。

・ローマーの不動転位：

2つ以上のすべり面が同時に活性化する際に、転位どうしの方向や大きさによっては、対消滅せずに転位がのこるものがある。この転位は、同時に動くすべり面とは異なる（動かない）すべり面上のものとなることから、運動している後続の転位に対して大きな障害物となる。このような転位をローマーの不動転位またはローマー固着とよぶ。

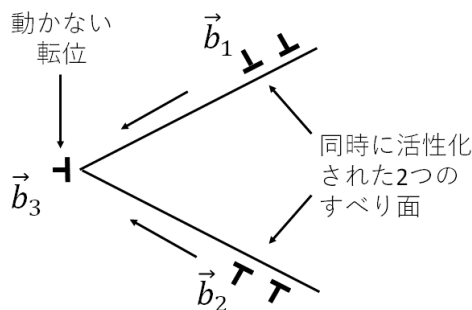


図 13-32 ローマーの不動転位の模式図。

このように、増殖した転位は、障害物となる欠陥や動かない転位をつくることで、後続の転位が堆積するようになる（多結晶体であれば、結晶粒界でも転位は堆積する）。それゆえに、ひずみを大きくした際に、転位の動きがなくなることで、ステージ I のときよりもヤング率が大きくなる。

ステージ III：ひずみをさらに増大させると、すべり面が多数形成され、ステージ II で堆積した転位が再び動けるようになる。例えば、らせん転位が二重交差すべり（図 13-33）で増殖して、相反する向きで対消滅する頻度が高くなり、その結果、転位の密度が低減する。その他にも、障害物にとらわれていた転位がその領域から逃れるようになる。その結果、ひずみを大きくしても、応力の増大はゆるやかになる（つまり、ステージ I と同様の挙動となる）。

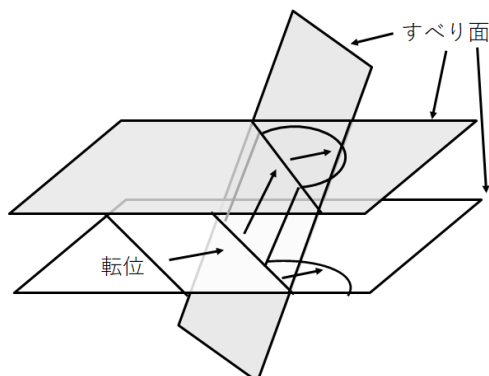


図 13-33 二重交差すべりで増殖するらせん転位の運動の様子。

## Appendix 13.D 水素結合

数ある分子性結晶を X 線結晶構造解析した結果を集約したデータベース<sup>80</sup>によれば、ヒドロキシ基-OH やアミノ基-NH<sub>2</sub> など H 原子を含む特定の官能基をもつ分子と非共有電子対をもつ原子をもつ分子の間、もしくは同一分子の中で、原子配置にある特徴が見出される。

- X⋯H-Y は直線的な構造 (175~180°) である。また、C=O⋯H-Y における ∠COH は 110~130° である (図 13-34)
- H 原子は、はさまれる 2 つの原子間で非対称に位置する。

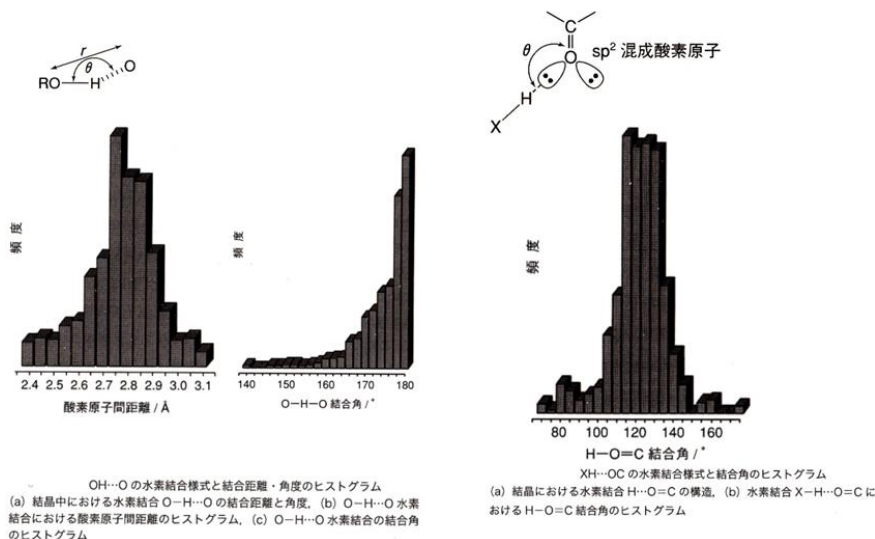


図 13-34 分子性結晶における O-H...O の O 原子間距離と結合角、および H...O=C の結合角の統計<sup>81</sup>。

- X 原子と Y 原子の原子核間距離  $r(X\cdots Y)$  が、X 原子と Y 原子のファンデルワールス半径<sup>82</sup>の和よりも小さい (図 13-35)。

X-H...Y	$r(X\cdots Y)/\text{\AA}$	X-H...Y	$r(X\cdots Y)/\text{\AA}$
O-H...O	2.72	N-H...O	2.89
O-H...N	2.79	N-H...N	2.98
O-H...F	2.72	N-H...F	2.92
O-H...Cl	3.12	N-H...Cl	3.23
O-H...Br	3.28	N-H...Br	3.37

図 13-35 X-H...Y における X 原子と Y 原子の原子核間距離 ( $\text{\AA} = 0.1 \text{ nm}$ )<sup>81</sup>。

これらの特徴は、真空中で 2 個の水分子を近づけて安定化する複合体について、数値シミュレーションで構造を解析した結果でもあらわれる (図 13-36)。

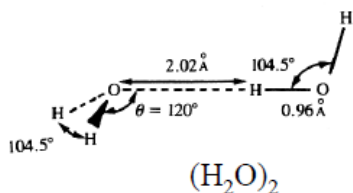


図 13-36 水分子 2 個で形成された複合体の安定化構造 (数値シミュレーションの結果)。

<sup>80</sup> Cambridge Structural Database

<https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/software/csd/>

<sup>81</sup> 出典 :

菅原, 木村, 村田, 堀, 『超分子の化学』, 裳華房(2013)

<sup>82</sup> ファンデルワールス半径 :

単体の分子性結晶をつくる元素について、隣接する原子どうしの原子核間距離を 2 で割ることで算出される。

H 1.20  
 N 1.55    O 1.52  
 F 1.47    Cl 1.75    Br 1.85    (Å)

このような特徴を満たす分子間相互作用を水素結合とよぶ(分子内の場合には分子内水素結合とよぶ)。電気陰性度で比較すれば、O 原子が負の部分電荷をもち、H 原子が正の部分電荷をもつので双極子モーメントが生じており、分子間において O 原子と H 原子の間に引力がはたらくが、それだけでは、 $r(X\cdots Y)$ が短いことや $\angle XHY\sim 180^\circ$ を説明することはできない(静電的な引力なので、若干離れていても強い引力が及び、直線的構造ではなく折れ曲がっていても引力ははたらく)。実際、図 13-37 で表されるように、水素結合のエネルギーには双極子モーメントの安定化(双極子-双極子相互作用と誘起双極子-誘起双極子相互作用)の寄与よりも、クーロン相互作用と電荷移動相互作用の寄与が大きい。

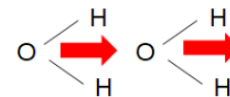


表 9.5 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>における水素結合エネルギーの計算値

内 訳	E/kJ mol <sup>-1</sup>
クーロン相互作用	-24.26
交換相互作用	+23.43
電荷移動相互作用	-14.64
分極効果	-1.67
分散力相互作用	-1.25
合 計	-18.4

図 13-37 2つの水分子の間における水素結合のエネルギーの内訳<sup>83</sup>。

### クーロン相互作用

これは、図 13-38 の共鳴構造により理解される。H 原子が分子から離れて隣接の分子に移動した構造は、移動元の分子に陰イオンを、移動した側の分子に陽イオンを与え、それらに引力的なクーロン相互作用がはたらく。さらに、陽イオンとなったオキソニウムイオン H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>の O 原子での電子密度が低くなったことで、オキソニウムイオンは中性の水分子よりも H 原子を放出しやすくなる。陰イオンとなった水酸化物イオン OH<sup>-</sup>では、O 原子での電子密度が高まったことで、水酸化物イオンは水分子よりも水素結合を強めることになる。このように、2つの分子どうしが水素結合するだけでなく、さらに周囲にある分子とも強く水素結合でつながるようになる。このような現象を水素結合の協同性(または協調性)とよぶ。

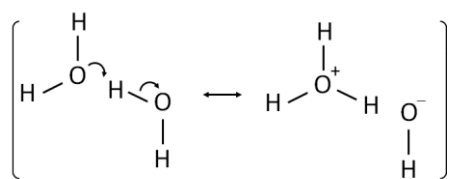


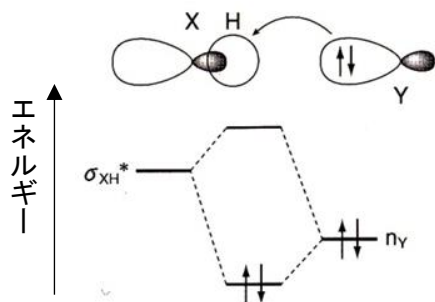
図 13-38 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>の水素結合による共鳴構造

### 電荷移動相互作用

X-H を含む分子と水素結合できる分子には、非共有電子対をもつ Y 原子が必ず存在する。したがって、Y 原子の非共有電子対の非結合性軌道が電子供与性であり、X-H の  $\sigma^*$ 軌道が電子受容性であることで、これらが近接すれば強め合う軌道と弱め合う分子軌道があらたにできる。Y 原子の非共有電子対の 2 個しかないことから、あらたにできた分子軌道のうち安定化する側の軌道をその電子 2 個が占めることになり、この 2つの分子が近接した状態は安定化する。これより、軌道を重ね合わせる安定化の程度は、X-H と Y とが限りなく近接し、さらに X-H $\cdots$ Y が直線的に配置されるときに最大となることが理解される(図 13-39)。

<sup>83</sup> 交換相互作用:

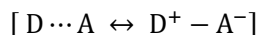
交換斥力ともよばれる。2つの分子が近接して、電子が互いの分子の間を運動しようとする際に、本来区別のつかない電子が運動状態を交換しようとするとき全体が不安定になる状態。詳細は第 12 回 Appendix 12.F を参照。


 図 13-39 水素結合の分子軌道法による解釈<sup>84</sup>。

84 図の出典：

菅原, 木村, 村田, 堀, 『超分子の化学』, 裳華房(2013)

マリケン Mulliken は、このように、中性分子どうしが近接しあうことで軌道を重ね合わせる結果、電荷が部分的に移動して安定化する現象（電荷移動相互作用とよぶ）を定式化した。これを電荷移動理論とよぶ。この理論によれば、一方の分子が電子を供与しやすく（ドナー D と表す）、もう一方の分子が電子を受容しやすい場合（アクセプター A と表す）、電子が移動した電荷移動構造 ( $D^+ - A^-$ ) が単なる会合状態 ( $D \cdots A$ ) と共鳴状態



をなしている。重要なのは、極限共鳴構造式である会合状態 ( $D \cdots A$ ) では両者間で電子は移動しておらずファンデルワールス相互作用などで両者は近接しているが、もう一方の極限共鳴構造式である電荷移動構造 ( $D^+ - A^-$ ) では、電子が移動した後の  $D^+$  と  $A^-$  との間で共有結合が形成されることである。この共鳴による安定化のエネルギーが電荷移動相互作用のエネルギーに対応する。シュレーディンガー方程式に立ち戻ってこの共鳴構造に説明を与えるのが電荷移動理論である。D と A とが近接している状態でこの 2 つの分子をまたぐような新しい分子軌道  $\Psi_c$  とそのエネルギー  $E$  を考えよう。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{原子核の} \\ \text{運動エネルギー} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子 - 原子核の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} \\ + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{電子間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{さまざまな} \\ \text{原子核間の反発の} \\ \text{静電ポテンシャル} \end{array} \right\} \Psi_{cr} \\ = E \Psi_{cr} \quad \text{①}$$

ここで、分子 D, A どうしが十分に近接しているものとして、

近似 1: 陽子の質量は電子のその 1840 倍大きいので、陽子は電子に対してほぼ静止していると近似する（ボルン-オッペンハイマー近似）。

近似 2: 電荷移動相互作用する分子 D, A にわたって電子は存在（運動）しているため、それをあらかず波動関数  $\Psi_{cr}$  は、会合状態 ( $D \cdots A$ ) をあらかず波動関数  $\psi_0$  と電荷移動構造 ( $D^+ - A^-$ ) をあらかず波動関数  $\psi_1$  のある割合（それぞれ定数  $a, b$  を乗じる）をつなげたもの（線形結合）に等しい。と近似する。 $\hat{H}$  を分子 D, A を運動する電子の運動エネルギー、電子と原子核との引力的静電ポテンシャル、電子間および原子核間の静電ポテンシャルの演算子の総和とおくと、①式は

$$\hat{H}(a\psi_0 + b\psi_1) = E(a\psi_0 + b\psi_1)$$

とかける。ただし、 $\psi_0, \psi_1$  はそれぞれ、



$$\hat{H}\psi_0 = W_0\psi_0, \quad W_0 = \int \psi_0^* \hat{H}\psi_0 d\tau, \quad \int |\psi_0|^2 d\tau = 1$$

$$\hat{H}\psi_1 = W_1\psi_1, \quad W_1 = \int \psi_1^* \hat{H}\psi_1 d\tau, \quad \int |\psi_1|^2 d\tau = 1$$

である。電荷移動構造のエネルギー $W_1$ は単なる会合状態のそれ $W_0$ よりも大きい ( $W_0 < W_1 < 0$ )。そして、

$$H_{01} = \int \psi_0^* \hat{H}\psi_1 d\tau = \int \psi_1^* \hat{H}\psi_0 d\tau \quad (< 0)$$

とおく。さらに

近似 3:  $\psi_0, \psi_1$  の重なり積分については

$$\int \psi_0^* \psi_1 d\tau = \int \psi_1^* \psi_0 d\tau = S_{01}$$

とみなす。これらをもとにして、変分法によって、

$$a(W_0 - E) + b(H_{01} - S_{01}E) = 0 \quad \textcircled{2}$$

$$a(H_{01} - S_{01}E) + b(W_1 - E) = 0 \quad \textcircled{3}$$

を導くことができ、 $a \neq 0, b \neq 0$  であるとして②③の連立方程式を解くと、

$$E = \frac{W_0 + W_1 - 2S_{01}H_{01} \pm \sqrt{(W_0 + W_1 - 2S_{01}H_{01})^2 - 4(1 - S_{01}^2)(W_0W_1 - H_{01}^2)}}{2(1 - S_{01}^2)}$$

と求まる。水素結合では、H 原子の移動により、イオン価数が D では  $-1$ 、A では  $+1$  だけ変化するから、次の近似を加える。

近似 4: 電荷移動錯体での  $\psi_0, \psi_1$  の重なり積分は無視でき ( $S_{01} \sim 0$ )、 $H_{01}$  の大きさ  $|H_{01}|$  は会合状態のエネルギーと電荷移動状態のそれとの差  $|W_0 - W_1|$  より十分小さい。

したがって、

$$\begin{aligned} E &\sim \frac{W_0 + W_1 \pm \sqrt{(W_0 + W_1)^2 - 4(W_0W_1 - H_{01}^2)}}{2} \\ &\sim \frac{1}{2} \left\{ (W_0 + W_1) \pm (W_0 - W_1) \left( 1 + \frac{4H_{01}^2}{2(W_0 - W_1)^2} \right) \right\} \\ &= W_0 - \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0}, \quad W_1 + \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0} \end{aligned}$$

となる<sup>85</sup>。よって、単に会合状態にあるよりも電荷移動錯体をつくることで得られる安定化のエネルギー（電荷移動力とよぶ）は、

$$E - W_0 = -\frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0}$$

と表される。

続いて、 $a, b$  を求める。 $E = W_0 - \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0}$  のとき、②式に代入すると

$$a \left( W_0 - W_0 + \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0} \right) + b \left( H_{01} - S_{01} \left( W_0 - \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0} \right) \right) = 0$$

$$\therefore b = \frac{H_{01}^2}{(S_{01}W_0 - H_{01})(W_1 - W_0) - S_{01}H_{01}^2} a \sim -\frac{H_{01}}{W_1 - W_0} a$$

<sup>85</sup> 平方根の近似は

$$\sqrt{1+x} \sim 1 + \frac{1}{2}x$$

を利用。

$E = W_1 + \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0}$  のとき, ③式に代入すると

$$a \left( H_{01} - S_{01} \left( W_1 + \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0} \right) \right) + b \left( W_1 - \left( W_1 + \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0} \right) \right) = 0$$

$$\therefore a = \frac{H_{01}^2}{(H_{01} - S_{01}W_1)(W_1 - W_0) - S_{01}H_{01}^2} b \sim \frac{H_{01}}{W_1 - W_0} b$$

以上より, 水素結合を考える際の分子D,Aの電荷移動相互作用の分子軌道 $\Psi_{CT1}, \Psi_{CT2}$ とそのエネルギー $E_1, E_2$ は

$$\Psi_{CT1} = a \left( \Psi_0 - \frac{H_{01}}{W_1 - W_0} \Psi_1 \right), \quad E_1 = W_0 - \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0}$$

$$\Psi_{CT2} = b \left( \frac{H_{01}}{W_1 - W_0} \Psi_0 + \Psi_1 \right), \quad E_2 = W_1 + \frac{H_{01}^2}{W_1 - W_0}$$

である。 $E_1 < E_2$ であるので,  $\Psi_{CT1}, \Psi_{CT2}$ はそれぞれ電荷移動錯体の基底状態と励起状態を表す。

### Appendix 13.E 熱平衡状態における双極子—双極子相互作用の導出<sup>86</sup>

2つの極性分子にはたらく双極子—双極子相互作用のポテンシャルエネルギー $U_{d,d}$ は, それぞれの極性分子の双極子モーメント $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$ を用いて,

$$U_{d,d} = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r^3} \{2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi\}$$

と導出される (P.15)。ここで $r$ は分子1から分子2までの距離,  $\theta_1, \theta_2$ は $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2$ それぞれと分子1から分子2への位置ベクトル $\vec{r}$ のなす角であり,  $\varphi$ は2つの双極子モーメントの二面角である。熱で配向はばらつくので, 温度 $T$ での熱平衡状態ではボルツマン分布 (第4回 P.3) に従って分子がポテンシャルエネルギー $U$ を得る確率は,  $k_B$ をボルツマン定数として

$\exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right)$  に比例することになる。そこで, 熱でばらつく角度 $\theta_1, \theta_2, \varphi$ を

平均した $\langle U_{d,d} \rangle$ を計算しよう。まず

$$U_0 = \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi \epsilon_r \epsilon_0 r^3}, \quad f(\Omega) = -2 \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \varphi$$

とおくと<sup>87</sup>,

$$\langle U_{d,d} \rangle = \langle U_{d,d} \cdot \exp\left(-\frac{U_{d,d}}{k_B T}\right) \rangle$$

$$= \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi U_0 f(\Omega) \cdot \exp\left(-\frac{U_0 f(\Omega)}{k_B T}\right) \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp\left(-\frac{U_0 f(\Omega)}{k_B T}\right) \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2}$$

となる。ここで $\beta = -\frac{U_0}{k_B T}$ とおいて,

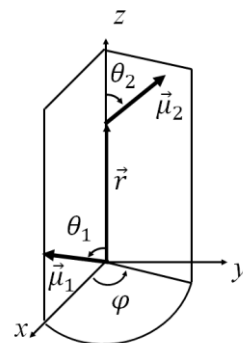
$$\langle U_{d,d} \rangle = U_0 \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi f(\Omega) \exp(\beta f(\Omega)) \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp(\beta f(\Omega)) \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2}$$

と書き直す。いま, 右辺の分母の対数をとって $\beta$ で微分すると

<sup>86</sup> 出典:

<https://nanohub.org/courses/AFM1/01a/asset/305>

(最終閲覧日: 2023年12月22日)



<sup>87</sup> 空間的な平均とは, 3次元極座標表示で (第2回 P.4 欄外を参照) 方位方向のみを考えればよい。よって

$$d\varphi \sin \theta_1 d\theta_1 \sin \theta_2 d\theta_2$$

で積分する。三重積分は, それぞれが収束するならば, 各変数に関する積分の積の形で計算できる (フビニの定理)。

$$\begin{aligned} & \frac{d}{d\beta} \left[ \ln \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp(\beta f(\Omega)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \right\} \right] \\ &= \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi f(\Omega) \exp(\beta f(\Omega)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp(\beta f(\Omega)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2} \end{aligned}$$

となるから、あらためて

$$\langle U_{d,d} \rangle = U_0 \frac{d}{d\beta} \left[ \ln \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp(\beta f(\Omega)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \right\} \right]$$

と表せるため、これ以降は  $\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp(\beta f(\Omega)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2$  を求めることにする。

$\beta f(\Omega) \ll 1$  とみなせるとき、テイラー展開により、

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp(\beta f(\Omega)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ & \sim \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \left[ 1 + \beta f(\Omega) + \frac{\beta^2}{2} \{f(\Omega)\}^2 + \dots \right] \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ &= \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 + \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi [\beta f(\Omega)] \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ & \quad + \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \left[ \frac{\beta^2}{2} \{f(\Omega)\}^2 \right] \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 + \dots \end{aligned}$$

と近似できる。右辺第1項から第3項までをそれぞれ計算すると<sup>88</sup>

第1項

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2 = 8\pi$$

第2項

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi [\beta f(\Omega)] \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ &= \beta \left\{ -2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \sin\theta_1 \cos\theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin\theta_2 \cos\theta_2 d\theta_2 \right. \\ & \quad \left. + \int_0^{2\pi} \cos\varphi d\varphi \int_0^\pi \sin^2\theta_1 d\theta_1 \int_0^\pi \sin^2\theta_2 d\theta_2 \right\} = 0 \end{aligned}$$

第3項

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \left[ \frac{\beta^2}{2} \{f(\Omega)\}^2 \right] \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ &= \frac{\beta^2}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \{-2 \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi\}^2 \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ &= \frac{\beta^2}{2} \left[ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \{4 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2\} \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \right. \\ & \quad + \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \{-4 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi\} \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ & \quad \left. + \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \{\sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos^2\varphi\} \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \right] \\ &= \dots = \frac{8}{3} \pi \beta^2 \end{aligned}$$

<sup>88</sup> 第3項の計算の内訳は以下の通り。

$$\begin{aligned} & \frac{\beta^2}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \{4 \cos^2\theta_1 \cos^2\theta_2\} \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ &= 2\beta^2 \left\{ [\varphi]_0^{2\pi} \times \left[ -\frac{1}{3} \cos^3\theta_1 \right]_0^\pi \times \left[ -\frac{1}{3} \cos^3\theta_2 \right]_0^\pi \right\} \\ &= \frac{16}{9} \pi \beta^2 \\ & \frac{\beta^2}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \\ & \quad \times \int_0^\pi \int_0^\pi \{-4 \cos\theta_1 \cos\theta_2 \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos\varphi\} \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ &= -2\beta^2 \int_0^{2\pi} \cos\varphi d\varphi \\ & \quad \times \int_0^\pi \int_0^\pi \cos\theta_1 \sin^2\theta_1 \cos\theta_2 \sin^2\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 \\ &= -2\beta^2 \left\{ [\sin\varphi]_0^{2\pi} \times \left[ \frac{1}{3} \sin^3\theta_1 \right]_0^\pi \times \left[ \frac{1}{3} \sin^3\theta_2 \right]_0^\pi \right\} \\ &= 0 \\ & \frac{\beta^2}{2} \int_0^{2\pi} d\varphi \\ & \quad \times \int_0^\pi \int_0^\pi \{\sin^2\theta_1 \sin^2\theta_2 \cos^2\varphi\} \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \\ &= \frac{\beta^2}{2} \int_0^{2\pi} \cos^2\varphi d\varphi \times \int_0^\pi \int_0^\pi \sin^3\theta_1 \sin^3\theta_2 d\theta_1 d\theta_2 \\ &= \frac{\beta^2}{2} \left\{ [\varphi + \sin\varphi \cos\varphi]_0^{2\pi} \right. \\ & \quad \times \left[ \frac{1}{12} (\cos 3\theta_1 - 9 \cos \theta_1) \right]_0^\pi \\ & \quad \left. \times \left[ \frac{1}{12} (\cos 3\theta_2 - 9 \cos \theta_2) \right]_0^\pi \right\} \\ &= \frac{8}{9} \pi \beta^2 \end{aligned}$$

となる。以上より、 $\langle U_{a,d} \rangle$ を求めると

$$\begin{aligned} \langle U_{a,d} \rangle &= U_0 \frac{d}{d\beta} \left[ \ln \left\{ \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \int_0^\pi \exp(\beta f(\Omega)) \sin\theta_1 d\theta_1 \sin\theta_2 d\theta_2 \right\} \right] \\ &= U_0 \frac{d}{d\beta} \left[ \ln \left\{ 8\pi + 0 + \frac{8}{3}\pi\beta^2 + \dots \right\} \right] \\ &= U_0 \frac{d}{d\beta} \left[ \ln \left\{ 8\pi \left( 1 + \frac{\beta^2}{3} + \dots \right) \right\} \right] \\ &\sim U_0 \frac{1}{1 + \frac{\beta^2}{3}} \frac{2\beta}{3} \\ &\sim U_0 \frac{2\beta}{3} \quad (\because \beta \ll 1) \\ &= -\frac{2}{3k_B T} \left( \frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{r^6} \end{aligned}$$

### Appendix 13.F 樹脂の粘弾性モデル<sup>82</sup>

樹脂やゴムの塑性変形では、瞬間的に引っ張ると、その瞬間は応力を生じるが、徐々にその応力は小さくなってゆく（応力緩和とよぶ）。また、荷重をかけはじめた瞬間からひずみではなく、徐々にひずみは増大する（クリープとよぶ）。これらは、金属結合結晶や合金のような固体物質の変形にはみられない特徴である。この特徴は、ゴムが完全な弾性体ではなく、応力が物質にはたらくときに変形の数値に対して抵抗力がはたらく性質（粘性とよぶ）もあわせもつ粘弾性体とみなすことで理解されている。完全な粘性体（たいていは液体である）とは、応力とひずみの関係が定まる弾性体に比べ、変形の数値に比例して応力を生じる物質である。荷重を弾性体かけると応力そのまま持続するが、粘性体では直ちに応力はゼロになる。これはダッシュポットとよばれる装置に活用されている。ダッシュポットとは、液体をみたした容器に液体に沈み込むピストンを差し込んだ装置であり、ピストンに取り付けたロッドは押し込まれるとほぼ元に戻らず、ロッドを引き延ばすには長時間が必要になることから、バネと組み合わされて衝撃吸収ダンパーに利用されている。

#### 応力緩和のモデル

弾性のみをもつ理想的なバネと粘性のみをもつ理想的なダッシュポットを直列につないだモデルを考える（マクスウェル模型とよぶ）。このモデルにはたらく応力を  $s$ 、ひずみを  $\epsilon$  とすれば、バネの応力とひずみをそれぞれ  $s_1, \epsilon_1$ 、ダッシュポットのそれらを  $s_2, \epsilon_2$  として、

$$\begin{aligned} s &= s_1 = s_2 \\ \epsilon &= \epsilon_1 + \epsilon_2 \end{aligned}$$

が成り立つ。バネでは応力はひずみに比例し（比例定数はヤング率  $E$ ）、ダッシュポットでは応力はひずみ速度に比例（比例定数  $\eta$  を粘性率とよぶ）するので、

$$\begin{aligned} s_1 &= E\epsilon_1 \\ s_2 &= \eta \frac{d\epsilon_2}{dt} \end{aligned}$$

と表されることから、

82 出典：

竹添、渡辺、『液晶・高分子入門』裳華房、P.146-152 (2004).



$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{1}{E} \frac{ds}{dt} + \frac{s}{\eta}$$

となる。この式に、 $d\varepsilon/dt = 0$ として、 $t = 0$ で $\varepsilon = \varepsilon_0$ (一定)とすると、

$$s(t) = s_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)$$

が得られる(ただし、 $\tau = \frac{\eta}{E}$ ,  $s_0 = E\varepsilon_0$ とおいた)。これは、応力は時間とともに指数関数的に減少することを示している。

### クリープのモデル

弾性のバネと粘性のダッシュポットを並列につないだモデルを考える(フォークト模型とよぶ)。このとき、

$$s = s_1 + s_2$$

$$\varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2$$

であり、

$$s_1 = E\varepsilon_1$$

$$s_2 = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

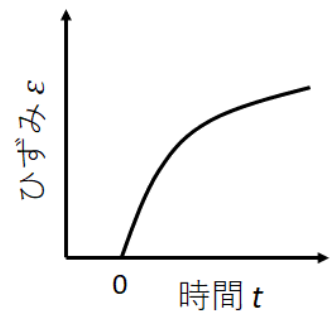
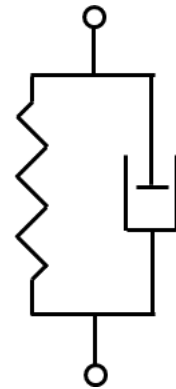
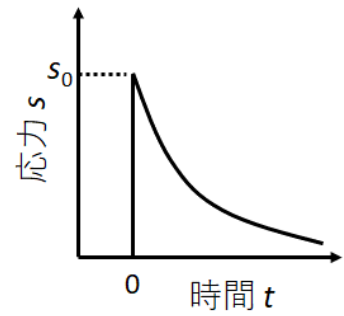
であるので、

$$s = s_1 + s_2 = E\varepsilon_1 + \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt}$$

このモデルに一定応力 $s = s_0$ を作用させると

$$\varepsilon(t) = \frac{s_0}{E} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}$$

となり ( $\tau = \frac{\eta}{E}$ )、ひずみは時間とともに増大して、長時間経過した後に一定量 $\varepsilon(\infty) = \frac{s_0}{E}$ に達する。



**演習問題**

周期表の一部は以下の通りである。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

**[13-1]**

ヤング率が  $E$  で、長さ  $L$ 、直径  $d$  のセラミックス製丸棒に荷重  $P$  の力を印加した際の伸び量  $\Delta L$  を  $E, L, d, P$  で表せ。

[13-1]の略解：

$$\Delta L = \frac{4PL}{\pi d^2 E}$$

**[13-2]**

次にあげた 2 つの固体物質のうちヤング率が高い方を答えよ。

- (i) ダイヤモンド、炭化ケイ素(SiC)
- (ii) 酸化マグネシウム(MgO)、酸化カルシウム (CaO)
- (iii) 低密度ポリエチレン (高分子の分岐が多い)、高密度ポリエチレン (高分子の分岐が少ない)

[13-2]の略解：

- (i) ダイヤモンド
- (ii) 酸化マグネシウム(MgO)
- (iii) 高密度ポリエチレン

**[13-3]**

次にあげた 2 つの化合物のうち沸点が高い方を答えよ。

- (i) メタン(CH<sub>4</sub>)、n-ペンタン(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>)
- (ii) n-ヘキサン(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>)、2,2'-ジメチル-ブタン((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)
- (iii) プロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、アセトアルデヒド(CH<sub>3</sub>CHO)
- (iv) エタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)

[13-3]の略解：

- (i) n-ヘプタン
- (ii) n-ヘキサン
- (iii) アセトアルデヒド
- (iv) アセチレン

**[13-4]**

ゴムについて以下の(i),(ii)に答えよ。

- (i) 生ゴムに硫黄を加えて反応させたゴム (加硫ゴム) の破断までのひずみは、同じ寸法・密度の生ゴムのその 1/10 程度となる。その理由を記せ。
- (ii) ギョムを急に (断熱的に) 伸長させると、ゴムの温度は上がるか下がるか答えよ。

[13-4]の略解：

- (i) ギョム高分子が架橋されて、各高分子でマイクロブラウン運動できる繰り返す単位数が減少したから。
- (ii) 上がる