



化学結合が強ければ体積弾性率は小さくなるのでしょうか(つまり固体AよりBの体積弾性率が小さいのでAの構成原子間の結合がBより弱いと言えるか)?

また結合の強さは明白に共有結合>イオン結合>金属結合>ファンデアワールス結合となるのでしょうか?

それともあるイオン結合はある共有結合より強いということが起こりえますか?



固体の力学的性質をミクロな視点から解明して行くことは基礎物性だけでなく応用上も非常に重要な研究分野のひとつです。

しかし、そのような性質をミクロな視点から一概に議論することはそれほど簡単ではありません。

さて、等方的な物体を液体中に置いて静水圧をかけると物体は外形を保ったまま小さくなります。

その際の圧力に対する体積変化率として圧縮率、またその逆数である体積弾性率を測定することができます。

もし、原子間の結合角が全く変化しない物質を想定して圧縮を議論する場合は、体積弾性率に効いてくるのは距離の変化に対するエネルギーの変化率です。

つまり原子間の平衡距離からの微小変化 $\Delta R$ に対するポテンシャルエネルギーの変化を $[k(\Delta R)^2]/2$ と近似すると、原子の熱運動を無視すれば $k$ の大きさが体積弾性率は決まります。

$k$ は平衡位置でのバネ定数と考えることができます。しかし、原子間の平衡距離は斥力と引力がバランスを取った状態で決まりますので、バネ定数は結合の強さそのものではありません。

たとえばファンデアワールス力で凝集したのものとして、アルゴンの固体を例にとると原子間の結合は非常に弱いにもかかわらず、圧縮率は氷と同程度でそれほど小さくありません。

これは閉殻状態の電子はパウリの原理により他の電子の進入を排除しますので、力を加えて閉殻電子配置を変形させるにかなり大きなエネルギーを必要とします。

そのため、原子同士が近づくとある距離から急激に斥力が増大します。

これらの様子を再現する関数形としてレナード-ジョーンズポテンシャルが良く用いられます。またイオン結合でできているNaCl結晶を考えてみると、Na原子は電子をひとつ失ってNeと同様の閉殻電子配置になります。

一方、Clは電子をひとつ得てArと同様の閉殻電子配置になります。電荷をもつイオン間の相互作用は長距離力ですので、正負のイオン間の引力だけでなく、正イオン同士、負イオン同士の斥力も考えますが、それだけでは平衡距離は説明できません。

アルゴンと同様に、ある距離より近づくと閉殻の電子配置のイオン間の斥力が急激に大きくなります。

正負のイオン間は引力ですので互いに接近していますが、その状態で更に圧力を加えるわけですので、比較的大きな体積弾性率を示します。

このとき引力としてはファンデアワールス力も作用していますが、他の相互作用よりもかなり小さいのでほぼ無視していても良いわけです。

同じイオン結晶でもイオンサイズの小さいLiFではイオン間の距離も小さく、NaClの倍以上の体積弾性率を示します。

一方、代表的な共有結合性の結晶であるSiではNaClの数倍の体積弾性率、ダイヤモンドでは数十倍の体積弾性率を示します。

これはシリコンや炭素原子間の共有結合においては、結合距離を変化させるのに非常に大きな力が必要であることを示しています。

しかし共有結合では結合角も決まっています、SiやCでは正四面体構造をとります。したがって、これらの物質ではより密に原子を配置する最密充填構造(例えば六方最密構造や面心立方構造)ではなく、比較的すき間の多いダイヤモンド構造をとるのはそのせいです。

一方、金属結合の代表的な物質であるアルカリ金属は電子の海の中にアルカリイオンが浮いているというイメージが近いのですが、電子の海を外から圧縮するためその体積弾性率は小さくなり、固体アルゴンと同程度の値になります。

なお、ここでは圧力を加えたときにその構造が変化しない範囲で考えているわけですが、更に高い圧力を加えると一般に結晶構造も変化します。

これらの典型的な結合様式をもつ物質では、ある程度典型的に比較することができますが、多くの物質はそれほど簡単ではありません。

その理由は色々あります。ひとつは、例えば半導体結晶として良く用いられるGaAs(閃亜鉛鉱構造 zincblende structure)などの化合物半導体では、共有結合とイオン結合が混在しています。よりイオン結合性が強くなると、CdSのようにウルツ鉱構造 wurtzite structure に変化します。

つまり、単純に何々結合と分類することはできません。遷移金属も同様で、金属結合と共有結合が混ざっています。もうひとつの例として、分子性結晶のように分子内は共有結合性が強くても、分子間の結合は非常に小さくて圧力を加えた際の構造的な変形が均一ではありません。

種類の異なる結合が固体中に存在しているわけです。さらに、加圧によって結合距離ではなく結合角が変化する場合があります。たとえば、 $C_{60}$ が並んだ固体を想像してみると良いでしょう。

この他に、力学的性質としては体積弾性率だけでなく変形などの性質も重要で、固体では応力とそれによる変形との関係はテンソルで与えられます。

また金属のように展性や延性をもつのは、原子面の滑りが起こっても同じ結合を再現できるため構造的に壊れにくくなります。

逆に共有結合性が強い半導体やセラミックは原子面の滑りは起こりにくく、限度を超えると壊れてしまいもろくなります。

一般に引っ張り強度も低くなります。また、高分子材料や性質の異なるものを複合したハイブリッド材料もあり、それぞれ特徴があります。

結合の強さについてですが、ファンデアワールス力に相当する成分は常に存在しますが、一般に他の相互作用よりも弱くなっています。

イオン結合は原子サイズが小さくなると顕著になりますが、一般には典型的な共有結合物質よりは弱いと考えられます。

純粋な金属結合はあまり強い結合ではありませんが、多くの金属は金属結合以外の結合が混成しています。

あまり用語に縛られないで、多様な構造をもつ固体において電子の示す多彩な性質のひとつとして広く考えられると良いでしょう。