

平成 20 年度 大学院工学研究科修士課程
材料工学専攻入学資格試験 問題冊子

工業数学

100 点満点

9 : 30 ~ 11:00

注意事項

1. 問題冊子および解答冊子は係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は表紙と白紙 1 枚のほかに 5 ページである。
3. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、解答冊子は持ち帰ってはならない。
4. 試験開始の合図の後、まず落丁・乱丁のないことをチェックすること。

工業数学

[問題 1]

複素積分の方法を用いて次の積分を求めることを考える。

$$H = \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^n + 1} \quad (1-1)$$

ただし、 $n \geq 2$ は正の整数である。

まず複素平面に図 1-1 のような原点を頂点とする半径 R 、中心角 $2\pi/n$ の扇形の積分経路 C を考え、次の一周積分 I を考える。

$$I = \oint_C \frac{dz}{z^n + 1} = \int_{C_1} \frac{dz}{z^n + 1} + \int_{C_2} \frac{dz}{z^n + 1} + \int_{C_3} \frac{dz}{z^n + 1} = I_1 + I_2 + I_3 \quad (1-2)$$

ただし、 I_1, I_2, I_3 は、それぞれ扇形の半径 C_1 、円弧 C_2 、および半径 C_3 に沿っての積分であり、積分の向きは図の矢印のようにとるものとする。

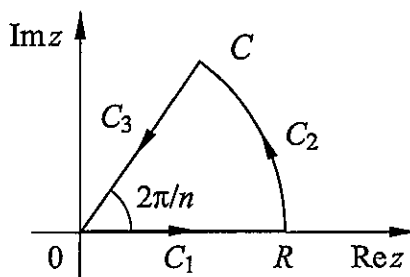


図1-1. 扇形の積分経路

このとき、次の問 1 から問 3 に答えよ。

問 1

積分 I_1, I_2, I_3 を、 z の極座標表示 $z = re^{i\theta}$ を用いて具体的に書き表せ。

問 2

$R \rightarrow +\infty$ とするとき、 $I_2 \rightarrow 0$ となることを示せ。

問 3

留数定理を用いて一周積分 I を求め、その結果を利用して積分 H を求めよ。

工業数学

[問題 2]

電気回路において、電圧波形は必ずしも \sin , \cos のような正弦波形とは限らない。正弦波でない周期的な波形は「ひずみ波」と呼ばれる。このようなひずみ波は、フーリエ級数展開により正弦波の和として表すことが可能である。今、図 2-1 に示すような電圧波形 $V_{in}(t)$ (周期 $2\pi/\omega_0$ 、振幅 V_0 の方形波) について考える (方形波もひずみ波の一種である)。この $V_{in}(t)$ はフーリエ級数展開により

$$V_{in}(t) = (\text{角周波数 } \omega_0 \text{ の正弦波}) + (\text{角周波数 } n\omega_0 \text{ の正弦波の総和 } (n \geq 2)) \quad (2-1)$$

と書くことが可能である。上記の式 (2-1) の右辺第 1 項を基本波成分 $V_1(t)$ 、右辺第 2 項を高調波成分 $V_h(t)$ と呼ぶこととする。この高調波成分 $V_h(t)$ を低減させるために、図 2-2 に示すような低域通過フィルタを用いることを考える。図 2-2 の端子 A_1A_2 間に図 2-1 に示した $V_{in}(t)$ を入力し、出力として端子 B_1B_2 間の電位差 $V_{out}(t)$ を得る。このとき、次の問 1 から問 3 に答えよ。

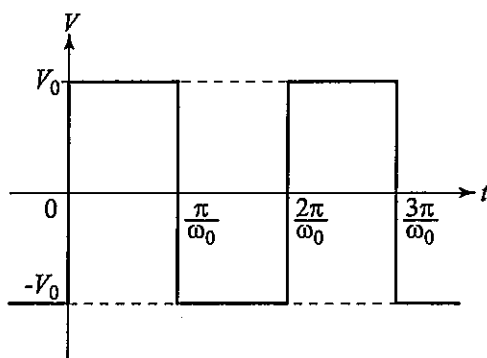
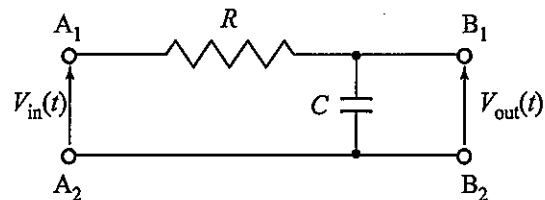
図2-1. 入力信号 $V_{in}(t)$ 

図2-2. 低域通過フィルタ

問 1

$V_{in}(t)$ および $V_{out}(t)$ を複素フーリエ級数で表せ。ただし、 $CR = 1/\omega_0$ とする。また、角周波数 ω の正弦波交流電圧に対する抵抗 R およびキャパシタ C の複素インピーダンスは、それぞれ R および $1/(i\omega C)$ で与えられる。

問 2

一般に周期 T の電圧波形 $U(t)$ の実効値 U_{RMS} は次の式 (2-2) で与えられる。

$$U_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T U(t)^2 dt} \quad (2-2)$$

$U(t)$ が直流成分を含まないひずみ波であり、 $U(t)$ を複素フーリエ級数展開により、

$$U(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} u_n e^{in\Omega t} \quad (2-3)$$

と表すとき、 U_{RMS} を u_n およびその複素共役 \bar{u}_n を用いて表せ。

工業数学

問3

下記の式(2-4)によって与えられる値 D を「ひずみ率」と呼ぶ。

$$D \equiv \frac{\text{(高調波の実効値)}}{\text{(基本波の実効値)}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T V_h(t)^2 dt}}{\sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T V_1(t)^2 dt}} \quad (2-4)$$

入力 $V_{in}(t)$ および出力 $V_{out}(t)$ のひずみ率をそれぞれ D_{in} および D_{out} とするとき、 D_{in} および D_{out} を有効数字2桁で求めよ。ただし、 D_{out} を求める際には、高調波成分のうち $n \geq 6$ の成分は無視してよい。また、必要に応じて

$$\sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} = \frac{\pi^2}{8} \quad (2-5)$$

を用いてよい。

工業数学

[問題 3]

以下の微分方程式に従う粒子の運動について考える。

$$m \frac{d}{dt} v(t) = -\alpha v(t) + g(t) \quad (\alpha > 0) \quad (3-1)$$

m は粒子の質量、 $v(t)$ は粒子の速度、 α は抵抗係数、 $g(t)$ は揺動力、である。ここで、 $g(t)$ は時間に関してランダムであり、その自己相関関数 $C_g(t)$ は

$$C_g(t) = 2A\delta(t) \quad (A > 0) \quad (3-2)$$

で与えられる。ここに $\delta(t)$ はデルタ関数であり、 A は正の実定数である。なお、ある物理量 $f(t)$ ($f(t)$ は実関数) の自己相関関数 $C_f(t)$ は

$$C_f(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) f(\tau - t) d\tau \quad (3-3)$$

で定義され、そのフーリエ変換は $f(t)$ のフーリエ変換 $F(\omega)$ を使って、

$$\mathcal{F}[C_f(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) f(\tau - t) d\tau \right] e^{-i\omega t} dt = |F(\omega)|^2 \quad (3-4)$$

と表される。

このとき、次の問1から問4に答えよ。

問1

$C_g(t)$ のフーリエ変換を求めよ。

問2

運動方程式のフーリエ変換を利用して、 $v(t)$ の自己相関関数 $C_v(t)$ の表式を導け。

問3

エネルギー等分配則

$$mC_v(0) = kT \quad (k: \text{ボルツマン定数、} T: \text{温度}) \quad (3-5)$$

を利用して α と A の間に成り立つ関係式を導け。

問4

抵抗係数 α と揺動力の自己相関関数 $C_g(t)$ 、易動度 $\beta (\equiv 1/\alpha)$ と速度の自己相関関数 $C_v(t)$ 、の間に成り立つ以下の関係式 (これを揺動散逸定理という) を導け。

$$\alpha = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} C_g(t) dt \quad (3-6)$$

$$\beta = \frac{1}{kT} \int_0^{\infty} C_v(t) dt \quad (3-7)$$

工業数学

参考資料

1. フーリエ級数展開

区分的に連続な周期 T の周期関数 $f(t)$ は、以下のように複素フーリエ級数に展開される。

$$f(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{in\Omega t}, \quad c_n = \frac{1}{T} \int_0^T f(t) e^{-in\Omega t} dt$$

ただし $\Omega \equiv 2\pi/T$ である。

2. フーリエ変換とその性質

$|f(t)|$ が積分可能である関数 $f(t)$ のフーリエ変換 $F(\omega)$ とその逆変換は、以下のように定義される。

$$F(\omega) = \mathcal{F}[f(t)] \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt, \quad f(t) = \mathcal{F}^{-1}[F(\omega)] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

平成 20 年度 大学院工学研究科修士課程
材料工学専攻入学資格試験 問題冊子

材 料 基 礎 学

200 点満点
13 : 00 ~ 16:00

注 意 事 項

1. 問題冊子および解答冊子は係員の指示があるまで開かないこと。
2. 問題冊子は表紙と白紙 1 枚のほかに 12 ページである。
3. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、解答冊子は持ち帰ってはならない。
4. 試験開始の合図の後、まず落丁・乱丁のないことをチェックすること。

材料基礎学

[問題 1]

硫化鉱を原料とする銅の製錬では酸化反応によって製錬を行う。温度 1573 K における銅製錬での転炉反応を熱力学的に考える。転炉反応では、簡単のために、純 Cu_2S 融体の酸化製錬が行われているものとする。ここで、Cu-S-O 系において、温度 1573 K における安定化合物としては、 $\text{Cu}(l)$, $\text{Cu}_2\text{S}(l)$, $\text{Cu}_2\text{O}(l)$, $\text{SO}_2(g)$, $\text{S}_2(g)$ ならびに $\text{O}_2(g)$ のみが存在すると仮定する。記号 (l) , (g) は、それぞれ、液体、気体を表す。標準状態は、純粋な $\text{Cu}(l)$, 純粋な 1 atm の $\text{O}_2(g)$ ならびに $\text{S}_2(g)$ とする。さらに、本問題では、 $\text{Cu}(l)$, $\text{Cu}_2\text{S}(l)$ および $\text{Cu}_2\text{O}(l)$ 間における相互の溶解度は無視でき、さらに気体化学種のこれら融体への溶解度は非常に小さいとする。また気体定数 R は $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とする。解答の際には有効数字2桁で答えよ。なお、表1には、 $\text{Cu}_2\text{S}(l)$, $\text{Cu}_2\text{O}(l)$ および $\text{SO}_2(g)$ の標準生成ギブズエネルギー ($\Delta_f G^\circ$) が与えられている。

問1 $\text{Cu}(l)$ が安定に存在するためには、 O_2 分圧 (p_{O_2} [atm]) と S_2 分圧 (p_{S_2} [atm]) が、共にある範囲になければならない。温度 1573 K において、 p_{O_2} [atm] と p_{S_2} [atm] が満たすべき範囲を答えよ。

問2 温度 1573 K における $\text{Cu}(l)$, $\text{Cu}_2\text{S}(l)$ および $\text{Cu}_2\text{O}(l)$ の安定領域を、横軸を S_2 分圧、縦軸を O_2 分圧とする化学ポテンシャル図に書き込め。

問3 SO_2 分圧を固定すれば、 O_2 分圧と S_2 分圧にはある関係が生じる。この関係を、 SO_2 分圧が 0.20 atm のとき、および 500 atm のときについてそれぞれ問2で作成した化学ポテンシャル図に書き込め。

問4 気相と $\text{Cu}(l)$ が平衡しているとき、取り得る最大の SO_2 分圧はいくらか。

材料基礎学

- 問5 SO₂分圧が 0.20 atm および 500 atm のそれぞれの場合について、安定な凝縮相になりうる物質は何か。物質の化学式を列記せよ。
- 問6 転炉では、1 atm の空気を、転炉下部までに挿入したパイプを通して吹き込みながら、空気中の酸素による酸化反応で硫黄成分を SO₂(g)として除去し、Cu(l)を得ている。この反応式を書け。
- 問7 すべての Cu₂S(l)が酸化された後、引き続き 1 atm の空気を吹き込むと、どのような反応が予想されるか。反応式を書け。
- 問8 仮に 500 atm の純酸素を Cu₂S(l)に吹き込んだ場合を考える。この場合の反応式を書け。ただし、反応の前後で全圧は変わらないとし、また、吹き込んだ酸素は瞬時に Cu₂S(l) と反応し平衡状態に達するとする。

表1 1573 K における標準生成ギブズエネルギー

	$\Delta_f G^\circ$ [kJmol ⁻¹]
Cu ₂ S (l)	-82.4
Cu ₂ O (l)	-53.0
SO ₂ (g)	-248.0

材料基礎学

[問題 2]

面心立方晶(FCC)単結晶試料(格子定数: a , 剛性率: μ)の一軸圧縮変形を考える. いま, 荷重軸が図1中の網掛けで示した標準ステレオ三角形の辺上のA方位にある場合, 2つのすべり系(111)[$\bar{1}01$]と($\bar{1}11$)[101]に分解されるせん断応力が最大かつ等しくなるため, それらが同時に働いて多重すべりを起こす. このことを参考にして以下の間に答えよ.

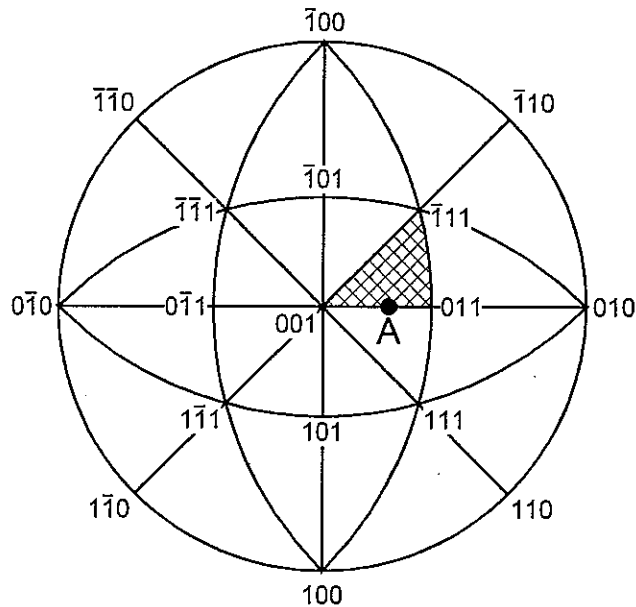


図1

- 問1. 荷重軸方向の応力を σ , 荷重軸とすべり面法線のなす角度を ϕ , 荷重軸とすべり方向のなす角度を λ としたとき, すべり系に分解されるせん断応力 τ を σ , ϕ , λ を用いて表せ.
- 問2. 図1中の網掛けで示した標準ステレオ三角形中に荷重軸がある場合, 主すべり系は何か記せ. また圧縮変形において, その主すべり系のみ活動によって荷重軸はいずれの方位に向かって回転するか, ミラー指数を用いて示せ.
- 問3. 荷重軸方位 A の試料を圧縮する場合, この試料の荷重軸の最終安定方位をミラー指数で答えよ. ただし, どのすべり系が活動するかは, すべり系に分解されるせん断応力の値のみが決定するとする.

材料基礎学

- 問4. 荷重軸方位 A の試料で活動する2種類のすべり系を考える. それぞれのすべり系で活動するらせん転位をそれぞれ転位1(すべり面: (111) , バーガス・ベクトル: $b_1 = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$, ライン・ベクトル: $\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}[\bar{1}01]$), および転位2(すべり面: $(\bar{1}11)$, バーガス・ベクトル: $b_2 = \frac{a}{2}[101]$, ライン・ベクトル: $\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}[101]$)とし, 各すべり面および各ベクトルと荷重軸とは図2のような幾何学的関係にあるものとする. また, らせん転位および刃状転位のバーガス・ベクトル b は, 図3のように定義されるものとする. 圧縮変形の場合, すべり面の上下いずれの側が相対的にバーガス・ベクトルの正の方向にずれるか, それぞれのすべり系について答えよ. また, そのようなずれを生じさせるためには転位がどの方向に運動すればよいか, それぞれのらせん転位について, ミラー指数を用いて示せ.

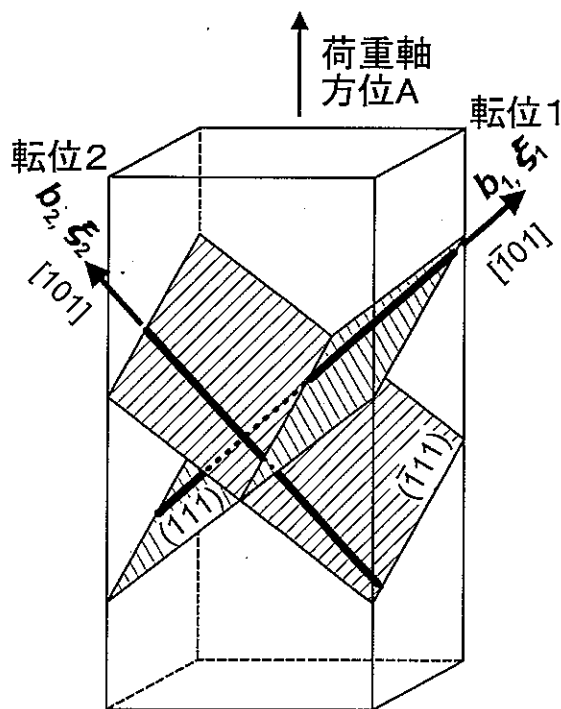


図2

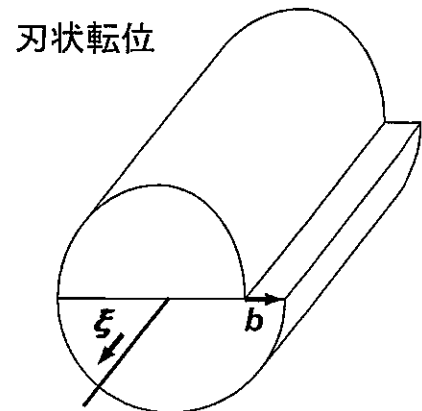
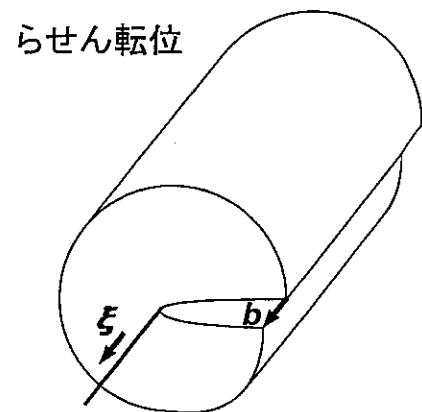


図3

材料基礎学

- 問5. 問4で考えた2本のらせん転位間の距離を d とする. 転位1が (x, y, z) 直交座標系の z 軸に沿って存在し, 転位2が y 軸上の点 $(0, d, 0)$ を通るとして, 転位2が転位1から受ける力 $f = [f_x, f_y, f_z]$ を x, z, a, d, μ のうち必要なものを用いて表せ. ただし, (x, y, z) 直交座標系の z 軸の正の方向に平行なバーガース・ベクトル b (大きさ b)とライン・ベクトルを持つらせん転位の応力場は以下のように与えられる. 必要に応じてこれを用いて計算せよ.

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0,$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{zy} = \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2}, \quad \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2}$$

- 問6. 問4で求めた方向に向かって, 転位1および転位2が運動し, 交切が起こったとする. その場合, 互いの転位にどのような折れ曲りが形成されるか, 解答用紙の図中の破線(元のすべり面上に存在するらせん転位)を基準として図示せよ. またその折れ曲りの名称を記せ.
- 問7. 転位の交切が起こった後, 転位1全体がさらに運動を続ける場合を考える. 転位1上の折れ曲り部分の移動距離を δr , 折れ曲り部分のライン・ベクトルを ξ として, バーガース・ベクトル b_1 と $\delta r, \xi$ を用いて折れ曲り部分の運動を説明し, その運動の名称を記せ. もしその運動の結果として, 結晶欠陥が形成されるならば, その名称を記せ. 何ら結晶欠陥が形成されないならば, 「欠陥形成なし」と解答すればよい.

材料基礎学

[問題 3]

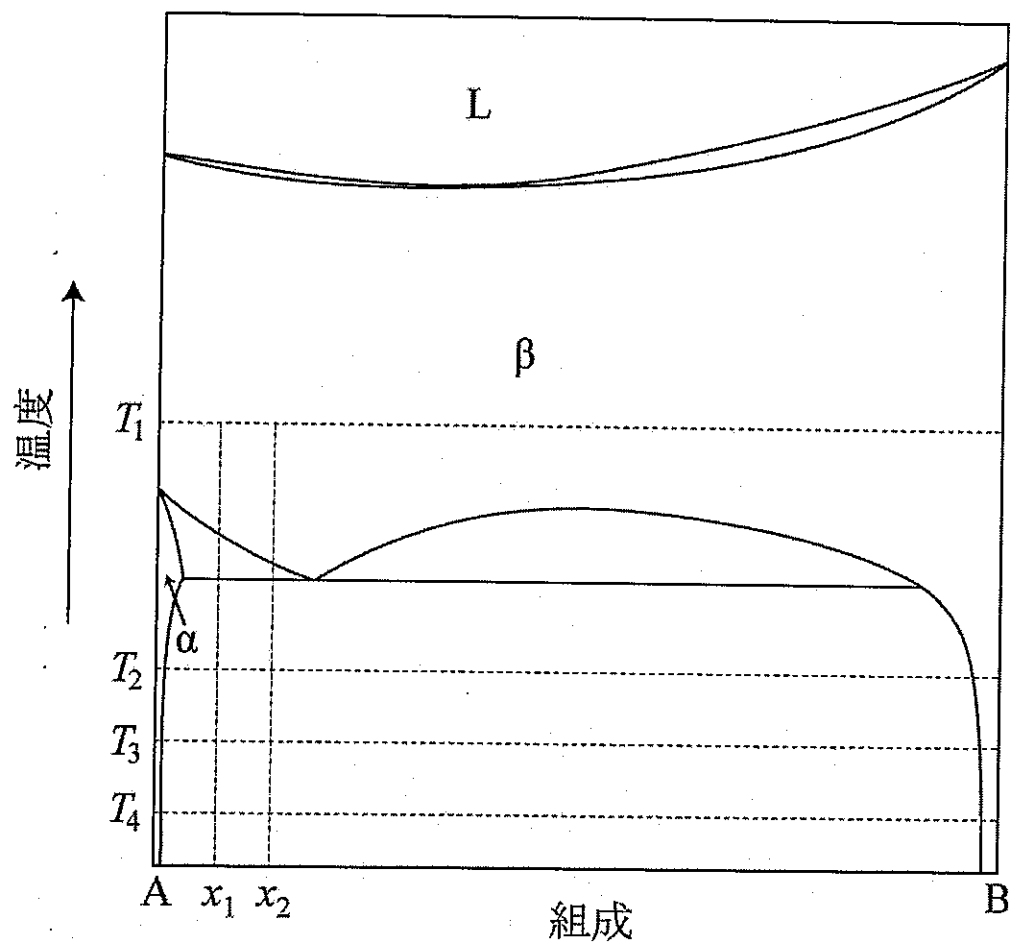
図1は大気圧下における、A-B二元合金の状態図である。図中 α 、 β は固相、Lは液相を表す。 x_1 で表されている組成の試料を温度 T_1 で十分長時間保持した後、 $T_2 \sim T_4$ の各温度まで急冷し、その温度で一定時間 t_1 だけ保持した。以下の問に答えよ。ただし、温度は絶対温度とする。

- 問1 析出物の生成に伴う単位体積あたりの自由エネルギー変化を ΔG_v とする。析出物の形状を半径 r の球とし、析出物の単位面積あたりの表面エネルギーを γ とすると、析出に伴うエネルギー変化 ΔG を書け。
- 問2 析出物がある半径 r^* (臨界半径)より大きくなると安定して成長することができる。臨界半径を持つ析出物(析出核と呼ぶ)が生成するのに必要なエネルギー ΔG^* を ΔG と γ の関数として求めよ。
- 問3 析出核が生成する確率はボルツマン分布を考えることで表式化される。また析出物が生成するためには溶質原子の拡散も必要である。溶質原子の拡散の活性化エネルギーを Q とすると、温度 T における析出核の生成速度 I を ΔG^* と Q を用いて表せ、ただしボルツマン定数を k_B とする。必要であれば定数項を各自定義して与えよ。
- 問4 内部組織を観察した結果、温度 T_2 と T_4 で熱処理した試料では α 相の球状の非整合析出物が試料内部に均一に生じていた。また、その析出量は30%程度と両者に違いはなかった。問3の結果をもとに、析出量が30%となる熱処理温度と熱処理時間の関係を表すグラフを描け。
- 問5 温度 T_2 と T_4 で熱処理した試料の内部組織の違いを図示し、違いが生じた理由を「析出核の生成速度」、「拡散速度」の2つの語句を用いて説明せよ。

材料基礎学

問6 組成 x_2 の試料について温度 T_1 で十分長時間保持した後、 $T_2 \sim T_4$ 近傍のある温度まで急冷し、その温度における α 相の析出過程を観察した。問4と同様に析出量が30%となる熱処理温度と熱処理時間の関係を表すグラフを描け。ただし、問4の解答のグラフを解答欄に再度点線で描いた上、そのグラフとの位置関係に注意して描くこと。

図1



材料基礎学

[問題4]

面積 L^2 の2次元平面内を運動する多くの自由電子（2次元フェルミ気体）を考える。以下の文章 A, B を読んで、問1～7に答えよ。

A 1電子の固有関数を $\psi(x, y)$ 、エネルギー固有値を E とすると、ハミルトニアンおよびその固有方程式はそれぞれ

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

$$\mathcal{H}\psi(x, y) = E\psi(x, y)$$

で与えられる。ここに、 $\hbar = h/2\pi$ で h はプランク定数、 m は電子の質量である。 L が十分大きく、 $\psi(x, y)$ が周期的境界条件

$$\psi(0, y) = \psi(L, y)$$

$$\psi(x, 0) = \psi(x, L)$$

を満たすとき、固有関数は

$$\psi(x, y) = \frac{1}{L} \exp [i(k_x x + k_y y)]$$

である。ここに $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ は波数ベクトルであり、

$$(k_x, k_y) = \left(\frac{\pi}{L} n_x, \frac{\pi}{L} n_y \right) \quad (n_x, n_y \text{ は整数})$$

でなければならない。

2次元系の場合、スピン1方向あたりの状態密度 $D(E)$ は、 D_0 を E に依存しない定数として、次式で与えられる。

$$D(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} = \begin{cases} D_0 & (E \geq 0) \\ 0 & (E < 0) \end{cases}$$

ここに $\Omega(E)$ はエネルギーが0から E までの範囲を持つ状態の数である。電子数を N とすると、0 K でのフェルミエネルギー E_F は次式で定義される。

$$N = \int_0^{E_F} D(E) dE$$

材料基礎学

問1. 固有値 E と波数ベクトル k の関係を求めよ.

問2. E_F を D_c および N を用いて表せ.

問3. 空欄アに適する式を求めよ.

問4. $\Omega(E)$ を E, m, L, \hbar を用いて表せ.

B 個々の電子はスピン量子数 $S = 1/2$ のスピンを持ち、磁気モーメント $\pm\mu_B$ の2つの状態をとり得る. 磁場 H をかけると上向きスピンバンドと下向きスピンバンドが分極し、磁化 M が生じる. 磁場方向および磁場と反対方向の磁気モーメントを持つ電子の数をそれぞれ N_+ , N_- とすると,

$$M = \mu_B(N_+ - N_-)$$

である. H が十分小さいとき, M と H の比 $\chi = M/H$ は一定で, これをパウリ常磁性磁化率という.

0 K での N_{\pm} (N_+ と N_- をまとめて N_{\pm} と表記する) は次式で与えられる.

$$N_{\pm} = \int_0^{E_F \pm \mu_B H} D(E) dE \quad (\text{複号同順})$$

N_{\pm} の温度依存性は, フェルミ分布関数 $f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/k_B T} + 1}$ を用いて

$$N_{\pm} = \int_0^{\infty} D(E) f(\boxed{\text{イ}}) dE \quad (\text{複号同順})$$

で与えられる. T は温度, k_B はボルツマン定数である.

問5. 0 K でのパウリ常磁性磁化率 χ_0 を D_c, μ_B を用いて表せ.

問6. 空欄イに適する式を求めよ.

問7. H が小さい極限 ($H \rightarrow 0$) で, χ の温度依存性は次式で与えられることを示せ.

$$\chi = -\chi_0 \int_0^{\infty} \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE$$

材料基礎学

[問題 5]

閃亜鉛鉱型構造および岩塩型構造を有する AB イオン結晶の構造と結合について問う。以下の問に答えよ。N をアボガドロ数とし、物理量はすべて SI 単位系とする。

問1 岩塩型構造および閃亜鉛鉱型構造の単位格子を図 1 に示す。これらの構造のブラベー格子、AB イオン対の最隣接間距離 R、単位格子の体積を単位格子中の AB イオン対の数で割った体積 Ω_{AB} を求め、解答欄の表の空欄に埋めよ。ただし、R は格子定数 a を用いて、 Ω_{AB} は R^3 を用いて表すこと。

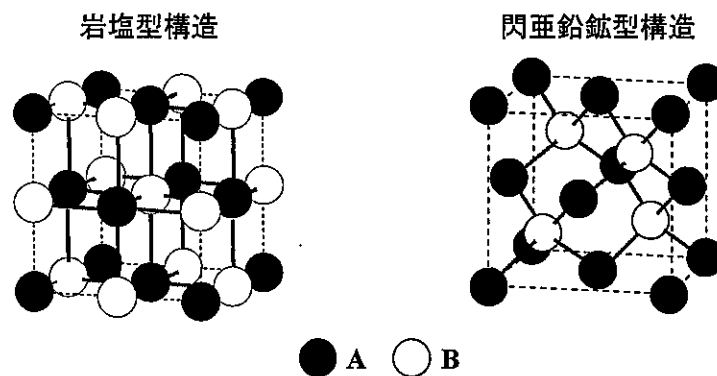


図1 AB イオン結晶の岩塩型構造 (左) と閃亜鉛鉱型構造 (右)。

問2 イオン i と j の間の相互作用エネルギー U_{ij} は、隣接イオンの電子雲の重なりによる斥力ポテンシャル br^{-n} (b は定数, r は距離, $n > 1$) とイオン間のクーロン相互作用との和で表される。イオン間距離を r_{ij} 、価数を 1 価、電気素量を e とし、 U_{ij} を $U_{ij} = Q_1 \pm \frac{1}{4\pi\epsilon_0} Q_2$ と表現したときの Q_1 と Q_2 を、 r_{ij} , b , n , e の中から必要なものを用いて表せ。ただし、正符号は同種イオン、負符号は異種イオンに対してとり、 ϵ_0 は真空の誘電率である。

材料基礎学

問3 1 mol ($2N$ 個のイオンが存在する) の AB イオン結晶の全ポテンシャルエネルギー U は、問2で求めた U_{ij} 、最隣接間距離 R 、マーデルング定数 M を用いて、

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(i)} U_{ij} = N \sum_{j(i)} U_{ij} = \frac{C}{R^n} - Q_3 M$$

と表現できる。ここで、マーデルング定数 M は $\frac{M}{R} \equiv - \sum_{j(i)} \frac{\pm 1}{r_{ij}}$ で定義され、 \pm の符号のとり方は問2と同じである。 j に関する和では、 $i=j$ を除く全てのイオンについて和をとり、電子雲の重なりによる斥力は短距離力であるので、最隣接間相互作用のみを考慮する。 C 、 Q_3 を b 、 ϵ_0 、 R 、 e 、 N 、配位数 Z の中から必要なものを用いて表せ。

問4 マーデルング定数 M は結晶構造に特有の値であり、純粋に幾何学的（理論的）に決定される。ここで簡単な例として、正負のイオンが間隔 R で交互に無限に並んだ1次元結晶の場合を考え、そのマーデルング定数 M の値を求めよ。ただし、必要ならば、 $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$ を用いよ。

3次元結晶の場合の M の幾何学的計算は容易ではない。そこで、以下では経験的な熱力学量や物性値を用いて M を推算することを考える。

問5 問3で求めた $U = U(R)$ から、エネルギー的に最安定となる最隣接間距離 R_0 を求め、 R_0 を M 、 N 、 e 、 ϵ_0 、 n 、 C を用いて表せ。また、 $E_0 = -U(R_0)$ として定義される格子エネルギー E_0 を M 、 N 、 e 、 ϵ_0 、 n 、 R_0 を用いて表せ。

問6 体積弾性率 K は、結晶の体積を V とすると、 $K = V \frac{d^2 U}{dV^2}$ から求めることができる。問3で求めた U と AB イオン結晶のモル体積 $V = \Omega_{AB} N$ を用いると、体積弾性率は $K = \frac{e^2(n-1)M}{36\pi\epsilon_0\Omega_{AB}R_0}$ と表される。 R_0 、 E_0 、 K は実験などによって推定できるので、問5

材料基礎学

で求めた E_0 および上記の K の関係式に含まれる未知数は M および n の2つとなり、 n を消去すると次式が得られる。

$$M = \frac{36\pi\epsilon_0\Omega_{AB}R_0KE_0}{e^2(9\Omega_{AB}NK - E_0)} \quad (1)$$

式(1)を用いて、閃亜鉛鉱型構造をとる CuCl 結晶および岩塩型構造をとる NaCl 結晶の結合の違いについて考える。以下の(a), (b)に答えよ。

(a) 表1に示す構造・物性データ (R_0 , E_0 , K) と式(1)を用いて、閃亜鉛鉱型構造 CuCl のマーデルング定数 M_{CuCl} を計算せよ。ただし、アボガドロ数 N は 6.02×10^{23} とし、SI 単位系で、 $36\pi\epsilon_0/e^2$ の値は 3.91×10^{28} 、CuCl 結晶の Ω_{AB} の値は 3.98×10^{-29} である。

(b) 閃亜鉛鉱型構造の充填率は岩塩型構造の充填率と比べて約 35% も低い。このような構造の違いは、結合の違いによって生じると考えられる。一般に、イオン結晶物質は、純粋なイオン結合のみならず、複数の結合が寄与している場合が多い。NaCl 結晶、CuCl 結晶ともに絶縁体的性質を示すことをふまえ、式(1)から求められた M の値を、幾何学的に計算された M の理論値 (表1) と比較し、NaCl 結晶と CuCl 結晶の結合の差異について考察せよ。

表1 NaCl および CuCl の各物性値と M 値。

	R_0 (実験値)	E_0 (実験値)	K (実験値)	式(1)による M	M の理論値
NaCl	0.282 nm	787 kJ mol ⁻¹	24.9 GPa	1.84	1.75
CuCl	0.235 nm	990 kJ mol ⁻¹	42.0 GPa	M_{CuCl}	1.64

注) 1 GPa = 10^9 Pa, 1 nm = 10^{-9} m