

ベーシック 固体化学

Basic Solid-state Chemistry

章末問題解答

第1章

【基本問題】

1

α 鉄, γ 鉄中の Fe 原子の半径をそれぞれ r_α , r_γ とする. α 鉄は体心立方, γ 鉄は立方最密充填構造をとるので, 最近接の Fe 原子どうしがすべて接触しているとき, 単位格子の1辺の長さは幾何学的な計算により, $4r_\alpha/\sqrt{3}$, $4r_\gamma/\sqrt{2}$ と表される. $r_\gamma = 1.026 r_\alpha$ であるから

$$\frac{V_\gamma}{V_\alpha} = \frac{(4r_\gamma/\sqrt{2})^3}{(4r_\alpha/\sqrt{3})^3} = 1.98$$

原子1個あたりの体積比は

$$\frac{V_\gamma/4}{V_\alpha/2} = 0.992$$

と1より小さくなることから, α 鉄 $\rightarrow$ γ 鉄の相転移により鉄は収縮し密度が大きくなる.

2

単位格子中に Na^+ イオンと Cl^- イオンはそれぞれ4個存在する.

$$\text{充填率} = \frac{\text{単位格子中のイオンの体積}}{\text{単位格子の体積}} = \frac{4 \times 4\pi/3 \times (116^3 + 167^3)}{\{2 \times (116 + 167)\}^3} = 0.575$$

3

Fe, C の原子量をそれぞれ 55.85, 12.01 として計算する. 1 mol の鉄を考えると, 炭素の物質量は

$$\left(\frac{1.7}{100 - 1.7} \right) \times \frac{55.85}{12.01} = 0.0804 \text{ mol}$$

よって, γ 鉄 (立方最密充填構造) の単位格子 1000 個あたりの炭素原子の個数は

$$4 \times 1000 \times \frac{0.0804}{1} = 322 \text{ 個}$$

4

(1) KMnO_4

$$\frac{1.202 \times 10^3 \times 2 \times (-1) \times 1}{1.33 + 2.40} \times \left(1 - \frac{0.345}{1.33 + 2.40} \right) = -585 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(2) CaSeO_4

$$\frac{1.202 \times 10^3 \times 2 \times (-2) \times 2}{1.06 + 2.43} \times \left(1 - \frac{0.345}{1.06 + 2.43} \right) = -2483 \text{ kJ mol}^{-1}$$

(3) NaBF_4

$$\frac{1.202 \times 10^3 \times 2 \times (-1) \times 1}{0.98 + 2.28} \times \left(1 - \frac{0.345}{0.98 + 2.28} \right) = -659 \text{ kJ mol}^{-1}$$

5

Fe_{1-x}O を $(\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_z)\text{O}$ と書くと

$$y + z = 1 - x = 0.923 \quad (\text{組成より})$$

$$2y + 3z = 2 \quad (\text{O}^{2-} \text{ との電荷の釣り合いより})$$

が成り立ち、この連立方程式を解けば $y = 0.769$, $z = 0.154$ と求められるので

$$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+} \text{ 比} = 0.154 / 0.769 = 0.200$$

Fe, O の原子量をそれぞれ 55.85, 16.00 とすると, $\text{Fe}_{0.923}\text{O}$ の密度は

$$\frac{4 \times (55.85 \times 0.923 + 16.00) / 6.02 \times 10^{23}}{(429 \times 10^{-12})^3} = 5.68 \text{ g cm}^{-3}$$

【応用問題】

1

螢石型構造ではカチオンが 8 配位でアニオンが 4 配位, ルチル型構造ではカチオンが 6 配位でアニオンが 3 配位である. それぞれのイオン半径比 (カチオン/アニオン) を下表にまとめる.

構造	FeF_2	ZnF_2	CdF_2	EuF_2
螢石型	0.702	0.687	0.840	0.954
ルチル型	0.6	0.569	0.731	0.9

幾何学的なイオン半径比則では, 半径比が 0.414 ~ 0.732 の間にあると 6 配位の八面体, 0.732 より大きいと 8 配位の立方体が安定になる. ルチル型を仮定すると, FeF_2 と ZnF_2 は八面体の範囲に収まっているが, CdF_2 は上限付近であり, EuF_2 は大きく外れている. 一方, 螢石型を仮定すると, 8 配位の立方体に対して FeF_2 と ZnF_2 はカチオンが小さすぎるが, EuF_2 は十分にカチオンが大きい. 以上より, FeF_2 と ZnF_2 はルチル型, EuF_2 は螢石型と判定でき, CdF_2 はおそらく螢石型であろうと推測される (実際にも螢石型である).

2

岩塩型なので表 2-1 より $M = 1.74756$ を使い, 式 (1-2) から格子エネルギー U_0 を求めると

$$U_0 = 9.857 \times 10^5 Z_A Z_C$$

ただし, ボルン指数はいずれも Ne 配置の $n = 7$ とした. これより $Z_A = -1$, $Z_C = +1$ のとき $U_0 = -9.857 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$, $Z_A = -2$, $Z_C = +2$ のとき $U_0 = -3.943 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$ である. ボルン-ハーバーサイクルや Kapustinskii の式を用いてどちらが妥当な値なのか検証してみよう.

3

面心立方構造の単位格子には 4 個の原子が含まれるので, 1 cm^3 あたりの原子数は

$$\frac{4}{(408 \times 10^{-12})^3} = 5.890 \times 10^{28} \text{ 個 m}^{-3} = 5.890 \times 10^{22} \text{ 個 cm}^{-3}$$

これは格子サイトの数に等しい. よって, 1 cm^3 あたりの格子欠陥の数は

$$5.890 \times 10^{22} \times \exp \left\{ \frac{940 \times 10^{-3} \times 1.602 \times 10^{-19}}{1.381 \times 10^{-23} \times (36.5 + 273)} \right\} = 2.945 \times 10^7 \text{ 個 cm}^{-3}$$

第2章

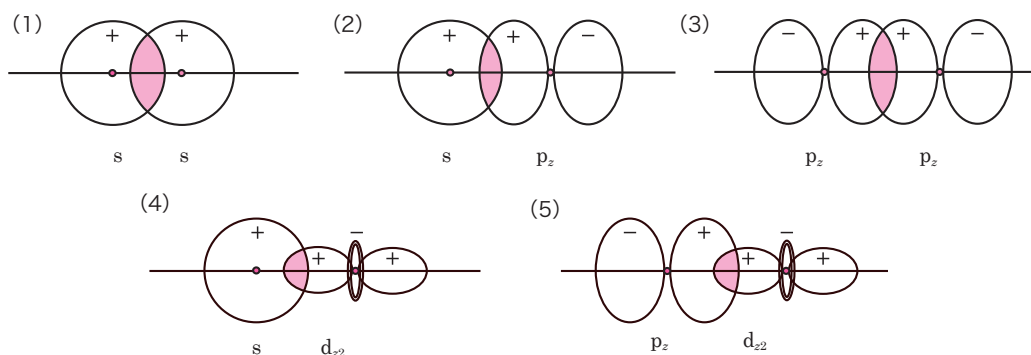
【基本問題】

1

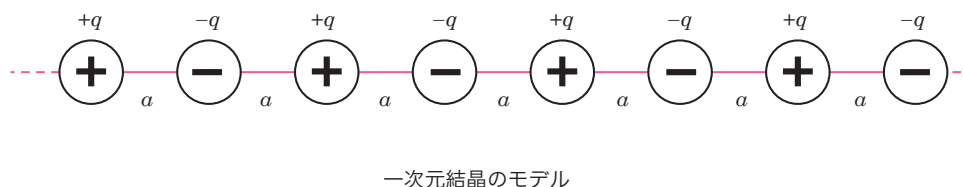
$$\text{O-H 間結合} : (0.66/2) \times 1.602 \times 10^{-19} \times 95.7 \times 10^{-12} = 5.059 \times 10^{-30} \text{ C m} = 1.52 \text{ D}$$

$$\text{O-C 間結合} : (0.68/2) \times 1.602 \times 10^{-19} \times 117 \times 10^{-12} = 6.373 \times 10^{-30} \text{ C m} = 1.91 \text{ D}$$

2



3

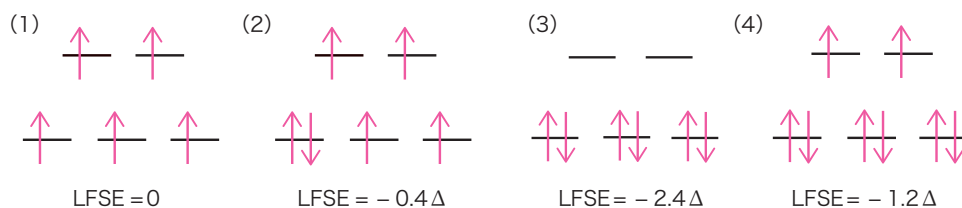


図のマイナスイオンの一つに注目すると、距離 a のところに二つの異符号イオン、距離 $2a$ のところに二つの同符号イオン、というように符号の違う二つのイオンが交互に並んでいる。よって、注目したイオンとの相互作用は以下の式で表される。

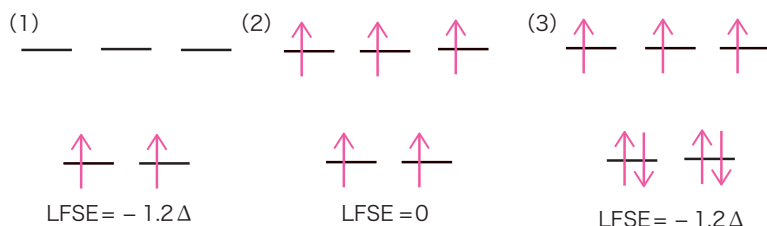
$$\frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 a} - \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 (2a)} + \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 (3a)} \cdots = \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} \cdots \right) = \frac{2q^2}{4\pi\epsilon_0 a} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k-1}}{k}$$

この式に含まれる級数は交代調和級数であり、 $\ln 2$ に収束する。よってマーデルング定数は $2 \ln 2$ となる。

4



5



軌道と重心の関係が正八面体錯体とは逆になることに注意。

【応用問題】

1

格子エネルギーの計算値は以下の通りである。

NaCl : $n = 8$ を使って, $-752.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

AgCl : $n = 9.5$ を使って, $-782.4 \text{ kJ mol}^{-1}$

CaO : $n = 8$ を使って, $-3530.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

CdO : $n = 8.5$ を使って, $-3653.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

実測値との差（実測値－計算値）の絶対値が小さいほうから並べると、NaCl（差は負）＜CaO（差は正）＜CdO（差は負）＜AgCl（差は負）の順になる。CdO と AgCl はとくに差が大きく、現実の結晶はより安定であるといえる。これは共有結合性の影響であると推察されるが、本質的には構成イオンの分極の効果であり、アニオン側の電子雲がカチオン側に引き寄せられて、より原子間の結合が強くなる。

2

各構成原子の電子配置は以下の通りである。

Ge : $3d^{10}4s^24p^2$

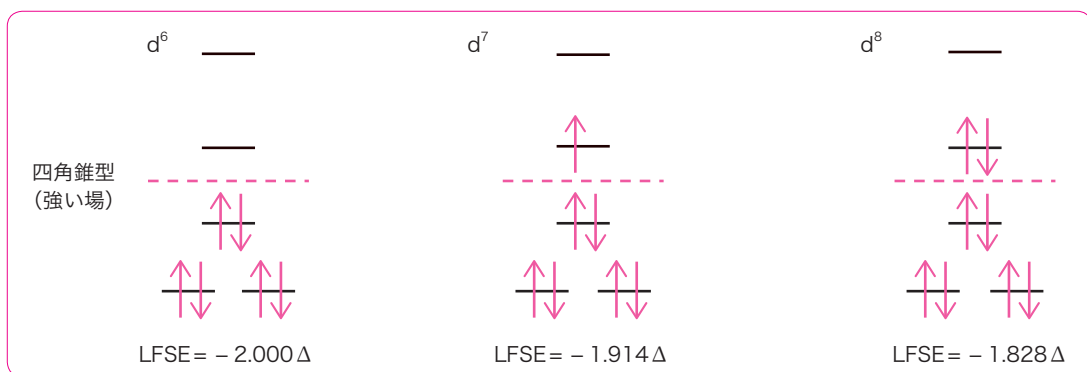
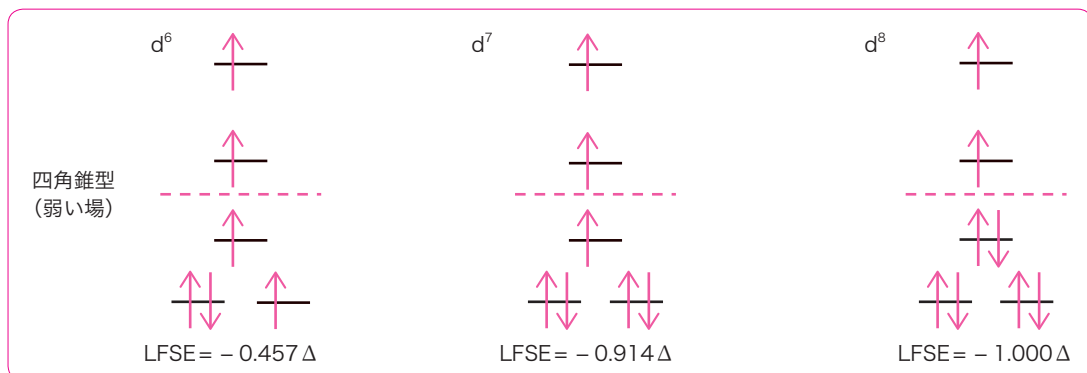
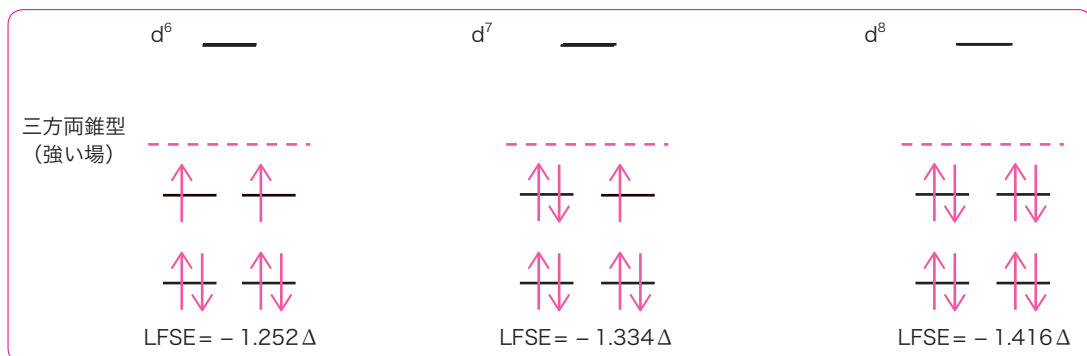
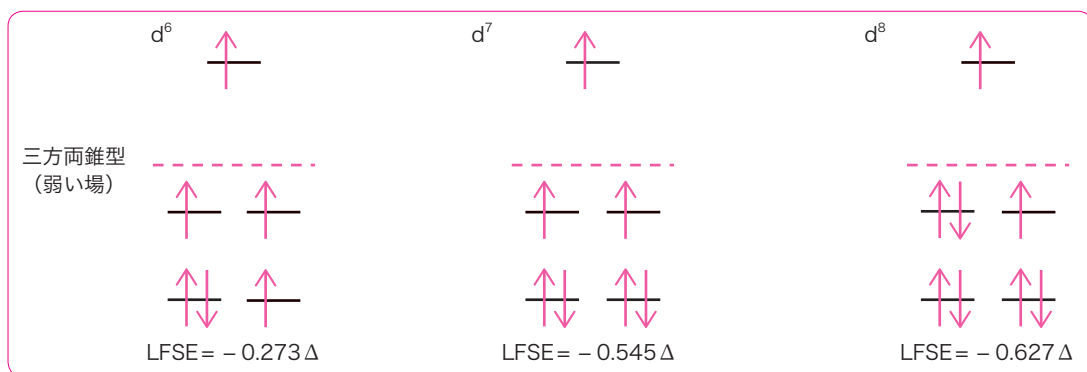
GaAs : $3d^{10}4s^24p^1/3d^{10}4s^24p^3$

ZnSe : $3d^{10}4s^2(4p^0)/3d^{10}4s^24p^4$

CuBr : $3d^{10}4s^1(4p^0)/3d^{10}4s^24p^5$

7 種の原子の最外殻はいずれも主量子数 4 の s 軌道もしくは p_x , p_y , p_z 軌道であり、これらの軌道が化学結合に使われる。正四面体型の配列は、計四つの軌道が sp^3 混成軌道を作るため、単体の Ge では等極性の共有結合によるダイヤモンド型構造、化合物の GaAs, ZnSe, CuBr では異極性を含む共有結合による閃亜鉛鉱型構造が形成される。電子構造としては、結合性の sp^3 軌道が価電子帯、反結合性の sp^3 軌道が伝導帯を形成し、両者の間にバンドギャップが生じる。したがって、Ge, GaAs, ZnSe, CuBr はいずれも半導体である。

3



第4章

1

- (1) 成分は水のみで $C=1$ となる。相の数は固相と液相で $P=2$ となり、 $F=1-2+2=1$ である。たとえば、圧力を規定すれば、自由度は0となる。圧力が決まれば、凝固点が決まることを示している。
- (2) 成分は水とエチレングリコールで $C=2$ となる。相の数は固相と液相で $P=2$ となり、 $F=2-2+2=2$ である。たとえば、圧力と温度（2相が平衡状態の凝固点）を規定すれば、自由度は0となり、それを実現するエチレングリコール濃度が決まることを示している。
- (3) 成分は水と NaCl で $C=2$ となる。NaCl は Na^+ および Cl^- に完全に電離しているので、 Na^+ および Cl^- の2成分とも考えられるが、 Na^+ および Cl^- のモル数は等しい（電気的中性による制約と考えることができる）ので、1成分となる。よって、NaCl(s)、水、で $C=2$ となる。相の数は液相で $P=1$ となり、 $F=2-1+2=3$ である。温度と圧力を規定しても、濃度は自由に設定できる。
- (4) (3)と比較しながら考えると、成分は水と NaCl で $C=2$ になりそうだが、そうではない。NaCl は、固相の NaCl と液相中の Na^+ および Cl^- の3成分存在する。成分の数は、各相の組成を指定するために必要な成分の数であるため、固相の組成を指定するのに NaCl(s) が必要で、液相の組成は Na^+ および Cl^- が完全に電離していると仮定すれば（電気的中性による制約と考えることができる）一方の組成を指定すればよい。よって、NaCl(s)、水、一方のイオンで $C=3$ となる。相の数は固相と液相で $P=2$ となり、 $F=3-2+2=3$ である。
- (5) 成分は $\text{CaCO}_3(\text{s})$ と $\text{CaO}(\text{s})$ と $\text{CO}_2(\text{g})$ なので $C=3$ となる。分解反応が進行しているまさにそのときを想定して考えると、気相の組成を指定するのに $\text{CO}_2(\text{g})$ が必要で、固相の組成も $\text{CaCO}_3(\text{s})$ と $\text{CaO}(\text{s})$ がなければわからない。相の数は固相と気相で $P=2$ となり、 $F=3-2+2=3$ である。
- (6) (5)と比較してみる。成分は(2)と同様に $C=3$ となりそうだが、分解生成物との平衡状態が規定されている。つまり、気相の組成を指定するのに $\text{CO}_2(\text{g})$ が必要だが、固相の組成は $\text{CO}_2(\text{g})$ と $\text{CaCO}_3(\text{s})$ または $\text{CaO}(\text{s})$ から平衡定数によってわかる。よって、平衡定数による制約1を引いて、 $C=2$ となり、 $F=2-2+2=2$ である。

2

- (1) グラファイト
- (2) $\mu_{\text{D}} > \mu_{\text{G}}$
- (3) できない（温度を上げても液相になるだけである）
- (4) できる、約 1.8 GPa（縦軸の圧力が対数表記であることに注意し、概数を読み取った 2 GPa 前後の値であればよい）
- (5) 約 4950 K で固体のグラファイトに変化し、約 600 K でダイヤモンドに変化することが読み取れる。
- (6) 必ず起こるかどうかはわからない。相図に書かれているのはあくまで安定相であり、実際の変化がどのくらいの時間で起こるか（速度）はわからない。

3 注：組成は計算しやすいようにラフに読み取っている。

(1) $L + Fe_3C$

(2) 相 γ と L ，組成 $\gamma: w_C = 1.75 \text{ wt\%}$ ， $L: w_C = 3.80 \text{ wt\%}$

存在量 $\gamma: 3.90 \text{ g}$ ， $L: 6.10 \text{ wt\%}$

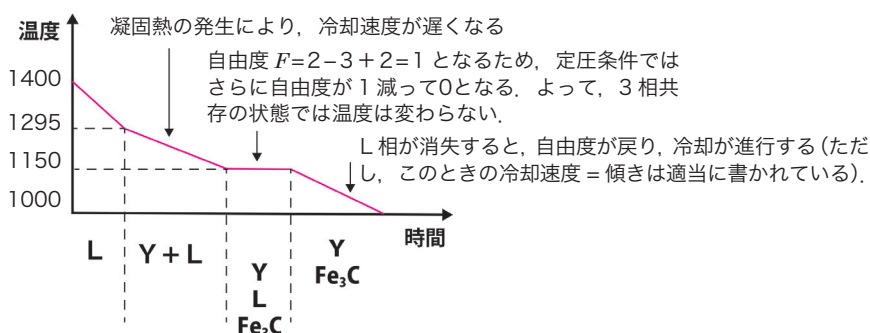
(3) 直前，相 γ と L ，組成 $\gamma: w_C = 2.00 \text{ wt\%}$ ， $L: w_C = 4.30 \text{ wt\%}$

存在量 $\gamma: 5.65 \text{ g}$ ， $L: 4.35 \text{ g}$

直後，相 γ と Fe_3C ，組成 $\gamma: w_C = 2.00 \text{ wt\%}$ ， $Fe_3C: w_C = 6.67 \text{ wt\%}$

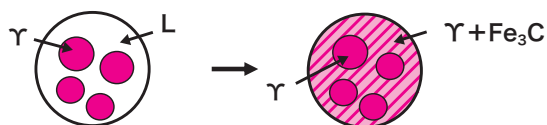
存在量 $\gamma: 7.86 \text{ g}$ ， $Fe_3C: 2.14 \text{ g}$

(4) 下図参照



(5) 反応 $L \rightarrow \gamma + Fe_3C$ (図中で，液相 L の部分が一気に γ と Fe_3C へ結晶化する．この反応を共晶反応と呼ぶ)

模式図は下図参照。



析出の様子の模式図

(6) 相 α と Fe_3C ，組成 $\alpha: w_C = \text{約 } 0$ ， $Fe_3C: w_C = 6.67 \text{ wt\%}$

存在量 $\alpha: 5.50 \text{ g}$ ， $Fe_3C: 4.50 \text{ g}$

(7) 1515°C 付近で， L から δ の析出が始まる． 1500°C 付近で， $L + \delta \rightarrow \gamma$ の包晶反応が起こり， L 相と γ 相になる． 1465°C 付近で L がすべて γ 相になる。

第5章

1

$$(1) \sigma = \frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{I}^-}}{K_{\text{SP}}} = \frac{(0.01)^2}{8.5 \times 10^{-17}} = 1.18 \times 10^{12}$$

(2) 4 倍

モル濃度や溶解度積を全て質量濃度に直しても計算できるが、難溶性化合物の過飽和度は、(1)に示したように溶解度積と溶解種の活量から求めることができる。

なお、厳密には、溶解度積は活量を標準状態のそれで割って計算するため単位をもたないが、ここではわかりやすさのために単位を付している。

2

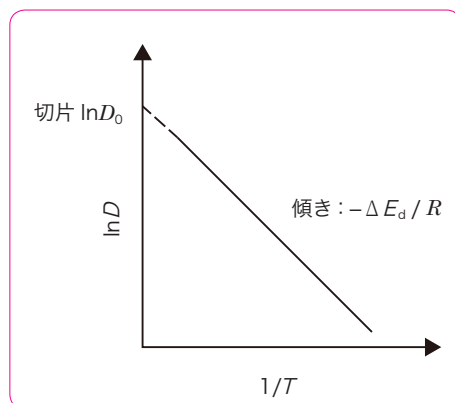
- (1) 標準大気圧下、273 K では水と氷は二相共存の平衡状態にあるため、完全に氷にはならない。273 K 未満にすればよい。すなわち、より過冷却にすればよい。結晶成長を起こすには平衡状態では不十分で、ある程度の駆動力が必要である。
- (2) 駆動力を小さくし、核生成を抑制した条件で成長のみが進むようにする（融液成長では過冷却度を、溶液・気相成長では過飽和度を小さくする）。
- (3) ここでは定性的な理解を確認したい。駆動力を少し大きくした場合には、成長速度が速くなることや核生成数が増えることが予想される。しかし、とても大きくした場合には、以下の二つの可能性が考えられる。可能性 1：多数の核生成が起これ、その結果、成長が進みにくく粒径が小さくなる。可能性 2：非晶質が生成し、結晶が得られない。必ずこのどちらかになるとは限らないが、これらの現象が起これやすい。

$$3 \quad \Delta G_c \propto \left(\frac{1}{\Delta G_v} \right)^2 \text{ より, } \sqrt{2} = 1.41 \text{ 倍}$$

$$4 \quad \text{拡散係数} \quad D = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta E_d}{RT} \right)$$

傾きは、 $-\Delta E_d / R$ 、すなわち拡散に必要な活性化エネルギー、切片は前指数項 D_0 を表す。

このようなプロットをアレニウスプロットと呼ぶ。物理化学で学習した、反応速度定数についても同様のプロットとなるので、物理化学の教科書を参照し、式の意味を含めて確認しておくこと。



5

$$(1) \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = \frac{2k}{r_0^2} t$$

$$\{1 - (1 - 0.4)^{1/3}\}^2 = \frac{2k}{(500)^2} \times 1$$

$$k = 3064.17 \text{ nm}^2 \text{ h}^{-1}$$

$$\{1 - (1 - 1)^{1/3}\}^2 = \frac{2 \times 3064.17}{(500)^2} \times t$$

$$t = 40.8 \text{ h}$$

$$(2) \{1 - (1 - 1)^{1/3}\}^2 = \frac{2 \times 3064.17}{r_0^2} \times 1$$

$$r_0 = 78.3 \text{ nm}$$

(3) 反応温度を上げる, 粒子をより密に充填するなど.

6

(1) $f = 1 - \exp(-k t^m)$ に t と f を代入して解くと $k = 22 \text{ h}^{-1}$, $m = 2.5$ となる.

(2) $f = 1$ となる t を求めると $t = 0.85 \text{ h} = 51 \text{ 分}$ となる.

第6章

1

- (1) プラスチック基板は一般に耐熱性がないため、高温を必要とするプロセスは使えない。たとえば、溶液合成や水熱合成により直接析出させる方法、結晶性粒子の懸濁液を塗布する方法などが考えられる。
- (2) 熱分解法における熱処理時間を延長すること、熱処理温度を高くすることが挙げられる。あるいは、得られている粉体を焼結によって粒成長させることや、種結晶として用いることでさらに大きな結晶子サイズへと成長させる方法も考えられる。実際の実験では、いくつかの可能性ある方法を試行してみるしかない。
- (3) 目的組成と同じ組成の前駆体を作製し、それを熱分解する方法が考えられる。固相法のように複数の固体粒子間での反応を経て複雑な目的組成を得ることは難しいため、前駆体で均一な組成を実現しておく方が組成の制御に向いていると考えられる。ただし、熱処理過程で蒸気圧の高い金属成分が揮発することもありうるため、それらの成分は少し多めに仕込むなどの工夫が必要な場合もある。

2

全率固溶する系なので、X線回折パターンについて、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$ の ICDD カードと照合し、面間隔の一致から確認する。蛍光 X 線分析やエネルギー分散型 X 線分析から、Ba, Sr の元素比を求めて確認する。ICP 発光分光など、溶解させて直接 Ba, Sr の元素比を求める手法から確認する。実際は、測定精度や試料量などに応じて、適当な方法を選択することになる。

3

- (1) Bragg の式 $2d \sin \theta = n\lambda$ に $2\theta = 25.3^\circ$ 、すなわち $\theta = 12.65^\circ$ と定数を代入して計算すると、 $d = 0.352 \text{ nm}$ となる。通常、X線回折では、 θ ではなく、 2θ で扱うの点に注意してほしい。
- (2) (1) と同様に代入すると、 $2\theta = 48.1^\circ$ となる。
- (3) Bragg の式に $n = 1, 2, 3, 4, 5$ と $d = 4.60 \text{ nm}$ を代入すると、それぞれ $2\theta = 1.92, 3.84, 5.76, 7.68, 9.60^\circ$ となる。
- (4) 与えられた式を使って B_{obs} および B_0 を代入し、半値幅の値を補正すると $B = 0.00792 \text{ radian}$ となる。さらに、Scherrer の式に代入すると、 $t = 17.938 \cdots = 17.9 \text{ nm}$ となる。Scherrer の式で求めた結晶子サイズは、ピーク幅の広がりか結晶子サイズのみに起因すると仮定した場合の値となり、実際には欠陥等の要因でのピーク幅の広がりもあることに注意したい。

第7章

【基本問題】

1

NaCl の比熱を $854 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (0°C での文献値)として考える. NaCl の式量は 58.44 であるから, モル熱容量を計算すると $854 \times 58.44 \times 10^{-3} = 49.91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となる. 一方, NaCl は $n = 2$ なので, $3nR = 3 \times 2 \times 8.314 = 49.88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり, 両者はほぼ一致している.

2

式 (7-3) に θ_E を代入すると

$$C_V(T) = 3R \frac{(\theta_E/T)^2 e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2}$$

$\theta_E = 134 \text{ K}$ として計算した結果を下表に示す.

$T \text{ (K)}$	50	100	150	200	250	300
$C_V \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{)}$	14.16	21.52	23.35	24.03	24.35	24.53

3

ダイヤモンドのデ바이温度を計算すると

$$\theta_D = \frac{h\nu_{\max}}{k_B} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \times 4.6 \times 10^{13}}{1.381 \times 10^{-23}} = 2.207 \times 10^3 \text{ K}$$

よって, 180 K における定容モル熱容量は

$$C_V(T) \cong \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} \times 8.314 \times \left(\frac{180}{2.207 \times 10^3} \right)^3 = 1.054 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

4

シリコンの単位体積あたりの熱容量 C は, 原子量 28.09 を使って

$$C = \frac{18.9 \times 2.33}{28.09} = 1.5677 \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

よって, 式 (7-15) を使うと

$$\kappa = \frac{1}{3} C \Lambda v = \frac{1}{3} \times 1.5677 \times 3.0 \times 10^{-6} \times 8.3 \times 10^5 = 1.30 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

5

(1) 圧力が一定なので，式 (7-20) を変形すると

$$dT = \frac{dV}{V} \times \frac{1}{\alpha_p}$$

温度を上げる前後の体積を V_1 , V_2 とすると

$$dT = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times \frac{1}{\alpha_p}$$

温度を上げて質量は変わらないので密度の変化は体積の変化を反映している．よって， $V_2 = V_1 / (1 - 0.05 / 100)$ であり

$$dT = \frac{\{1 / (1 - 0.05/100)\} - 1}{1} \times \frac{1}{3 \times 17 \times 10^{-6}} = 9.81$$

よって，29.8 °Cまで温度を上げた．

(2) 温度が一定なので，式 (7-23) を変形すると

$$dV = -\beta V dP$$

(1) と同じように考えて

$$dP = \frac{\{1 / (1 + 0.05/100)\} - 1}{1} \times \frac{1}{7.35 \times 10^{-7}} = 6.80 \times 10^2$$

よって，かけた圧力は 6.81×10^2 atm である．

【応用問題】

1

Al_2O_3 は絶縁体なので式 (7-15) を使う。まず、基本問題 3 の式から定容モル熱容量を求める

$$C_V(T) \cong \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \frac{12\pi^4}{5} \times 8.314 \times \left(\frac{2.5}{1043} \right)^3 = 2.677 \times 10^{-5} \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

この値は原子 1 mol あたりであり、5 倍すると Al_2O_3 に適用できる。 C_V を単位体積あたりの熱容量に換算すると

$$C = \frac{5 \times 2.677 \times 10^{-5} \times 3.98}{101.96} = 5.225 \times 10^{-6} \text{ J K}^{-1} \text{ cm}^{-3}$$

式 (7-15) を変形して

$$\Lambda = \frac{3\kappa}{C_V} = \frac{3 \times 2.6 \times 10^{-1}}{5.224 \times 10^{-6} \times 5.0 \times 10^5} = 3.0 \times 10^{-1} \text{ cm}$$

低温では比熱が小さく、そのおかげでフォノンは直径方向には散乱されずに移動できる。

2

問題の式を展開すると、

$$C_P - C_V = P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

右辺の第 1 項は定圧下での $P\Delta V$ 仕事を表しており、固体について考えれば、熱膨張によるエネルギー変化には外界への仕事が含まれることがわかる。第 2 項は内部エネルギーの体積依存性を表しており、熱膨張にともなって固体の内部エネルギーも増加することを示している。もし、この固体が第 9 章の磁性体や第 11 章の誘電体ならば、それぞれ磁場と電場に応答する磁気分極および電気分極の結果として生じる仕事を右辺に追加する必要がある。

3

単一でガラスとなる網目形成酸化物 (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_3) は配位多面体が頂点でつながった構造をもつ。 SiO_2 ガラスを考えると、イオン性と共有性が半々くらいの強い $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合の三次元ネットワークのために原子の平均的な位置は温度によってあまり変化しない。 Na_2O や CaO などの網目修飾酸化物を添加していくと、 $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ 結合は徐々に切れていき、カチオン (Na^+ や Ca^{2+} など) とアニオン (非架橋の O^{2-}) によるイオン性の強い結合が増える。その結果、イオン対の熱振動の非対称性の影響が大きくなり、熱膨張率も大きくなる。身の周りにあるさまざまな組成のガラスについても調べてみよう。

第8章

【基本問題】

1

ファイバー内でのそれぞれの光の速度と、ファイバー内を 1 km 通過するのにかかる時間を計算した結果を下表にまとめた。

入射光の波長 (nm)	852	1470
速度 (ms^{-1})	2.06403×10^8	2.07472×10^8
時間 (s)	4.84489×10^{-6}	4.81993×10^{-6}

この表より時間差は、 2.496×10^{-8} s となる。

2

式 (8-6) を使って計算すると、 SiO_2 ガラスの反射率は 3.477%， CaF_2 結晶の反射率は 3.177% となる。

3

式 (8-11) を使って散乱断面積 σ_s を計算し、単位体積あたりの微粒子の数を掛けると以下のレイリー散乱係数が得られる。

入射光の波長 (nm)	488	785	1320
散乱断面積 (m^2)	2.129×10^{-18}	2.383×10^{-19}	2.701×10^{-20}
レイリー散乱係数 (m^{-1})	1.420×10	1.589	1.802×10^{-1}

4

与式より

$$\int \epsilon_m d\bar{\nu} = 1.0645 \times 38000 \times 4750 = 1.921 \times 10^8$$

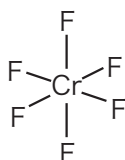
式 (8-13) より

$$f = (\ln 10) \frac{4m_e c^2 \epsilon_0}{N_A e^2} \int \epsilon_m d\bar{\nu} = 4.32 \times 10^{-9} \int \epsilon_m d\bar{\nu} = 4.32 \times 10^{-9} \times 1.921 \times 10^8 = 8.30 \times 10^{-1}$$

5

(1) $[\text{CrF}_6]^{3-}$ は正八面体型の錯体である。可視光線の短波長側と長波長側に吸収帯をもつので、中波長帯の色（緑色領域）を呈すると思われる。

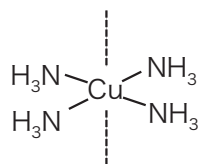
(2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は正方形平面型の錯体である。この正方形は正八面体の二つの頂点を取り除いたものに相当し（図2-12）、水溶液中では z 軸方向の離れた位置に H_2O 配位子が二つ存在するとして $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ と書くこともある。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ の光吸収は長波長側で幅広く、吸収されない短波長側の色が見える。実際の色は補色の混色としての濃い青になる。

(1) $[\text{CrF}_6]^{3-}$ 

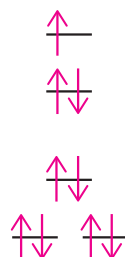
正八面体



電子状態

(2) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 

正方形平面



電子状態

【応用問題】

1

吸収係数に関する式 (8-5) を変形すると

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c} = \frac{2\pi c}{\lambda} \times \frac{2\kappa}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}$$

問題の条件を当てはめて

$$(496 \text{ nm}) \quad \alpha = \frac{4\pi \times 0.073}{496 \times 10^{-9}} = 1.85 \times 10^6 \text{ m}^{-1} = 1.85 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$$

$$(775 \text{ nm}) \quad \alpha = \frac{4\pi \times 0.008}{775 \times 10^{-9}} = 1.30 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 1.30 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

また、式 (8-6) から反射率を求めると

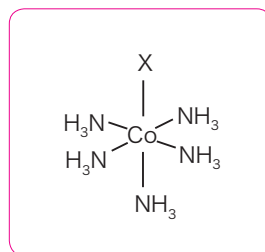
$$(496 \text{ nm}) \quad R = \frac{(1 - 4.320)^2 + 0.073^2}{(1 + 4.320)^2 + 0.073^2} = 0.390$$

$$(775 \text{ nm}) \quad R = \frac{(1 - 3.714)^2 + 0.008^2}{(1 + 3.714)^2 + 0.008^2} = 0.331$$

太陽電池に使われるいくつかの半導体材料を調べてみると、意外にもシリコンの吸収係数は他の材料に比べて 1 ~ 2 桁小さいことがわかる。よって、シリコン自体にある程度の厚みが必要である。また、反射率が大いため、表面に反射防止コーティングを施し、なるべく多くの光を取り込めるようにしておく必要がある。

2

図のように、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+}$ は八面体構造の錯体である。 Co^{3+} 内の 3d 電子は 5 個の NH_3 による配位子場の影響を強く受けており、X の種類が変わっても d-d 遷移のエネルギーにそれほど大きなシフトは起こらないと考えられる（実際には、X の配位子場強度の減少にともなって吸収バンドがわずかに低エネルギー側にずれる）。一方、X から Co^{3+} への電荷移動遷移は、配位子の p 軌道から中心金属の d 軌道への許容遷移に相当し、 Co^{3+} の d-d 遷移よりも高エネルギー側に強い吸収バンドを与える。この遷移に必要なエネルギーは X^- イオンの電子の奪われやすさ（反応「 $\text{X}^- \rightarrow \text{X} + \text{e}^-$ 」の起こりやすさ）に依存し、 $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ の順に低エネルギー側に大きくシフトする。



3

Ce^{3+} の電子配置（主量子数 4 以降）は $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^1 5s^2 5p^6 5d^0$ 、 Eu^{2+} では $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^7 5s^2 5p^6 5d^0$ である。最も外側にある空の 5d 軌道は、結晶場の影響を大きく受けてエネルギーが分裂しており、4f 電子は低エネルギー側の軌道に遷移する。この $5d^1$ 励起状態は周囲の格子振動の影響も受け、エネルギー状態にはある程度の幅がある（図 8-8 参照）。よって、励起状態から基底状態への遷移に伴う発光も幅が広がる。発光のピーク波長はおもに 5d 軌道エネルギーの分裂度合いに依存し、5d 軌道を低下させるような配位環境では長波長の発光が見られる。

第9章

【基本問題】

1

まず, 1 m^3 あたりの Ti 原子の個数 $[\text{m}^{-3}]$ を求める.

$$\frac{4.506 \times 10^{-3} \times 10^6}{47.867 \times 10^{-3}} \times 6.022 \times 10^{23} = 5.669 \times 10^{28}$$

次に, 1 m^3 あたりの磁気モーメント $[\text{Wb m m}^{-3}]$ を求める.

$$1.82 \times 10^{-4} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 1.0 \times 10^6 = 2.287 \times 10^{-4}$$

よって, Ti 原子 1 個あたりの磁気モーメントは

$$\frac{2.287 \times 10^{-4}}{5.669 \times 10^{28}} = 4.034 \times 10^{-33} \text{ Wb m}$$

2

まず, 母体結晶 Fe_3O_4 の磁気モーメントを考える. Fe_3O_4 は $\text{Fe}^{2+}\text{O} \cdot \text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3$ と書け, 四面体位置に半分の Fe^{3+} (磁気モーメント $5\mu_B$), 八面体位置に半分の Fe^{3+} とすべての Fe^{2+} (磁気モーメント $4\mu_B$) が入り Fe^{2+} の磁性が残る. Cd^{2+} が四面体位置の Fe^{3+} を置換して固溶するとき, 電荷補償のために八面体位置で同量の Fe^{2+} が Fe^{3+} となる. Cd^{2+} は非磁性のため, $\text{Cd}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の磁性は置換量 x に応じて次式のように変化する.

$$|5\mu_B \times (1-x) - 5\mu_B \times (1+x) - 4\mu_B \times (1-x)| = (4+6x)\mu_B$$

よって, $x=0.1$ のときは $4.6\mu_B$, 0.5 のときは $7.0\mu_B$ となる.

3

$\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ の A サイトに Y^{3+} が入るので, B サイト (6 配位) と Si のサイト (4 配位) に Fe^{3+} が入って $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ となる. フェリ磁性は 6 配位の Fe^{3+} と 4 配位の Fe^{3+} により生じる. このときの式量あたりの磁気モーメントは次のようになる.

$$|2 \times 5\mu_B - 3 \times 5\mu_B| = 5\mu_B$$

4

Eu^{2+} の電子配置は $4f^7$ で, $L=0$, $S=7/2$, $J=7/2$ なので

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2$$

よって磁気モーメントは

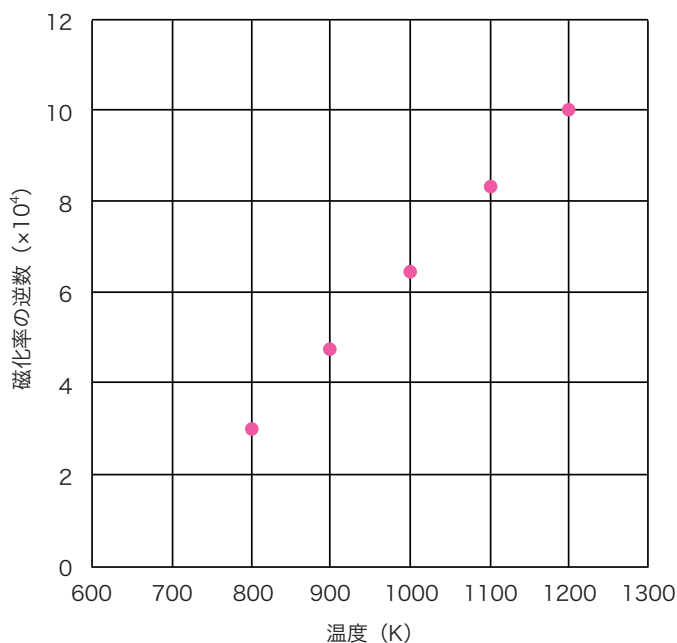
$$g\mu_B J = 2 \times \mu_B \times \frac{7}{2} = 7\mu_B$$

磁化は磁気モーメントの単位体積中のベクトル和である。NaCl 型単位格子の中に Eu^{2+} は 4 個存在するので

$$\frac{4 \times 7 \times 1.16 \times 10^{-29}}{(514.3 \times 10^{-12})^3} = 2.39 \text{ Wb m}^{-2}$$

5

温度 (K) に対して磁化率の逆数をプロットしてみると下のグラフのようになる。両者に直線関係が見られるのでキュリーの法則が成り立つように思えるが、横軸を横切る温度が高い。よって、この物質は Curie-Weiss の法則に従う強磁性体であると考えられる。



【応用問題】

1

Ni 原子の電子配置は $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2$ である。金属 Ni の結晶は金属結合によってつくられ、もとの原子軌道は図 9-7 (b) に示したようなエネルギーバンドを形成する。金属 Ni の強磁性は 3d バンド内の多数の電子間にはたらく強い相互作用に由来する。一方、 Ni^{2+} イオンの電子配置は $[\text{Ar}] 3d^8$ で磁気モーメントをもち、表 9-2 より有効ボーア磁子数の実験値 p は 3.2 である。NiO 中では Ni^{2+} イオンと O^{2-} イオンが交互に並んでいるため、 Ni^{2+} イオンどうしの磁気モーメントには負の超交換相互作用がはたらき、その結果として反強磁性的な秩序が現れる。

2

パラメーター x は式 (9-30) で与えられ、図 9-9 は x を横軸に、 $M_s/M_0 (= B_J(x))$ を縦軸にとったプロットである。 $T = T_c$ に相当する温度ではブリルアン関数 $B_J(x)$ の x は十分に小さいので、図 9-9 の曲線 $y = B_J(x)$ の接線の傾きは $(J+1)/3J$ になる。 よって、式 (9-29) と式 (9-31) より

$$\begin{aligned} \frac{k_B T_c}{N(g\mu_B J)^2 \lambda} &= \frac{J+1}{3J} \\ &= \frac{3Jk_B T_c}{N(g\mu_B J)^2 (J+1)} = \frac{3k_B T_c}{N(g\mu_B)^2 J(J+1)} \end{aligned}$$

単位体積中の Gd 原子の数 $[\text{m}^{-3}]$ を求めると

$$\frac{7.90 \times 10^3}{157.25 \times 10^{-3}} \times 6.022 \times 10^{23} = 3.025 \times 10^{28}$$

Gd の電子配置は $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$ であるが、 $5d^1 6s^2$ の価電子は金属結晶中では伝導電子となる。 よって、磁性を担うのは $4f^7$ の電子であり、表 9-1 の L, S, J がそのまま適用できるから

$$\lambda = \frac{3 \times 1.381 \times 10^{-23} \times 292}{3.025 \times 10^{28} \times (2 \times 1.16 \times 10^{-29})^2 \times \frac{7}{2} \times \left(\frac{7}{2} + 1\right)} = 4.72 \times 10^7 \text{ A m Wb}^{-1}$$

3

$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の化学式をスピネル型フェライトにあわせて $\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$ と書く。 例題 9-5 の表記法に従って Fe^{3+} イオンを四面体間隙と八面体間隙に分けると



Fe^{3+} イオン 1 個の磁気モーメントは $5 \mu_B$ であるため、式量あたりの磁気モーメントの大きさは

$$-5\mu_B \times x + 5\mu_B \times \left(\frac{8}{3} - x\right) = 5\left(\frac{8}{3} - 2x\right)\mu_B$$

$\text{Fe}_{8/3}\text{O}_4$ の磁気モーメントは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $4/3$ 倍になるため

$$5\left(\frac{8}{3} - 2x\right) = 2.35 \times \frac{4}{3}$$

より $x = 1.02$ と求まる。 本来、スピネル型構造中の四面体間隙を占めるカチオンの数は酸素原子の $1/4$ であるため、 $x = 1$ ですべて埋まる (ただし、四面体間隙の数は酸素原子の 2 倍ある)。 したがって、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のカチオン空孔はすべて八面体間隙の位置にあると考えられる。

第10章

【基本問題】

1

- (1) 表 10-1 より Ag の電気抵抗率は $1.587 \mu \Omega \text{ cm}$ であるから、式 (10-4) を用いて以下のように計算できる.

$$1.587 \times 10^{-8} \times \frac{0.500}{0.200 \times 10^{-6}} = 3.97 \times 10^{-2} [\Omega]$$

- (2) (1) より 100 mV の電圧を印加した際に発生する電流は 2.52 A と計算できる. また Ag の電子密度は

$$1 \times \frac{10.49}{107.87} \times 6.022 \times 10^{23} = 5.856 \times 10^{22} [\text{cm}^{-3}]$$

ここで式(10-9)よりドリフト速度 v が求まる.

$$v = \frac{2.52}{1.602 \times 10^{-19} \times 5.856 \times 10^{22} \times 0.200 \times 10^{-6}} = 1.34 \times 10^{-3} [\text{ms}^{-1}]$$

Ag 中の電子のフェルミ速度 v_F が $14.5 \times 10^5 \text{ ms}^{-1}$ であることを考えると、最高で毎秒数千 km 前後でランダムに運動する電子の集団の、平均的に毎秒数 mm、電場方向へ僅かに偏って運動する成分がドリフト電流を作っているのである.

2

- (1) 式 (10-32) より, $\ln n_i = \ln \sqrt{N_C N_V} - E_{\text{bg}} / (2k_B T)$ であるから、温度の逆数 T^{-1} に対する $\ln n_i$ の傾きを求めると,

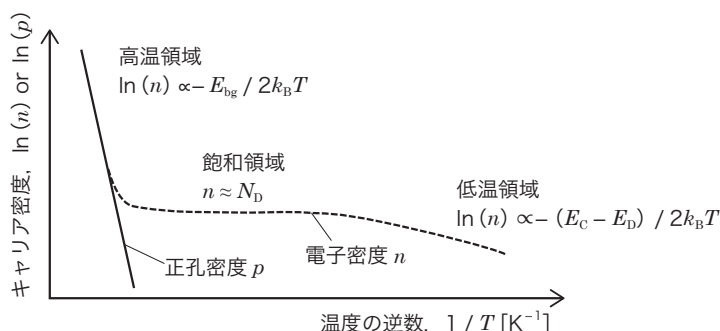
$$\frac{\ln(1.1 \times 10^{22}) - \ln(2.5 \times 10^{12})}{(1/1000 - 1/300)} = -\frac{E_{\text{bg}}}{2k_B}$$

であり, $E_{\text{bg}} = 1.6 [\text{eV}]$ と求まる.

- (2) 不純物半導体の飽和領域において、ドナーとアクセプタが共存し, $p > n$ である今回の場合は, $p \approx N_A - N_D = 1 \times 10^{16} - 1 \times 10^{15} = 9 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$ となる. これはドナー電子がアクセプタ準位を埋め, 残ったアクセプタ準位が価電子帯から電子を受入れ, 正孔が生じていると解釈できる.

3

p 型キャリアは熱エネルギーによって価電子帯の電子が伝導帯へと励起することでのみ発生する. 従って, 高温領域 (真性領域) において $\ln(n) \propto -E_{\text{bg}} / 2k_B T$ の関係に従い急激に増加することになり, 真性半導体におけるキャリア密度の温度依存性とほぼ等しくなる.



【応用問題】

1

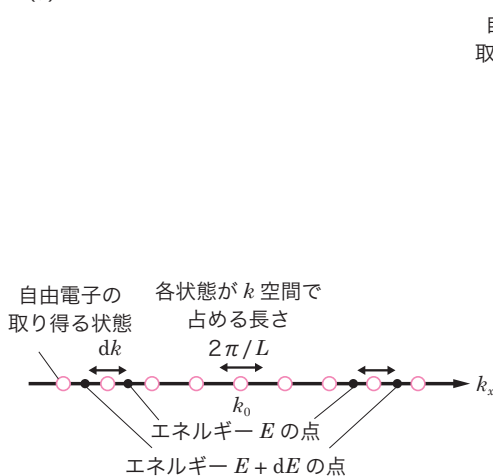
一次元金属結晶では、一次元の k 空間において図 10-8 や下図 (a) に示すように $2\pi/L$ 間隔で電子の取り得る状態に対応する点(上下スピン二つの量子状態が対応する)が k_x 軸上に現れる。エネルギー E と $E+dE$ に対応する波数の差分の微小長さ ($2dk$) に含まれる状態の数を数えればよい。

$$D_1(E)LdE = 2dk \left(\frac{2\pi}{L} \right)^{-1} \times 2 \Leftrightarrow D_1(E) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\sqrt{E}}$$

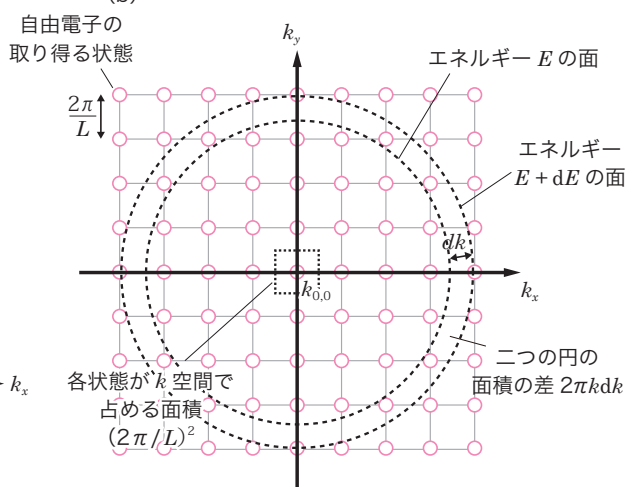
ここでの式変形は、第10章の注釈21も参考にせよ。実際に図 10-8 に示すバンド構造の模式図では、エネルギーが高くなるほど準位間の間隔が大きくなり、状態密度が低下する。これは上式と一致する。

二次元結晶でも同様に二次元の k 空間を考えると、自由電子の取り得る状態に対応する点は $2\pi/L$ 間隔で平面に並んでいる(下図(b))。このとき一つの点は $(2\pi/L)^2$ の面積を占める。 k 空間においてエネルギー E に対応する円と $E+dE$ に対応する円に挟まれた微小面積 ($2\pi kdk$) に含まれる状態

(a)

一次元の k 空間上に表した自由電子の取り得る状態

(b)

二次元の k 空間上に表した自由電子の取り得る状態

の数を数えればよい.

$$D_2(E)L^2dE = 2\pi kdk \left(\frac{2\pi}{L} \right)^{-2} \times 2 \Leftrightarrow D_2(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{2m}{\hbar^2} = \frac{m}{\pi\hbar^2}$$

このように二次元金属結晶では、状態密度はエネルギーによらず一定となることがわかる.

2

- (1) 真性半導体においては、 $n=p$ が成り立つので、式 (10-27) と式 (10-28) を等式で結び、両辺の対数をとると、

$$\ln N_C - \frac{E_C - E_F}{k_B T} = \ln N_V - \frac{E_F - E_V}{k_B T}$$

E_F について解くと、

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{k_B T}{2} \ln \left(\frac{N_V}{N_C} \right)$$

となり、 $N_C \approx N_V$ であれば右辺第二項は無視できるため、 $E_{F,i}$ は温度によらず、 E_C と E_V の平均位置、すなわちバンドギャップの中央に位置する.

- (2) 不純物半導体と区別するため、式 (10-27) において $n = n_i$ 、 $E_F = E_{F,i}$ と書き換えて、与式から N_C を消去すると、以下のように書き直すことができる.

$$n = n_i \exp \left(\frac{E_C - E_{F,i}}{k_B T} \right) \exp \left(- \frac{E_C - E_{F,n}}{k_B T} \right) = n_i \exp \left(\frac{E_{F,n} - E_{F,i}}{k_B T} \right)$$

- (3) 300 K の結晶シリコンにおいては、その伝導電子はほぼドナー由来と考えられるので、(2) で求めた式が適用できる. また仮定より $n = N_D = 1 \times 10^{18} [\text{cm}^{-3}]$ であるので、

$$1 \times 10^{18} = 1.09 \times 10^{10} \times \exp \left(\frac{E_{F,n} - E_{F,i}}{1.381 \times 10^{-23} \times 300} \right)$$

と書くことができ、 $E_{F,n} - E_{F,i} = 0.474 [\text{eV}]$ と求まる. また、(1) より $E_C - E_{F,i} = 1.124 / 2 = 0.562 [\text{eV}]$ であるから、 E_C と $E_{F,n}$ のエネルギー差は 88 meV である.

3

窒化ガリウムはワイドギャップの半導体 ($E_{\text{bg}} \approx 3.4 [\text{eV}]$) であり、価電子帯から伝導帯への電子励起は表の温度領域ではほとんど無視できる。また測定データを見ると、温度上昇に伴ってキャリア密度が増加していることから、低温領域で価電子帯からアクセプタ単位へと電子励起が起きていると判断できる。 T が絶対温度であることに注意して、 $\ln p$ を温度の逆数 T^{-1} に対してプロットして傾きを求め、式(10-33)を p 型半導体の式に置き換え ΔE_A を計算すると、

$$p \propto \exp \left[-\frac{\Delta E_A}{2k_{\text{B}}T} \right] \Rightarrow -\frac{\Delta E_A}{2k_{\text{B}}} = -1922$$

となる。したがって $\Delta E_A = 0.33 [\text{eV}]$ である。

第11章

【基本問題】

1

- (1) コンデンサの各電極に蓄積される電荷を $\pm Q$ [C] とする。真空層、誘電体層を貫く電束密度 D ($= Q/S$) は等しくなるので、式 (11-5) から各層にかかる電圧が計算できる。

$$(\text{真空層}) V_1 = E_1 \cdot \frac{d}{2} = \frac{D}{\epsilon_0} \cdot \frac{d}{2} \quad (\text{誘電体層}) V_2 = E_2 \cdot \frac{d}{2} = \frac{D}{\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{d}{2}$$

したがって、真空層と誘電体層にかかる電圧の比は $\epsilon_r : 1$ となるので、真空層には 9.1 V、誘電体層には 0.90 V がかかっていることがわかる。

各層に蓄積される電荷はいずれの層について計算しても結果は変わらないので、真空層について計算すると、 $V_1 = Qd / (2\epsilon_0 S)$ より

$$Q = 9.091 \times 8.854 \times 10^{-12} \times \frac{10.0 \times 10^{-6}}{0.200 \times 10^{-3}} = 4.0 \times 10^{-12} [\text{C}]$$

である。真空層での誘電分極は $P_1 = 0 \text{ C/m}^2$ であり、誘電体層の誘電分極 P_2 は式 (11-4), (11-5) より

$$\begin{aligned} P_2 &= D - \epsilon_0 E_2 = D - \frac{D}{\epsilon_r} = \frac{\chi_e}{\epsilon_r} \frac{Q}{S} = \frac{9.0}{10.0} \times \frac{4.025 \times 10^{-12}}{10.0 \times 10^{-6}} \\ &= 3.6 \times 10^{-7} [\text{C/m}^2] \end{aligned}$$

となる。

- (2) 静電容量は、 $C = Q/V$ より求められる。

$$C = \frac{4.025 \times 10^{-12}}{10.0} = 4.0 \times 10^{-13} [\text{F}]$$

2

単結晶に限らず、適切な形状をした試料の場合、測定面に対して垂直な分極の成分が観測されることになる。擬立方晶で考えると、[111] 方位に向いた自発分極のうち、[001] 方位に平行な成分が観測されることになる。幾何学的には立方体の対角線と一辺の長さの関係になるので、 $P = P_s / \sqrt{3}$ となる。

3

- (1) 強誘電体においても、式 (11-3) に従い電場 E に比例したイオン分極や電子分極が全領域で生じている。自発分極の回転による相対的に大きな分極の変化が完了する飽和領域では、主にこれらの電場に対して直線的に応答する誘電分極の成分が顕著になるためである。

- (2) 分極された強誘電体セラミックスを、たとえばキュリー温度 T_c よりも十分に高い温度で熱処理すれば、常誘電相へと相転移しドメイン構造が消失する。再び温度を下げると自発分極がランダムな状態になる。これを脱分極という。強誘電体によっては、 T_c よりも低い温度で脱分極が進行することがあり、この温度を脱分極温度とって T_c と区別することがある。

4

- (1) それぞれのエネルギーは以下のように見積もられる。

$$U_M = \frac{1}{2} ST = \frac{1}{2} s_{33} T^2, \quad U_E = \frac{1}{2} DE = \frac{1}{2} \frac{D^2}{\epsilon_{33}} = \frac{1}{2} \frac{(d_{33} T)^2}{\epsilon_{33}}$$

ここでは、電場が印加されていないので、式 (11-17) より $D=dT$ の関係を用いた。したがって、 $U_M = 1.04 \times 10^{-1} \text{ J}$, $U_E = 5.37 \times 10^{-2} \text{ J}$ である。

- (2) (1) で求めた U_E の U_M に対する比が、 k_{33}^2 となる。あるいは式 (11-19) を用いればよい。

$$k_{33} = \sqrt{\frac{d_{33}^2}{\epsilon_{33} s_{33}}} = \sqrt{\frac{(450 \times 10^{-12})^2}{2130 \times 8.854 \times 10^{-12} \times 20.7 \times 10^{-12}}} = 0.72$$

【応用問題】

1

- (1) 交流での消費電力の時間平均は $I_0 V_0 / 2$ で表される (I_0 は電流の振幅)。 I_0 は式 (11-10) に複素誘電率を適用し、コンデンサの体積が Sd であることに注意すると

$$\begin{aligned} w &= \frac{1}{2Sd} \text{Re}(I_0 V_0) = \frac{1}{2Sd} \text{Re}[i\omega(\epsilon'_r - i\epsilon''_r)C_0 V_0^2] \\ &= \frac{\omega}{2Sd} \epsilon'_r \tan \delta \frac{\epsilon_0 S}{d} V_0^2 = \frac{\omega}{2} \epsilon'_r \epsilon_0 E_0^2 \tan \delta \end{aligned}$$

- (2) コンデンサが消費する電力は、以下のように計算できる。

$$\begin{aligned} W &= \pi \times 10^6 \times 10 \times 8.854 \times 10^{-12} \times \left(\frac{0.5}{0.4 \times 10^{-3}} \right)^2 \times 0.005 \times 6 \times 0.4 \times 10^{-9} \\ &= 5.2 \times 10^{-9} [\text{W}] \end{aligned}$$

(1) の式によれば、高周波になるほど損失が増加するため、高周波帯における応用では、とくに誘電損失を低下させることが重要になる。

2

電気感受率 χ_e 、あるいは誘電率 ϵ が発散するということは、無限小の電場で巨大な誘電分極が生じることに相当する。これは常誘電体が不安定になり相転移を起こすことを示唆している。ガウス単位系では、 $N\alpha = 4\pi/3$ のときに発散するので、 $4\pi/3$ カタストロフィー（破局）として知られている。