

平成 19 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

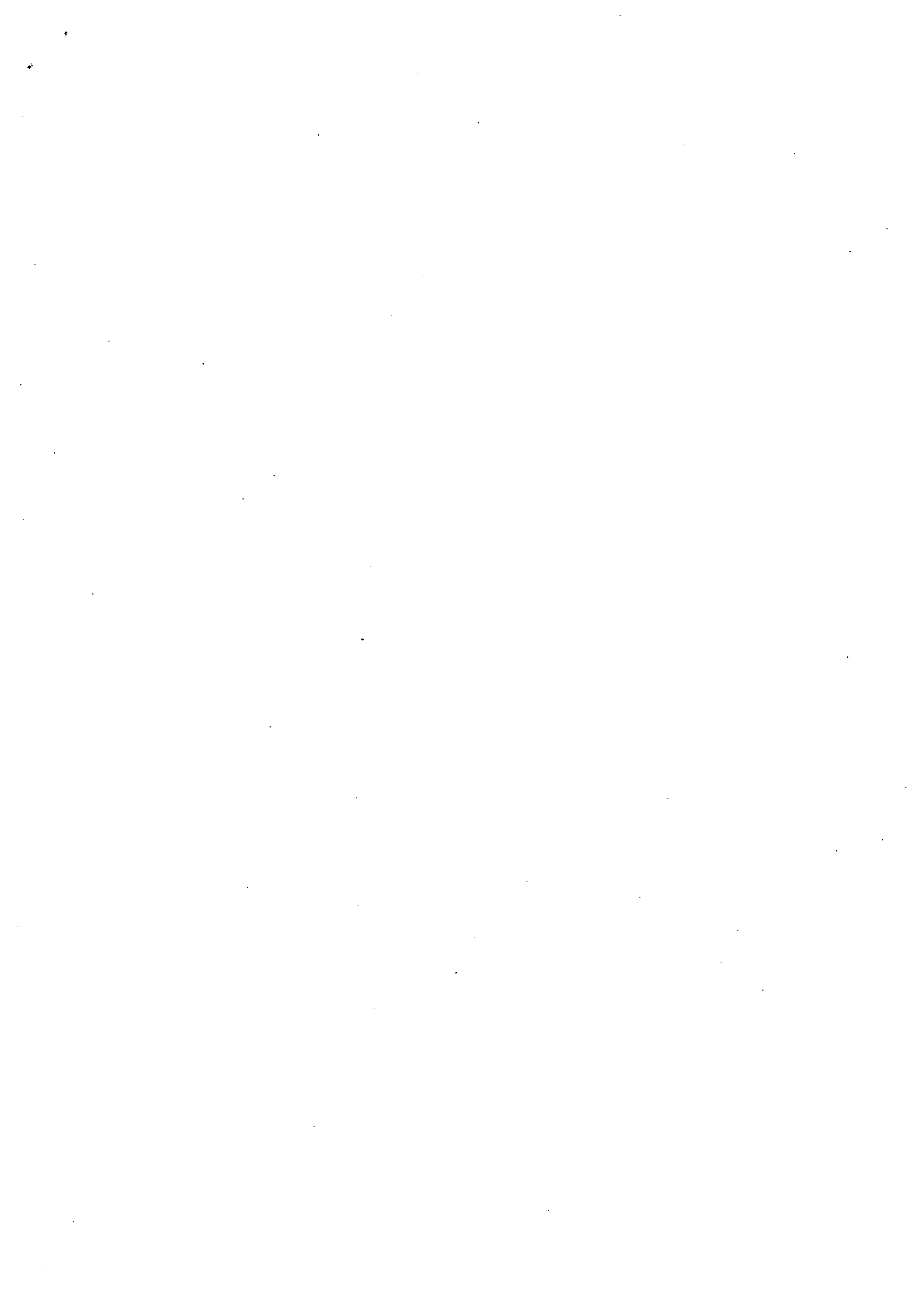
工業数学

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 4 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]

座標変換に関する次の問1および問2に答えよ。

問1

e_1 および e_2 を2次元直交座標系における基底単位ベクトルとして、次に示す座標系の変換（直交基底から斜交基底への変換）を考える。

$$\bar{e}_1 = 4e_1 + e_2, \quad \bar{e}_2 = 2e_1 + 3e_2$$

ここに \bar{e}_1 および \bar{e}_2 は新しい座標系における基底単位ベクトルである。

(1-1) 旧座標系から新座標系への変換を $\begin{pmatrix} \bar{x} \\ \bar{y} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ と表すとき、変換行列 A を求めよ。

(1-2) 旧座標系における2階の歪テンソル ε_{ij} は、 A によって座標変換することにより、次のように新座標系において対角成分のみをもつようになった。

$$[\bar{\varepsilon}_{ij}] = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & \varepsilon_2 \end{pmatrix}$$

このとき、旧座標系における $[\varepsilon_{ij}]$ の各成分を $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ を用いて表せ。ただし、2次元座標系における2階テンソル X_{mn} の変換行列 A による座標変換は、

$$\bar{X}_{ij} = \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 A_{im} A_{jn} X_{mn}, \quad \text{または行列形式にて, } \bar{X} = AXA^T$$

と計算される。ここで、 A^T は A の転置行列である。

問2

行列 B は以下に示す3次元直交座標系における変換行列である。

$$B = \begin{pmatrix} a \cos \alpha \cos \beta & -a \sin \alpha & -a \cos \alpha \sin \beta \\ b \cos \beta \sin \alpha & b \cos \alpha & -b \sin \alpha \sin \beta \\ c \sin \beta & 0 & c \cos \beta \end{pmatrix}$$

ただし、 a, b, c は0でない任意の実数である。

(2-1) 逆行列 B^{-1} を求めよ。

(2-2) B^n の行列式 $\det B^n$ を求めよ。

ヒント：行列 B は、 $B = XYZ$ のように3つの行列の積として表現できる。また、必要であるならば、逆行列の公式 $B^{-1} = \bar{B} / \det B$ を用いよ。ここで、 \bar{B} は B の余因子行列である。

工業数学

[問題 2]

RLC直列閉回路 (R : 抵抗, L : コイル, C : キャパシタ) を考える. キャパシタに蓄積される電荷を $q(t)$, 回路全体に加わる電圧を $V(t)$ とすると, この回路に対する回路方程式は,

$$L \frac{d^2 q(t)}{dt^2} + R \frac{dq(t)}{dt} + \frac{1}{C} q(t) = V(t)$$

と表される.

この回路は線形システムであり, $V(t) = V_1(t)$, $V(t) = V_2(t)$ のときの回路方程式の解をそれぞれ $q(t) = q_1(t)$, $q(t) = q_2(t)$ とすると, $V(t) = V_1(t) + V_2(t)$ のときの解は, $q(t) = q_1(t) + q_2(t)$ となる.

この回路方程式について, 以下の設問に答えよ.

問 1

$V(t)$ が角周波数 ω の周期波形をもつとして, その複素フーリエ級数展開を

$$V(t) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n e^{in\omega t}$$

とする. 特に $V(t) = V_n e^{in\omega t}$ であるときの回路方程式の解を $q(t) = q_n e^{in\omega t}$ と表わすとき, q_n を求めよ.

問 2

$V(t)$ が具体的に以下のようなのこぎり波

$$V(t) = \frac{at}{T} \quad (0 \leq t < T), \quad T = \frac{2\pi}{\omega}$$

$$V(t+T) = V(t)$$

で与えられたとき, $V(t)$ を複素フーリエ級数展開することにより $q(t)$ を求めよ.

工業数学

[問題 3]

無限区間 $-\infty < x < \infty$ における非斉次波動方程式

$$\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x^2} + A \cos Kx$$

を、次の初期条件で解くことを考える。

$$u(x,0) = 0, \quad \left. \frac{\partial u(x,t)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0$$

このとき、以下の問1-問3に従って解を求めよ、ただし c , K は正の実定数、 A は0でない実定数である。

問1

$u(x,t)$ の t に関するラプラス変換を $U(x,s)$ とするとき、 $U(x,s)$ が満たす方程式を求めよ。

問2

$U(x,s)$ の x に関するフーリエ変換を $\tilde{U}(k,s)$ とするとき、 $\tilde{U}(k,s)$ を求め、さらに $\tilde{U}(k,s)$ を逆変換して $U(x,s)$ を求めよ。

問3

$U(x,s)$ を逆変換して $u(x,t)$ を求めよ。

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 L の周期関数 $f(x)$ は、以下のように複素フーリエ級数に展開される。

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{2n\pi i(x/L)} \quad c_n = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) e^{-2n\pi i(x/L)} dx$$

2. フーリエ変換とその性質

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

$$F(y) = \mathcal{F}[f(x)] \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) e^{-ixy} dx \quad f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(y) e^{ixy} dy$$

また以下の公式が成り立つ。

$$\mathcal{F}[f^{(n)}(x)] = (iy)^n F(y) \quad \left(f^{(n)}(x) \equiv \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right)$$

$$\mathcal{F}[\delta(x)] = 1 \quad \delta(x) : \text{デルタ関数}$$

3. ラプラス変換とその性質

$t < 0$ で $f(t) = 0$ であるような実関数 $f(t)$ のラプラス変換は、下のよう定義される。

$$F(s) = \mathcal{L}[f(t)] \equiv \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (s \text{ は一般に複素数})$$

$f(t)$ の微分のラプラス変換については、次の公式が成り立つ。

$$\mathcal{L}[f^{(n)}(t)] = s^n F(s) - s^{n-1} f(0) - s^{n-2} f^{(1)}(0) - \dots - f^{(n-1)}(0) \quad \left(f^{(n)}(t) \equiv \frac{d^n f(t)}{dt^n} \right)$$

また $F(s)$ の逆変換は次のように与えられる。

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} F(s) e^{st} ds = \sum_n \text{Res}(F(s) e^{st}, s_n) \quad t > 0$$

ただし $s_n (n=1, 2, \dots)$ は $F(s)$ の特異点であり、 $\text{Res}(F(s) e^{st}, s_n)$ は s_n における $F(s) e^{st}$ の留数である。また虚数軸に平行な積分路は、すべての特異点はその左側に位置するようにとるものとする。

平成 19 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 1 2 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]

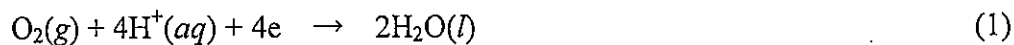
メタノール（沸点 64.1 °C）の燃焼に関する以下の設問に答えよ。必要であれば、気体定数 $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，ファラデー定数 $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ ，ならびに表1（次のページ）のデータを用いよ。記号 s, l, g, aq は固体，液体，気体，水和イオンの状態をそれぞれ示す。気体はすべて理想気体としてふるまうと仮定せよ。

問1 メタノールが酸素によって完全燃焼し，水と二酸化炭素を生成する反応の反応式を書け。この反応の標準エンタルピー変化（標準燃焼エンタルピー）は，温度 298 K において $-726.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ と実測された。表1の①の値を求めよ。

問2 温度 328 K における，メタノールの生成エンタルピーを求めよ。但し，各化学種の定圧熱容量の温度変化は無視できると仮定せよ。

問3 温度 298 K において，物質質量 1 mol のメタノールが完全燃焼する際の反応系の内部エネルギー変化を求めよ。

問4 直接メタノール燃料電池とは次のページの図1に示すように，カソード（正極，空気極）での酸素の還元反応



と，アノード（負極，燃料極）でのメタノールの酸化反応



を組み合わせた化学電池であり，理想的には，これらの総括反応は問1で考えたメタノールの完全燃焼反応と同一である。

材料基礎学

- (a) ②の半電池反応式を書き下すとともに、温度 298 K におけるその標準電極電位を、標準水素電極基準で求めよ。但し、反応に関与する水およびメタノールはいずれも液体と考えよ。
- (b) 温度 298 K における、直接メタノール燃料電池の標準起電力（理論上の開回路起電力）を計算せよ。
- (c) メタノールではなく水素ガスを負極活物質に用いる通常の燃料電池の標準起電力を求めよ。

表 1. 化学種の熱力学データ (温度: 298 K)

化学種	状態	標準生成エンタルピー ΔH_f°	標準生成ギブズエネルギー ΔG_f°	モル定圧熱容量 C_p
		[kJ mol ⁻¹]	[kJ mol ⁻¹]	[J K ⁻¹ mol ⁻¹]
H ₂	g	0	0	28.8
O ₂	g	0	0	29.4
C (diamond)	s	1.8	2.9	6.1
C (graphite)	s	0	0	8.5
CO ₂	g	-393.5	-394.4	37.1
CH ₃ OH	l	[①]	-166.3	81.6
H ₂ O	l	-285.9	-237.1	75.3
OH ⁻	aq	-230.0	-157.2	-148.5

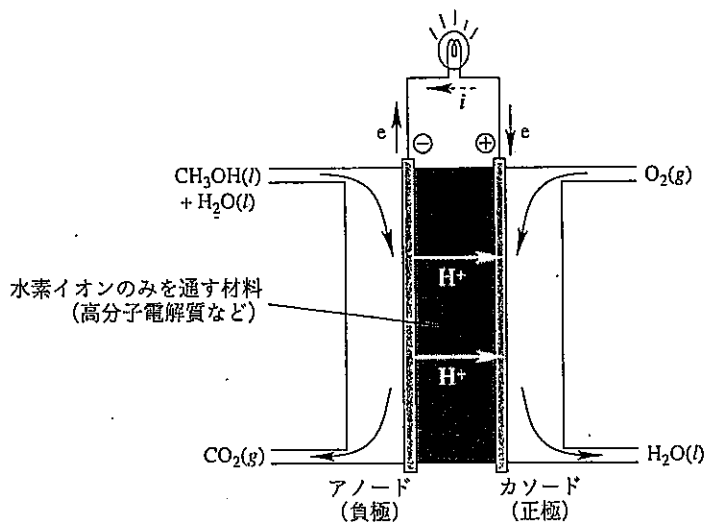


図 1. 直接メタノール型燃料電池の模式図

材料基礎学

[問題 2]

直線状の転位の移動による物体の変形を考える。直交座標系 x_1, x_2, x_3 において変形に伴い物体中の任意の点 (u_1, u_2, u_3) が点 $(u_1+du_1, u_2+du_2, u_3+du_3)$ に移るとき、その物体の変形は非対称歪テンソル $\varepsilon_{ij} = \partial du_j / \partial x_i$ で表すことができる。これを行列形式で書くと、

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \frac{\partial du_1}{\partial x_1} & \frac{\partial du_2}{\partial x_1} & \frac{\partial du_3}{\partial x_1} \\ \frac{\partial du_1}{\partial x_2} & \frac{\partial du_2}{\partial x_2} & \frac{\partial du_3}{\partial x_2} \\ \frac{\partial du_1}{\partial x_3} & \frac{\partial du_2}{\partial x_3} & \frac{\partial du_3}{\partial x_3} \end{pmatrix} \quad (1)$$

となる。以後、この ε を変形行列と呼ぶこととする。

例えば図1に示されるように1辺の長さが1の立方体を考え、この立方体中をラインベクトル $\vec{\xi} = (1, 0, 0)$ 、バーガスベクトル $\vec{b} = (0, b, 0)$ の刃状転位が $\vec{S} = (0, 1, 0)$ 方向に通り抜けたとき(転位の移動距離は1)、破線で示されているこの立方体の平均的な変形は

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \end{pmatrix} \quad (2)$$

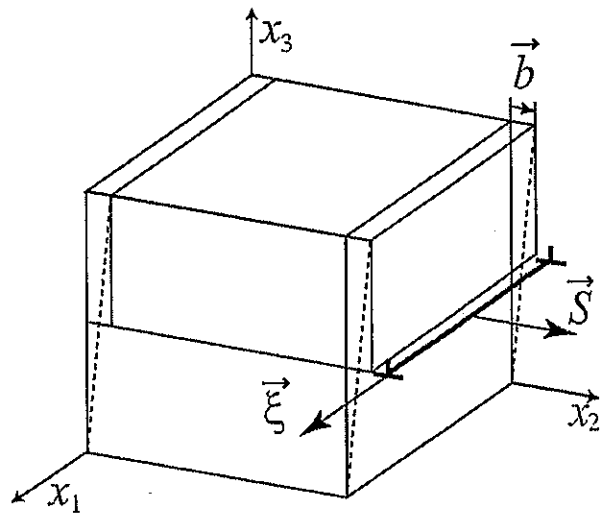


図1 転位の移動による物体の変形の模式図

の変形行列で表される。これらを基に以下の問いに答えよ。

問1 $\vec{\xi} = (1, 0, 0)$, $\vec{b} = (b, 0, 0)$, $\vec{S} = (0, 1, 0)$ の場合について、転位が距離1だけ移動した後の立方体の平均的な変形を表す変形行列 ε を書け。

問2 $\vec{\xi} = (1, 0, 0)$, $\vec{b} = (b_1, b_2, 0)$, $\vec{S} = (0, 0, -1)$ の場合について、転位が距離1だけ移動した後の立方体の平均的な変形を表す変形行列 ε を書け。

問3 問1の転位の移動が外力による弾性応力場 σ によってなされた場合、転位の移動に伴う系全体のポテンシャルエネルギーの変化(=外力に対して行った仕事) U は ε と σ の成分を用いて $U = -\sum \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}$ と表される。弾性応力場 σ が加えられたとき、問1の転位にかかる力のベクトル \vec{F} が $\vec{F} = -\text{grad}U$ で表されることを用いて、転位にかかる力の絶対値 $|\vec{F}|$ を b と σ_{ij} の成分を用いて書け。

材料基礎学

- 問 4 任意の転位の移動に伴う変形を考えるため、 $\vec{\xi} = (\xi_1, \xi_2, \xi_3)$, $\vec{b} = (b_1, b_2, b_3)$, $\vec{S} = (S_1, S_2, S_3)$ とし、 $|\vec{\xi}| = |\vec{S}| = 1$ とする。また、ベクトル $\vec{n} = \vec{\xi} \times \vec{S}$ を定義する。問 1, 問 2 の解答を基に考えると、変形行列の成分 ε_{ij} は \vec{n} と \vec{b} の成分で表されることが分かる。 ε_{ij} を \vec{n} と \vec{b} の成分で書け。
- 問 5 $\vec{n} = \vec{\xi} \times \vec{S}$ であることに注意して、弾性応力場 σ が加えられたときに転位にかかる力のベクトル \vec{F} を \vec{b} , $\vec{\xi}$, σ を用いて書け。

材料基礎学

[問題3]

液相から固相への相変態に関する以下の問に答えよ。

問1 溶けた純金属を鋳型に注入して冷却させたとき、鋳型表面から純金属の凝固が始まり、図1にあるように固相と液相との固液界面の位置が、凝固の進行に伴って右側に向かって移動した。このとき、界面の移動を鋳型、固相、および液相内部の伝熱にもとづいて考える。断熱性が高く固相や液相に比べて熱伝導率がきわめて小さい鋳型を用いると、図2に示すように、鋳型内部で大きな温度差が生じ、固相や液相の温度は実質的に低下しないものと仮定して取り扱うことができる。凝固開始直後において、固相および液相内の温度を $T=T_m$ (融点) とし、鋳型-固相界面 $x=0$ でつねに $T=T_m$ 、また鋳型は十分に厚く、鋳型の左端ではつねに $T=T_0$ であるとする。

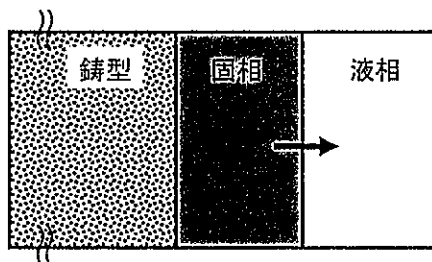


図1

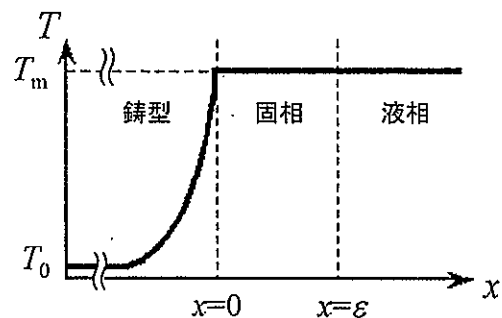


図2

(a) 鋳型内部の温度 T は、次の熱伝導方程式の解で与えられるとする。

$$\frac{T - T_m}{T_0 - T_m} = \operatorname{erf}\left(\frac{-x}{2\sqrt{\alpha t}}\right) \quad (1)$$

ここで erf は誤差関数、 t は時間、 x は鋳型-固相界面からの距離 (鋳型内方向へは負の値をとる)、 α は鋳型内の熱拡散係数である。鋳型内の温度勾配 $\frac{\partial T}{\partial x}$ を、 T_m 、 T_0 、 α 、 t 、および x を用いてあらわせ。なお誤差関数とその微分、および α は次式で与えられる (k 、 C 、 ρ は鋳型の熱伝導率、比熱、および密度)。

材料基礎学

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y \exp(-\eta^2) d\eta, \quad \frac{d}{dy} \operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-y^2), \quad \alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (2)$$

(b) $x=0$ における鋳型中の熱流束 q [$\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1}$] は, 熱伝導率 k を用いて

$$q_{x=0} = -k \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3)$$

で与えられるとする. $q_{x=0}$ を T_m, T_0, α, t および k を用いてあらわせ.

(c) 凝固に伴い, 固液界面は x 軸の正の方向に移動した. 鋳型-固相界面から測った固液界面の位置を ε としたとき, 凝固相が放出する熱量 q [$\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1}$] は

$$q = -\rho_M L \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (4)$$

で与えられるとする. ここで ρ_M は金属の密度, L は凝固潜熱である. この熱量がすべて鋳型中の熱流束 $q_{x=0}$ で取り去られると仮定すると $\frac{d\varepsilon}{dt}$ を求めることができる.

このとき $\frac{d\varepsilon}{dt}$ を $T_m, T_0, \alpha, t, k, \rho_M, L$ を用いてあらわせ.

(d) (c) で求めた結果を時間で積分すると ε をえる. ε を $T_m, T_0, \alpha, t, k, \rho_M, L$ を用いてあらわせ. また ε は時間 t の何乗に比例して増大することになるか記せ.

問 2 溶質濃度 C_0 の希薄二元合金を, 高温の液相状態からゆっくり冷却して凝固させた場合を考えよう(ここでは鋳型の影響は議論しない). この合金の状態図を図3に示す. 溶質濃度が小さい場合, その液相線および固相線は直線であると近似しよう. 凝固は温度 T_L で始まり, T_S において完了する. また凝固の過程において, 固相および液相内での溶質の拡散は十分速く, 溶質濃度 C_S の固相と溶質濃度 C_L の液相が平衡して共存するものとする. これを平衡凝固という.

(a) 温度 T_2 において共存する固相と液相の相対的な質量比を図3から求めよ.

(b) 凝固過程において, 固化した固相の質量割合を f_S , 固化しきらない残りの液相の質量割合を f_L としたとき, f_S および f_L を C_0, C_S および C_L を用いてあらわせ. な

材料基礎学

お $f_s + f_L = 1$ である。

- (c) 溶質濃度 C_0 の希薄二元合金が平衡凝固する場合、温度 T_1 における固相-液相の界面の溶質濃度分布はどのようになるか。図4のような、合金中の固液界面に着目し、位置 $x=a$ から $x=b$ の範囲における溶質濃度分布を解答用紙に図示せよ(図には初期濃度 C_0 についても記すこと)。
- (d) 実際の凝固では、固相、液相の拡散が凝固の進行に比べて遅く、平衡凝固にはならない。(c)において、液相内では拡散が十分で溶質濃度が均一であるが、固相内の溶質の拡散が固液界面の移動に比べてきわめて遅い場合はどのような溶質濃度分布となるか。温度 T_1 において、 $x=a$ から $x=b$ の範囲における溶質濃度分布を解答用紙に図示せよ(図には初期濃度 C_0 についても記すこと)。また溶質濃度分布がそのようになる理由も簡潔に述べよ。

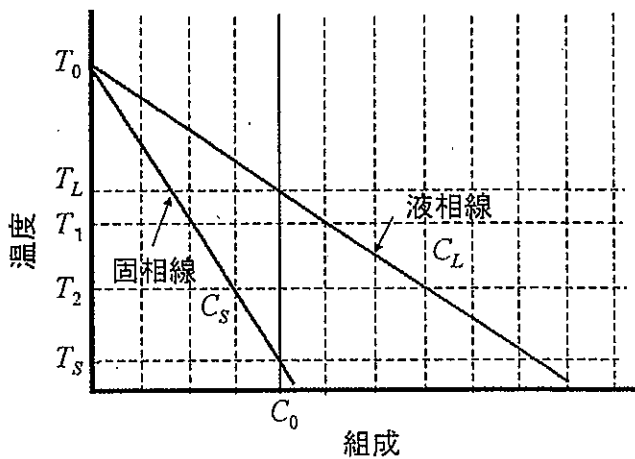


図3

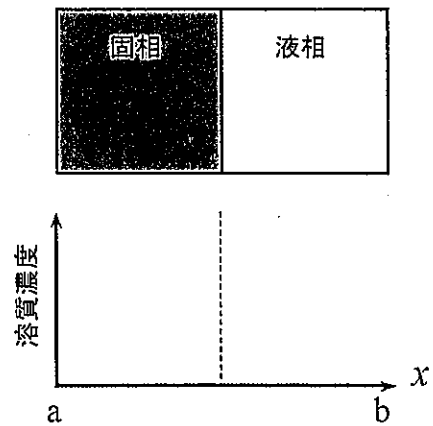


図4

材料基礎学

[問題4]

以下の問題について、空欄を最も適切な数字、式あるいは模式図で埋めよ。

分子についてシュレディンガー方程式を解くときに直観的にわかりやすいのは、分子の波動関数を各原子軌道関数の重ねあわせで記述する分子軌道法である。まず最も簡単な水素分子イオン H_2^+ について考えてみよう。分子全体のハミルトニアン \hat{H} は、次式 (1) で与えられる。

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_A} - \frac{e^2}{r_B} + \frac{e^2}{R_{AB}} \quad (1)$$

ここで、 m , e , \hbar はそれぞれ、電子の質量と電荷、そしてプランク定数を指す。この解 $\phi(r)$ を、A 原子、B 原子についての実数型の 1s 軌道関数である $\chi_A(r)$ と $\chi_B(r)$ の線形結合として次式 (2)

で書くことにする。

$$\phi(r) = c_A \chi_A(r) + c_B \chi_B(r) \quad (2)$$

レーリー・リッツの変分法によって、この分子に束縛された電子のエネルギー固有値を求め、 c_A と c_B の値を求めよう。

以下では、次の記号を用いることにする。

$$H_{ij} = \int \chi_i \hat{H} \chi_j dr, \quad S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dr \quad (3)$$

i と j は、それぞれ A または B である。エネルギー固有値 E は、

$$E = \frac{\int \phi(r) \hat{H} \phi(r) dr}{\int \phi(r) \phi(r) dr} = \frac{\sum_i \sum_j c_i H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i S_{ij} c_j} \quad (4)$$

となる。この E を最小にするためには、 c_A と c_B それぞれについて、 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ にすれば

良い。ここで $S_{AB} = S_{BA}$, $H_{AB} = H_{BA}$ であり、それぞれを S_{AB} , H_{AB} と書くことにする。また、原子軌道関数は規格化されてあるので $S_{AA} = S_{BB} = 1$ である。 $H_{AA} = H_{BB} = H_0$ と記すと、

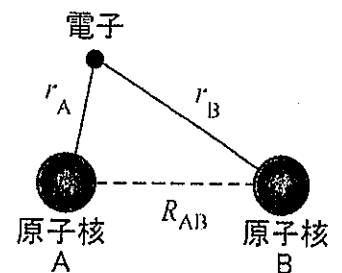


図1

水素分子イオン

材料基礎学

$$\begin{pmatrix} H_0 - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_0 - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad (5)$$

であり、その解は、次の永年方程式を解くことで与えられる。

$$\begin{vmatrix} H_0 - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_0 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6)$$

これを解くと、

$$\boxed{\text{(あ)}}$$

$$\boxed{\text{(い)}}$$

という2つの解が得られる。これを E_+ 、 E_- と呼ぶことにする。

この2つの解に対応する c_A と c_B の値は、分子軌道の規格化条件を考えると、

$$E_+ \text{ のとき } \boxed{\text{(う)}}$$

$$\boxed{\text{(え)}}$$

$$E_- \text{ のとき } \boxed{\text{(お)}}$$

$$\boxed{\text{(か)}}$$

となる。

次に、水素原子が等間隔で直線的に並んだ中性の H_3 分子を考えてみよう。その分子軌道を先の(2)式と同様に、次式で与えよう。

$$\phi(r) = c_A \chi_A(r) + c_B \chi_B(r) + c_C \chi_C(r) \quad (7)$$

ここで式を簡単にするために、 H_{ij} と S_{ij} について最隣接原子間以外でゼロと近似する。

この電子のエネルギー固有値を、1電子近似のもとで、上記と同じ手法で求めよう。

永年方程式は

$$\boxed{\text{(き)}}$$

であり、

その解である3つのエネルギー固有値をエネルギーの低い順に E_1 、 E_2 、 E_3 と呼ぶこと

材料基礎学

にすると, E_1, E_2, E_3 は順に,

(く)

(け)

(こ)

と求められる.

これらのエネルギー固有値 E_1, E_2, E_3 について, それぞれの c_A, c_B, c_C の値の比は,

E_1 のとき $c_A : c_B : c_C =$ (さ)

E_2 のとき $c_A : c_B : c_C =$ (し)

E_3 のとき $c_A : c_B : c_C =$ (す)

となる.

水素原子間の結合的相互作用が最大になるのは, エネルギー固有値が (せ) のとき

であり, 逆に反結合的相互作用が最大になるのは, エネルギー固有値が (そ) のとき

である.

最後に, 水素原子が等間隔で直線的に無限個並んだ中性の H_{∞} 分子を考えてみよう.

原子間隔を a とする. 上記と同じ手法で考えると, その解としての分子軌道は無限個

存在することになる. これらの分子軌道を波数 k で識別すると, 第一ブリルアンゾーン

での k の範囲は, (た) $\leq k \leq$ (ち) となる.

この範囲でエネルギー固有値が最小になる

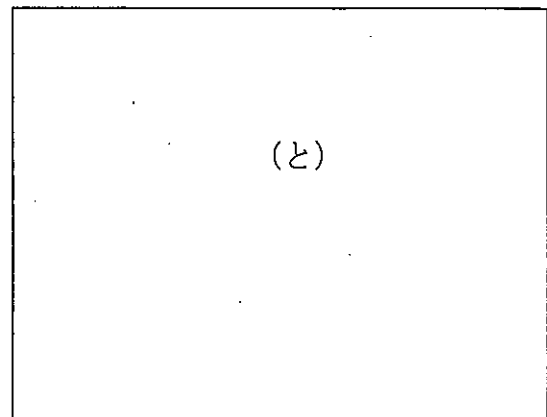
のは $k =$ (つ) のとき, 最大になるのは

$k =$ (て) のときである. また電子が占有し

ている準位のうち, エネルギー固有値が最大

になるもの (最高占有準位) の波動関数の形

状を模式的に描くと右図のようになる.



材料基礎学

[問題5]

文中の空欄に入るべき適当な語句、数値、式などを、解答用紙の対応する番号の欄に記入せよ。

結晶構造を記述する3次元空間群は、七つの結晶系に分類される。点対称要素を持たないかあるいは反転対称のみを持つ空間群は三斜晶系に属する。2回回転対称軸を一つのみ持つものは単斜晶系に、互いに直交する三つの2回回転対称軸のみを持つものは斜方晶系に、3回回転対称軸を一つのみ持つものは [1] 晶系に、4回回転対称軸を一つのみ持つものは [2] 晶系に、6回回転対称軸を一つのみ持つものは [3] 晶系に、3回回転対称軸を四つ持つものは [4] 晶系にそれぞれ属する。

ブラヴェ (Bravais) 格子は結晶の [5] 対称性を記述する格子形で、それぞれの結晶系については1種類から4種類の可能な格子がある。たとえば、三斜晶系と [3] 晶系については単純格子 (P) のみ、単斜晶系では単純格子と [6] 格子 (C)、斜方晶系ではその二つに加えてさらに [7] 格子 (I) および [8] 格子 (F) の合計4種類、[4] 晶系では単純格子と [7] 格子および [8] 格子の3種類がある。このうち [8] 格子においては、単位胞内の任意の位置 (x, y, z) に対して [9], [10], [11] が等価な位置になる。ここで、 x, y, z は格子ベクトルを基準とした単位胞内の座標である。

[1] 晶系においては、[3] 晶系と同様に単位胞を $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$ と取る場合と、 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma$ と取る場合とがある。後者のように取った場合は、この結晶系を [12] 晶系と呼ぶ。なお、 a, b, c は格子ベクトル a, b, c の長さ、 α, β, γ はそれぞれ b と c のなす角、 c と a のなす角、 a と b のなす角である。

[1] 晶系のブラヴェ格子は単純格子、[12] 晶系のブラヴェ格子も単純格子ではあるが、[12] 格子 (R) と呼ばれる。

銅や γ 鉄は [13] 構造をとる。この構造は [14] 晶系に属し、ブラヴェ格子は [15] 格子である。格子ベクトルの大きさは $a = b = c$ 、ベクトル間の角度は $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ であり、単位胞には原子が [16] 個含まれる。格子ベクトルの取り方を変えて、単位胞内に含まれる原子が1個であるような単位胞 (基本単位胞) を取ることもできる。そのような格子ベクトルを a', b', c' とすると、これらはもとの [15] 格子の格子ベクトル a, b, c を用いて次のように表される。

$$a' = \boxed{\quad [17] \quad} \quad (1)$$

$$b' = \boxed{\quad [18] \quad} \quad (2)$$

$$c' = \boxed{\quad [19] \quad} \quad (3)$$

材料基礎学

各ベクトルのなす角は、 $\alpha = \beta = \gamma =$ [20] である。この新しい結晶構造は [21] 晶系に属する。格子ベクトルが p, q, r である単位胞の体積 V を求める一般的な公式は

$$V = \text{[22]} \quad (4)$$

と表されるが、これにしたがってこの基本単位胞の体積 V' を計算し、 a を用いて表すと [23] となる。

単位胞が基本単位胞でない場合、回折実験においてある種の回折線が系統的に現れなくなる。[15] 格子の場合は、回折線の指数（面指数） h, k, l が [24] という条件をみたす回折線のみが観測される。すなわち、観測される回折線の面指数は、面間隔の広いほうから順に [25], [26], [27], [28], ... となる。これに対し、基本単位胞をとった場合はすべての指数の回折が現れる。例えば上述の回折線は基本単位胞にもとづく指数 h', k', l' ではそれぞれ 100, 110, 211, 210 と表される。

γ 鉄に固溶した炭素は [13] 構造の単位胞の中心位置、すなわち座標 $(1/2, 1/2, 1/2)$ で表される位置を占める。この位置は [29] 格子間位置と呼ばれる。母格子原子を M 、この格子間位置を占める原子を X として、 X がこの格子間位置およびそれと等価な位置すべてを占めたとすると、その物質（化合物）の化学組成は [30] となる。この結晶構造は [31] 型構造として知られている。

[13] 構造における [29] 格子間位置の点対称性は母格子と同じであり、この位置を占めるのが単独の原子であれば結晶の対称性は変わらない。これに対し、その位置を対称性の低い分子が占めると結晶全体の対称性が低下することがある。硝酸ナトリウム NaNO_3 結晶の構造はそのように理解することができる。 Na^+ イオンは [13] 構造と同様に配列し、 NO_3^- イオンは [29] 格子間位置に対応する位置を占めている。 NO_3^- は N を中心として O が頂点に位置した正三角形のイオンであり、 NaNO_3 結晶においてはその三角形の面が [15] 格子の単位胞の体対角線の方に垂直に配列する。このため、[13] 構造の基本単位胞に対する格子ベクトル a', b', c' について、 $a' = b' = c'$ は保たれるが、角度 α, β, γ が [20] でなくなる。すなわち、[14] 晶系を特徴的づける対称性である [32] のうちの [33] が失われ、結晶系は [34] 晶系となる。