

2020 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 A

120 点満点

9 : 30 ~ 11 : 30

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 7 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。

白紙

材料基礎学 A

[問題 1]

《文章 A》～《文章 C》を読んで、問 1， および問 2 に答えよ。図 1 のような二次元正方格子上的 A-B 二元固溶体を考え、正則溶体モデルにより固溶体のギブズエネルギー、界面エネルギー、析出過程を記述する。格子点は A, B いずれかの原子により必ず占有されるものとする。

(つまり、原子空孔は考えない。) また、B の組成 (モル分率) を c_B としたとき、各格子点における A, B 原子の存在確率は、それぞれ固溶体中の原子 A, B の組成 $(1-c_B)$, c_B に等しい。

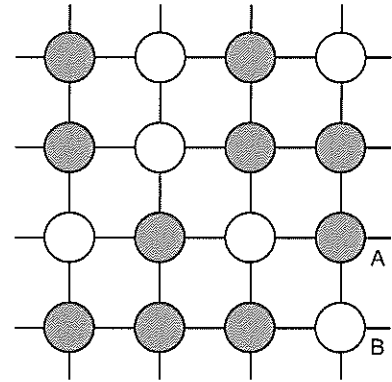


図 1

《文章 A》

まず、二次元正方格子における正則溶体モデルのエンタルピーを導出する。ここでは、最近接原子対の結合エネルギーのみを考慮し、結合エネルギーの和をエンタルピーと考える。最近接原子対は A-A, B-B, A-B の三種類であり、一原子対あたりの結合エネルギーをそれぞれ ε_{AA} , ε_{BB} , ε_{AB} とする。格子点 N 個あたりの原子対の総数をそれぞれ n_{AA} , n_{BB} , n_{AB} とすると、格子点 N 個あたりのエンタルピー H は、

$$H = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

となる。ここでは、 N は十分に大きく、格子の端による影響は無視できるものとする、原子対の総数 n_{AA} , n_{BB} , n_{AB} は N, c_B を用いて、

$$n_{AA} = \boxed{\text{イ}}, \quad n_{BB} = \boxed{\text{ウ}}, \quad n_{AB} = \boxed{\text{エ}} \quad (2)$$

と表される。よって、固溶体の格子点 N 個あたりのエンタルピーは、式(1), (2)より

$$H = \boxed{\text{オ}} \quad (3)$$

と導出される。

また、混合のエンタルピー ΔH は、固溶体と同じ二次元正方格子上的純物質におけるエンタルピーを基準とした固溶体のエンタルピーである。よって、純物質 A および B の格子点 N 個あたりのエンタルピーをそれぞれ H_A^0 , H_B^0 とすると、格子点 N 個あたりの混合のエンタルピーは、 $\Delta H = H - [H_A^0(1-c_B) + H_B^0c_B]$ と表される。純物質 A および B のエンタルピーは、

材料基礎学 A

$$H_A^0 = \boxed{\text{カ}}, \quad H_B^0 = \boxed{\text{キ}} \quad (4)$$

となるので、格子点 N 個あたりの混合のエントロピーは、 $\Delta H = 4N\omega c_B(1-c_B)$ と書くことができる。ここで、相互作用パラメータ ω は、 $\varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$ を使って、

$$\omega = \boxed{\text{ク}} \quad (5)$$

と表される。

次に、正則溶体モデルにおける原子配置のエントロピーの表式を導出する。格子点 N 個に、 $N_A (= N(1-c_B))$ 個の A 原子と $N_B (= Nc_B)$ 個の B 原子が不規則に分布している場合、格子点 N 個に、 N_A 個の A 原子と N_B 個の B 原子を配置させる微視的状态の総数 W は $\boxed{\text{ケ}}$ である。格子点 N 個あたりの混合のエントロピーは、ボルツマン定数 k_B 、およびスターリングの近似式 $\ln N! = N \ln N - N$ を使って、 $\Delta S = \boxed{\text{コ}}$ となる。純物質 A, B のエントロピーは無視できるとすると、最終的に、温度 T における固溶体のギブズエネルギーは、 $G = H_A^0(1-c_B) + H_B^0c_B + \Delta H - T\Delta S$ と表される。

《文章 B》

図 2 のような二次元正方格子上的 A-B 二元固溶体 α と β の整合界面 (α/β 界面) を考え、《文章 A》と同様の近似により、固溶体 α と固溶体 β の界面エネルギーを導出する。

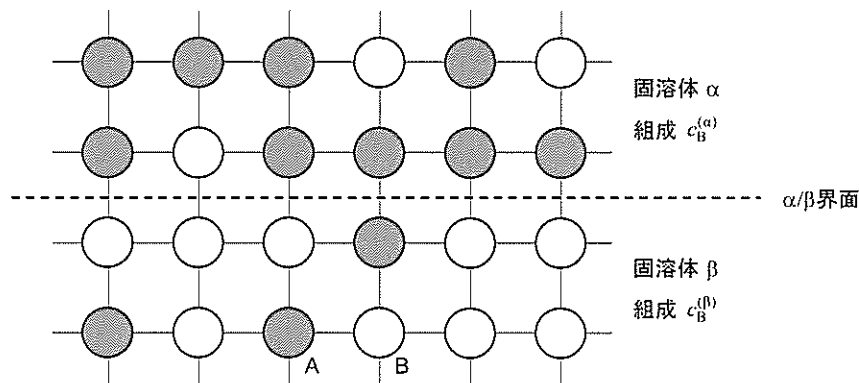


図 2

界面エネルギーは、界面をまたぐ原子対の結合エネルギー変化と定義する。つまり、固溶体 α および固溶体 β における原子対の結合エネルギーを基準とした α/β 界面をまたぐ原子対の結合エネルギーである。この場合、原子対 n 個あたりの界面エネルギー Γ は、

材料基礎学 A

$$\Gamma = E_{\alpha\beta} - \frac{E_{\alpha\alpha} + E_{\beta\beta}}{2} \quad (6)$$

である。ここで $E_{\alpha\alpha}, E_{\beta\beta}$ はそれぞれ固溶体 α および固溶体 β における原子対 n 個あたりの結合エネルギー、 $E_{\alpha\beta}$ は α/β 界面をまたぐ原子対 n 個あたりの結合エネルギーである。固溶体 α における原子 B の組成を $c_B^{(\alpha)}$ 、固溶体 β における原子 B の組成を $c_B^{(\beta)}$ とすると、 $n, c_B^{(\alpha)}, c_B^{(\beta)}, \varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}$ から必要なものを用いて

$$E_{\alpha\alpha} = \boxed{\text{サ}}, \quad E_{\beta\beta} = \boxed{\text{シ}} \quad (7)$$

と書ける。次に、 α/β 界面をまたぐ原子対 n 個あたりの原子対 A-A, B-B, A-B の総数をそれぞれ $n_{AA}^{(\alpha-\beta)}, n_{BB}^{(\alpha-\beta)}, n_{AB}^{(\alpha-\beta)}$ とすると、

$$n_{AA}^{(\alpha-\beta)} = \boxed{\text{ス}}, \quad n_{BB}^{(\alpha-\beta)} = \boxed{\text{セ}}, \quad n_{AB}^{(\alpha-\beta)} = \boxed{\text{ソ}} \quad (8)$$

であり、 α/β 界面をまたぐ原子対 n 個あたりの結合エネルギーは、 $E_{\alpha\beta} = \boxed{\text{タ}}$ となる。よって、式(6)より、原子対 n 個あたりの界面エネルギー Γ は、 $n, c_B^{(\alpha)}, c_B^{(\beta)}, \omega$ を用いて、 $\Gamma = \boxed{\text{チ}}$ と表される。

《文章 C》

二次元正方格子上的 A-B 二元固溶体において、温度 T のとき、組成 $c_B = c_0 (< 0.5)$ の過飽和固溶体 α から固溶体 β が析出する過程について、 $\omega > 0$ の場合の正則溶体モデルを用いて考える。温度 T における固溶体 α および β の原子 B の平衡組成をそれぞれ $c_B^{(\alpha)}, c_B^{(\beta)}$ ($c_B^{(\alpha)} < c_B^{(\beta)}$) とする。このとき、核生成・成長によって固溶体 β の析出がおこる組成範囲は、 $c_0, c_B^{(\alpha)}, c_B^{(\beta)}, \omega, k_B, T$ から必要なものを用いて、 $\boxed{\text{ツ}} < c_0 < \boxed{\text{テ}}$ となる。

いま、過飽和固溶体 α から平衡組成をもつ正方形の固溶体 β の核が生じたとする。 α/β 界面は《文章 B》と同様に記述できるとし、最近接格子点を結ぶ線に平行であるとすれば、臨界核サイズをもつ核の 1 辺を構成する原子数 N^* は、一格子点あたりの核生成の駆動力 Δg_v 、および一原子対あたりの界面エネルギー γ を用いて $N^* = \boxed{\text{ト}}$ と表される。ただしここでは、原子数は連続的な値としてみなすことができるとし、駆動力は負の値をとる。また、弾性ひずみエネルギーは考慮しない。このとき、 α/β 界面近傍では局所的に平衡組成になっており、原子 B の組成分布は図 3 のようになる。核生成の駆動力 Δg_v は、

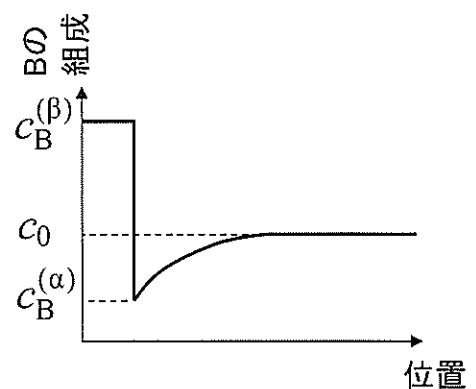


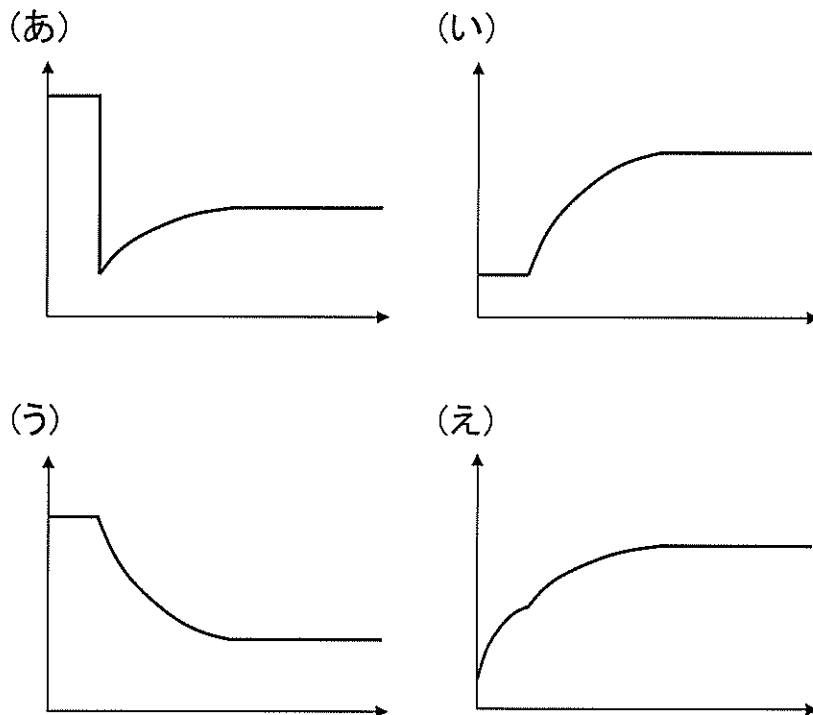
図 3

材料基礎学 A

組成 c_0 の過飽和固溶体 α における原子 A, B の化学ポテンシャル $\mu_A^{(0)}, \mu_B^{(0)}$, および平衡組成の固溶体 β における原子 A, B の化学ポテンシャル $\mu_A^{(\beta)}, \mu_B^{(\beta)}$ (いずれも一原子あたり) を用い, $\Delta g_v =$ となる. $\mu_A^{(0)} = \mu_A^{(\beta)}$ と近似できる場合, Δg_v は $c_0, c_B^{(\alpha)}, c_B^{(\beta)}, \omega, k_B, T$ から必要なものを用いて, $\Delta g_v =$ と表される. 考慮している組成範囲においては, 温度が下がるにつれて平衡組成 $c_B^{(\beta)}$ が大きくなり, 駆動力 Δg_v は負に大きくなる. 一方, 界面エネルギーは $\gamma = \Gamma/n$ であるので, $\Gamma =$ を考慮すれば, $c_B^{(\beta)}$ が大きくなると界面エネルギーも大きくなる. したがって, 両者の競合によって臨界核サイズとその組成が決まる.

問 1 空欄 ~ を適切な式で埋めよ.

問 2 波線部について, 図 3 と同じ領域における原子 B の化学ポテンシャル (縦軸) と位置 (横軸) はどのような関係となるか. 以下の (あ) ~ (え) より選べ.



材料基礎学 A

[問題 2]

金属材料の塑性変形に関する《文章 A》および《文章 B》を読んで以下の問 1, 問 2 に答えよ。なお, 取り扱う材料は等方弾性体であり, μ は剛性率, b はバーガースベクトルの大きさである。

《文章 A》

金属材料の塑性変形は主として転位のすべり運動によって生じる。まず単結晶試料において, 一軸の引張応力 σ の下でのすべり運動について考える。あるすべり系 (すべり面・すべり方向の組み合わせ) に作用する分解せん断応力 τ_c は, 引張軸とすべり面法線のなす角を χ , 引張軸とすべり方向のなす角を λ とすると, σ , χ , λ を用いて,

$$\tau_c = \boxed{\text{ア}} \quad (1)$$

と書ける。この τ_c がある臨界の値に達すると, そのすべり系の活動によるすべり変形が開始する。一般的な面心立方金属の場合には, 結晶学的に等価なすべり系が $\boxed{\text{イ}}$ 個存在する。引張方向が $[531]$ (図 1 の $[001]$ ステレオ投影図における黒点) であるとき, 最初に活動すると考えられるすべり系 (主すべり系) は $\boxed{\text{ウ}}$ であり, そのすべり系に対するシュミット因子は $\boxed{\text{エ}}$ である。

金属材料を強化するためには, 塑性変形を担う転位のすべり運動を抑制することが重要であり, その強化法は一般に析出強化, $\boxed{\text{オ}}$, $\boxed{\text{カ}}$, $\boxed{\text{キ}}$ などに分類される。これらのうち析出強化は転位と析出物の相互作用によって材料を強化する方法である。以下では析出強化について考える。図 2 に示すように, あるすべり系に作用するせん断応力 τ の下で, そのすべり系の転位運動がすべり面上で間隔 L だけ離れた析出物により止められている状態を考える。析出物は半径 r の球形状であり, その中心はすべり面上に存在するものとする。また, L は正確には隣合う析出物の表面から表面の距離で

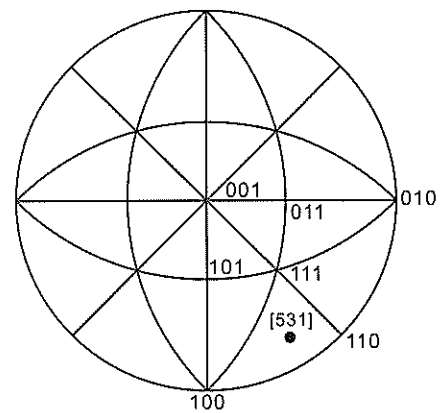


図 1

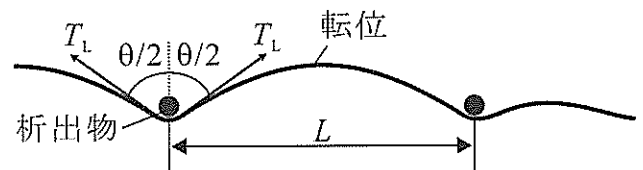


図 2

材料基礎学 A

あるが、ここでは簡単のため析出物の中心間の距離とする。いま、析出物の両側で転位の張り出しが生じ、析出物から受ける抵抗力 F と転位の線張力 T_L が釣り合っている状態を考える。転位が析出物を切断して進むためには、転位の線張力による力が析出物の最大の抵抗力 F_M に打ち勝つまで転位が張り出す必要がある。そのときの転位の張り出し角 θ の臨界値を θ_c とすると、 F_M は T_L , θ_c を用いて、

$$F_M = \boxed{\text{ク}} \quad (2)$$

と表される。ここで、転位の線張力を $T_L = \mu b^2 / 2$ とすると、転位が析出物を切断して進むためには、 τ を臨界の値 $\boxed{\text{ケ}}$ よりも大きくする必要がある。

転位が析出物を切断して進むとき、析出物内部の摩擦応力 τ_p のみが転位運動に対する抵抗として働くとすると、析出物の最大の抵抗力 F_M は τ_p , b , r を用いて $\boxed{\text{コ}}$ と書ける。

そのため、析出物半径 r がある臨界の大きさ $\boxed{\text{サ}}$ 以上になると、転位は析出物を切断して進むことができなくなる。このような場合であっても、 $\boxed{\text{シ}}$ 機構が働けば、析出物のまわりに $\boxed{\text{ス}}$ を残すことによって、転位は析出物を乗り越えて進むことができる。

問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{ス}}$ を適切な式もしくは語句で埋めよ。

ただし、 $\boxed{\text{サ}}$ の解答には、 μ , b , τ_p を用いること。

《文章 B》

図3のように、転位が A, B, C, D の各位置に存在する短距離障害物 (固溶元素や十分に小さい析出物など) によってその運動が阻害された状態 (状態1) から、すべり系に作用するせん断応力 τ の下で、B に存在する障害物を乗り越えて状態3 のようになる過程をエネルギーの観点から考える。転位に対する格子摩擦が無視できるほど小さい場合、転位が B に存在する障害物の端から逆の端まで進む (状態1 → 状態2) ことができれば、D に存在する障害物までの間には転位運動に対する障害が存在しないため状態3 にまで瞬時に到達する。このとき、転位は B の所では距離 d 移動するが A, C では動かないとすると、全体としての移動距離は $d/2$ と近似できる。この間に外部負荷応力のなす仕事 W が B の障害物を乗り越

材料基礎学 A

えるために必要なエネルギー E_0 と等しくなれば, 状態 1 から状態 3 へと変化すると考えることができるため, 状態 1 から状態 3 へと変化するときに必要なせん断応力 τ_c^* は b, d, l, E_0 を用いて,

$$\tau_c^* = \boxed{\text{セ}} \quad (3)$$

と表すことができる.

外部負荷応力 τ がこの値よりも小さければ, 転位は B の位置の障害物を乗り越えることができない. しかし有限温度では結晶を構成する各々の原子は格子点を中心に熱振動しており, 転位運動には, 外部からの仕事に加えて, 原子の熱振動のエネルギーも利用することができる (転位の熱活性化過程). すなわち $E = E_0 - W$ の分だけ熱エネルギーによって供給されれば状態 1 の転位は B の障害物を越えて状態 3 となることができる. このとき, 図 3 において転位が B に存在する障害物を乗り越える頻度 p は,

$$p = v \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (4)$$

と表される. ここで v は長さ $2l$ の転位素片の熱振動数, k_B はボルツマン定数, T は温度である. 状態 2 \rightarrow 状態 3 の過程では転位運動に対する障害がなく, この過程での時間は非常に短いと考えることができるため, 状態 1 \rightarrow 状態 3 になるときの転位の平均速度は $\bar{V} = \alpha p l$ と書ける (α は定数). そのため, 有限の温度 T において転位を平均速度 \bar{V} で運動させるために必要な応力 $\tau_c^*(T)$ は,

$$\tau_c^*(T) = \boxed{\text{ソ}} \quad (5)$$

と温度の関数で表すことができる.

問 2 空欄 $\boxed{\text{セ}}$, $\boxed{\text{ソ}}$ を適切な式で埋めよ. 導出過程も記述すること.

ただし, $\boxed{\text{ソ}}$ の解答には, $b, d, l, E_0, v, k_B, T, \bar{V}, \alpha$ を用いること.

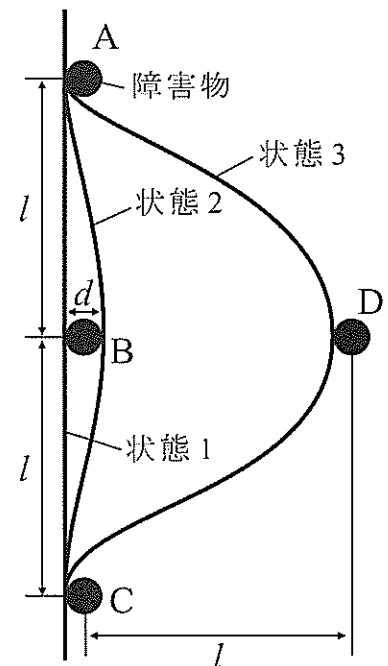


図 3

2020 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 B

180 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。

白紙

材料基礎学 B

[問題 1]

物質の酸化と還元に関する《文章 A》および《文章 B》を読み、問に答えよ。なお、 R は気体定数とする。また、自然対数および常用対数はそれぞれ \ln および \log と表記する。

《文章 A》 M および O_2 の擬二元系について考える。この系では温度 T において、固相 M と気相 O_2 に加え、固相の定比化合物 MO および MO_2 が熱力学的に安定に存在している。以下、温度 T で M , MO , MO_2 が安定となる平衡酸素分圧について、化学ポテンシャル図を用いて考察しよう。なお、ここで考える固相は標準状態で組成幅は無視できるものとし、気相は理想気体として扱うものとする。また、 M の活量（ラウール基準）および酸素分圧（基準圧力は標準状態圧力）をそれぞれ a_M および p_{O_2} 、温度 T における成分 i ($i = M, O_2$) の化学ポテンシャルおよび標準化学ポテンシャルをそれぞれ μ_i および μ_i^0 、固相 j ($j = M, MO, MO_2$) の標準生成ギブズエネルギーを $\Delta_f G_j^0$ と表記する。

まず、 MO_2 に注目しよう。 MO_2 1 mol あたりのギブズエネルギーは、成分 M および O_2 の化学ポテンシャルを用いて と表すことができる。 M および O_2 の化学ポテンシャルは、その標準化学ポテンシャル、および a_M または p_{O_2} を用いて表されることから、 MO_2 存在下において、 a_M , p_{O_2} および $\Delta_f G_{MO_2}^0$ の間には $\Delta_f G_{MO_2}^0 =$ の関係が存在する。同様に考えると、 MO および M の存在下では、 a_M , p_{O_2} および標準生成ギブズエネルギーの間に、それぞれ $\Delta_f G_{MO}^0 =$ および $\Delta_f G_M^0 =$ $= 0$ の関係が存在する。

(a) これらの関係を用いて化学ポテンシャル図を描くことで、 M , MO および MO_2 が熱力学的に安定となる平衡酸素分圧 $p_{O_2}^{eq}(M)$, $p_{O_2}^{eq}(MO)$ および $p_{O_2}^{eq}(MO_2)$ を求めることができる。いま、 $\Delta_f G_{MO}^0 = -6RT$, $\Delta_f G_{MO_2}^0 = -9RT$ であるとする、温度 T における各固相の平衡酸素分圧の範囲は、それぞれ $p_{O_2}^{eq}(M) \leq$, $\leq p_{O_2}^{eq}(MO) \leq$, $\leq p_{O_2}^{eq}(MO_2)$ となる。

材料基礎学 B

問1 空欄 ~ を適当な数式で埋めよ。

問2 下線部(a)について, M , MO , および MO_2 存在下における a_M と p_{O_2} の関係を解答用紙の $\ln p_{O_2} - \ln a_M$ 平面上に実線で図示せよ。なお, 直線部分の描画には定規を用い, 各軸との交点の値は必ず明記すること。また, 平衡状態で実現し得る領域 (安定領域) のみ二重線 (——) で示し, 空欄 および にあてはまる数値を e (自然対数の底) のべき乗の形で表せ。

《文章 B》 A君は, 電気分解の実験をしようと, 図1に示すような電解装置を用意した。

(b)電解液には濃度 0.50 mol L^{-1} の Na_2SO_4 水溶液, アノードとカソードには同一の形状をもつ短冊状の白金板を用いた。電解液へ垂直に同じ深さまで浸漬した2枚の電極は, 互いに平行 (電極間距離 d) になるように固定し, 銅リード線を使ってそれぞれを直流電源の端子へと接続した。電解液は磁気攪拌子を使って攪拌した。電解液の温度は 298 K に保った。

直流電源のスイッチを入れ, 電流値を一定値 200 mA に設定して電解を始めたところ, それぞれの電極において気体の発生がみられた。水溶液の液性を考慮すれば, アノードとカソードにおける主反応は

アノード

カソード

と書ける。電解を始めてしばらくすると反応は定常になり, 直流電源の端子間電圧は一定値 3.0 V となった。このとき(c)電源から供給している電力は W である。

次にA君は, 参照電極, 塩橋, 電位差計を2セット用意し, 電気分解中のアノードとカソードの電極電位を実測した。直流電源に設定する電流値を 10 mA から 200 mA の範囲のいくつかの値に設定し, 定常時のアノードとカソードの電極電位をそれぞれ読み取ってグラフ用

材料基礎学 B

紙にプロットすることで図 2 のような電流-電位曲線を得た. この曲線の形状から, 電極反応の交換電流密度は (a) { アノードでの反応 / カソードでの反応 } のほうが大きなことがうかがわれる. また, 分極抵抗は, 過電圧の絶対値が増大するとともに, (b) { カソードでは減少しアノードでは増大する / カソードでは増大しアノードでは減少する / カソードとアノードの両者とも減少する / カソードとアノードの両者とも増大する } ことがわかる.

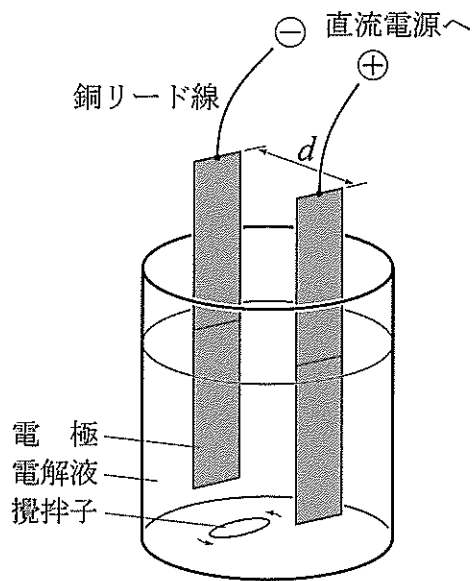


図 1

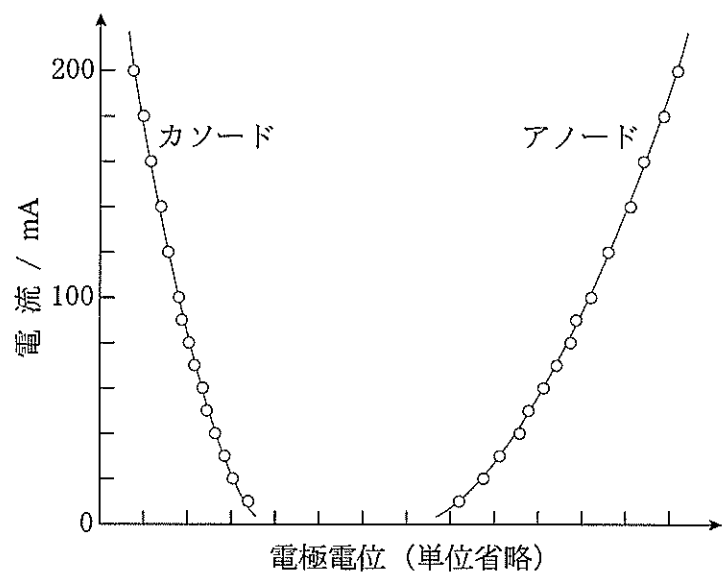


図 2

問 3 下線部(b)に関連し, 水溶液の pH を横軸に, 溶存化学種 X のモル濃度 $[X]$ の対数値を縦軸にとった主変数図を描き, 濃度 0.50 mol L^{-1} の Na_2SO_4 水溶液の pH を考察する.

(1) 解答用紙のグラフに, 各化学種の濃度 $[\text{H}^+]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{HSO}_4^-]$ を表す線, ならびにシステムポイントを描き加えて主変数図を完成させよ. ただし反応 $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ の酸解離定数 K_a は 1.0×10^{-2} とせよ. 直線部分の描画には定規を用いること.

(2) Na_2SO_4 を純水に溶解させた際のプロトン均衡式を書け.

(3) 主変数図から濃度 0.50 mol L^{-1} の Na_2SO_4 水溶液の pH を読み取り, 小数第一位まで答えよ.

材料基礎学 B

問4 ~ の空欄を適当な反応式もしくは数値で埋めよ。

問5 反応 および反応 の標準電極電位 (298 K) をそれぞれ計算し、小数第二位まで答えよ。必要なら、以下の定数および熱力学データ (298 K) を使え。

$$\text{気体定数 } R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Faraday 定数 } F = 96.49 \times 10^3 \text{ C mol}^{-1}$$

$$\text{水酸化物イオンの標準生成ギブズエネルギー } \Delta_f G_{\text{OH}^-(\text{aq.})}^0 = -157.298 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\text{水の自己プロトリス定数 } K_w = 1.00 \times 10^{-14}$$

問6 下線部(c)について、A君は、電流値を 200 mA に保ったまま、直流電源から供給される電力を削減する方策を考えた。その方策として妥当なものを3つ、理由とともに答えよ。

問7 下線部(コ)および(サ)について、括弧内の / で区切られた語句から正しいものを選び。

材料基礎学 B

[問題 2]

X 線や電子線の回折に関する《文章 A》, 《文章 B》を読み問に答えよ。

《文章 A》

平坦な表面を持つ物質の上部から, X 線や電子線, 中性子線などの量子線をプローブとして入射すると, それらは物質に対するそれぞれの透過能に応じたある深さまでの領域で回折現象をおこす. 入射量子線の波数ベクトルが \vec{k} , 回折量子線の波数ベクトルが \vec{k}' であるとき, 原点 O で散乱が起こった場合と, そこから \vec{r} だけ離れた点 P で散乱が起こった場合の行路差 ΔL は, 散乱を弾性散乱 ($|\vec{k}| = |\vec{k}'|$) とすると, \vec{k} , \vec{k}' , \vec{r} , $|\vec{k}|$ を用いて

$\Delta L =$ と書ける. 結晶からの回折量子線の振幅 F は, 物質内において量子線と相互作用する領域に含まれる N 個の原子のうちの j 番目の原子からの散乱における行路差 ΔL_j , 原子散乱因子 f を用いて

$$F = \sum_{j=1}^N f \exp\left(i \frac{2\pi}{\lambda} \Delta L_j\right) \quad (1)$$

と書くことができる. ただし, ここでは純物質を考え, 原子散乱因子 f は全ての原子に対して同一とする. λ は量子線の波長である. i は虚数単位である. N は十分に大きいとする.

量子線として, 低エネルギーの電子線を考える. この電子線の波長を求めてみよう. この場合, 自由電子の波動関数を考えればよい. 簡単のため 1 次元で考えると, 自由電子の波動関数 $\phi(x)$ は $\phi(x) = A \exp(ik_e x)$ と表すことができる. k_e は波数, x は位置, A は規格化定数ある.

運動量の演算子 \hat{p} がプランク定数を 2π で割った値 \hbar を用いて $\hat{p} = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ で与えられることから,

自由電子のエネルギー E と波数 k_e の関係は, 電子の質量 m などを用いて $E =$ と書ける.

ここからエネルギー E の電子線の波長は $\lambda_e =$ と求められ, 数 10 eV のエネルギーの電子線の波長は結晶中の原子間隔とおおよそ等しい. ところで, 低エネルギーの電子線の透過能は非常に小さい. このため物質の表面に低エネルギー電子線を照射した場合の回折は, 近似的に物質の最表面の原子からの電子回折を考えることで説明することができる.

図 1(a) のように $x y$ 平面 ($z = 0$) が単結晶試料表面となるように試料を配置し, ここに垂直に低エネルギー電子線を入射させる. 入射電子線の波数ベクトルを $\vec{k} = (0, 0, k_z)$, 回折電子線の波数ベクトルを $\vec{k}' = (k'_x, k'_y, k'_z)$ とする. 最表面の原子配列の 2 つの基本並進ベクト

材料基礎学 B

ルが \vec{a}_1, \vec{a}_2 であり、単位胞には一つの原子が存在するとする。式(1)の F を計算すると、2 つの基本並進ベクトル \vec{a}_1, \vec{a}_2 から計算される逆格子ベクトル \vec{b}_1, \vec{b}_2 を用いて、回折電子線の波数ベクトル \vec{k}' の表面平行方向の成分 \vec{k}'_{xy} は $\vec{k}'_{xy} = s\vec{b}_1 + t\vec{b}_2$ となる (s, t は整数)。回折が起こる波数ベクトル $\vec{k}' = (k'_x, k'_y, k'_z)$ を 3 次元逆格子空間で表示すると、回折は $\{ \text{3次元格子点上 / 直線上 / 2次元格子点上} \}$ で起こる。

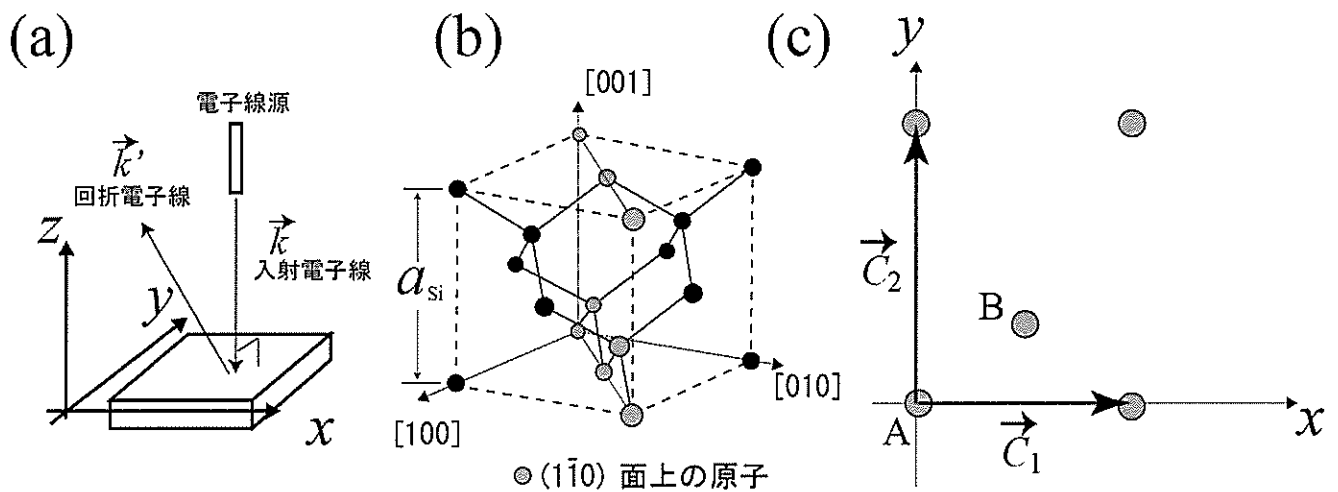


図 1

問 1 空欄 ~ を適切な式で埋めよ。 $\{ \}$ は解答欄の図を参考に適切な語句を選択せよ。

問 2 試料としてダイヤモンド構造をもつ Si の単結晶を用い (図 1(b)), この $(\bar{1}10)$ 表面に垂直に電子線を入射させる。 x 軸が $[110]$ 方向に、 y 軸が $[001]$ 方向になるように結晶を配置する。 $(\bar{1}10)$ 表面の最表面 ($z = 0$) の原子配列の単位胞は図 1(c) のように表される。この単位胞内には図 1(c) に示すように位置の異なる 2 つの Si 原子が存在しており、これらをそれぞれ A-Si 原子、 B-Si 原子と呼ぶことにする。この表面の原子配置には映進対称性がある。つまり、鏡映操作に続いて鏡面に平行な並進操作を行う映進操作によって A-Si 原子を B-Si 原子の位置に移すことができる。また、並進操作における並進ベクトルの大きさ・方向も含め、全く同じ映進操作で B-Si 原子を A-Si 原子の位置に移すことができる。鏡映操作における鏡面 (映進面) と結晶表面は互いに垂直である。

材料基礎学 B

- (1) $\text{Si}(1\bar{1}0)$ 表面には 2 個の映進面がある。解答欄にそのうちの一つが示されている。もう一つの映進面を解答欄に描け。
- (2) (1) で描いた映進面と解答欄に示した座標軸が交わる点に座標の原点をとりなおす。新しい座標における単位胞内での B-Si 原子の位置ベクトル $\vec{\tau}_B$ を A-Si 原子の位置ベクトル $\vec{\tau}_A$ とこの表面の基本並進ベクトル \vec{c}_1, \vec{c}_2 (図 1(c) 参照) のうち必要なものを用いて表せ。
- (3) この表面の逆格子ベクトル \vec{d}_1, \vec{d}_2 を Si の格子定数 a_{Si} (図 1(b) 参照) を用いて書け。
- (4) この表面からの回折電子線の波数ベクトル \vec{k}' の表面平行方向の成分が $\vec{k}'_{xy} = s\vec{d}_1 + t\vec{d}_2$ (s, t は整数) のとき、回折電子線の振幅 F を $\vec{\tau}_A, s, t, \vec{k}'_{xy}, N, f$ の中から必要なものを用いて表せ。また、 \vec{k}'_{xy} が映進面に平行である場合の消滅則を s, t を用いて書け。導出過程も書け。
- (5) $(1\bar{1}0)$ 表面上での A-Si 原子と B-Si 原子の座標を決定し、この表面からの回折の消滅則を s, t を用いて示せ。

《文章 B》

$(1\bar{1}0)$ 面を表面としている Si 結晶に X 線をあてると、結晶内部の有限の深さまで進入し、それぞれの原子位置で散乱された波は結晶外部の十分遠い位置で干渉効果によって回折スポットを与える。Si 結晶の厚さが X 線の透過能と比べて十分薄い場合を考える。

問 3 Si 結晶は図 1(b) に示すようにダイヤモンド構造を持つ。Si の結晶構造因子を記せ。ただし Si 原子の原子散乱因子 f_{Si} 、整数 h, k, l を用い、因数分解可能な部分は因数分解して示すこと。

問 4 問 3 で結晶構造因子が 0 となる条件を求めよ。また、問 2(5) の結果と比較し、得られた消滅則が問 2(5) で導出した消滅則とどのような関係にあるかについて説明せよ。説明

材料基礎学 B

するに際し、問 2 で使用した c_1, c_2 のベクトルを図 1(b) の [100], [010], [001] 方向のベクトルに対する指数の表示に変換して比較すること。

問 5 結晶を Si の (111) 面を表面としているものに取り替え、図 2 に示すように X 線源および検出器を配置した。入射角および回折角を図のように $\theta - 2\theta$ の関係に置き、 2θ は 0.25 nm の波長の X 線に対して 111 反射が観測できる条件とした。この条件で結晶に波長 0.05 nm から 0.24 nm までの波長を含む連続 X 線を入射したとき、検出器で回折ピークとして観察される X 線の波長はいくらか。すべて答えよ。ただし検出角度に対するスリット幅、試料厚さや屈折率の影響は考えなくて良い。

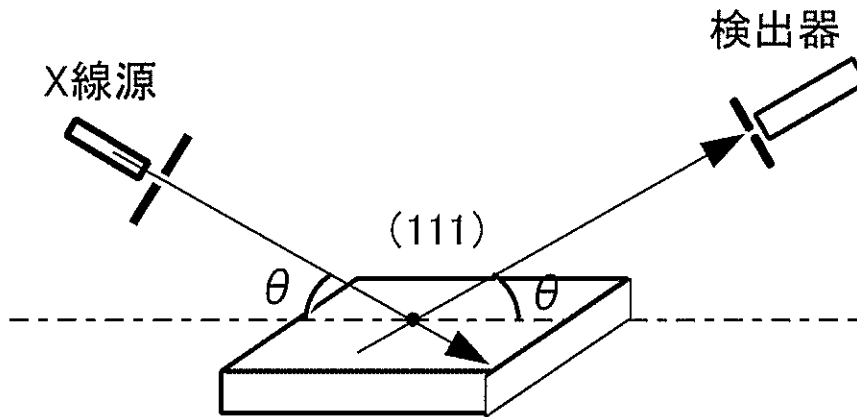


図 2

参考

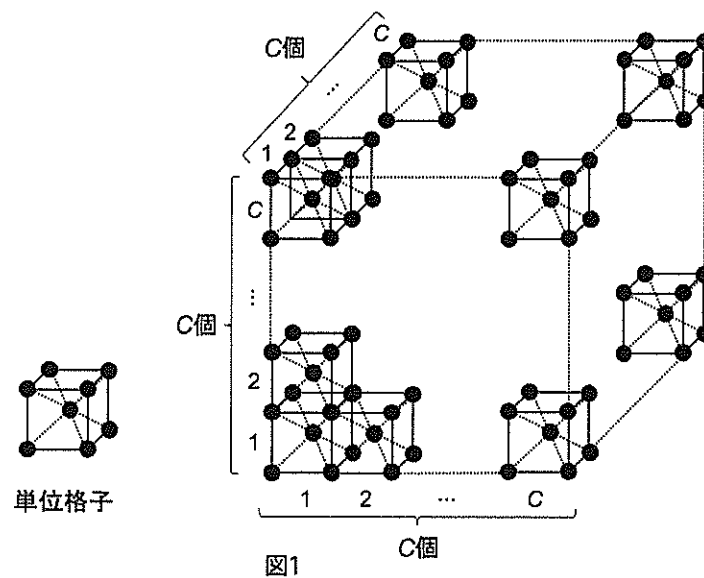
ダイヤモンド構造に関する International Tables for Crystallography volume A に記載の情報 (抜粋)。

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
			$(0,0,0) + \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right) +$
8	<i>a</i>	$\bar{4}3m$	$(0,0,0) \quad \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right)$

材料基礎学 B

【問題 3】

図 1 に模式的に示す体心立方格子 (BCC) の単体格子を 3 次元の各方向に C 倍 ($C \geq 2$) し得られる N 個の格子点を A 原子または B 原子を組成 $A_{(1-x)}B_x$ となるように配置した N 原子系の構造を考える。したがって系内には C^3 個の単体格子が存在する。ただし 3 次元の各方向に周期境界条件を課す。この系の様々な原子配置に対する電子状態を考察した以下の文章を読んで、問に答えよ。ただしここで扱う行列やベクトルの成分および内積の値は全て実数とする。



特定の原子配置の電子状態を定量的に考察するために、まずは以下の準備を行う。 i 番目 ($i = 1, \dots, N$) の格子点を A 原子が占有している電子状態ベクトルを $|\phi_i^{(A)}\rangle$, B 原子が占有している電子状態ベクトルを $|\phi_i^{(B)}\rangle$ と記述する。さらに、与えられた原子配置の各々に対して、これらの状態ベクトル $\{|\phi_1^{(R_1)}\rangle, \dots, |\phi_N^{(R_N)}\rangle\}$ が規格直交化条件 $\langle \phi_i^{(R_i)} | \phi_k^{(R_k)} \rangle = \delta_{ik}$ を満たす完全な基底

$$\sum_{i=1}^N |\phi_i^{(R_i)}\rangle \langle \phi_i^{(R_i)}| = \hat{I} \quad (1)$$

であるとする。ただし、 R_i および R_k は格子点 i, k を占有する原子に応じて A または B をとる。また、式 (1) 右辺の \hat{I} は恒等演算子である。したがって、この系のある原子配置に対する電子状態ベクトル $|\Psi\rangle$ は基底 $\{|\phi_1^{(R_1)}\rangle, \dots, |\phi_N^{(R_N)}\rangle\}$ を用いて

$$|\Psi\rangle = \boxed{\text{あ}} \quad (2)$$

材料基礎学 B

と表される。この系の電子状態のエネルギー固有値 E は、Hamiltonian \hat{H} に関する固有方程式 $\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$ を解くことで得られるとしよう。 N の変化に応じてエネルギー固有値の数も変化するため、ここではエネルギー固有値の分布の形状を特徴付ける指標として、次の m 次のモーメント μ_m を定義する。ただし m は整数である。

$$\mu_m = \frac{1}{N_E} \sum_{j=1}^{N_E} (E_j)^m \quad (3)$$

ここで E_j は \hat{H} の j 番目の固有値、 N_E は (重複を含めた) 固有値の総数であり、

$$N_E = \boxed{\text{い}} \quad (4)$$

である。1 次モーメントは固有値の線型平均、2 次モーメントは固有値の 2 乗の平均値に対応する。ここで式 (1) の基底の下で Hamiltonian \hat{H} を行列表示すると正方行列になる。 \hat{H} の具体的な行列の要素は、任意の原子配置に対して格子点 i, k ($i \neq k$) が互いに BCC 格子上的最近接位置にある場合は

$$\langle \phi_i^{(A)} | \hat{H} | \phi_k^{(A)} \rangle = \alpha, \quad \langle \phi_i^{(A)} | \hat{H} | \phi_k^{(B)} \rangle = \beta, \quad \langle \phi_i^{(B)} | \hat{H} | \phi_k^{(B)} \rangle = \lambda \quad (5)$$

i, k ($i \neq k$) が最近接以外の場合は

$$\langle \phi_i^{(R_i)} | \hat{H} | \phi_k^{(R_k)} \rangle = 0 \quad (6)$$

オンサイト ($i = k$) では

$$\langle \phi_i^{(A)} | \hat{H} | \phi_i^{(A)} \rangle = 0, \quad \langle \phi_i^{(B)} | \hat{H} | \phi_i^{(B)} \rangle = G \quad (7)$$

の値を取るとする。また、式 (5) について

$$\beta^2 > \alpha^2 + \lambda^2 \quad (8)$$

の大小関係があるとする。

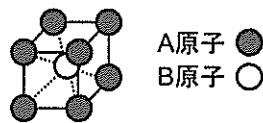
以上の準備をもとに、まず N 個の格子点全てを A 原子が占有している原子配置 s_A を考えよう。このとき、式 (1) の完全性の性質を用いればエネルギー固有値分布の 1 次モーメントは $\mu_1^{(s_A)} = \boxed{\text{う}}$ 、2 次モーメントは $\mu_2^{(s_A)} = \boxed{\text{え}}$ となるので、分布の分散は N の増加にともなって γ [増加する / 減少する / 変化しない]。3 次モーメント $\mu_3^{(s_A)}$ がゼロをとる場合に固有値分布が重心周りで対称、ゼロで無い場合に非対称であるとする、この原子配置 s_A の

材料基礎学 B

固有値分布は重心周りで γ [対称/非対称] であることが分かる。

次に、 N 格子点のうち 1 個が B 原子で、残りの $(N-1)$ 個が A 原子の希薄な組成の原子配置 s_x を考えよう。この系のエネルギー固有値分布の 1 次および 2 次モーメントは B 原子の組成 x を用いて表すとそれぞれ $\mu_1^{(s_x)} = \text{お}$ および $\mu_2^{(s_x)} = \text{か}$ となるので、例えば $G=0$ の場合には N の増加にともなって固有値分布の分散は γ [増加する/減少する/変化しない]。

最後に、等組成 ($x=0.5$) の場合を考える。代表的な原子配置として不規則構造、B2 規則構造、および (100) 面を界面にもち A 原子のみの領域と B 原子のみの領域に二相分離した状態の 3 種類を考えよう。等組成下での不規則構造は、系の任意の格子点 i が A (または B) で占有されているとき、格子点 i と最近接の関係にある格子点 k が A または B で占有されている確率がともに 50% を満たす構造と定義する。B2 規則構造は図 2 に模式的に示すように、BCC の頂点位置と体心位置が異なる種類の原子で占有された構造である。このとき、不規則構造、B2 規則構造および二相分離それぞれのエネルギー固有値分布の分散は $N \rightarrow \infty$ の極限下でそれぞれ き 、 く 、および け となる。以上より、等組成下で任意の原子配置におけるエネルギー固有値分布の分散は、系に含まれる最近接の A-B ペアの数をもとに、全ての最近接ペアの数で割った割合 y ($0 \leq y \leq 1$) を用いて こ と書ける。

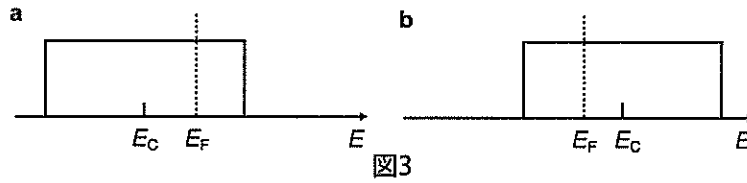


B2規則構造

図2

これまでの議論をもとに、等組成下でのエネルギー固有値分布が図 3a, b のような矩形であり、分布の分散が こ で与えられるような $x=0.5$ の 2 元系合金を考えよう。ここで図中の E_F はフェルミエネルギーであり、絶対零度では電子は E_F 以下の状態のみを占有する。いま原子配置が変化し分布の分散が変化した場合、分布の重心のエネルギー E_C は E_F 以下の占有状態数が保存されるように変化する一方、 E_F の値は原子配置に依存しないとする。これらの条件下で不規則構造の固有値分布が図 3a のように $E_C < E_F$ であるとき、式 (8) からこの合金の基底状態は エ [不規則構造/B2 規則構造/二相分離/その他の構造] であることが分かる。一方、不規則構造の固有値分布が図 3b のように $E_C > E_F$ であるとき、この合金の基底状態は オ [不規則構造/B2 規則構造/二相分離/その他の構造] である。

材料基礎学 B



以上のように、合金の電子状態に関するエネルギー固有値分布は組成・原子配置・基底状態の構造などと密接に関連する。

- 問1 空欄 および を $\langle \Psi |, |\Psi \rangle, \{ \langle \phi_1^{(R_1)} |, \dots, \langle \phi_N^{(R_N)} | \}, \{ | \phi_1^{(R_1)} \rangle, \dots, | \phi_N^{(R_N)} \rangle \}$ および N の中から必要なものを用いて埋めよ。
- 問2 空欄 ~ を $N, x, \alpha, \beta, \lambda, G$ および y の中から必要なものを用いて埋めよ。
- 問3 下線部 ア ~ オ について、各下線部中の [] 内の「/」で区切られた語句の中から適当なものを選択せよ。

2020 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 3 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。

白紙

工業数学

[問題 1]

以下の間に答えよ。ただし、 k は実数とする。また、 i は虚数単位である。

問 1 次の複素関数 $f(z)$ の特異点を求め、複素平面上に図示せよ。

$$f(z) = \frac{1}{14z^2 - iz + 3}$$

問 2 次の積分 $H(k)$ を求めよ。

$$H(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ikx}}{14x^2 - ix + 3} dx$$

問 3 次の積分 $I(k)$ を求めよ。

$$I(k) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\cos kx}{14x^2 - ix + 3} dx$$

工業数学

[問題2]

実関数 $f(x)$ のフーリエ変換 $\mathcal{F}[f(x)]$ および自己相関関数 $\phi_f(x)$ は、それぞれ以下の式(1), (2) で定義される.

$$\mathcal{F}[f(x)] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx} dx \quad (1)$$

$$\phi_f(x) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(y)f(y-x)dy \quad (2)$$

また、関数 $g(x)$ を $f(x)$ を用いて次の式(3) で与える.

$$g(x) = \frac{1}{2} \{ f(x+\pi) + f(x-\pi) \} \quad (3)$$

ただし、 x, y および k は実数である. 以下の問に答えよ.

問1 $\phi_f(x)$ のフーリエ変換 $\mathcal{F}[\phi_f(x)]$ について、以下の式(4) が成り立つことを示せ.

$$\mathcal{F}[\phi_f(x)] = |\mathcal{F}[f(x)]|^2 \quad (4)$$

問2 $g(x)$ の自己相関関数 $\phi_g(x)$ を $\phi_f(x)$ を用いて表せ.

問3 $\phi_g(x)$ のフーリエ変換 $\mathcal{F}[\phi_g(x)]$ を $\mathcal{F}[f(x)]$ を用いて表せ.

問4 $f(x) = e^{-2|x|}$ のとき、 $\mathcal{F}[\phi_f(x)]$ および $\mathcal{F}[\phi_g(x)]$ を求めよ.

問5 問4で求めた $\mathcal{F}[\phi_f(x)]$ および $\mathcal{F}[\phi_g(x)]$ の概形を、それぞれの特徴がわかるように $-3 \leq k \leq 3$ の範囲で解答欄の図中に描け.

工業数学

[問題3]

任意の $N \times N$ 行列 A の指数関数を次の無限級数で定義する.

$$e^A \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^n}{n!} = I + A + \frac{A^2}{2} + \frac{A^3}{6} + \dots$$

ここで, $A^0 = I$ (単位行列) である. 定義から明らかに e^A も $N \times N$ 行列であり, 特殊な例として $e^O = I$ (O は零行列) がある. 以下の問に答えよ.

問1 $N \times N$ 行列 \mathcal{V} が正則行列 P とその逆行列 P^{-1} を使って次のように対角化できるとする.

$$P^{-1}\mathcal{V}P = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & \lambda_N \end{pmatrix}$$

$e^{\mathcal{V}}$ を P, P^{-1} および \mathcal{V} の固有値 λ_k ($k = 1, \dots, N$) を使って表せ.

問2 行列 $e^{\mathcal{Y}t}$ (\mathcal{Y} は $N \times N$ 行列, t は実数) の微分が次式になることを示せ.

$$\frac{d}{dt} e^{\mathcal{Y}t} = \mathcal{Y}e^{\mathcal{Y}t}$$

問3 次の行列 \mathcal{W} の固有値と固有ベクトルを求めよ.

$$\mathcal{W} = \begin{pmatrix} 2 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 2 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 2 & 0 \end{pmatrix}$$

問4 問3の行列 \mathcal{W} を用いて表される以下のベクトル方程式を解け.

$$\frac{d}{dt} \mathbf{r}(t) = \mathcal{W} \mathbf{r}(t), \quad \mathbf{r}(t) = \begin{pmatrix} x(t) \\ y(t) \\ z(t) \end{pmatrix}, \quad \mathbf{r}(0) = \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 1 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$