

2021 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 5 ページである。
3. 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。
4. 問題冊子および解答冊子の表紙に受験番号・氏名を記入すること。
5. 試験終了後は問題冊子および解答冊子を閉じ、両冊子ともに表紙を表にして各自の机の上に置いたままにし、試験監督者の指示に従い部屋から退出すること。
6. 問題冊子は後日返却する。

受験番号	※
氏名	※

材料基礎学 A

[問題 1]

以下の文章を読み、設問に答えよ。

常温常圧における単体金属の結晶構造は、最密構造である面心立方構造（以下 fcc 構造）、六方最密構造（以下 hcp 構造）、あるいは最密構造ではない体心立方構造（以下 bcc 構造）のいずれかであることが多い。例えば、第4周期の d ブロック元素（Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn）のうち、常温常圧での単体の構造が fcc 構造、hcp 構造、bcc 構造のいずれでもないものは のみである。物質を構成する原子を、隣接原子と接した半径 r の剛体球と考えたとき、空間への充填率は最密構造が約 74%、bcc 構造が約 % である。また、各構造には剛体球に囲まれた「間隙」が存在し、最密構造には四面体位置と八面体位置と呼ばれる2つの正多面体間隙がある。間隙の大きさは、そこに入り得る剛体球の最大半径で比較されることが多く、最密構造の四面体位置と八面体位置では、その半径はそれぞれ $0.225r$ および r となる。bcc 構造においても四面体位置と八面体位置は定義できるが、これらは正多面体ではない。半径 r の剛体球がそれぞれ最密構造または bcc 構造をとって空間に充填されたとき、入り得る剛体球の半径が最も大きな間隙は{(エ) 最密構造, bcc 構造} の{(オ) 四面体位置, 八面体位置} である。この事実は α -Fe と γ -Fe への炭素の固溶量の違いなどにあらわれている。

結晶構造をもとに物質を同定する場合、粉末 X 線回折がよく使われる。単一の物質が複数の結晶形を示すとき、その違いは回折パターンの違いとしてあらわれる。図1と図2はそれぞれ、波長{(カ) 0.2290, 0.1789, 0.1541} nm の X 線を用いて測定した fcc 構造および hcp 構造の単体 Co の粉末 X 線回折図形（回折角 $30^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ）の模式図である。観測される回折線の回折角 2θ 、指数 hkl 、格子面間隔 d_{hkl} を図内の表にまとめた（ただし hcp Co は低角側の5本の回折線のデータのみを示す）。

問1 文中の(ア)～(カ)について、適切な語や数値を入れるかもしくは{ }内から選べ。

問2 図1のデータを使い、fcc Co について fcc 単体格子の1辺の長さ（格子定数 a ）を求めよ。

問3 fcc Co について、図1の表内の(a)から(d)にあてはまる指数 hkl を答えよ。

問4 N 個の原子からなる単体格子をもつ物質について、Laue の回折条件を満たす hkl 回折の構造因子 F_{hkl} は一般に

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp\{2\pi i(hu_j + kv_j + lw_j)\}$$

で与えられる。hcp Co について、観測される回折線の指数を考えるため、構造因子を計算せ

材料基礎学 A

よ. ここで, f_j は j 番目の原子の X 線原子散乱因子, $u_j v_j w_j$ はその原子の分率座標である. 本問では Co の X 線原子散乱因子を f , 分率座標を $u_1 v_1 w_1 = 0 0 0$ および $u_2 v_2 w_2 = 2/3 1/3 1/2$ とし, F_{hkl} を h, k, l の値に基づいて場合分けして示せ (場合分けのしかたは解答用紙を参照).

問5 hcp Co について図2の表内の (e) と (f) にあてはまる指数 $h k l$ を答えよ. ただし, 図1と図2の表内に太字で示した d_{hkl} 値同士の類似性, fcc 構造と hcp 構造の最密面同士の面間隔の類似性, ならびに問4の結果を参考にせよ.

問6 六方格子の a 軸と c 軸の長さの比 (軸比) は, 剛体球が最密充填された理想的な場合に 1.633 となるが, 実在の hcp 構造の金属では理想値からのずれが見られる. 例えば Be では 1.581, Cd では 1.886 である. 図2のデータを使い, hcp Co の軸比を計算せよ.

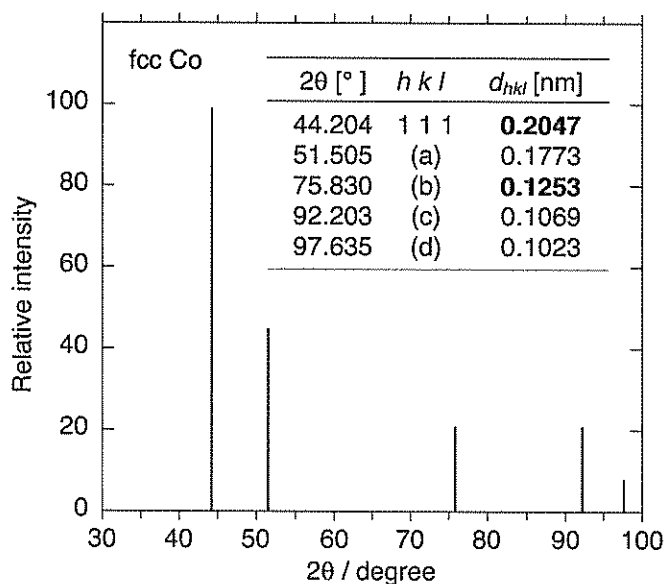


図 1

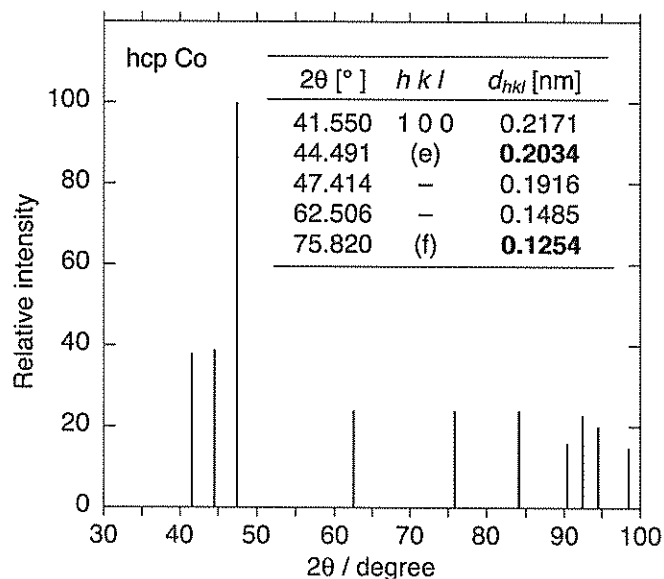


図 2

材料基礎学 A

[問題 2]

単純立方晶の結晶 A (格子定数: a) の変形に関する以下の問に答えよ。ただし結晶 A は等方弾性体 (ヤング率: E , 剛性率: μ , ポアソン比: ν , ただし $\nu > 0$) とする。

問 1. 等方弾性体のヤング率 E , 剛性率 μ , ポアソン比 ν の間の関係式を示せ。

問 2. 図 1 に示すようなライン・ベクトルとバーガス・ベクトル (\vec{b}_1 , 大きさ b_1) のなす角度が θ である直線混合転位の単位長さ当たりのエネルギーを答えよ。ただし, 転位芯部分 (転位線に沿った半径 r_0 の円柱の領域) のエネルギーは考慮に入れる必要はなく, 転位を含む結晶粒の粒径は R ($R \gg r_0$) とする。ただし, (x, y, z) 直交座標系の z 軸上に存在するバーガス・ベクトル \vec{b} (大きさ b) の刃状転位 (すべり面: zx 面) あるいはらせん転位の周囲の応力場はそれぞれ以下のように表される。

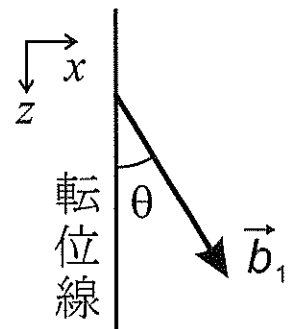


図 1.

[刃状転位]

$$\sigma_{xx}^e = -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \quad \sigma_{yy}^e = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$\sigma_{zz}^e = -\frac{\mu \nu b}{\pi(1-\nu)} \frac{y}{x^2 + y^2}, \quad \sigma_{xy}^e = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$\sigma_{yz}^e = \sigma_{zx}^e = 0$$

[らせん転位]

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

$$\sigma_{xx}^s = \sigma_{yy}^s = \sigma_{zz}^s = \sigma_{xy}^s = 0$$

問 3. 結晶 A では 2 種類のすべり系, $\{110\}\langle 001 \rangle$ すべりと $\{\bar{1}01\}\langle 111 \rangle$ すべりが活動することで塑性変形が生じるが, これら 2 種類のうち主として活動するのは $\{110\}\langle 001 \rangle$ すべりであることがわかっている。 $\{110\}\langle 001 \rangle$ すべりを担う転位間の相互作用に関する以下の<<文章 1>>中の空欄(ア), (イ), (ウ), (オ)に入る適切な語句または数字を解答欄に記入し, 選択肢(エ), (カ)については解答欄の正しいものに○をつけよ。

<<文章 1>>

$\{110\}\langle 001 \rangle$ すべりには結晶学的に等価なすべり系が 個あるため, 単結晶では荷重軸方位, 多結晶では応力状態に依存して複数のすべり系が同時に活動する場合があ

材料基礎学A

る。例えば単結晶を[012]方向に一軸圧縮変形する場合には、個のすべり系のシュミット因子が等しくなるため、塑性変形の初期段階からそれらが同時に活動できる。複数のすべり系が同時に活動する場合には転位間に様々な相互作用や切り合いが生じ、その結果として加工硬化が生じる。以下では転位間の切り合いについてみてみよう。

(110)すべり面上の刃状転位Cと(1 $\bar{1}$ 0)すべり面上の刃状転位Dが切り合った場合、それぞれの転位にはステップが生じる。刃状転位C, Dに生じるステップはと呼ばれ、転位C, Dのさらなる運動に対する強い障害と{(エ). なる, ならない}。また、(110)すべり面上のらせん転位Eと(101)すべり面上のらせん転位Fが切り合った場合、それぞれの転位にはと呼ばれるステップが生じ、転位E, Fのさらなる運動に対する強い障害と{(カ). なる, ならない}。

問4. 結晶Aの単結晶を[001]方向に一軸圧縮変形したところ、主なすべり系である{110}<001>すべりに対する分解せん断応力がゼロとなるため、{110}<001>すべりは活動できず、代わりに{ $\bar{1}$ 01}<111>すべりが活動した。{ $\bar{1}$ 01}<111>すべりを担う転位に関する以下の<<文章2>>中の空欄(キ)~(ケ)、(シ)~(ソ)については適切な語句、数字あるいは数式を解答欄に記入し、選択肢(コ)、(サ)については解答欄の正しいものに○をつけよ。ただし空欄(キ)、(ケ)、(シ)、(ソ)の解答には $a, \mu, \nu, d, \gamma, \theta$ のうち必要なものを用いること。

<<文章2>>

結晶Aの($\bar{1}$ 01)[111]すべりを担う完全転位(バーガス・ベクトル \vec{b}_2)は面欠陥を挟んだ2本の平行な部分転位、部分転位 α と部分転位 β (バーガス・ベクトルはそれぞれ \vec{b}_α と \vec{b}_β で $\vec{b}_\alpha = \vec{b}_\beta = \vec{b}_2/2$)へと分解した拡張転位として存在している。分解前の転位が直線混合転位(転位のライン・ベクトルとバーガス・ベクトルのなす角度 $\theta, 0^\circ \leq \theta < 360^\circ$)である場合の拡張転位の分解幅 d を求めてみよう。

すべり面 zx 面上にある拡張転位を構成する2本の平行な部分転位のうち、部分転位 α は (x, y, z) 直交座標系の z 軸上に、部分転位 β は座標 $(d, 0, z)$ を通り z 軸に平行となるように配置する。2本の部分転位の (x, y, z) 直交座標系でのライン・ベクトルはどちらも $(0, 0, 1)$ とする。このときバーガス・ベクトル $\vec{b}_\alpha, \vec{b}_\beta$ は (x, y, z) 直交座標系では格子定数 a と θ を用いてどちらもと表すことができる。部分転位 α の応力場から部分転位 β に働く x 方向の力はの式を用いてと求めることができ、部分転位 α と部分転位 β の間には{(コ). 引力, 斥力}が働いていることが分かる。

いま、単位面積当たりの面欠陥エネルギーを γ [J/m²]とすると、単位長さの拡張転位に働く拡張転位の分解幅を{(サ). 拡張, 縮小}させようとする力[N/m = J/m²]が γ であるの

材料基礎学A

で力のつり合いを考えることにより平衡状態にある拡張転位の分解幅 d_{eq} は と求まる。拡張転位の幅は θ が のときに最大、 θ が のときに最小となり、最大の分解幅は最小の分解幅の 倍である。

問5. 荷重軸が[001]から[011]方向に 3.5° 傾いた方位を有する結晶 A の単結晶の圧縮試験を行ったところ、(110)[001]すべりと $(\bar{1}01)[111]$ すべりの両方が同時に活動を開始して降伏した。 $\{110\}\langle 001\rangle$ すべりの臨界せん断応力 τ_1 に対する $\{\bar{1}01\}\langle 111\rangle$ すべりの臨界せん断応力 τ_2 の比(τ_2/τ_1)の値を求めよ。ただし $\{110\}\langle 001\rangle$ すべりと $\{\bar{1}01\}\langle 111\rangle$ すべりともにシュミットの法則が成り立つとする。なお解答欄には計算過程も記述すること。

2021 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 12 ページである。
3. 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。
4. 問題冊子および解答冊子の表紙に受験番号・氏名を記入すること。
5. 試験終了後は問題冊子および解答冊子を閉じ、両冊子ともに表紙を表にして各自の机の上に置いたままにし、試験監督者の指示に従い部屋から退出すること。
6. 問題冊子は後日返却する。

受験番号	※
氏名	※

材料基礎学 B

[問題 1]

固体内の原子拡散に関する《文章 I》および《文章 II》を読み、問に答えよ。なお、 h はプランク定数、 k_B はボルツマン定数、 T は絶対温度とする。また、必要であれば、積分公式 $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\pi/a}$ を用いよ。

《文章 I》 結晶中の格子間原子は周期的に配列した格子間サイトを部分的に占有しており、時折、隣接する格子間サイトへジャンプすることで拡散する（格子間機構）。格子間原子の運動は、時々刻々と変化する周囲原子との相互作用によって決まるが、これは多くの原子が絡んだ複雑な運動であり、しばしば、統計的確率を用いて扱われる。以下、古典統計力学に基づいて、不純物原子が格子間機構により隣接する等価な格子間サイトへジャンプする平均頻度 Γ を導出し、これが次式に示すアレニウス型の温度依存性をもつことを導こう。

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp[-Q/k_B T] \quad (1)$$

一般に、 Γ_0 は前指数項、 Q は活性化エネルギーと呼称され、本問題で用いる近似の範囲内でこれらは温度に依存しない量となる。また、ここで考える不純物原子の濃度は極めて低く、不純物原子間の相互作用は無視できるものとする。

図 1 に、隣接するサイト A および B の間を不純物原子が移動する際のポテンシャルエネルギープロファイル $U(x)$ を示す。ここでは簡単のため、不純物原子は x 軸上に束縛され、また、結晶を構成する他の原子はすべて固定された状態にあるものとする。このとき、「不純物原子がサイト A に存在する確率 P_A 」、「A から B への平均ジャンプ頻度 Γ_{AB} 」および「単位時間あたりに $U(x)$ の極大点 s を横切り A から B に流出する存在確率の流れ J_{AB} 」には、 $J_{AB} =$ ア の関係がある。以下、古典統計力学に基づいて P_A および J_{AB} を導出し、 Γ_{AB} の具体的な表式を導く。

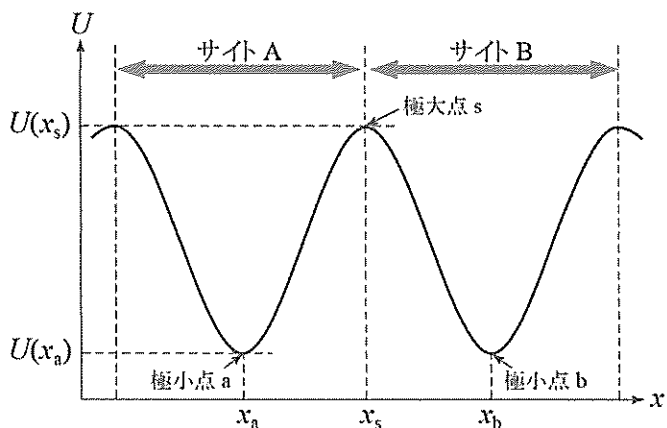


図 1 隣接するサイト A, B 間のポテンシャルエネルギープロファイル $U(x)$.

材料基礎学 B

古典統計力学によれば、一次元運動の状態が位相空間内の点 (x, p) 近傍の微小体積 $dx dp$ 内に見出される確率は、一定温度下において次式で表される。

$$P(x, p) dx dp = \frac{C_0}{h} \exp[-H(x, p) / k_B T] dx dp \quad (2)$$

ただし、 C_0 は規格化定数、 p は運動量である。また、 $H(x, p)$ は系のハミルトニアンであり、不純物原子の質量 M 、運動量 p 、ポテンシャルエネルギー $U(x)$ を用いて表すと イ となる。ここで、 $P(x, p) dx dp$ が変数分離型であることに着目し運動量 p について積分すると、式(2)は次式のようになる。

$$P(x) dx = C_0 \cdot \text{ウ} \cdot \exp[-U(x) / k_B T] dx \quad (3)$$

以下、「サイト A」および「極小点 s 近傍」における不純物原子の存在確率を考えることで、 P_A および J_{AB} の具体的な表式を得る。

まず、 P_A の表式について、 $U(x)$ を極小点 a の位置座標 x_a の周りで2次までテイラー展開すると、 $U(x)$ は「 U の x に関する微分」と「 x_a からの変位量 $(x - x_a)$ 」を用いて、

$$U(x) \approx U(x_a) + \text{エ} \quad (4)$$

と近似できる。ここで、 $d^2 U / dx^2 = K$ とおき、式(3)を位置 x について積分して整理すると、 P_A を次式の形で表すことができる。

$$P_A = C_0 \exp[-F_A / k_B T] \quad (5)$$

位置 x についての積分は、本来、サイト A に対応する範囲で実行するが、その外側の寄与は小さく $-\infty \sim +\infty$ で近似できるものとする、

$$F_A = U(x_a) + k_B T \ln[\text{オ}] \quad (6)$$

となる。 F_A は「サイト A における不純物原子のヘルムホルツエネルギー」に相当しており、極小点 a における不純物原子の固有振動数 ν_a (つまり、質量 M 、ばね定数 K の調和振動子の固有振動数) を用いて、次式のように書き直すことができる。

$$F_A = U(x_a) + k_B T \ln[\text{カ}] \quad (7)$$

材料基礎学 B

次に J_{AB} の表式について、図2に示すように、極大点 s 近傍の微小幅 δx 内で $U(x)$ を一定とみなすと、この範囲内に不純物原子が存在する確率 ΔP_s は、式(3)より、

$$\Delta P_s = C_0 \cdot \boxed{\text{ウ}} \cdot \exp[-U(x_s)/k_B T] \cdot \delta x \quad (8)$$

と書ける (x_s は極大点 s の位置座標)。ここで、「不純物原子が右向き (A から B の向き) の速度をもつ確率 $1/2$ 」, (あ)「温度 T における不純物原子の平均の速さ $\langle |x| \rangle$ 」, および「微小時間 δt 」の積 $\frac{1}{2} \langle |x| \rangle \delta t$ を微小幅 δx とすれば、 ΔP_s は微小時間 δt の間に極大点 s を A から B に向かって横切る確率 ΔP_{AB} となる。さらに、 J_{AB} が $\Delta P_{AB} / \delta t$ であることを用いて整理すると、最終的に、平均ジャンプ頻度 Γ_{AB} は式(1)の形となる。

このとき、前指数項 Γ_0 は $\boxed{\text{キ}}$, 活性化エネルギー Q は $\boxed{\text{ク}}$ となり、いずれも温度に依存しない。以上より、不純物原子の一次元運動を考え、調和近似を用いた場合、平均ジャンプ頻度 Γ がアレニウス型の温度依存性を示すことが導かれた。

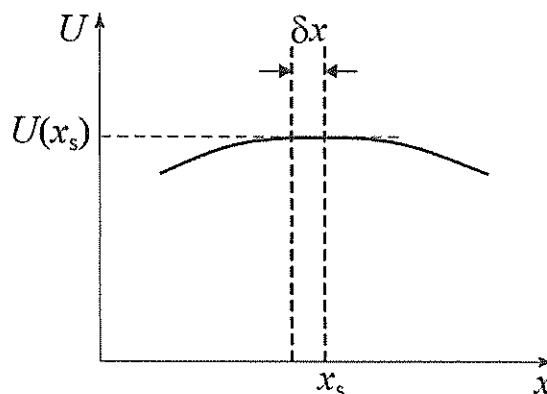


図2 極大点 s 近傍における $U(x)$ の拡大図。

問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ について、解答欄に記載された3つの数式の中から適切なものを選び○で囲め。空欄 $\boxed{\text{イ}} \sim \boxed{\text{カ}}$ については適切な数式で埋めよ。

問2 下線部(あ)について、式(2)に基づいて運動量の大きさ $|p|$ の平均値を求めることで、温度 T における平均の速さ $\langle |x| \rangle$ を導出せよ。なお、極大点 s 近傍の微小幅 δx 内において、 $U(x)$ が一定とみなせることに注意せよ。

問3 Γ_{AB} のアレニウス型の表式を導出し、 $\boxed{\text{キ}}$ および $\boxed{\text{ク}}$ を適切な数式で埋めよ。

材料基礎学 B

《文章 II》 文章 I では不純物原子の x 軸に沿った一次元運動を考えたが、実際の不純物原子の運動は x 軸上に束縛されているわけではなく、また、周囲の原子は不純物原子の移動に追従して位置を変え得る。さらに、有限温度下において、すべての原子は占有サイト周辺を熱振動している状態にある。したがって、厳密には、それらの位置座標も考慮した

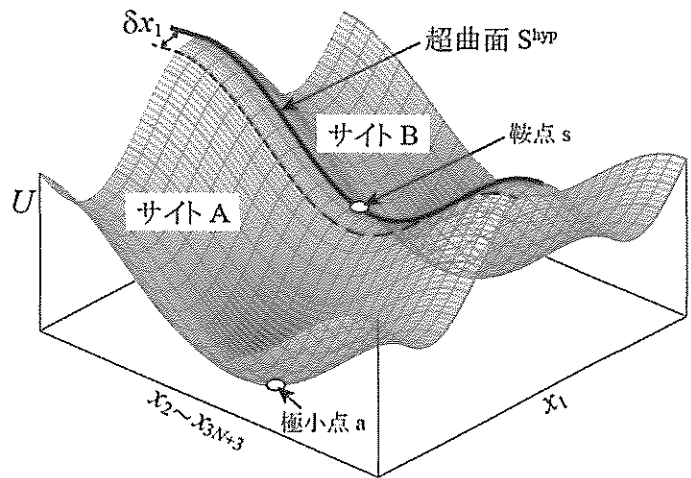


図3 不純物原子がサイト A もしくは B 近傍に存在する状態のポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{x})$.

高次元の配位空間上で系全体のポテンシャルエネルギーを考える必要がある。

ここでは、 N 個の原子からなる結晶中に不純物原子がひとつ含まれた $N+1$ 原子系を考える。図3に、互いに隣接するサイト A もしくは B に不純物原子が存在する状態のポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{x})$ を模式的に示す。 \mathbf{x} は全原子の位置座標を表す $3N+3$ 次元のベクトル $(x_1, x_2, \dots, x_{3N+3})$ であり、 x_1 が不純物原子の移動に沿った座標、 $x_2 \sim x_{3N+3}$ がそれ以外の座標に対応しているものとする。以下、一定温度下における系の状態が位相空間内の点 (\mathbf{x}, \mathbf{p}) 近傍の微小体積 $d\mathbf{x}d\mathbf{p}$ 内に見出される確率が次式で表されることを用いて、 P_A, J_{AB} の表式を再び導出する。

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{p})d\mathbf{x}d\mathbf{p} = \frac{C_1}{h^{3N+3}} \exp[-H(\mathbf{x}, \mathbf{p})/k_B T] d\mathbf{x}d\mathbf{p} \quad (9)$$

ここで、 C_1 は規格化定数、 \mathbf{p} は運動量ベクトル $(p_1, p_2, \dots, p_{3N+3})$ である。結晶の構成原子および不純物原子の質量はすべて M であるとする、 $H(\mathbf{x}, \mathbf{p})$ の具体的な表式は、 p_i ($i=1, 2, \dots, 3N+3$) を用いて ケ となる。

まず、文章 I の一次元の場合と同様に、サイト A におけるヘルムホルツエネルギー F_A を用いて P_A を式(5)の形で表す (規格化定数は $C_1 (\neq C_0)$)。ここでの F_A は、極小点 a 近傍で $U(\mathbf{x})$

材料基礎学 B

が全自由度に対して下に凸であり，原子の運動を調和近似に基づく格子振動として扱えることを利用して求める． $U(\mathbf{x})$ を極小点 \mathbf{a} の位置座標 \mathbf{x}_a の周りで2次までテイラー展開し，異なる変数間の交差項がすべて0となるように \mathbf{x} を線形変換すると，原子の運動は新しい座標系の各軸に対応した互いに独立な基準振動となる．この基準振動の固有振動数を ν_i^0 ($i=1, 2, \dots, 3N+3$) とすると， F_A は

$$F_A = U(\mathbf{x}_a) + k_B T [\quad \text{コ} \quad] \quad (10)$$

と表すことができる．この表式は，式(7)の右辺第2項が一次元振動のヘルムホルツエネルギーに相当することから容易に導出できる．

次に， J_{AB} について，不純物原子は図3に示した鞍点 s 近傍を通過してサイト A から B に移動するものとする． J_{AB} は「単位時間あたりに鞍点 s を通る超曲面 S^{hyp} を横切って A から B に流出する存在確率の流れ」となる．鞍点 s 近傍における超曲面 S^{hyp} の形状は， $x_2 \sim x_{3N+3}$ 軸に対しては下に凸であり， P_A と同様に扱うことができる．よって，系の状態が超曲面 S^{hyp} 近傍にあり，座標 x_1 に対して微小幅 δx_1 内に存在する確率 ΔP_S は，調和近似の範囲内において，

$$\Delta P_S = C_1 \cdot [\quad \text{ウ} \quad] \cdot \exp[-F_S / k_B T] \cdot \delta x_1 \quad (11)$$

と書ける．なお， F_S は，鞍点 s における固有振動数 ν_i^0 を用いて，

$$F_S = U(\mathbf{x}_s) + k_B T [\quad \text{サ} \quad] \quad (12)$$

と表される (\mathbf{x}_s は鞍点 s の位置座標)．さらに，文章 I の下線部(あ)と同様に微小幅 δx_1 を考えれば，平均ジャンプ頻度 Γ_{AB} は，前指数項 $[\quad \text{シ} \quad]$ ，活性化エネルギー $[\quad \text{ス} \quad]$ のアレニウス型となる．以上より，周囲原子の運動を考慮した高次元の配位空間を考えた場合でも，調和近似の範囲内では，平均ジャンプ頻度 Γ がアレニウスプロット ($\ln \Gamma$ vs. $1/T$ 図) において直線となることが示された．

問4 空欄 $[\quad \text{ケ} \quad] \sim [\quad \text{ス} \quad]$ を適切な数式で埋めよ．

材料基礎学 B

[問題 2]

以下の《文章》は、周期的境界条件下における自由電子モデルに関する記述である。周期的境界条件下における自由電子モデルは、金属内の伝導電子を記述するための最も簡単なモデルである。《文章》を読んで、問1～問2に答えよ。

《文章》

まず、周期的境界条件下における一次元自由電子モデルのシュレーディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi(x) = \varepsilon \psi(x)$$

について、波動関数 $\psi(x)$ およびエネルギー固有値 ε を求める。ここで、 \hbar は換算プランク定数、 m は電子の質量である。一次元シュレーディンガー方程式の一般解は、波数 k を使って、

$$\psi(x) = \alpha \boxed{\text{ア}} + \beta \boxed{\text{イ}} \quad (\alpha, \beta \text{は未定の係数})$$

により与えられる。十分に大きい周期 L の周期的境界条件 $\psi(x+L) = \psi(x)$ を課した場合、

$$k = \boxed{\text{ウ}} n \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

が成立すればよい。このとき、エネルギー固有値は、 $\varepsilon = \boxed{\text{エ}}$ で与えられる。さらに、波動関数は、エネルギー固有状態であると同時に、運動量演算子 $\hat{p} = -i\hbar(\partial/\partial x)$ の固有状態でもあることが要求されるため、規格化定数を A としたとき、 $\psi(x) = A \boxed{\text{オ}}$ となる。得られた波動関数は、エネルギー固有状態であると同時に、運動量固有値 $p = \boxed{\text{カ}}$ をもつ状態を表す。

また、波動関数 $\psi(x)$ は周期 L で規格化されると考えると、規格化定数は $A = \boxed{\text{キ}}$ である。このとき、波動関数 $\psi(x)$ に対する電子密度分布は、 $\rho(x) = \boxed{\text{ク}}$ となる。

次に、一次元自由電子モデルを拡張し、周期的境界条件下における三次元自由電子モデルを考える。直交座標系 (x, y, z) における三次元自由電子モデルのシュレーディンガー方程式は、

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \psi(x, y, z) = \varepsilon \psi(x, y, z)$$

であり、周期的境界条件は、一次元同様、直交座標系の x, y, z 方向に対してそれぞれ周期 L により与えられる。三次元自由電子モデルでは、ポテンシャルの x, y, z 成分がすべてゼロであるとみなすことができるため、変数分離法により一次元自由電子モデルの解から三次元自由電子モデルの解を導出できる。

材料基礎学 B

変数分離法を用いると、周期的境界条件下における三次元自由電子モデルの波動関数は、 x, y, z 方向に対する波数 k_x, k_y, k_z を用いて、

$$\psi(x, y, z) = A^3 \quad \text{ケ}$$

と求まる。ここで波数 k_x, k_y, k_z は、

$$k_x = \quad \text{コ} \quad n_x \quad (n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$k_y = \quad \text{コ} \quad n_y \quad (n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$k_z = \quad \text{コ} \quad n_z \quad (n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

を満たす。また、エネルギー固有値は、波数 k_x, k_y, k_z を使って、 $\varepsilon = \quad \text{サ}$ と求まる。

このような自由電子モデルが成立する多電子系の性質は、状態密度により決まる。よって、以下では周期的境界条件下における三次元自由電子モデルの状態密度を求める。個々の電子の状態は、周期的境界条件下で許される波数ベクトル、つまり波数空間 (k 空間) 内の点により表される。許される k 点は、それぞれの方向に対して、 $\Delta k = \quad \text{シ}$ の間隔で一つずつ存在するため、 k 空間では体積 $\Delta k^3 = \quad \text{ス}$ あたり一個の k 点が存在する。よって、 k 空間の単位体積あたり $\quad \text{セ}$ 個の k 点が存在する。半径 $|k|$ ($|k|^2 = k_x^2 + k_y^2 + k_z^2$) の球面が等エネルギー面となるため、エネルギー $\varepsilon(|k|)$ 以下の状態数 n_e は、半径 $|k|$ の球内に含まれる k 点数に等しく、 $n_e = \quad \text{ソ}$ である。したがって、自由電子モデルにおける状態密度は、 $D(\varepsilon) = \quad \text{タ}$ となる。エネルギーが $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ 間にある状態数は $D(\varepsilon)d\varepsilon$ であり、また、一つの状態につき二つの電子が占有可能である。

次に、絶対温度 0 K において、体積 $V (= L^3)$ 内に自由電子が N 個存在する系を考える。電子数 N を使って、フェルミ波数 k_F およびフェルミエネルギー ε_F はそれぞれ

$$k_F = \quad \text{チ} \quad , \quad \varepsilon_F = \quad \text{ツ}$$

と求まる。また、電子 N 個についてのエネルギーの総和 E は、状態密度 $D(\varepsilon)$ を使って、

$$E = \quad \text{テ}$$

と書ける。よって、電子一つあたりのエネルギーは、

$$E/N = \quad \text{ト}$$

と求まる。

材料基礎学 B

さらに、この系の圧力 $P = -(\partial E / \partial V)_N$ および体積弾性率 $B = -V(\partial P / \partial V)$ は、

$$P = \boxed{\text{ナ}}, B = \boxed{\text{ニ}}$$

である。

最後に、アルカリ金属に対して自由電子モデルを適用する。アルカリ金属は1原子あたり1個の価電子をもつが、この価電子を自由電子とみなすことができるとする。体心立方構造（格子定数 4.225 \AA ）をもつ金属ナトリウムの場合、電子密度 $\rho = N/V = \boxed{\text{ヌ}} / \text{m}^3$ 、フェルミエネルギーは、 $\boxed{\text{ネ}}$ eV である。よって体積弾性率は、 $\boxed{\text{ノ}}$ GPa と求まる。同様の計算により、体心立方構造（格子定数 5.225 \AA ）をもつ金属カリウムの体積弾性率は、 $\boxed{\text{ハ}}$ GPa と求まる。自由電子モデルにより求められた体積弾性率は、実験によるものと非常に近く、自由電子モデルはアルカリ金属の電子状態を記述する良い近似となっている。

問1 $\boxed{\text{ア}} \sim \boxed{\text{ニ}}$ を適切な数式で埋めよ。

$\boxed{\text{エ}} \sim \boxed{\text{カ}}$ は、波数 k を使って解答してもよい。

$\boxed{\text{テ}}$ は、状態密度 $D(\varepsilon)$ およびフェルミエネルギー ε_F を使って解答せよ。

$\boxed{\text{ト}} \sim \boxed{\text{ニ}}$ は、電子密度 $\rho = N/V$ およびフェルミエネルギー ε_F を使って解答せよ。

問2 $\boxed{\text{ヌ}} \sim \boxed{\text{ハ}}$ を適切な数値で埋めよ。有効数字3桁で解答せよ。

その際、以下の関係を用いてよい。

$$1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$$h = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

材料基礎学 B

[問題 3]

A-B 二元系合金におけるギブズエネルギーと状態図に関する、次の《文章 A》～《文章 C》を読んで問 1～7 に答えよ。以下では、ギブズエネルギーは正則溶体近似で表され、固相および液相の 1 モル当たりの相互作用パラメータ Ω^S, Ω^L は、組成、温度によらない定数とする。また、成分 A、成分 B からなる純物質固相は同じ結晶構造を有し、その融点をそれぞれ T_A, T_B 、成分 B の組成（モル分率）を c 、気体定数を R とする。

《文章 A》 組成 c 、絶対温度 T における合金 1 モル当たりの固相のギブズエネルギー G^S は、A、B の純物質固相の 1 モル当たりのギブズエネルギー g_A, g_B を用いて

$$G^S = (1-c)g_A + cg_B + \Omega^S c(1-c) + RT\{c \ln c + (1-c) \ln(1-c)\} \quad (1)$$

と表される。このとき、固相における 1 モル当たりの成分 B の化学ポテンシャル μ_B^S は、 g_B, Ω^S, T, R, c を用いて $\mu_B^S =$ となる。また、固相の二相分離領域の上限温度（臨界温度） T_C は、スピノーダル線と 線が一致する温度なので、 Ω^S と R を用いて、 $T_C =$ と表される。次に液相のギブズエネルギーについて考えよう。ここでは液相と固相のエンタルピー差は温度に依存しないとし、融解のエントロピーはリチャードの法則により R に等しいとする。このとき、温度 T における 1 モル当たりの成分 A の純物質液相のギブズエネルギーは、 g_A, T_A, T, R を用いて と表される。したがって、組成 c 、温度 T における合金 1 モル当たりの液相のギブズエネルギー G^L は、

$$G^L = G^S + \text{} \quad (2)$$

となる。

問 1 空欄 ～ を適切な数式、または語句で埋めよ。

については、 $\Omega^S, \Omega^L, g_A, g_B, T_A, T_B, T, R, c$ から必要なものを用いよ。

《文章 B》 次に、《文章 A》のギブズエネルギーを用いて液相線および固相線について考えてみよう。温度 T における液相線および固相線の成分 B の組成をそれぞれ c^L, c^S とし、平衡分配係数を $k_0 (= c^S / c^L)$ とする。以下では、 $c^L \ll 1, c^S \ll 1$ の場合を考えよう。温度 T における液相と固相の組成—ギブズエネルギー曲線は図 1 のようであり、組成 c^L の液相と組成 c^S の固相は平衡しているので、平衡分配係数の対数は、 $\Omega^S, \Omega^L, T_B, T, R$ を用いて

材料基礎学 B

$\ln k_0 =$ と表される。またこのとき, (あ) $\{ k_0 > 1, k_0 < 1 \}$ であるので, 液相と固相の相互作用パラメータは, $T \approx T_A$ を考慮して $\Omega^S - \Omega^L >$ を満たす。

問2 空欄 , を適切な数式で埋めよ。

問3 (あ) について, { } の中から適切なものを選び, 解答欄に○をつけよ。

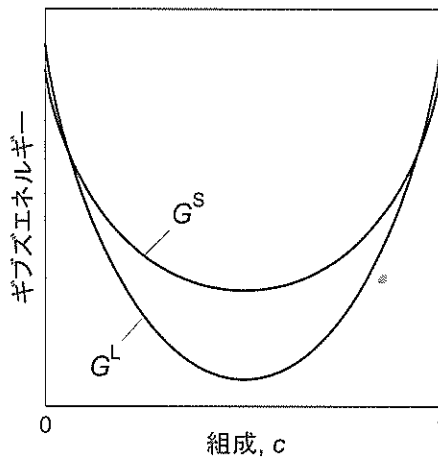


図 1

《文章 C》 さらに, 相互作用パラメータや純物質の融点を, 表 1 の(i) ~ (iv) のように具体的に変化させて, 組成-ギブズエネルギー曲線と状態図との関係を考えよう。以下では簡単のため, $g_A = g_B = 0$ とする。また, 各温度の組成-ギブズエネルギー曲線図において, 2つの曲線はそれぞれ固相と液相のギブズエネルギーを示している。

表 1

	Ω^L/R [K]	Ω^S/R [K]	T_A [K]	T_B [K]
(i)	0	800	1400	600
(ii)	1500	1500	1400	600
(iii)	0	1500	1400	1400
(iv)	0	1500	600	600

問4 (i) の場合, 温度 300, 600, 800 K における組成-ギブズエネルギー曲線は, 図 2 のようになる。このとき, 状態図の概形を解答用紙に記入せよ。ただし, 純物質の融点, 臨界温度, 温度 0 K における固溶限については, 正確に記載すること。

材料基礎学 B

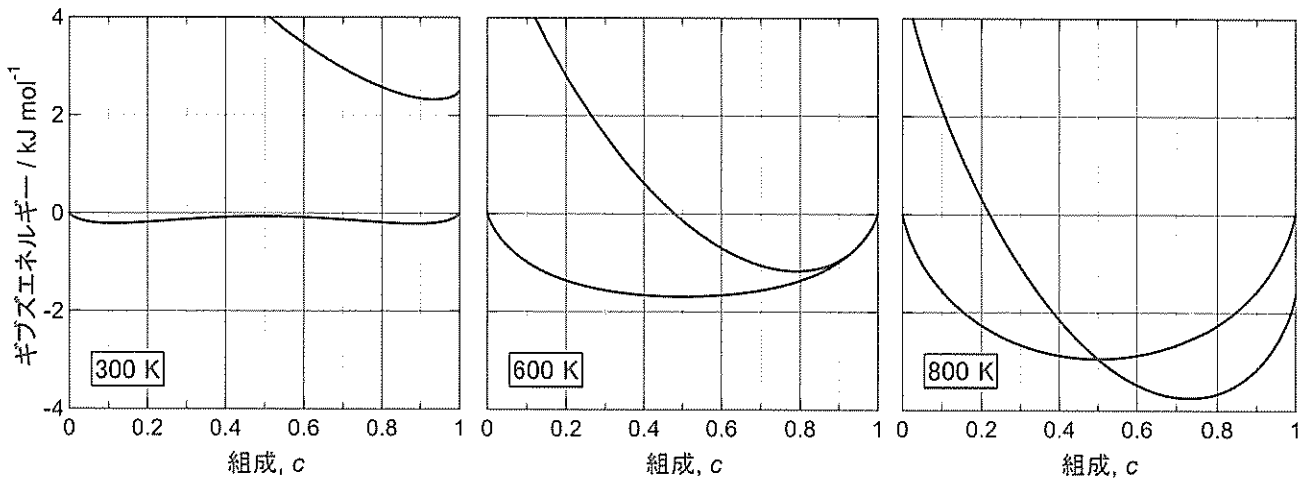


図 2

問 5 (ii) の場合, 温度 300~800 K における組成-ギブズエネルギー曲線は, 図 3 のようになる. 固相のギブズエネルギーは実線, および一点鎖線のどちらか. また, このギブズエネルギーで示される状態図における不変系反応を答えよ.

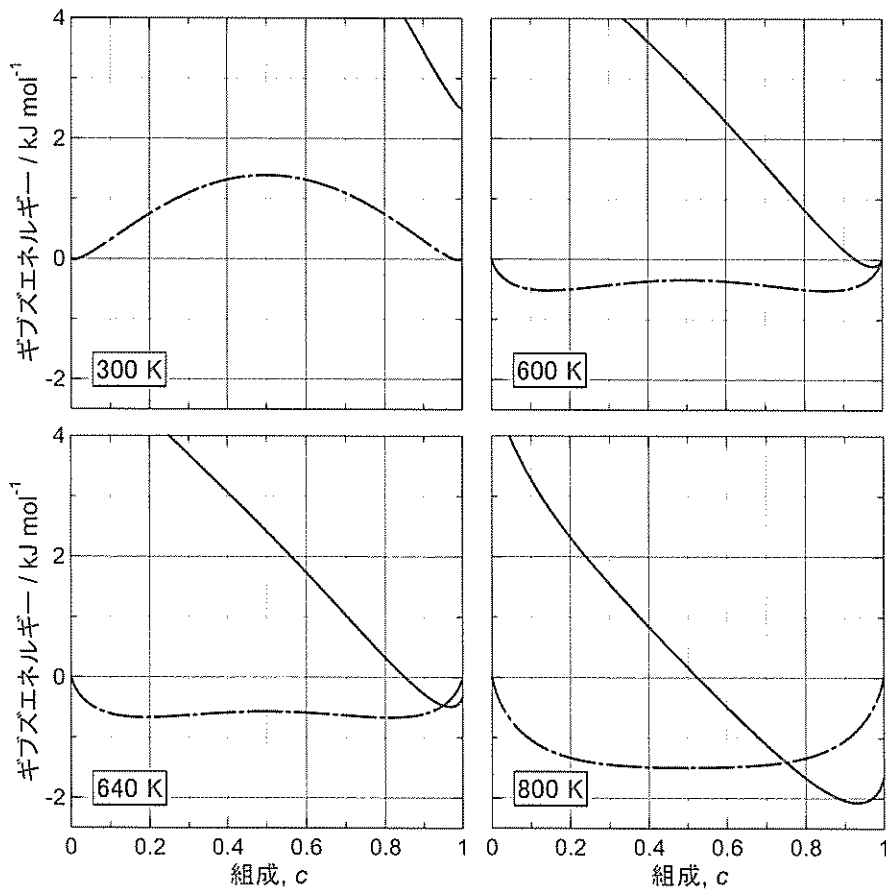
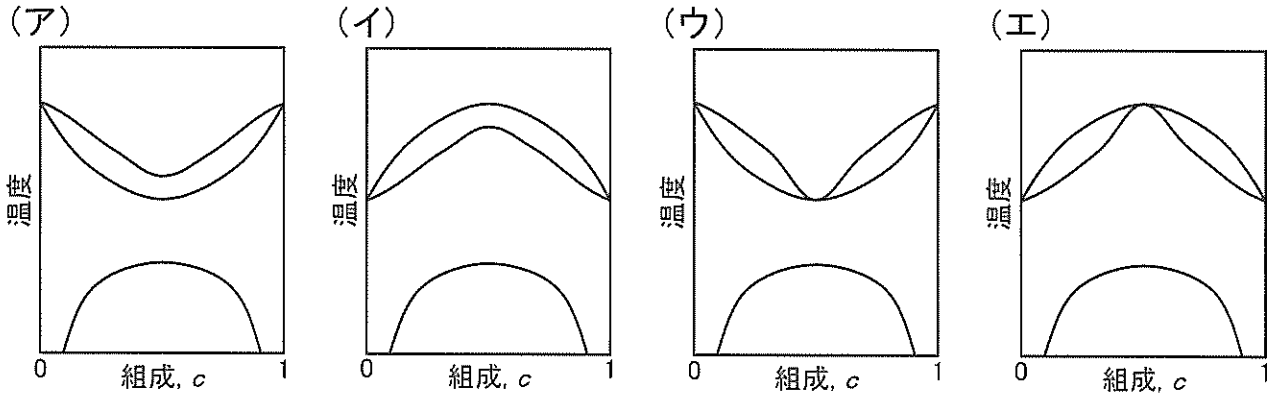


図 3

材料基礎学 B

問6 (iii) の場合, 状態図の概形はどのようになるか. 次の (ア) ~ (工) より選べ. また, 選んだ理由を説明せよ. 説明には図を用いてもよい.



問7 (iv) の場合の状態図における不変系反応を答えよ. また, 《文章A》, 《文章B》を踏まえ, この不変系反応が起こる温度を小数第一位を四捨五入して求めよ. ただし, この温度では $c^s \ll 1$, もしくは $c^s \approx 1$ であることを考慮せよ. なお導出過程も示すこと.

2021 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. 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。
4. 問題冊子および解答冊子の表紙に受験番号・氏名を記入すること。
5. 試験終了後は問題冊子および解答冊子を閉じ, 両冊子ともに表紙を表にして各自の机の上に置いたままにし, 試験監督者の指示に従い部屋から退出すること。
6. 問題冊子は後日返却する。

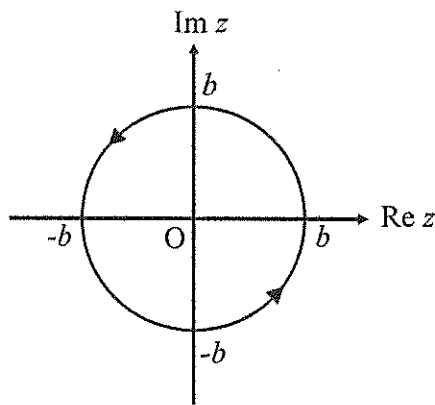
受験番号	※
氏名	※

工業数学

【問題1】

次の積分 I を求めよ。ここで、積分経路 C は図1に示す複素平面上で原点 O を中心とする半径 b の円を反時計回りに一周する閉曲線であり、 a, b は正の実数とする。ただし、積分経路 C 上に被積分関数の特異点がある場合は積分 I を求めなくてよい。

$$I = \int_C \frac{1}{z^3 + 3az^2 + a^2z + 3a^3} dz$$

図1: 積分経路 C

工業数学

【問題2】

$-\infty < x < \infty$ 上で定義される区分的に連続な周期 L の周期関数 $f(x)$ は、 i を虚数単位として以下の式 (1), (2) のとおり複素フーリエ級数に展開される。

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_n \exp\left(+i\frac{2n\pi}{L}x\right) \quad (1)$$

$$C_n = \frac{1}{L} \int_0^L f(x) \exp\left(-i\frac{2n\pi}{L}x\right) dx \quad (2)$$

また、関数 $f(x)$ のフーリエ変換およびその逆変換は、それぞれ以下の式 (3), (4) で定義される。

$$F(k) = \mathcal{F}[f(x)] \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-ikx) dx \quad (3)$$

$$f(x) = \mathcal{F}^{-1}[F(k)] \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k) \exp(+ikx) dk \quad (4)$$

以下の問に答えよ。

問1

デルタ関数 $\delta(x)$ のフーリエ変換 $\mathcal{F}[\delta(x)]$ を求めよ。ただし、デルタ関数は以下の式 (5), (6) の性質を満たす。

$$x \neq x_0 \text{ (ただし, } x_0 \text{ は定数) に対し, } \delta(x-x_0) = 0 \quad (5)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-x_0) f(x) dx = f(x_0) \quad (6)$$

問2

関数 $f(x)$ が式 (1), (2) のとおり複素フーリエ級数展開されるとき、そのフーリエ変換 $F(k) = \mathcal{F}[f(x)]$ を C_n を用いて表せ。

問3

複素フーリエ級数展開を用いて、 $|\sin(ax)|$ のフーリエ変換を求めよ。ただし、 a は正の実定数とする。

(次頁に続く)

工業数学

[問題2] (続き)

問4

複素フーリエ級数展開を用いて、 $|\sin(ax)| + |\cos(ax)|$ のフーリエ変換を求めよ。ただし、 a は正の実定数とする。

工業数学

【問題3】

正の整数 f を指定して得られる k 次正方行列 $\mathbf{A}_{(k:f)}$ について、その x 行 y 列目の要素 $[\mathbf{A}_{(k:f)}]_{xy}$ を次の規則で定める：

$$[\mathbf{A}_{(k:f)}]_{xy} = \begin{cases} 1 & (y = x + f) \\ 0 & (y \neq x + f) \end{cases}$$

例えば、

$$\mathbf{A}_{(2:1)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}_{(3:1)} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A}_{(3:2)} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

である。このとき、以下の問に答えよ。導出過程もあわせて示すこと。

- 問1 $\mathbf{A}_{(2:1)}$ の全ての固有値と固有ベクトル、および $\text{rank}[\mathbf{A}_{(2:1)}]$ を求めよ。ただし、 $\text{rank}[\mathbf{J}]$ は行列 \mathbf{J} の階数である。
- 問2 $\mathbf{A}_{(4:3)} = a \cdot (\mathbf{A}_{(4:1)})^m$ と書くことができる。 a および m を求めよ。ただし a は実数、 m は正の整数である。
- 問3 n, g をともに2以上の整数とする。与えられた n, g に対し、 $(\mathbf{A}_{(n:1)})^g$ の固有値のうち最大のものを λ_{\max} 、最小のものを λ_{\min} とする。このとき、 $\lambda_{\max} - \lambda_{\min}$ および $\text{rank}[(\mathbf{A}_{(n:1)})^g]$ を求めよ。
- 問4 $p > r \geq 2$ をみたす整数 p, r を用いて、対称な p 次正方行列 $\mathbf{B}_{(p:r)} = \mathbf{A}_{(p:r)} + {}^t\mathbf{A}_{(p:r)}$ を定義する。この $\mathbf{B}_{(p:r)}$ に対して

$$\text{Tr}[(\mathbf{B}_{(p:r)})^2] = \text{Tr}[(\mathbf{B}_{(p:r-1)})^2] + d$$

と表したとき、 d を求めよ。ただし ${}^t\mathbf{J}$ は行列 \mathbf{J} の転置行列である。また、 $\text{Tr}[\mathbf{J}]$ は行列 \mathbf{J} のトレースであり、対角項の和を表す。