

2022年度（令和4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。

材料基礎学 A

[問題 1]

単純立方構造を有する純金属単結晶（剛性率 μ ，ポアソン比 ν の等方弾性体，格子定数 a ）のすべり変形と転位に関する以下の問いに答えよ。

- 問 1. この結晶のすべり変形は，最密面をすべり面，最密方向をすべり方向として起こる。すべり面とすべり方向をそれぞれミラー指数で表せ。
- 問 2. 問 1 のすべり面の面間隔とすべり変形を担う転位（完全転位）のバーガースベクトルの大きさをそれぞれ求めよ。
- 問 3. 問 1 のすべり系の刃状転位（完全転位）およびらせん転位（完全転位）の転位線方向からの投影図をそれぞれ模式的に描け。ただし，すべり面は図中では紙面水平方向にとり，投影図に現れる原子（原子列に相当）は○印で表し，転位導入前に最近接関係で隣接する原子同士はすべて実線でつなぐこと。さらに描いた投影図の結晶方位（すべり面法線方向，転位線方向など）を解答用紙の該当部分にミラー指数で記入せよ。
- 問 4. 問 1 のすべり系のらせん転位（すべり面法線方向，転位線方向は問 3 で解答したものとす）についての以下の<文章(あ)>を読み，文章中の空欄 ～ を適切な語句，空欄 を適切なミラー指数で埋めよ。

<文章(あ)>

距離 h だけ離れた平行なすべり面上を 方向に運動する 符号のらせん転位は相互 する可能性がある。これが起こるには，いずれか一方，または両方のらせん転位が すべりを起こす必要がある。問 3 で解答したらせん転位の場合， すべり面は () 面である。

- 問 5. 問 1 のすべり系の平行な 2 本の刃状転位を考える。この 2 本の刃状転位は異符号で距離 $100a$ だけ離れた平行なすべり面を運動するとする。以下の設問 a-c に答えよ。

設問 a. この 2 本の転位間に働く相互作用力のうち，すべり運動に寄与する成分を求めよ。ただし， (x,y,z) 直交座標系で， z 軸の正の方向に平行なラインベクトル（転位線方向に平行な単位ベクトル）， x 軸の正の方向に平行なバーガースベクトル（その大きさは b ）を持つ刃状転位の応力場は以下のように与えられる。

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

$$\sigma_{xy} = \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}, \quad \sigma_{yz} = \sigma_{zx} = 0$$

材料基礎学 A

設問 b. 設問 a で求めたすべり運動に寄与する力の変化を 2 本の刃状転位の相対的な位置の関数として図示せよ.

設問 c. 設問 b の結果をもとに力学的に安定な位置にある 2 本の刃状転位間の距離を求めよ.

問 6. 問 1 のすべり系の刃状転位 (すべり面法線方向, 転位線方向などの結晶方位は問 3 で解答したものとする) のすべり面法線方向への運動を考える. ただし, 運動距離はすべり面の面間隔とする. この刃状転位の運動に付された名称を答えよ. また, この刃状転位の運動により結晶にどのような変化が生じるか答え, それが生じる理由を転位のバーガスベクトル(\vec{b}), ラインベクトル($\vec{\xi}$), 移動ベクトル (この転位の運動を表すベクトル: \vec{r}) の 3 つをすべて使って定量的に説明せよ.

材料基礎学 A

【問題 2】

状態図と合金の組織に関する、次の《文章 A》、《文章 B》を読んで問 1～7 に答えよ。
 なお、図 1, 2 における () 内の数字は摂氏温度を、それ以外の数字は横軸で示される濃度を示している。また、理由や根拠などを述べる場合は図などを用いてもよい。

《文章 A》 図 1 は Fe-C 系状態図の純鉄側を示している。鉄には同素変態が存在し、 δ 相は 構造、 γ 相は 構造、 α 相は 構造と呼ばれる結晶構造をとる。図 1 において、点線は Fe-グラファイト系の相平衡関係を示し、実線は Fe-Fe₃C 系の相平衡関係を示している。Fe-Fe₃C 系は (あ) {平衡, 準安定} 系である。まず、Fe-0.18mass%C 二元系合金を熔融状態からゆっくり冷却したとき、Fe-Fe₃C 系が選択されるとして相変態を考えよう。液相 (L) を冷却すると液相線温度で δ 相が晶出し、1494 °C において 反応により γ 相が形成するとともに凝固が完了する。さらに冷却すると、 α 相が析出し、710 °C において 反応により γ 相が α 相と Fe₃C 相へ変態する。この α 相と Fe₃C 相からなる特徴的な組織は と呼ばれる。一方、Fe-0.18mass%C 合金を γ 相の領域で十分に保持した後に急冷すると、710 °C から過冷して、 を形成しないまま炭素を過飽和に固溶した相に変態することがある。この相は と呼ばれており、(い) 鉄鋼材料の強硬化に利用されている。

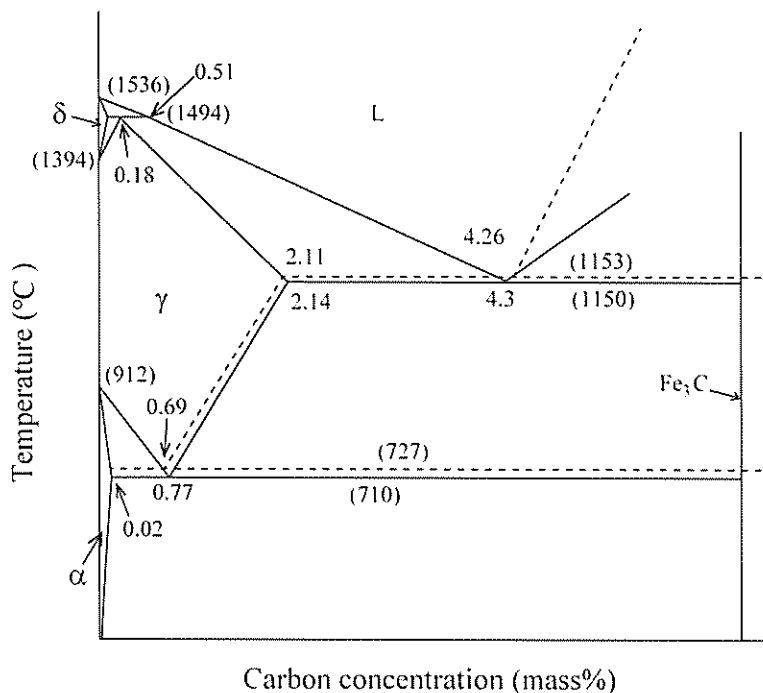


図 1

材料基礎学 A

図2はAl-Cu系状態図の純アルミニウム側を示している。Al-4mass%Cu合金を548℃で十分な時間保持すると、ク構造の固溶体が形成する。この固溶体合金を急冷すると、平衡相であるAl₂Cuが析出せず、過飽和固溶体となる。これを適切な温度で熱処理すると、(5)母相との整合性がよいギニエ・プレストン (GP) ゾーンというクラスターが形成し、合金の硬さは時間ともに増加する。この硬さの増加はケと呼ばれる。GPゾーンの構造は熱処理時間とともに変化し、母相と整合したいくつかの準安定相を経て、最終的には母相と非整合なAl₂Cuが形成して、合金の硬さが減少する。

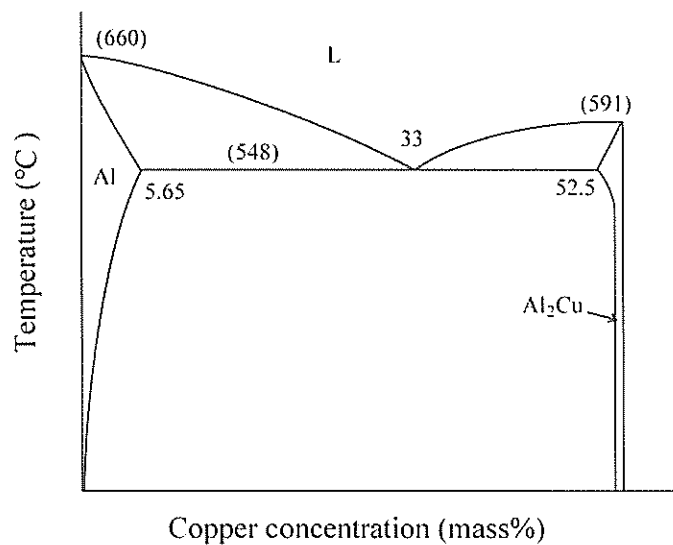


図2

- 問1 空欄 ア ~ ケ を適切な語句で埋めよ。また、波線部(あ)については{ }の中から適切なものを選んで解答欄に○をつけ、選択した根拠を述べよ。
- 問2 波線部(い)について、キを含む組織は硬さや降伏強度が高くなることがあり、鉄鋼の強靱化に利用されている。硬さや降伏強度が高くなる理由を説明せよ。
- 問3 波線部(う)について、Al-Cu系における過飽和固溶体からの核生成において、平衡相であるAl₂CuよりもGPゾーンが先に形成される。この理由について、「駆動力」、「界面エネルギー」、「核生成頻度」という語句を全て用いて説明せよ。

材料基礎学 A

《文章 B》 《文章 A》で見たような過飽和固溶体を利用した材料の組織制御においては、固溶体の固溶限と温度の関係が重要となる。ここでは、A-B 二元系における固溶限の温度に対する変化を考えよう。以下では、A-B 二元系合金のギブズエネルギーを、エンタルピーは最近接原子間の結合エネルギーのみ、エントロピーは構成原子の配置のエントロピーのみを考慮した正則溶体近似で表す。1 対の最近接原子対 ij の結合エネルギーを ϵ_{ij} (< 0)、成分 B の組成 (モル分率) を c 、アボガドロ数を N_a 、気体定数を R とする。

まず、図 3 に示すような状態図の A-B 二元系を考えよう。 α' 相と α'' 相は最近接原子数が Z である同じ結晶構造を有している固相であり、L は液相である。組成 c 、絶対温度 T における合金 1 モル当たりのギブズエネルギー G は、 $N_a, Z, \epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}, \epsilon_{AB}, R, c, T$ を用いて

$$G = \frac{N_a Z}{2} \left\{ \boxed{\text{サ}} \right\} + RT \{ c \ln c + (1-c) \ln(1-c) \} \quad (1)$$

と表される。図 3 のような状態図の場合、 $\epsilon_{AA}, \epsilon_{BB}, \epsilon_{AB}$ の間には、 $\boxed{\text{シ}} > 0$ の関係がある。(1) 式から固溶限である組成 c と温度 T との関係は、

$$\boxed{\text{ス}} = 0 \quad (2)$$

と表される。したがって、(え)図 3 に示されるように、温度の低下にともなって α' 相における成分 B の固溶限は小さくなることがわかる。

次に、図 4 で示される A-B 二元系を考えよう。L は液相、 γ 相、 δ 相は固相である。この場合の γ 相における成分 B の固溶限も、共晶温度以下では温度が低くなるにつれて小さく

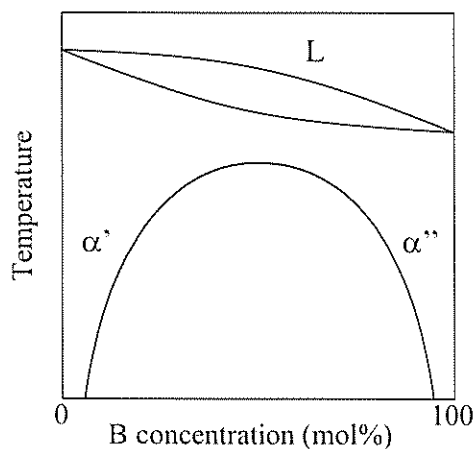


図 3

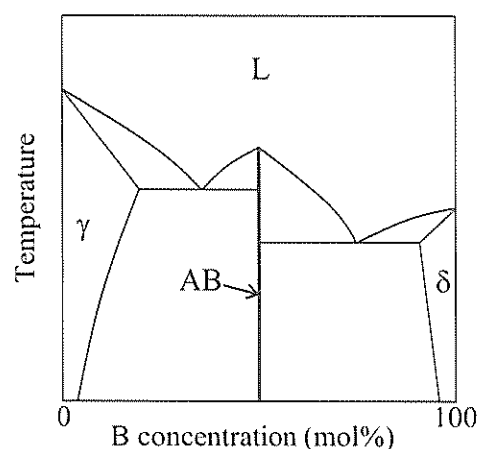


図 4

材料基礎学 A

なる。γ 相の固溶限は金属間化合物 AB との平衡関係により決まるため、化合物 AB のギブズエネルギーを考えよう。ここでは、化合物 AB の総原子数を 1 モルとし、結晶構造については、主に A 原子が配置される α サイトと B 原子が配置される β サイトを考える。α サイトの最近接位置は Z 個の β サイトであり、β サイトの最近接位置は Z 個の α サイトである。ここで、化学量論組成よりも成分 A が多い組成の場合、過剰な n 個の A 原子は全て β サイトに配置され、各サイトに配置される原子の数は表 1 で表されるとする。さらに、化学量論組成近傍に着目し、化学量論組成からのずれ Δ を $\Delta = n / N_a$ ($0 \leq \Delta \ll 1$) とする。この化合物 AB のエンタルピー H_{AB} は $N_a, Z, \varepsilon_{AA}, \varepsilon_{BB}, \varepsilon_{AB}, \Delta$ から必要なものを用いて

$$H_{AB} = \boxed{\hspace{10em}} \text{セ} \tag{3}$$

と表され、化学量論組成におけるエンタルピーの変化は、

$$\lim_{\Delta \rightarrow +0} \frac{dH_{AB}}{d\Delta} > 0 \tag{4}$$

となる。B 原子が過剰の化学量論組成近傍も同様に考えると、エンタルピーは化学量論組成において (お){最大, 最小} となることがわかる。一方で、化合物 AB のギブズエネルギーに対する配置のエントロピーの寄与は小さく、エンタルピーに比べて無視できるとする。この場合、γ 相と化合物 AB のギブズエネルギーの関係を考慮すると、(か)図 4 の状態図に示されるように化合物 AB の固溶幅が小さいこと、また、γ 相の固溶限が温度の低下とともに小さくなることが理解できる。

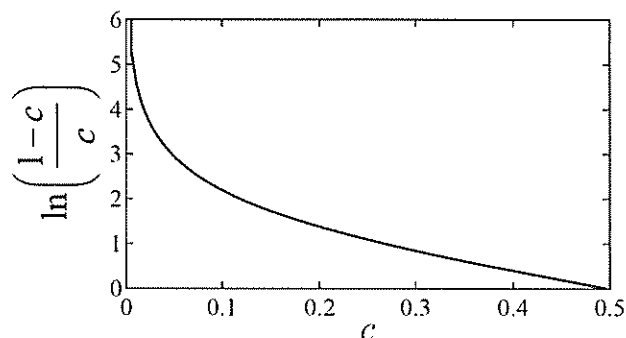
表 1

	A 原子	B 原子	計
α サイト	$\frac{N_a}{2}$	0	$\frac{N_a}{2}$
β サイト	n	$\frac{N_a}{2} - n$	$\frac{N_a}{2}$
計	$\frac{N_a}{2} + n$	$\frac{N_a}{2} - n$	N_a

材料基礎学 A

問4 空欄 ~ を適切な数式で埋めよ。

問5 波線部(え)について、理由を説明せよ。必要があれば、下図を利用してもよい。



問6 波線部(お)について { }の中から適切なものを選び、解答欄に○をつけよ。また、この化合物ABの化学量論組成近傍における組成に対するエンタルピーの概形を解答欄に描け。なお、縦軸の値は任意でよいが、(お)がわかるようにせよ。

問7 波線部(か)について、《文章B》で考えているギブズエネルギーの観点からどのように理解できるか、説明せよ。

2022年度（令和4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11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 B

[問題 1]

分子の電子状態を分子軌道法により考察した《文章》を読み、～を適切な式で埋めよ。また、(あ)～(く)に関して、選択肢から適切なものを選択せよ。(か)～(く)に関しては、適切な等号あるいは不等号を選択せよ。

《文章》

二原子分子 AB における一電子ハミルトニアンを \hat{H} としたとき、一電子シュレーディンガー方程式は、

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

で与えられる。ここで、 ψ は分子軌道、 E はエネルギー固有値である。分子軌道法では、それぞれの原子についての原子軌道の線形結合により二原子分子 AB の分子軌道を表現し、近似解を求める。以下では、原子 A および原子 B を中心とする規格化された実数型原子軌道の一つずつ考慮し、それぞれを ϕ_A, ϕ_B と表す。これらの線形結合により分子軌道を表すと、 ϕ_A, ϕ_B それぞれに対する係数 c_A, c_B を使って、 $\psi =$ と書ける。共鳴積分 H_{ij} および重なり積分 S_{ij} (i, j は A または B) を

$$H_{ij} = \int \phi_i(\mathbf{r}) \hat{H} \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

$$S_{ij} = \int \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

としたとき、リッツの変分法を用い、永年方程式 が得られる。また、原子軌道はすべて規格化されているため、 $S_{ij} = 1$ ($i = j$)である。

以下、簡単のため、異なる原子間の重なり積分を $S_{ij} = 0$ ($i \neq j$)とする。等核二原子分子の場合、 $H_{AA} = H_{BB}$ である。 $H_{AB} < 0$ の場合、得られるエネルギー固有値 E_1, E_2 ($E_1 < E_2$)は、 $E_1 =$ および $E_2 =$ となる。また、 E_1, E_2 それぞれに対応する規格化された分子軌道 ψ_1, ψ_2 は $\psi_1 =$ および $\psi_2 =$ である。 ψ_1 は^(あ){結合性、

材料基礎学 B

反結合性}軌道, ψ_2 は⁽¹⁾ {結合性, 反結合性}軌道と呼ばれる.

異核二原子分子の場合, 原子 A と原子 B が異なるため, $H_{AA} \neq H_{BB}$ である. エネルギー固有値 E_1, E_2 ($E_1 < E_2$)は, $E_1 =$ および $E_2 =$ となる. $H_{AA} < H_{BB}$ および $H_{AB} < 0$ である二原子分子 AB の場合, エネルギー E_1 は, H_{AA} よりも⁽²⁾ {高く, 低く}なる. また,

$$\omega = \frac{H_{BB} - H_{AA}}{2|H_{AB}|}$$

としたとき, E_1 に対応する分子軌道 ψ_1 の係数 c_A, c_B の比は $c_A/c_B =$, E_2 に対応する分子軌道 ψ_2 の係数 c_A, c_B の比は $c_A/c_B =$ となる. よって, 分子軌道 ψ_1 に対する原子軌道の寄与は,⁽³⁾ $\{\phi_A, \phi_B\}$ のほうが大きい. また, 原子軌道のエネルギー差が小さい, あるいは共鳴積分の絶対値が大きいほど, 二つの原子軌道の混合度は⁽⁴⁾ {大きく, 小さく}なる.

同様の方法により, 三つの水素原子からなる H_3 三原子分子に対する分子軌道を近似的に求め, H_3^+, H_3, H_3^- 分子の形状を予測する. ここでは, それぞれの H 原子を中心とする規格化された実数型原子軌道の一つだけ考慮し, 分子軌道を表現する. それぞれの原子軌道を ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 と表記し, H_3 三原子分子に対する一電子ハミルトニアンを \hat{H} とする. また, 分子の形状によって共鳴積分の値は変わらないものとし, 異なる原子間の共鳴積分は互いに隣接する H 原子間のみ考慮する. 異なる原子についての重なり積分は $S_{ij} = 0$ ($i \neq j$)とする.

同原子軌道間の共鳴積分を $H_{ii} = \alpha$, 隣接原子軌道間の共鳴積分を $H_{ij} = \beta$ (< 0)としたとき, 直線状の H_3 三原子分子に対する永年方程式は である. よって, 永年方程式を解くことにより, エネルギー固有値は, , , と求まる. 一方, 正三角形状の H_3 三原子分子に対する永年方程式は であり, そのエネルギー固有値は, , , である.

材料基礎学 B

次に、 H_3^+ , H_3 , H_3^- 三原子分子全体のエネルギーを、 H_3 三原子分子の一電子エネルギー固有値の和により近似する。直線配置および正三角形配置の基底状態のエネルギーを E_{linear} , E_{triangle} と表すと、 H_3^+ 分子の E_{linear} , E_{triangle} はそれぞれ および であり、その大小関係は $E_{\text{linear}}^{(か)} \{<, >, =\} E_{\text{triangle}}$ であると予想される。また、 H_3 分子の E_{linear} , E_{triangle} は , と求まり、 $E_{\text{linear}}^{(き)} \{<, >, =\} E_{\text{triangle}}$ であると予想される。さらに、 H_3^- 分子の E_{linear} , E_{triangle} は、, であり、その大小関係は $E_{\text{linear}}^{(ク)} \{<, >, =\} E_{\text{triangle}}$ であると予想される。

材料基礎学 B

[問題 2]

固体内の物質輸送現象に関する《文章 I》および《文章 II》を読み、問に答えよ。なお、文章中の“濃度”は“体積モル濃度”を意味し、 k_B をボルツマン定数、 T を絶対温度とする。

《文章 I》 ある結晶の格子間位置に侵入した希薄な不純物原子について、不純物濃度 c が x 軸方向にのみ勾配をもち一次元拡散が生じる場合を考える。結晶の体積 V および不純物原子の拡散係数 D が不純物濃度に依存しないものとする、 x 軸に垂直な面に対する不純物原子の流束 J (単位断面積を単位時間当たり通過する物質質量) は、 D および濃度勾配 $\partial c / \partial x$ を用いて $J =$ と表される。これをフィックの第一法則という。

一方、フィックの第二法則は質量保存則であり、単位時間当たりの濃度変化 $\partial c / \partial t$ と濃度勾配 $\partial c / \partial x$ が関係付けられる。 x 軸に沿った厚さ Δx の微小素片における不純物原子の物質収支を考えると、微小素片内の単位時間当たりの物質質量変化は左側からの流入量と右側からの流出量の差に相当する (図 1)。この差を微小量 Δx で展開し、 $(\Delta x)^2$ 以上の項を無視すると、 $\partial c / \partial t$ は $\partial J / \partial x$ を用いて $\partial c / \partial t =$ と表される。この関係にフィックの第一法則を代入すると、フィックの第二法則 が得られる。なお、ここでは、拡散係数 D は位置 x に依存しないものとする。

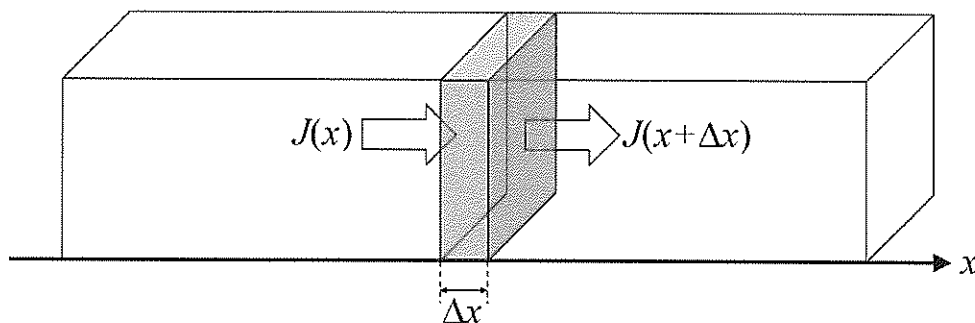


図 1 微小素片内の物質収支

材料基礎学 B

定常状態におけるフィックの第二法則 の一般解を求めると、任意の境界条件下において、濃度 c は位置 x に対する高々^(あ) の関数となることわかる。一方、非定常状態では、濃度は位置および時間の関数となる。ここでは、図2に示された両側を無限に長い棒状結晶で挟まれた薄膜からの一次元拡散について、その濃度分布 $c(x, t)$ を考える。初期条件は $c(x, 0) = M_0\delta(x)$ ($\delta(x)$: ディラックのデルタ関数, M_0 : 定数), つまり, $t=0$ において原点近傍にのみ不純物原子が存在する状態からスタートする。不純物原子は時間の経過とともに両側へ移動するが、その濃度分布は次に示す正規分布の形となる。

$$c(x, t) = \frac{M_0}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right) \quad (1)$$

なお、式(1)において、正規分布の分散 σ^2 は、拡散係数 D と時間 t を用いて と表される。

問1 空欄 ~ を適切な数式で埋めよ。 については、解答がフィックの第二法則を満たしていることを確かめよ。

問2 下線部(あ)について、適切な語句を選び解答欄に記入せよ。また、その理由も示せ。

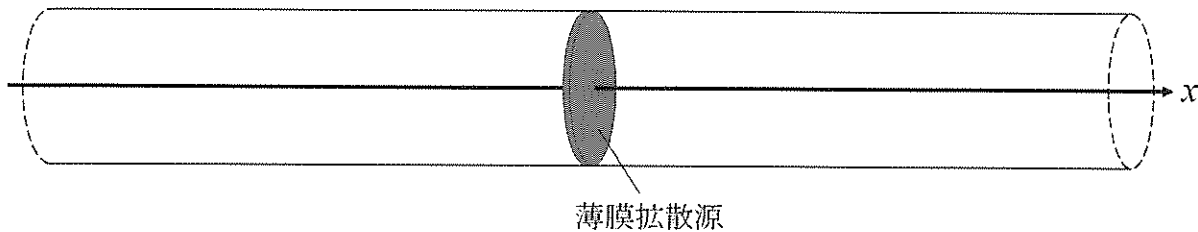


図2 両側を無限に長い棒状結晶で挟まれた薄膜からの一次元拡散

材料基礎学 B

《文章 II》 《文章 I》で述べたマクロな拡散現象は、固体内のミクロな原子ジャンプが起源となっている。これを理解するために、隣接サイト間距離 a の1次元格子上に存在する単一粒子のランダムウォークを考える (図3)。この粒子は、時刻 $t=0$ において原点に存在し、確率 p ($0 < p < 1$) で正の向き、確率 $1-p$ で負の向きにジャンプする。 n 回のジャンプのうち、正の向きに k 回ジャンプする確率 $P(k)$ は

$$P(k) = \boxed{\text{オ}} \quad (0 \leq k \leq n) \quad (2)$$

である。これは二項分布として知られており、正の向きのジャンプ回数 k の期待値は np 、分散は $np(1-p)$ となる。まず、正および負の向きのジャンプが等確率で起こる対称なランダムウォークを考える。 n 回ジャンプ後の粒子位置 x は n, k, a を用いて $\boxed{\text{カ}}$ と表されることから、その期待値 $\langle x \rangle$ は $\boxed{\text{キ}}$ 、分散は $\boxed{\text{ク}}$ となる。また、あるサイトから正負いずれかのサイトにジャンプする頻度 Γ 、ジャンプ回数 n 、 n 回ジャンプ後の時刻 t の間には、 $\Gamma = \boxed{\text{ケ}}$ の関係がある。 n が十分大きい場合は二項分布を正規分布で近似できることから $\boxed{\text{エ}}$ と $\boxed{\text{ク}}$ を比較すると、拡散係数 D は Γ と a を用いて $D = \boxed{\text{コ}}$ と表すことができる。このように、単一粒子の対称なランダムウォークを考えることで、“巨視的な物性値である拡散係数”と“微視的な原子のジャンプ頻度”を結びつけることができる。なお、厳密には、原子ジャンプが1種類のみで、拡散原子間に相互作用がない場合に限る、拡散係数は $\boxed{\text{コ}}$ で表される。

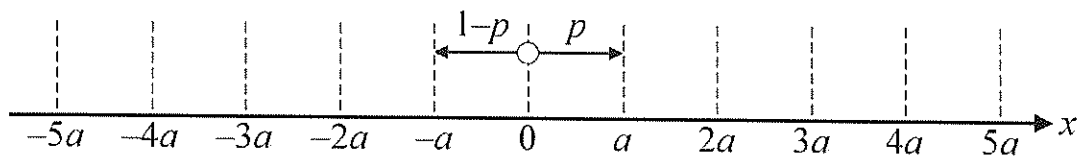


図3 単一粒子の一次元ランダムウォーク

材料基礎学 B

ここまでは、正負の隣接サイトにジャンプする確率が等しい対称なランダムウォークを考えたが、外場により拡散粒子に力 F_{ex} が働く場合は両ジャンプの頻度に差が生じ、粒子位置の期待値 $\langle x \rangle$ は キ とは異なる。以下、“外場から拡散粒子が受ける力 F_{ex} ” と“単位時間当たりの $\langle x \rangle$ の変化 $d\langle x \rangle/dt$ (粒子のドリフト速度 v_d)” の関係について考察する。ここでは、電荷 q をもつイオンを拡散粒子とし、 x 軸方向に電圧が印加され物質中に一様な電位勾配が生じている定常状態を考える。

図 4(a)に、電圧印加前に粒子が物質中で感じるポテンシャルエネルギー曲線 $U(x)$ を模式的に示す。図のように、 $U(x)$ の極小点に対応するサイトのポテンシャルエネルギーはすべて等しく、サイト間のポテンシャルエネルギー障壁もすべて等しい。また、 $U(x)$ の極大点はサイト間の midpoint に位置するものとする。このとき、正および負の向きのジャンプは等価であり、そのジャンプ頻度 ω_+ および ω_- は等しくなる。以下、このジャンプ頻度を ω_{eq} とする。 ω_{eq} はアレニウス型で表せるものとする、その前指数項を ω_0 、ポテンシャルエネルギー障壁を ΔE_{eq} として $\omega_{eq} = \omega_0 \exp(-\Delta E_{eq}/k_B T)$ となる。

ここに電圧を印加すると、ポテンシャルエネルギー曲線 $U(x)$ が変化し、正および負の向きのジャンプ頻度に差が生じる。いま、一様な電位勾配により $U(x)$ が図 4(b)のように変化し、隣接サイト間の電位差が $\Delta\phi$ となる定常状態を考える ($\Delta\phi > 0$)。電圧印加後も $U(x)$ の極大点が

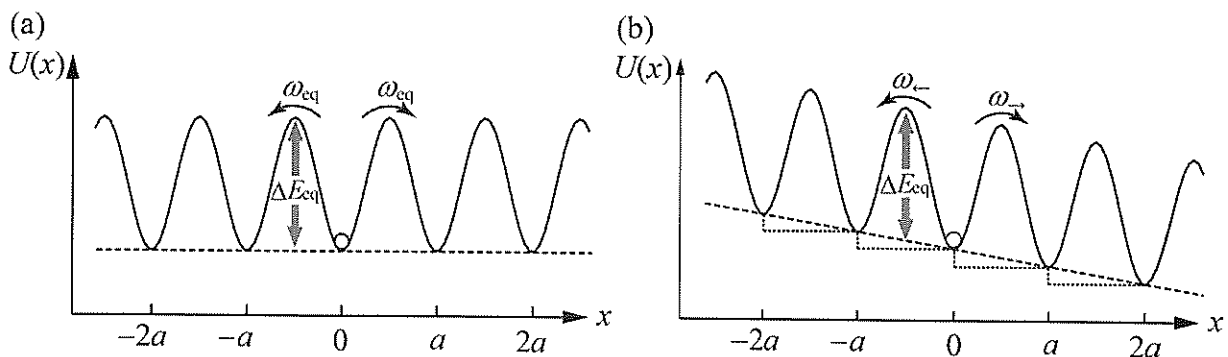


図 4 (a)電圧印加前および(b)印加後におけるイオンのポテンシャルエネルギー曲線 $U(x)$

材料基礎学 B

隣接サイト間の midpoint 近傍に存在するものとする、正および負の向きのジャンプに対するポテンシャルエネルギー障壁は、 $\Delta E_{eq} \mp$ と近似できる。このとき、正および負の向きのジャンプ頻度は、

$$\omega_{\rightarrow} = \omega_{eq} \times \exp(\text{シ}) \approx \omega_{eq} \times (1 + \text{シ}) \quad (3)$$

$$\omega_{\leftarrow} = \omega_{eq} \times \exp(-\text{シ}) \approx \omega_{eq} \times (1 - \text{シ}) \quad (4)$$

となる。また、拡散粒子の正および負の向きのジャンプ確率 (p および $1-p$) がジャンプ頻度に比例するものとする、正の向きのジャンプ確率 p は となる。この結果、粒子のランダムウォークは非対称となり、 n 回ジャンプ後における粒子位置の期待値 $\langle x \rangle$ は、 $a, n, \Delta\phi$ などを用いて となる。さらに、ジャンプ回数 n を t および $\Gamma (= 2\omega_{eq})$ で表し t で微分すれば、拡散粒子のドリフト速度 v_d が次式のように得られる。

$$v_d = \text{ソ} \times \partial\phi/\partial x \quad (5)$$

なお、式(5)では、 $\Delta\phi$ を隣接サイト間距離 a および電位勾配 $\partial\phi/\partial x$ を用いて表している。

一方、外場による力 F_{ex} と粒子のドリフト速度 v_d が比例関係にあるとき、移動度 B はその比例定数として定義される ($v_d = BF_{ex}$)。電位勾配 $\partial\phi/\partial x$ の存在下で電荷 q をもつ粒子に働く力 F_{ex} は と表されることから、式(5)と移動度の定義式を比較すると、 B と Γ の関係が得られる。さらに、 を用いれば、移動度 B と拡散係数 D についての関係 $B = \text{チ} \times D$ が得られる。これは、アインシュタインの関係式として知られ、“平衡状態の揺らぎを特徴付ける拡散係数”と“非平衡状態における外力への応答を表す移動度”を結び付けるものである。

問3 空欄 ~ を適切な数式で埋めよ。

材料基礎学 B

〔問題 3〕

以下の文章を読み、設問に答えよ。

結晶構造は、3次元の空間格子と、その各格子点に対して基本構造（モチーフ）である原子集団を配置したものとして表現することができる。空間格子は、3つの独立な並進ベクトルで表現でき、その長さ、ならびに互いになす角度によって7つの晶系に分類される。各晶系について、単位胞（単位格子）内に複数の格子点を配置し得る場合を勘案し、さらに分類を細分化したものが14種類のブラベー格子である。多くの単体金属で見られる fcc 構造、bcc 構造、hcp 構造に対応するブラベー格子はそれぞれ (ア) , (イ) , (ウ) である。このようなブラベー格子のうち、例えば (イ) は一つの単位胞あたり (エ) 個の格子点を含んでいる。このように、単位胞に複数の格子点を含む格子を (オ) とよぶ。常温常圧において熱力学的に安定な銅 Cu および亜鉛 Zn の単体は、それらが属するブラベー格子の格子点に対し、それぞれ (カ) 個および (キ) 個の原子を配置した構造である。

次に、このような結晶からのX線の回折現象を考える。1つの原子によるX線（電磁波）の散乱は、そこに含まれる電子による干渉性散乱波の重ね合わせとして表すことができる。そこでまず、図1のように空間的に互いに異なる位置 r_A および r_B に置かれた電子 A および B による散乱の干渉を考える。このとき、各電子の位置へ到達する波数ベクトル k_i の入射X線の振幅を $A_0 \exp(i k_i \cdot r_A)$ および $A_0 \exp(i k_i \cdot r_B)$ (A_0 は比例定数, i は虚数単位) とする。それぞれの位置から波数ベクトル k_f の方向に散乱される波を考えると、その合成波を十分遠方の場所 r_{obs} において観測するとき、その振幅 $U(k_i, k_f)$ は両者の重ね合わせとして

$$U(k_i, k_f) = A_1 \exp[i\{(k_f - k_i) \cdot r_A + k_f \cdot r_{obs}\}] + A_1 \exp[i\{(k_f - k_i) \cdot r_B + k_f \cdot r_{obs}\}] \quad (1)$$

となる (A_1 は比例定数)。式(1) はさらに

$$U(k_i, k_f) = A_1 \exp[i\{(k_f - k_i) \cdot r_A + k_f \cdot r_{obs}\}] [1 + \exp\{i(k_f - k_i) \cdot (r_B - r_A)\}] \quad (1')$$

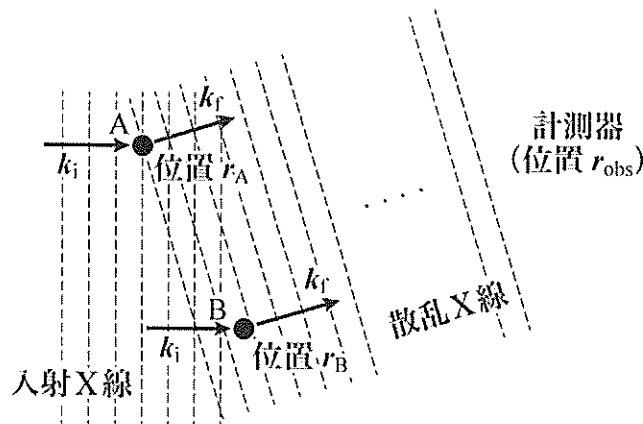


図1

材料基礎学 B

と書き換えることができる。この式(1')は、散乱される波の方向が である場合、散乱される波の合成振幅が、2つの電子の相対的な位置とは無関係に、電子数(ここでは2)に比例することを意味している。1つの原子は多くの場合、2を超える数の電子を含む。その場合も同様に、そこに含まれる全電子からの散乱の重ね合わせとして原子からの散乱振幅を考えることができる。式(1)に相当する和を、原子1個に属する全電子についてとったものを、その原子の原子散乱因子 f とよぶ。

いま、fcc 構造をもつ単体金属 M (格子定数 a) を考えよう。その原子散乱因子を f_M とし、単位胞の $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向の単位ベクトルを e_x , e_y , e_z とする。このとき、単体 M について、単位胞内のすべての原子による散乱振幅すなわち構造因子 $F(\mathbf{q})$ は、入射 X 線の波数ベクトルを k_i , 散乱 X 線の波数ベクトルを k_f とし、 $k_f - k_i$ を散乱ベクトル $\mathbf{q} = k_f - k_i$ に置き換えると、十分遠方において、 \mathbf{q} , a , e_x , e_y , e_z などを用いて

$$F(\mathbf{q}) = f_M \{ 1 + \text{$$
 } \quad (2)

と表される。ただし、ここでは式(1')において、電子の相対位置に基づく位相差をあらわす $[1 + \exp\{i(k_f - k_i) \cdot (r_B - r_A)\}]$ の部分のみに着目し、散乱振幅は電子一個の散乱断面積を単位として考えた。

結晶内では一般に、単位胞が3次的に繰り返されている。単体 M の結晶では、単位胞が $[100]$, $[010]$, $[001]$ 方向にそれぞれ N_x , N_y , N_z 個連続しているものとみなす。散乱ベクトルの成分を $\mathbf{q} = (q_x, q_y, q_z)$ とすると、単体 M の結晶全体による回折波の振幅は、式(2)について x , y , z の3方向に総和をとる等比級数計算により、 $F(\mathbf{q})$, q_x , q_y , q_z , a , N_x , N_y , N_z を用いて、

$$\sum_{u=0}^{N_x-1} \sum_{v=0}^{N_y-1} \sum_{w=0}^{N_z-1} F(\mathbf{q}) \exp\{ia\mathbf{q} \cdot (ue_x + ve_y + we_z)\} \\ = F(\mathbf{q}) \{ \text{$$
 } \quad (3)

と表すことができる。ここで、 hkl 逆格子点に相当する条件 (ラウエの回折条件) のみを考えることにすると、 hkl 回折に対する構造因子 $F(hkl)$ は、散乱ベクトルや格子定数を含まず、単位胞内の原子位置を表す分率座標を考慮した形で書き下すことができる。すなわち、式(2)は h , k , l を用いて

$$F(hkl) = f_M \{ 1 + \text{$$
 } \quad (4)

と表される。

問1 文中の ~ に適切な語句や数値を、 ~ に適切な数式をそれぞれ記せ。

材料基礎学 B

問2 上で述べたように、格子点1個に対し、基本構造（モチーフ）として複数個・複数種の原子からなる原子集団を配置してもよい。その一例として、塩化ナトリウム NaCl 固体の結晶構造（塩化ナトリウム型構造）を考えよう。NaCl 固体は、直交する x, y, z 座標空間において、各軸方向に Na^+ イオンと Cl^- イオンが交互に等間隔で3次元的に並んだ構造をもち、単位胞の一辺の長さ（格子定数）は最近接イオン間の距離の2倍となっている。いま、分率座標の原点には Na^+ イオンが位置するものとし、以下の間に答えよ。

[1] 塩化ナトリウム型構造は、14 種類のブラベー格子のうち、いずれに属するか答えよ。

[2] 基本構造（モチーフ）である原子集団に含まれるすべての Na^+ イオンと Cl^- イオンについて、その分率座標を答えよ。

[3] [1] および [2] の結果を使い、 hkl 回折に対する塩化ナトリウム型構造の構造因子 $F(hkl)$ を式(4) にならって記せ。なお、 Na^+ と Cl^- の原子散乱因子をそれぞれ f_{Na^+} および f_{Cl^-} とせよ。

[4] [3] の結果を踏まえ、塩化ナトリウム型構造の消滅則を説明せよ。

問3 式(3) に、その複素共役をかけ合わせることで、回折強度（に比例する値）を表す数式が得られる。この数式のうち、(い) に由来する部分を用い、測定で得られる回折線の「鋭さ」と「結晶子の大きさ」の関係について、次の順序で説明せよ。

[1] (い) の数式に、その複素共役をかけた結果を、正弦関数を用いて示せ。

[2] [1] で得られた数式を用い、(A) $q=0$ における回折強度を求めるとともに、(B) q_x 方向に対する回折線の半値全幅の近似値を求めよ。なお、近似計算は、 $N_x \gg 1$ であるため $q_x a$ が十分小さい（回折線が十分に「鋭い」）と見なして行う。その際、マクローリン展開かロピタルの定理を使うとよい。

2022 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 6 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]

以下の問に答えよ。導出過程も併せて示し、フーリエ変換と複素フーリエ級数展開の定義と性質については参考資料を参照すること。なお、 a , b , B は正の実数とし、 i は虚数単位とする。

問 1 $g(x) = \exp[-a|x|]$ は無限区間 $-\infty < x < \infty$ 上の絶対可積分な実関数である。 $g(x)$ のフーリエ変換 $G(k)$ を求めよ。なお、導出過程において式 (1) の関係を利用してよい。

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} \exp[(-a \pm ik)x] = 0 \quad (1)$$

問 2 式 (2) に示す超関数 $\delta(x)$ (ディラックのデルタ関数) を導入することで、絶対可積分でない一般の実関数 $f(x)$ に対してフーリエ変換を拡張できることが知られている。

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)\delta(x-u)du = f(x) \quad (2)$$

式 (3) のように定義する周期 b のデルタ関数列 $d(x)$ に対して複素フーリエ級数展開を求め、それをフーリエ変換することで、 $d(x)$ のフーリエ変換 $D(k)$ もデルタ関数列となることを示せ。なお、式 (4) に示すデルタ関数の性質を用いてよい。

$$d(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(x-nb) \quad (3)$$

$$\delta(-x) = \delta(x) \quad (4)$$

問 3 式 (5) のように定義する $H(k)$ の逆フーリエ変換 $h(x)$ を求めよ。ただし、最終的な解答は積分記号を用いずに表すこと。

$$H(k) = \frac{4aB}{k^2 + a^2} \cos\left(\frac{b}{4}k\right) D(k) \quad (5)$$

工業数学

[問題 2]

以下の文章 (A), (B) を読み、問に答えよ。ただし、この問題では i は虚数単位である。

《文章 A》

複素 ω 平面上で以下のように定義される複素関数 $G(\omega)$ を考える。

$$G(\omega) \equiv \frac{(\omega^2 - 1)^{\nu+1}}{(\omega - z)^{\nu+2}} \quad (\nu \text{ は実数, } z \text{ は複素数}) \quad (1)$$

問 1 $g(\omega) = \frac{dG}{d\omega}$ を求めよ。

問 2 複素数 ω を,

$$\omega = 1 + r_1 \exp(i\theta_1) = -1 + r_2 \exp(i\theta_2) = z + r_3 \exp(i\theta_3) \quad (2)$$

のように $\omega = \pm 1, z$ を中心とした極座標表示で表すことを考える。 $G(\omega) = R \exp(i\Theta)$ の絶対値 R と偏角 Θ を $r_1, r_2, r_3, \theta_1, \theta_2, \theta_3$ のうち必要なものを使って表せ。

《文章 B》

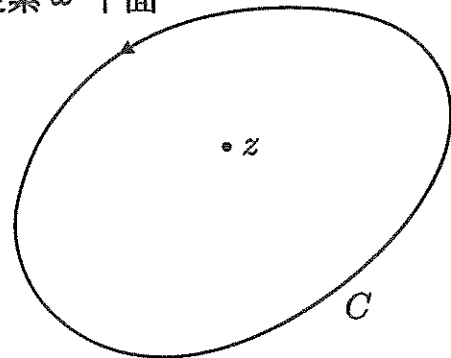
次に、以下の複素 ω 平面上の複素積分で定義される複素関数 $f_n(z)$ (n は 0 以上の整数)、およびその n 階微分で定義される複素関数 $P_n(z)$ を考える。

$$f_n(z) \equiv \frac{1}{2\pi i} \oint_C \frac{(\omega^2 - 1)^n}{\omega - z} d\omega \quad (3)$$

$$\begin{aligned} P_n(z) &\equiv \frac{1}{2^n n!} \frac{d^n}{dz^n} f_n(z) \\ &= \frac{1}{2^{n+1} \pi i} \oint_C \frac{(\omega^2 - 1)^n}{(\omega - z)^{n+1}} d\omega \quad (4) \end{aligned}$$

ただし、積分路 C は複素 ω 平面上の点 $\omega = z$ を内部に含む閉曲線 (右図) である。

複素 ω 平面



(次頁に続く)

工業数学

【問題 2】 (続き)

問 3 $f_n(z)$ を求めよ.

問 4 $P_n(z)$ が 2 階微分方程式

$$\left[(1-z^2) \frac{d^2}{dz^2} - 2z \frac{d}{dz} + n(n+1) \right] P_n(z) = 0 \quad (5)$$

の解であることを示せ.

問 5 $P_n(z)$ の n を一般の実数 ν に拡張した以下の複素関数 $P_\nu(z)$ について考える.

$$P_\nu(z) \equiv \frac{1}{2^{\nu+1}\pi i} \oint_D \frac{(\omega^2-1)^\nu}{(\omega-z)^{\nu+1}} d\omega \quad (6)$$

ここで、積分路 D は、 $P_\nu(z)$ が恒等的に 0 でなく、2 階微分方程式

$$\left[(1-z^2) \frac{d^2}{dz^2} - 2z \frac{d}{dz} + \nu(\nu+1) \right] P_\nu(z) = 0 \quad (7)$$

の解となるようにとられている.

積分路 D を複素 ω 平面上にその特徴が分かるように描け.

工業数学

[問題3]

以下の性質を持つ有界な実関数 $f(i, t)$ ($i \in \{1, 2, 3\}$, t は 0 以上の実数) を考える.

$$\sum_{i=1}^3 f(i, t) = 1$$

$$\frac{\partial}{\partial t} f(i, t) = \sum_{k=1}^3 \{f(k, t) w_{ki} - f(i, t) w_{ik}\} \quad (1)$$

ただし,

$$w_{12} = w_{21} = \alpha, \quad w_{13} = w_{31} = \beta, \quad w_{23} = w_{32} = \gamma, \quad w_{11} = w_{22} = w_{33} = H \quad (2)$$

であり, α, β, γ, H は正の実数とする. このとき, 以下の間に答えよ. 導出過程もあわせて示すこと.

問1 $f(i, t)$ を要素として持つベクトル \vec{F} を

$$\vec{F}(t) = \begin{pmatrix} f(1, t) \\ f(2, t) \\ f(3, t) \end{pmatrix}$$

と定義すると, 式(1)は以下のように表すことができる.

$$\frac{d}{dt} \vec{F}(t) = \mathbf{A} \vec{F}(t) \quad (3)$$

ここで, \mathbf{A} は行列である. \mathbf{A} を α, β, γ, H から必要なものを用いて表せ.

問2 $\alpha = 1, \beta = 2, \gamma = 1, H = 3$ のとき, \mathbf{A} の固有値の集合は $\{0, -3, -5\}$ となる. このとき, $\text{rank}[\mathbf{A}]$, および $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{P}$ により \mathbf{A} を対角化できる正則行列 \mathbf{P} を求めよ. ただし, $\text{rank}[\mathbf{J}]$ は, 行列 \mathbf{J} の階数である.

(次頁に続く)

工業数学

[問題3] (続き)

問3 α, β, γ, H が問2と同じ値をとるとき, 問2の正則行列 P の逆行列を用いて式(1)は

$$\frac{d}{dt} \{P^{-1}\vec{F}(t)\} = P^{-1}A\vec{F}(t) \quad (4)$$

のように表すことができる. $t=0$ において $f(i, t)$ が

$$f(1, 0) = \frac{2}{3}, \quad f(2, 0) = -\frac{5}{3}, \quad f(3, 0) = 2 \quad (5)$$

を満たすとき, $P^{-1}AP$ が対角行列 D になることを用いて式(4)を解き, $f(i, t)$ ($i = 1, 2, 3$) を求めよ.

問4 α, β, γ, H のそれぞれにある正の実数値を与えると, 問2と同様に, 得られた行列 A の固有値のうち1つはゼロであり, 他の全ての固有値の符号は負となった. また, 固有値がゼロの場合に対応する固有ベクトル \vec{v} は

$$\vec{v} = c \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} \quad \text{ただし } x_1, x_2, x_3 > 0, \quad c \text{ は実数}$$

となった. このとき, $i = 1, 2, 3$ のそれぞれについて

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(i, t) \quad (6)$$

を求めよ.

工業数学

[参考資料]

1. フーリエ変換

実関数 $f(x)$ が区分的に滑らかで絶対可積分 (定義域全体における絶対値の積分が発散しない) であるとき, 下式で示す $f(x)$ のフーリエ変換 $F(k) = \mathcal{F}[f(x)]$ とその逆変換を定義することができる.

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

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

実関数 $f_1(x)$, $f_2(x)$ のフーリエ変換をそれぞれ $F_1(k)$, $F_2(k)$ とするとき, 以下の性質がある.

$$\mathcal{F}[f_1(x - x_0)] = F_1(k) \exp(-ikx_0)$$

$$\mathcal{F}[[f_1 * f_2](x)] = F_1(k)F_2(k)$$

ただし,

$$[f_1 * f_2](x) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(u)f_2(x - u)du = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(x - u)f_2(u)du$$

である.

2. 複素フーリエ級数展開

実関数 $f(x)$ が周期 L の周期関数の時 (L は正の実数), $f(x)$ は次式のように複素フーリエ級数展開することができる.

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