

平成 23 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 5 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]

$t \geq 0$ として、以下の設問に答えよ。また、必要に応じて、付録のラプラス変換に関する参考資料を用いてよい。

問 1 微分方程式

$$\frac{d^2 x(t)}{dt^2} + 4x(t) = 4t$$

の解のうち、

$$x(\pi) = \pi, \quad \left. \frac{dx}{dt} \right|_{t=0} = 3$$

を満たすものを求めよ。

問 2 積分方程式

$$\int_0^t \frac{x(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau = t^2$$

について、以下の (a), (b) に答えよ。

(a) Γ 関数は、実部が正の複素数 λ に対して、以下のように定義される。

$$\Gamma(\lambda) = \int_0^{\infty} t^{\lambda-1} e^{-t} dt$$

このとき、 $\Gamma(n + \frac{1}{2})$ を n を用いて表せ。ただし、 n は 0 または正の整数であり、また必要に応じて $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ を用いてよい。

(b) (a) の結果を用いて、上記の積分方程式を満たす $x(t)$ を求めよ。

工業数学

[問題 2]

デルタ関数列 $\delta_T(t)$ および関数 $S(\omega)$ がそれぞれ次式で与えられるとき、以下の設問に答えよ。また、必要に応じて、付録のフーリエ変換に関する参考資料を用いてよい。

$$\delta_T(t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(t - nT)$$
$$S(\omega) = \begin{cases} 1 & |\omega| < \Omega \\ 0 & |\omega| > \Omega \end{cases}$$

ただし、 T, Ω は正の実定数、 n は整数とする。

問 1 デルタ関数列 $\delta_T(t)$ のフーリエ変換 $\Delta(\omega)$ は ω の周期関数となることが知られている。 $\Delta(\omega)$ を計算し、その周期を求めよ。

問 2 フーリエ変換可能な関数 $f(t)$ と $g(t)$ を考える。 $f(t)$ のフーリエ変換 $F(\omega)$ と、 $g(t)$ のフーリエ変換 $G(\omega)$ との間には、 $G(\omega) = F(\omega)S(\omega)$ の関係がある。このとき、 $g(t)$ を $f(t)$ を用いて表せ。

問 3 (a) $h(t) = g(t)\delta_T(t)$ とするとき、 $h(t)$ のフーリエ変換 $H(\omega)$ を $G(\omega)$ を用いて表せ。必要であれば以下の関係式を用いてもよい。

$$\sum_{n=-\infty}^{+\infty} e^{-inT\omega} = \omega_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \delta(\omega - n\omega_0) \quad \left(\omega_0 = \frac{2\pi}{T} \right)$$

(b) $|\omega| < \Omega$ において

$$H(\omega) = \frac{1}{T}G(\omega)$$

を満たすための条件を求めよ。

工業数学

[問題 3]

内積が定義された実数上のあるベクトル空間 \mathbf{R} における, 2 組の完全かつ規格直交化された基底ベクトル $\{|\psi_p\rangle\}$ および $\{|\phi_i\rangle\}$ を考える ($p = 1 \cdots n, i = 1 \cdots n, n$ は 1 以上の整数). (ここで, \mathbf{R} 上のベクトル g と h について, その内積を $\langle g|h \rangle$ と表記する. $|g\rangle$ は列ベクトルであり, それを転置した行ベクトルを $\langle g|$ と表記する. $\langle g|h \rangle = 0$ のとき g と h は直交するといひ, $\langle g|g \rangle = 1$ のとき, ベクトル g は規格化されているという.) \mathbf{R} 上の任意のベクトルを \mathbf{R} 上の別の (あるいは同一の) ベクトルに移すある与えられた演算 H について, $\{|\psi_p\rangle\}$ を用いて行列で表現すると

$$H_\psi = \begin{pmatrix} \langle \psi_1|H|\psi_1 \rangle & & & 0 \\ & \langle \psi_2|H|\psi_2 \rangle & & \\ & & \cdots & \\ 0 & & & \langle \psi_n|H|\psi_n \rangle \end{pmatrix} \quad (1)$$

のように n 行 n 列の対角行列をなし, $\{|\phi_i\rangle\}$ を用いて行列で表現すると

$$H_\phi = \begin{pmatrix} \langle \phi_1|H|\phi_1 \rangle & \langle \phi_1|H|\phi_2 \rangle & & & 0 \\ \langle \phi_2|H|\phi_1 \rangle & \langle \phi_2|H|\phi_2 \rangle & \langle \phi_2|H|\phi_3 \rangle & & \\ & \langle \phi_3|H|\phi_2 \rangle & \cdots & & \\ & & & \cdots & \langle \phi_{n-1}|H|\phi_n \rangle \\ 0 & & & \langle \phi_n|H|\phi_{n-1} \rangle & \langle \phi_n|H|\phi_n \rangle \end{pmatrix} \quad (2)$$

のように n 行 n 列の三重対角行列 (すなわち, $\langle \phi_j|H|\phi_j \rangle$ ($j = 1 \cdots n$), $\langle \phi_j|H|\phi_{j\pm 1} \rangle$ ($j = 2 \cdots n - 1$), $\langle \phi_1|H|\phi_2 \rangle$, $\langle \phi_n|H|\phi_{n-1} \rangle$ 以外の全ての行列要素が 0) をなすとする. このとき, 以下の設問に答えよ.

問 1 $|\phi_i\rangle$ は $\{|\psi_p\rangle\}$ の線形結合で, また逆に $|\psi_p\rangle$ は $\{|\phi_i\rangle\}$ の線形結合で次式のように表される.

$$|\phi_i\rangle = \sum_p b_p |\psi_p\rangle$$

$$|\psi_p\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle$$

係数 b_p および c_i を, $|\phi_1\rangle, \dots, |\phi_n\rangle, |\psi_1\rangle, \dots, |\psi_n\rangle, \langle \phi_1|, \dots, \langle \phi_n|, \langle \psi_1|, \dots, \langle \psi_n|$ の中から必要なものを用いて表せ. (これら 2 つの式は, $|\phi_i\rangle$ を $\langle \phi_i|$ に, $|\psi_p\rangle$ を $\langle \psi_p|$ に入れ替えてもそのまま成立する.)

工業数学

問 2 n 行 n 列の行列 Z の固有値 $\{\epsilon_d\}$ の分布を特徴づける一つの指標として、次式で定義される r 次のモーメント $\mu_r(Z)$ というものがある (r は 0 以上の整数)。

$$\mu_r(Z) = \sum_d (\epsilon_d)^r \quad (3)$$

ここで d に関する和は、行列 Z の全ての固有値に対して取る。式 (2) の三重対角行列 H_ψ の行列要素が、

$$\begin{aligned} \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle &= \alpha \\ \langle \phi_i | H | \phi_{i\pm 1} \rangle &= \beta \end{aligned}$$

を満たすとき、(a)、(b) に答えよ。

- (a) 式 (1) の対角行列 H_ψ に対する 1 次のモーメント $\mu_1(H_\psi)$ を、 n 、 α 、 β の中から必要なものを用いて表せ。
- (b) 式 (1) の対角行列 H_ψ に対する 2 次のモーメント $\mu_2(H_\psi)$ を、 n 、 α 、 β の中から必要なものを用いて表せ。

工業数学

参考資料

1. ラプラス変換

実数 $t \geq 0$ における関数 $f(t)$ に対して、ラプラス変換 $\mathcal{L}[f(t)]$ は以下のように定義される。

$$\mathcal{L}[f(t)] \equiv \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt$$

また、実数 $t \geq 0$ における関数 $f(t)$ および $g(t)$ に対して、 $\mathcal{L}[f(t)] = F(s)$ 、 $\mathcal{L}[g(t)] = G(s)$ と表すとき、以下の関係式が成り立つ。

$$\mathcal{L}\left[\int_0^t f(\tau)g(t-\tau)d\tau\right] = F(s)G(s)$$

なお、主な関数のラプラス変換を下表に示す。

$f(t)$	$\mathcal{L}[f(t)]$
1	$\frac{1}{s}$
t	$\frac{1}{s^2}$
$e^{-\alpha t}$	$\frac{1}{s + \alpha}$
$\frac{t^{n-1}}{(n-1)!}$	$\frac{1}{s^n}$
$\frac{t^{\lambda-1}}{\Gamma(\lambda)}$ ($\lambda > 0$)	$\frac{1}{s^\lambda}$
$\sin \omega t$	$\frac{\omega}{s^2 + \omega^2}$
$\cos \omega t$	$\frac{s}{s^2 + \omega^2}$

2. フーリエ変換

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

$$F(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(t)e^{-i\omega t} dt$$
$$f(t) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\omega)e^{i\omega t} d\omega$$

平成 23 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 1 1 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]

- 問1 未知の物質 M の結晶構造を、粉末 X 線回折で解析する場合を考える (図 1 参照). この物質 M は、化学分析の結果、2 種類の元素 A, B からなっており、組成式 A_2B_3 で表されることが分かっている. また物質 M の密度は、測定の結果 8000 kg/m^3 である. A_2B_3 の式量は 301.0 である. さらに、物質 M の単結晶の外形から、結晶構造が立方晶系に属すると予想される. X 線測定には、銅 K α 線 (波長 0.1541 nm) を用いた. その結果、回折ピークが観測された角度を順に示すと表 1 のようになる. 表 1 において、ピーク番号 1 より小さな回折角にはピークは存在しない. アボガドロ定数は $6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ である. 以下の問に答えなさい.

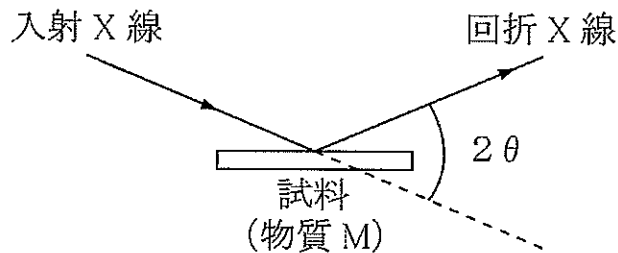


図 1

表 1 物質 M からの回折ピーク位置 2θ (°)

ピーク番号	回折角, 2θ (°)
1	12.50
2	17.72
3	21.75
4	25.16
5	28.19
6	30.94
7	33.48

材料基礎学 A

- (a) 表1の各ピークの面間隔を計算しなさい。
- (b) 立方晶には単純格子，体心格子，面心格子の三種類のブラベー格子がある。各ブラベー格子について，回折強度が観測されるピークの指数に○印をつけ，観測されないピークには×印をつけて，表を完成しなさい。

表2 立方晶系において，回折が観測される面指数。

hkl	$h^2+k^2+l^2$	単純格子	体心格子	面心格子
100	1			
110	2			
111	3			
200	4			
210	5			
211	6			
	7			
220	8			
300, 221	9			
310	10			
311	11			
222	12			
320	13			
321	14			

- (c) (a)と(b)の結果を参考にして，表1の回折ピークの面指数を決定し，物質Mのブラベー格子を求めなさい。
- (d) 物質Mの立方晶の格子定数を求めなさい。
- (e) 物質Mの立方晶の単位格子中に含まれる全原子数を求めなさい。

材料基礎学 A

問2 図2に示すようなA-B二元状態図を考える。この状態図の領域①の拡大図を図3に示す。固溶体 α の固溶限を、X線回折による固溶体の格子定数の精密測定から決定する。図3に1から7までの数字で示した組成の合金を750℃で十分長時間焼鈍し平衡状態にした後、室温に焼き入れて750℃での状態を凍結し格子定数を決定した。その結果を表3に示す。また、二元状態図の α 相と β 相の二相混合領域でBの組成が10 at.%の合金を複数用意し、図3に示したaからeの様々な温度で長時間熱処理を施し平衡状態にした後、室温に焼き入れて高温の状態を凍結し格子定数を決定した。その結果を表4に示す。次の問に答えなさい。

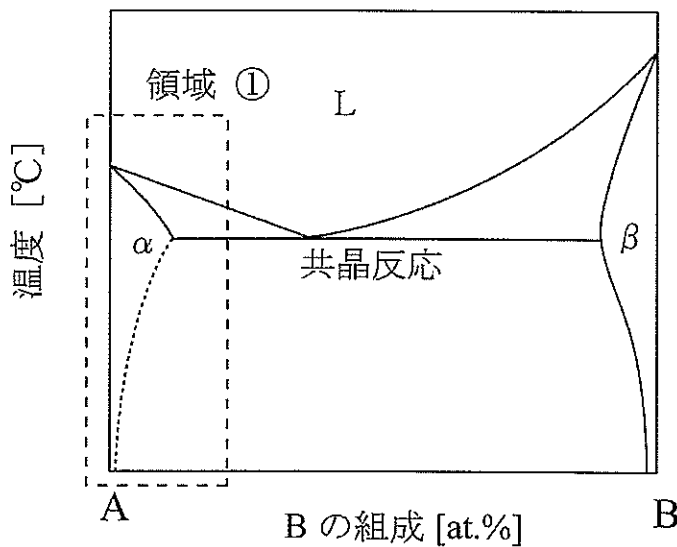


図2

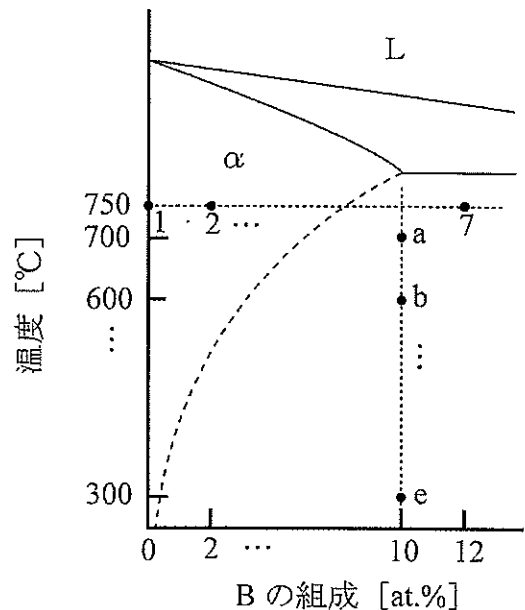


図3

表3

試料番号	Bの組成 (at.%)	固溶体 α の格子定数 (nm)
1	0.0	0.4000
2	2.0	0.4020
3	4.0	0.4040
4	6.0	0.4060
5	8.0	0.4080
6	10.0	0.4090
7	12.0	0.4090

材料基礎学 A

表 4

試料番号	熱処理温度 (°C)	固溶体 α の格子定数 (nm)
a	700	0.4058
b	600	0.4032
c	500	0.4019
d	400	0.4012
e	300	0.4007

- (a) 表 3 の結果を使って、固溶体 α の格子定数と B の組成との関係を図 4 に記しなさい。

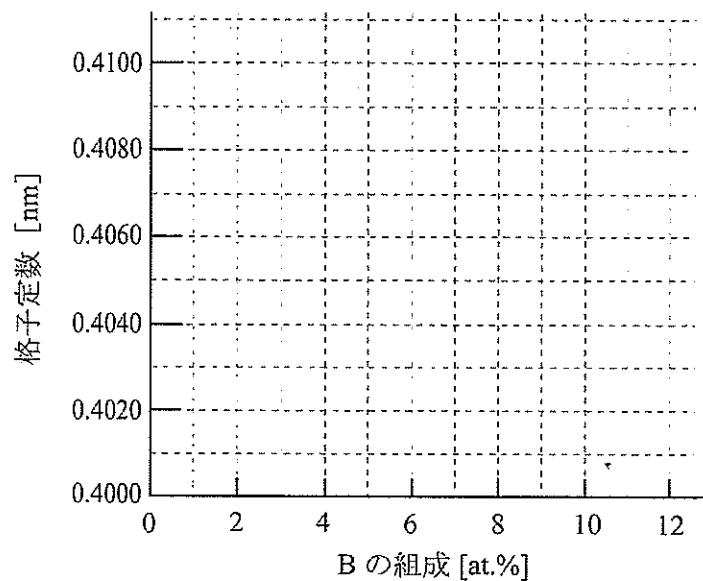


図 4

- (b) 図 4 を参考にして、750°C での固溶体 α の固溶限を見積もりなさい。
- (c) 図 4 と表 4 の結果を用いて、300, 400, 500, 600, 700°C の各温度での固溶体 α の固溶限を計算し、図 5 の状態図を完成しなさい。

材料基礎学 A

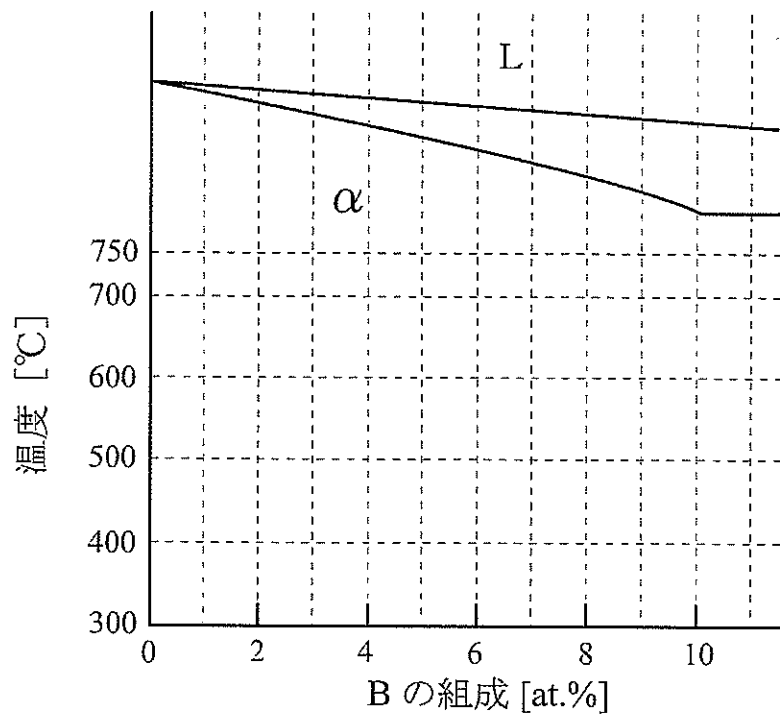


図5

材料基礎学 A

[問題2]

問1 以下の文章の空欄(ア)~(チ)を適切な語句または式で埋めよ。以下の文章では、 \overline{AB} は線分 AB の長さを表すものとする。

結晶性材料のすべり変形は、ある特定の結晶面(すべり面)上で、ある特定の結晶方向(すべり方向)に沿って起こるせん断変形である。このとき、すべり面とすべり方向の組み合わせですべり系を表すことができる。一般に結晶の対称性に起因して等価なすべり系が複数存在するが、結晶をすべり変形させた場合に、等価なすべり系のうちのどのすべり系が活動するかはそのすべり系にかかるせん断応力 τ の大きさに依存する。

いま、図1のような円柱形状の単結晶試料の一軸引張試験を考える。引張変形前における引張軸 \vec{z}_0 とすべり面法線 \vec{n} およびすべり方向 \vec{d} のなす角度をそれぞれ φ_0 , λ_0 , 試料の初期断面積を A_0 , 引張荷重を F とすると、引張応力 σ は (ア) と表される。また、すべり方向 \vec{d} にかかる荷重は (イ), すべり面の面積は (ウ) であるので、このすべり系にかかるせん断応力(分解せん断応力)は次式で与えられる。

$$\tau = \text{(エ)} \sigma \quad (1)$$

式(1)における (エ) のことを (オ) という。

厚さが単位長さの単結晶(高さ h , 長さ w)を考える。すべり面法線方向は高さ方向に平行、すべり方向は長さ方向に平行とすると、すべりによる巨視的なせん断ひずみ γ は、図2に示すように、すべり面法線方向の長さ h に対するすべり方向への変位 a を用いて、次式で定義される。

$$\gamma = a / h \quad (2)$$

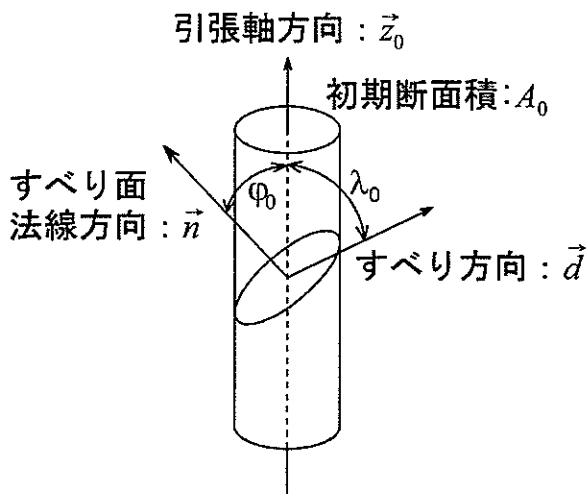


図1

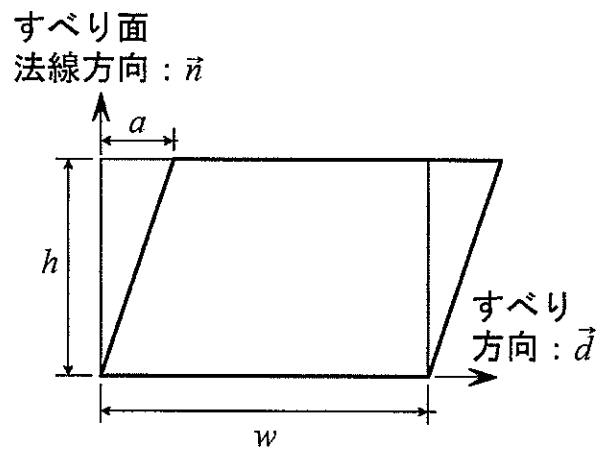


図2

材料基礎学 A

単結晶試料がすべり変形をすると、それに伴い結晶軸の回転が生じる。図1の結晶を引張変形することにより、図3に示すように引張軸が \bar{z} に変化する場合を考える。いま、引張変形前における引張軸 \bar{z}_0 とすべり面法線 \bar{n} およびすべり方向 \bar{d} が同一面上に存在するとする。原点Oから距離 \overline{ON} のすべり面上で点 P_0 ($\overline{OP_0} \parallel \bar{z}_0$)が点P ($\overline{OP} \parallel \bar{z}$)まで移動したとき、すべりによる巨視的なせん断ひずみ γ はO, N, P_0 , Pを用いた2つの線分の長さの比として次式で与えられる。

$$\gamma = \frac{\text{(カ)}}{\text{(キ)}} \quad (3)$$

すべり変形前後の試料の長さをそれぞれ l_0 および l とすると、引張軸方向の伸びひずみ ε は $\varepsilon = (l - l_0) / l_0$ として与えられる。式(3)で与えられるすべりによる巨視的なせん断ひずみ γ と引張軸方向の伸びひずみ ε は、以下のように関連付けることができる。すなわち、すべり変形後の引張軸 \bar{z} とすべり面法線 \bar{n} およびすべり方向 \bar{d} のなす角度をそれぞれ φ , λ とすると、三角形 OPP_0 では、

$$\overline{P_0P} / \text{(ク)} = l_0 / \text{(ケ)} = l / \text{(コ)} \quad (4)$$

である(ただし、空欄(ク)~(コ)は λ_0 および λ のうち必要なものを用いて表すこと)。また、三角形 OP_0N と OPN ではそれぞれ、

$$\overline{ON} = \text{(サ)} \quad \text{および} \quad \overline{ON} = \text{(シ)} \quad (5)$$

である(ただし、空欄(サ)および(シ)は l_0 , l , φ_0 , φ のうち必要なものを用いて表すこと)。したがって、すべりによるせん断ひずみ γ は、 λ_0 および λ の関数として次式で与えられる(必要であれば問題2末尾の<参考>を参照せよ)。

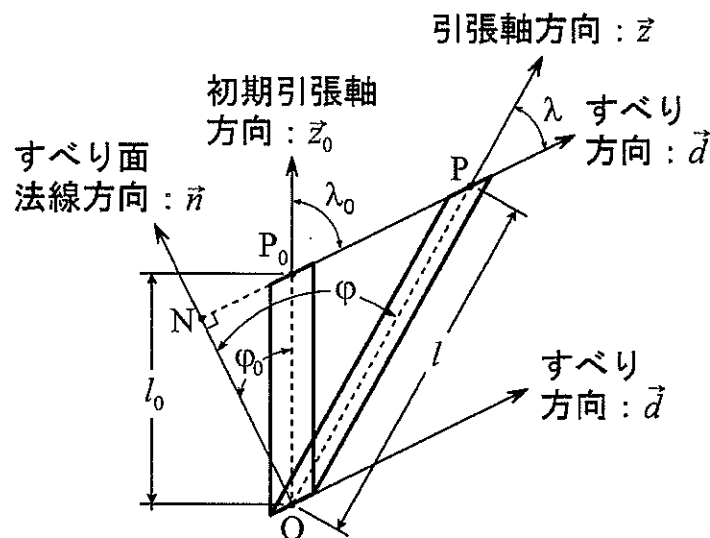


図3

材料基礎学 A

$$\gamma = \frac{\boxed{\text{(ス)}}}{\boxed{\text{(セ)}}} - \frac{\cos \lambda_0}{\sin \lambda_0} \quad (6)$$

これにより、引張軸とすべり方向のなす角度の変化から、すべりによるせん断ひずみ量を求めることができる。また、式(4)から $\sin \lambda$ は λ_0 および ε を用いて次のように表すことができる。

$$\sin \lambda = \boxed{\text{(ソ)}} \quad (7)$$

式(7)の関係から、引張軸方向の伸びひずみ ε の増加に伴って、引張軸 \bar{z} とすべり方向 \bar{d} のなす角度 λ が $\boxed{\text{(タ)}}$ 度に近づくことが分かる。

また、式(6)および式(7)から、引張軸方向の伸びひずみ ε の値は、せん断ひずみ γ と λ_0 の関数として、次式で表される。

$$\varepsilon = \boxed{\text{(チ)}} \quad (8)$$

問2 面心立方結晶では、すべり面が $\{111\}$ で、すべり方向は $\langle 01\bar{1} \rangle$ である。面心立方結晶のすべり変形に関する以下の(a)~(e)に答えよ。

- (a) 面心立方結晶における等価な $\{111\}\langle 01\bar{1} \rangle$ すべり系の数を答えよ。
- (b) 引張軸が図4中の $[\bar{1}25]$ である単結晶試料について、主すべり系をミラー指数を用いて答えよ。

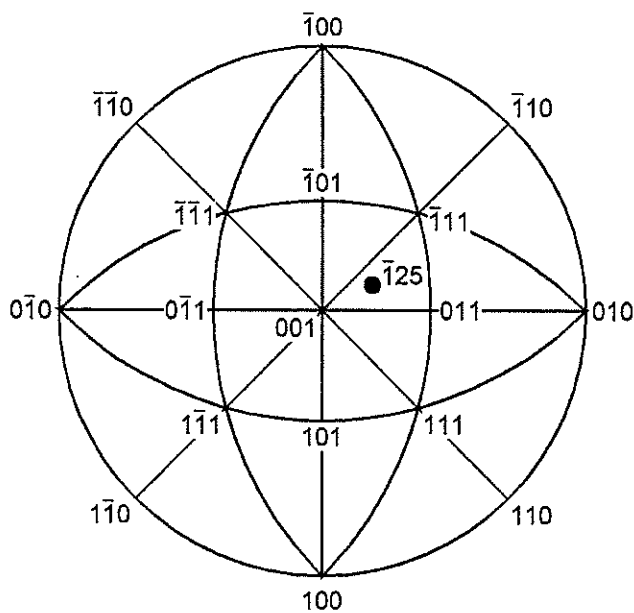


図4

材料基礎学 A

- (c) (b)の単結晶試料を引張変形した際に、(b)で解答した主すべり系のみでの活動により引張軸はいずれの大円上を、いずれの方向に向かって回転するか、それぞれミラー指数を用いて答えよ。
- (d) (b)の単結晶試料を引張変形すると、主すべり系の活動により引張軸の回転が起こり、やがて、主すべり系に対する分解せん断応力と、他のすべり系(2次すべり系)に対する分解せん断応力が等しくなる引張軸方位に到達する。このような引張軸方位をミラー指数を用いて答えよ。また、このような2次すべり系およびそのすべり系に付された名称を答えよ。
- (e) (b)の単結晶試料(初期引張軸方位 $[\bar{1}25]$)を引張変形して、引張軸方位が(d)で解答した方位に到達したとき、この引張変形で生じたせん断ひずみ γ および引張軸方向の伸びひずみ ε の値を問1の式(6)および式(8)を用いて求めよ。ただし平方根は開平しなくてよい。

<参考> 三角関数の加法定理

$$\sin(\alpha + \beta) = \sin \alpha \cos \beta + \cos \alpha \sin \beta$$

$$\sin(\alpha - \beta) = \sin \alpha \cos \beta - \cos \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha + \beta) = \cos \alpha \cos \beta - \sin \alpha \sin \beta$$

$$\cos(\alpha - \beta) = \cos \alpha \cos \beta + \sin \alpha \sin \beta$$

材料基礎学 A

【問題3】

以下の文章を読み、最後の設問に答えよ。

高分子材料は、金属材料やセラミックス材料とならぶ三大材料の1つとして我々の身の回りで使われている。なかでも合成高分子には、強度や耐熱性などの面で天然高分子をしのぐものが多い。重合による高分子合成反応はいくつかのタイプに分類できる。ビニルモノマーの重合など、多重結合の開裂によってモノマーの連結が進む重合反応は (あ) 重合とよばれる。これに対し、ポリエステルやナイロンの合成のように、モノマーの分子間で水などの小分子が脱離しつつ連結が進む重合反応は (い) 重合とよぶ。

合成高分子に新しい物性を付与する目的で、2種類以上のモノマー単位を含む高分子を合成することがあり、このような高分子は共重合体とよばれる。図1はAとBの2つのモノマー単位からなる共重合体の模式図である。典型的な共重合体として、(a)モノマー単位の配列に規則性がないランダム共重合体、(b)モノマー単位が交互に配列した交互共重合体、(c)モノマーA由来の分子鎖とモノマーB由来の分子鎖が線状に結合した (う) 共重合体、(d)モノマーA由来の分子鎖にモノマーB由来の分子側鎖が結合した (え) 共重合体がある。

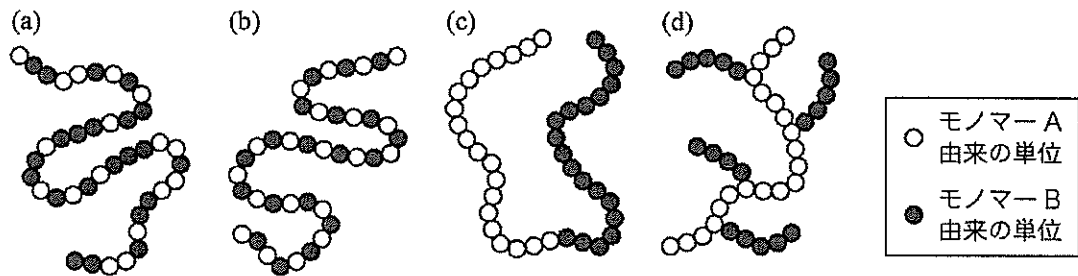


図1 共重合体の種類

いま、2種類のモノマーAおよびBのラジカル共重合を考える。成長活性種であるラジカル ($\sim\text{A}\cdot$ または $\sim\text{B}\cdot$) の反応性が末端のモノマー単位だけで決まる場合、以下の4つの成長反応



材料基礎学 A

のバランスで生成する共重合体の組成が決まる。ここで、反応系における成長活性種の濃度を $[A\cdot]$ および $[B\cdot]$ 、モノマー濃度を $[A]$ および $[B]$ とすると、各成長反応式の矢印の上に記した反応速度定数 k_{AA} , k_{AB} , k_{BA} , および k_{BB} を用いて、モノマーAおよびBの消費速度は以下のように表現される (t は時間)。

$$-\frac{d[A]}{dt} = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{お})$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = \boxed{\hspace{10em}} \quad (\text{か})$$

この両式から、定常状態 ($[A\cdot]$ および $[B\cdot]$ が時間によらず一定) を仮定して $[A\cdot]$ および $[B\cdot]$ を消去すると、共重合体組成を示す Mayo-Lewis の式

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A](r_A[A]+[B])}{[B]([A]+r_B[B])}$$

が得られる。ここで反応速度定数比 $r_A = k_{AA}/k_{AB}$ および $r_B = k_{BB}/k_{BA}$ は $\boxed{\hspace{2em}} \quad (\text{き})$ とよばれ、重合反応の特徴を表す指標となる。図2は共重合組成曲線とよばれ、原料中のモノマーAのモル分率 x_A と、得られる共重合体中のA単位のモル分率 y_A の関係を示す。Mayo-Lewisの式から明らかなように、 $r_A = r_B = 1$ において理想的なランダム共重合体 (図2の破線)、 $r_A = r_B = 0$ の場合に理想的な交互共重合体 (図2の一点鎖線) が得られる。

問1 文中の $\boxed{\hspace{2em}} \quad (\text{あ})$ から $\boxed{\hspace{2em}} \quad (\text{き})$ に適当な語句もしくは式を入れよ。

問2 実際のラジカル共重合では r_A と r_B がいずれも0と1の間値となる (例えば $r_A = 0.5$, $r_B = 0.5$) ことが多い。このような場合、共重合組成曲線の概形は図2に示す曲線 (a)~(e) のいずれになるか答えよ。

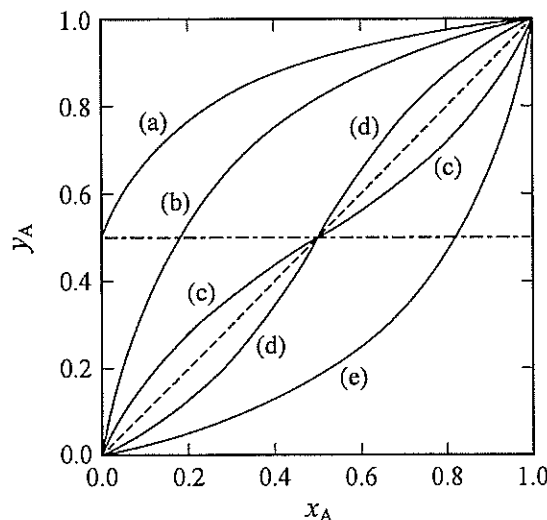


図2 共重合組成曲線

平成 23 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 9 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]

元素 A, 元素 B からなる A-B 2 元系と元素 C, 元素 D, 元素 E からなる C-D-E 3 元系について, 以下の設問に答えよ. A-B 2 元系および C-D-E 3 元系は, 固相のみにより構成されるとする. 元素 A~E それぞれの単体 A~E 中への他元素の固溶は無視できるほど小さいとし, 存在する化合物はすべて定比化合物であるとする. 元素 A~E については, その温度で最も安定な純物質を標準状態とする. また, 元素 i ($i=A, B, \dots, E$) の化学ポテンシャル μ_i および標準状態の化学ポテンシャル μ_i° を用いて, $\Delta\mu_i$ を次のように定義する.

$$\Delta\mu_i \equiv \mu_i - \mu_i^\circ \quad (i=A, B, \dots, E) \quad (1)$$

問 1 A-B 2 元系状態図には, 3 つの化合物 A_2B , AB , AB_2 が存在する. 化合物 A_2B および AB については, 温度 900 K での化合物 1 mol あたりの標準生成ギブズエネルギー $\Delta G^\circ(A_2B)$ および $\Delta G^\circ(AB)$ が, 次の値であることがわかっている.

$$\Delta G^\circ(A_2B) = -300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ(AB) = -240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

元素 A および B のモル分率を, x_A および x_B ($x_A + x_B = 1$) とする. 温度を 900 K とし, 平衡状態に関する以下の(a)~(e)に答えよ.

(a) 化合物 AB_2 の化合物 1 mol あたりの標準生成エンタルピーおよび標準生成エントロピーを求め, 計算の過程とともに記せ. 計算の際, 必要ならば以下の化合物 1 mol または単体 1 mol あたりの熱力学データを用いよ.

- ・ 化合物 AB_2 の標準生成エンタルピー (温度 298 K)

$$\Delta H^\circ(AB_2, 298 \text{ K}) = -400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- ・ 化合物 AB_2 の標準生成エントロピー (温度 298 K)

$$\Delta S^\circ(AB_2, 298 \text{ K}) = -220 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

- ・ 定圧比熱 (温度範囲 298~900 K, 単位 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$$\text{化合物 } AB_2 \quad C_p(AB_2) = 25 + (6.0 \times 10^{-3})T$$

$$\text{単体 A} \quad C_p(A) = 10 + (3.0 \times 10^{-3})T$$

$$\text{単体 B} \quad C_p(B) = 35 + (2.0 \times 10^{-3})T$$

(b) 化合物 1 mol あたりの元素 A および B の物質量を N_A [mol]ならびに N_B [mol]とすると, 化合物の構成成分 1 mol あたりの標準生成ギブズエネルギー Δg° と化合物 1 mol あたりの標準生成ギブズエネルギー ΔG° との間に次の関係がある.

材料基礎学 B

$$\Delta g^\circ = \frac{\Delta G^\circ}{N_A + N_B} \quad (2)$$

化合物 A_2B , AB , AB_2 の構成成分 1 mol あたりの標準生成ギブズエネルギー $\Delta g^\circ(A_2B)$, $\Delta g^\circ(AB)$, $\Delta g^\circ(AB_2)$ を, Δg を縦軸, x_B を横軸とした図上に記せ. また, 化合物 A_2B , AB , AB_2 のうち, 安定に存在する化合物をすべて答えよ.

- (c) $x_B = 0.4$ のときの化合物 A_2B , AB , AB_2 の体積分率 y_{A_2B} , y_{AB} , y_{AB_2} を答えよ. ただし, すべての単体および化合物において, 元素の種類にかかわらず 1 原子あたりの体積は等しいとする.
- (d) $\Delta\mu_A$ と x_B の関係および $\Delta\mu_B$ と x_B の関係を, $0 \leq x_B \leq 1$ の範囲において図示せよ.
- (e) $\Delta\mu_A$ と $\Delta\mu_B$ を軸とした化学ポテンシャル図を考える. 各単体および化合物の安定領域が線分で表されることに留意して, 単体 A, B および問 1 (b) で答えた化合物の安定領域を化学ポテンシャル図上に記せ.

問 2 C-D-E 3 元系には, 温度 T において 3 つの化合物 CE_2 , DE , CDE_2 が平衡状態で存在する. 化合物 CE_2 , DE , CDE_2 の温度 T での化合物 1 mol あたりの標準生成ギブズエネルギーをそれぞれ $\Delta G^\circ(CE_2)$, $\Delta G^\circ(DE)$, $\Delta G^\circ(CDE_2)$ とする. 温度を T として, 平衡状態に関する以下の(a)および(b)に答えよ.

- (a) 仮に化合物 CDE_2 が存在しないとしたとき, $\Delta\mu_C$, $\Delta\mu_D$, $\Delta\mu_E$ を軸とした化学ポテンシャル図の $\Delta\mu_E = 0$ 断面上に単体 E の安定領域を記せ.
- (b) 単体 E と化合物 CDE_2 とが共存する組成領域があるとする. このとき, $\Delta G^\circ(CDE_2)$ と $\Delta G^\circ(CE_2)$ および $\Delta G^\circ(DE)$ との間に成立する条件を不等号を用いて表せ.

材料基礎学 B

【問題2】

物理気相成長法により金属薄膜を成膜する。成膜条件やそれが微細組織に与える影響について問1～問4に解答せよ。ただし、ボルツマン定数 k を $1.4 \times 10^{-23} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{K}$ 、アボガドロ定数を $6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ 、AlとCuの原子量をそれぞれ27および64とする。数値で答える必要がある箇所では有効数字2けたで答えよ。

問1 真空容器内の気体分子(単原子分子)の平均自由行程 λ [m]を気体分子運動論にもとづいて求める。以下の(a)～(d)に答えよ。

- (a) 単位体積あたりの気体分子数 n [m^{-3}]を、圧力 P [Pa]、温度 T [K]、 k を用いて示せ。
- (b) 簡単のため、ある分子Aの速度を分子全体の平均速度 V_{av} [m/s]に等しいとし、他の分子は全部静止していると考え。全ての分子の直径を D [m]とし、分子Aが他の分子に単位時間に衝突する回数を n 、 V_{av} 、 D を用いて表せ。
- (c) λ を D 、 P 、 T 、 k を用いて表せ。
- (d) $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ および $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ での気体分子の λ を問1(c)の結果をもとに計算せよ。ただし、温度は 300 K 、空気分子の直径は $4.0 \times 10^{-10} \text{ m}$ とする。

問2 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空度に保たれている真空容器内でAl膜(密度 $2.7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$)を 1.0 nm/s の速度で蒸着したときにAl膜内に含まれる不純物のモル%を計算せよ。ただし、Al膜内の不純物は全て真空容器内の不純物ガスが起源であるとする。不純物ガスの分子量は32で、容器内およびAl膜中でも単原子分子として扱えると仮定する。また、成膜用基板またはAl膜面に到達した不純物ガスは全てAl膜内に取り込まれるとする。系の温度は 300 K とする。なお、気体分子運動論によれば、一般に圧力 P 、温度 T の単原子分子(分子量 M)ガス中の分子が単位時間に単位面積の壁面に衝突する頻度 Z [$/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]は次式で与えられる。

$$Z = 2.6 \times 10^{24} \frac{P}{\sqrt{MT}} \quad (1)$$

材料基礎学 B

問3 Si 基板上に Cu 濃度が 5.0 wt.%である Al-Cu 合金膜を真空蒸着法にて成膜する。出発材料である Al-Cu 合金をるつぼ内に入れて加熱し、1360 K で蒸着を開始するとき、出発材料の Al-Cu 合金中の Cu 組成[wt.%]をいくりにすればよいか計算せよ。ただし、真空容器内に不純物ガスは存在しないと仮定し、また基板に到達する各元素の原子数は式(1)に従うとする。Al-Cu 合金は理想溶体とし、1360 K での純粋 Al 融体と Cu 融体の平衡蒸気圧はそれぞれ 1.0×10^{-1} および 2.0×10^{-2} Pa とする。

問4 以下の文章を読み、(a)~(d)に答えよ。

種々の基板温度で真空蒸着した金属薄膜の断面組織を観察し、断面組織の基板温度依存性を調べた。組織変化は基板温度の違いによってのみおこるとする。断面組織は基板温度によって大まかに 4 種類(温度域 I, II, III, IV)に分類される。温度域 I では基板温度が低いために蒸着された原子の拡散が十分でなく、核生成と成長を繰り返しながら な結晶粒からなる膜が形成される。この温度域では の移動はほとんどなく、粒成長は起こりにくい。温度域 III では基板温度が融点の約半分であるため、原子の移動も起こり、小さな結晶粒は基板に垂直方向に成長し、 構造の膜が形成する。温度域 II は温度域 I と III の中間の温度域である。温度域 IV では基板温度が融点の半分以上となるため、 拡散が起こりえる。 拡散により が起こり、 な結晶粒が形成される。

以上のような微細組織を有する金属薄膜の抵抗率は、バルク試料の抵抗率より高く、その値は成膜条件に依存する。電気抵抗を増加させる主な要因は 散乱や 散乱で、膜が薄くなると電気抵抗率は増加する。いま、図 1 のように、数本の細い金属配線が絶縁体基板中に埋設されているとする。各金属配線の幅と高さはそれぞれ w と h で、電流は図 1 に示すように金属配線の長手方向に平行に流れるとする。1 本の金属配線の電気抵抗率 ρ_{line} は、バルク試料の抵抗率 ρ_{bulk} と 散乱による抵抗率 ρ_{FS} と 散乱による

材料基礎学 B

抵抗率 ρ_{MS} からなり、それらの間にマティーンセンの法則が成り立つとすると、 $\rho_{line} =$ (ケ)
と書ける。金属配線中の組織が温度域IVのような微細組織をとるとき、 ρ_{FS} と ρ_{MS} はそれぞれ

$$\rho_{FS} = c_1 \lambda \rho_{bulk} \left(\frac{1}{h} + \frac{1}{w} \right) \quad (2)$$

$$\rho_{MS} = c_2 \lambda \rho_{bulk} \frac{1}{d} \quad (3)$$

と表されることがわかっている。 λ は電子の平均自由行程、 d は金属配線中の結晶粒の平均粒径、 c_1 と c_2 は定数である。

- (a) (ア)～(ク)に適した語句を以下の語群から選択し、解答欄に記入せよ。ただし、語句は複数回選択してもよい。また、(ケ)に適した数式を解答欄に記せ。

[語群] 柱状, 等軸状, 樹状, 針状, 不純物, 体積, 粒界, 転位, 表・界面, 空孔, 双晶,
再結晶, 回復, 微細, 粗大

- (b) 温度域 I, III, IV に対し、基板近傍の典型的な微細組織の概略を、適当な縮尺で区別がわかるようにそれぞれ描け。ただし、全ての図を同一縮尺とすること。
- (c) $d = w$ のとき、 $\rho_{line} / \rho_{bulk}$ と w の関係を解答用紙の図中に実線で描け。ただし、 $h = 2w$, $\lambda = 40 \text{ nm}$, $c_1 = 0.38$, $c_2 = 1.5$ とし、図の枠内の範囲のみ描け。参考として、解答欄の図中には $d = 10w$ のときの関係を破線で示してある。
- (d) 問 4(c) で解答したグラフを参考に、 ρ_{line} に対する ρ_{FS} と ρ_{MS} の寄与が w および d に対してどのように変化するか簡潔に説明せよ。

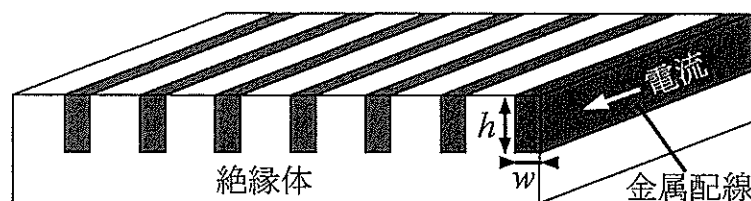


図 1

材料基礎学B

[問題 3]

ある温度以下で物質の電気抵抗が突然ゼロになる現象を「超伝導」とよぶ。電気抵抗ゼロは超伝導の基本的性質の1つではあるが、超伝導体内部の磁束密度がゼロになる「完全反磁性(マイスナー効果)」こそが超伝導の本質である。ロンドン兄弟は、超伝導体中でロンドン方程式

$$\vec{\nabla} \times \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{nq^2}{m} \vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{0} \quad (\vec{0} \text{ はゼロベクトル}) \quad (1)$$

が成り立つと仮定して、マイスナー効果を現象論的に導いた。 q, m, n は、それぞれ超伝導をになうキャリアの電荷、質量、数密度である。式(1)と電磁気学の基本方程式(マックスウェル方程式)

$$\begin{aligned} \vec{\nabla} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) &= \frac{\rho(\vec{r}, t)}{\epsilon_0}, & \vec{\nabla} \times \vec{E}(\vec{r}, t) &= -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r}, t)}{\partial t} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) &= 0, & \vec{\nabla} \times \vec{B}(\vec{r}, t) &= \mu_0 \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \end{aligned} \quad (2)$$

をもとに、超伝導体内部には磁束は侵入できずマイスナー効果が現れることを導いてみよう。問題は問1から問5まであり、問1では常伝導体中の伝導についての問題を解き、問2から問4までではマイスナー効果の導出を、問5では、量子力学の知識を使って、超伝導が巨視的量子効果であることを示す。ここで、 $\vec{E}(\vec{r}, t)$ 、 $\vec{B}(\vec{r}, t)$ はそれぞれ電場と磁束密度、 $\rho(\vec{r}, t)$ 、 $\vec{j}(\vec{r}, t)$ は電荷密度と電流密度、 ϵ_0 、 μ_0 、 c は真空の誘電率と透磁率と光速であり、

$$\vec{r} \equiv (x, y, z), \quad \vec{\nabla} \equiv \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

である。問題を解く上で必要であれば、以下の公式を用いてよい。

$$\vec{P} \times \vec{Q} \times \vec{S} = \vec{Q}(\vec{P} \cdot \vec{S}) - (\vec{P} \cdot \vec{Q})\vec{S} \quad (3)$$

$$(\vec{P} \times \vec{Q}) \cdot (\vec{S} \times \vec{T}) = (\vec{P} \cdot \vec{S})(\vec{Q} \cdot \vec{T}) - (\vec{P} \cdot \vec{T})(\vec{Q} \cdot \vec{S}) \quad (4)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} f(\vec{r}) = \vec{0} \quad (5)$$

$$\vec{\nabla} \exp[f(\vec{r})] = \exp[f(\vec{r})] \vec{\nabla} f(\vec{r}) \quad (6)$$

$$\vec{\nabla} \cdot [\vec{\nabla} \times \vec{U}(\vec{r})] = 0 \quad (7)$$

($\vec{P}, \vec{Q}, \vec{S}, \vec{T}, \vec{U}(\vec{r})$ はベクトルあるいはベクトル関数、 $f(\vec{r})$ はスカラー関数)

材料基礎学 B

問1 まず、電気抵抗が有限の常伝導体を考える。常伝導体中の荷電粒子が従う運動方程式は

$$m \frac{\partial \vec{v}(\vec{r}, t)}{\partial t} = q \vec{E}(\vec{r}, t) - \gamma \vec{v}(\vec{r}, t) \quad (8)$$

と書ける。ここでは、常伝導体中の荷電粒子の質量、電荷、数密度もそれぞれ m, q, n で表す。また、 $\vec{v}(\vec{r}, t)$ は荷電粒子の速度である。式(8)の右辺の第2項は抵抗項であり、 γ は抵抗係数である。このような荷電粒子による電流密度は $\vec{j}(\vec{r}, t) \equiv nq\vec{v}(\vec{r}, t)$ で与えられる。いま、定常状態を考える。定常状態では、物理量は時間変化せず、その時間による微分項はゼロとおける。定常状態における電流密度を $\vec{j}(\vec{r})$ 、電場を $\vec{E}(\vec{r})$ とすると、電気抵抗 R を使って $\vec{E}(\vec{r}) = R\vec{j}(\vec{r})$ という関係式が成り立つ。電気抵抗 R を m, n, q, γ のうち必要なものを用いて表しなさい。

問2 次に、完全導体中の磁束密度と電流密度との間に成り立つ式を考えよう。電気抵抗がゼロの完全導体中の荷電粒子が従う運動方程式は、式(8)で $\gamma = 0$ とおいて得られる、

$$m \frac{\partial \vec{v}(\vec{r}, t)}{\partial t} = q \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (9)$$

である。この式より、電流密度 $\vec{j}(\vec{r}, t) (\equiv nq\vec{v}(\vec{r}, t))$ と磁束密度 $\vec{B}(\vec{r}, t)$ の間に成り立つ関係式、

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{\nabla} \times \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{nq^2}{m} \vec{B}(\vec{r}, t) \right] = \vec{0} \quad (10)$$

が導かれる。式(10)の導出過程を解答欄に記しなさい。

問3 式(10)を時間に関して積分すると、

$$\vec{\nabla} \times \vec{j}(\vec{r}, t) + \frac{nq^2}{m} \vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{\Phi}(\vec{r}) \quad (11)$$

となる。 $\vec{\Phi}(\vec{r})$ は系の初期状態 ($t = 0$ の状態) で決まる関数であり、時間に依存しない。この式(11)から明らかなように、単なる完全導体中の磁束密度は初期状態に依存し、初期状態によっては磁束密度はゼロになるとは限らず、マイスナー効果を説明できない。式(1)のロンドン方程式は、式(11)の $\vec{\Phi}(\vec{r})$ を $\vec{0}$ とおいた式であるが、ロンドン方程式にマックスウェル方程式を適用して変形することで、定常状態における超伝導体中の磁束密度 $\vec{B}(\vec{r})$ が従う方程式、

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B}(\vec{r}) = \frac{\mu_0 n q^2}{m} \vec{B}(\vec{r}) \quad (12)$$

を導くことができる。式(12)の導出過程を解答欄に記しなさい。

材料基礎学 B

- 問4 超伝導体中の $\vec{B}(\vec{r})$ が従う方程式 (12) を見ると、超伝導体中では磁束密度は恒等的にゼロ ($\vec{B}(\vec{r}) = \vec{0}$) である以外には空間的に一様な形で存在できないことが分かる。磁場中に置かれた超伝導体の内部の磁束密度がどのように減衰しゼロに漸近するかを見ていく。いま、 $x < 0$ の空間は真空であり、 $x \geq 0$ の空間は超伝導体が占めているとし、 z 方向に平行な磁場がかかっているとする (図 1)。真空中では磁束密度は一定であるが、超伝導体中の磁束密度は x のみに依存し、 $\vec{B}(\vec{r})$ は、

$$\vec{B}(\vec{r}) = \begin{cases} (0, 0, B_0) & x < 0 \\ (0, 0, B_z(x)) & x \geq 0 \end{cases} \quad (13)$$

と書ける。 $B_z(x)$ は、図 1 中の矢印が示すように、 x が大きくなると (すなわち、超伝導体内部の深いところでは) ゼロに漸近する形をとる。以下の問 (a), (b) に答えなさい。

- (a) 超伝導体中の磁束密度 $\vec{B}(\vec{r})$ は一般に、方程式 (12) に従う。問 4 の問題設定のように、磁束密度が z 成分だけをもち、 x のみに依存するとき、その z 成分 $B_z(x)$ が従う方程式を式 (12) より導きなさい。

- (b) (a) で導出した方程式を、 $B_z(x=0) = B_0$ という境界条件と物理的に妥当な形をとる (無限大に発散しない) と考えて解くと、

$$B_z(x) = B_0 \exp\left(-\frac{x}{\lambda_L}\right) \quad (14)$$

となる。 λ_L は磁場侵入長とよばれ、 λ_L よりも十分厚い超伝導体であれば磁束密度は超伝導体内部でゼロとみなしてよい。 λ_L を $q, m, n, c, \mu_0, \epsilon_0$ のうち必要なものを用いて表しなさい。

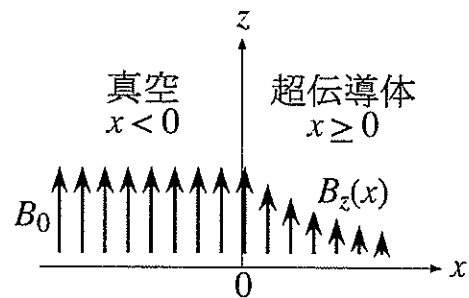


図 1

- 問5 式 (1) のロンドン方程式は、超伝導体中の「キャリアの集団」が、位相 $\theta(\vec{r})$ と振幅 \sqrt{n} を持った波動関数 $\Psi(\vec{r}) (= \sqrt{n} \exp[i\theta(\vec{r})])$ で表される巨視的量子状態をとると考えることで導くことができる。磁場中の荷電粒子の速度ベクトル $\vec{v}(\vec{r})$ は

$$m\vec{v}(\vec{r}) = \vec{p}(\vec{r}) - q\vec{A}(\vec{r}) = -i\hbar\nabla - q\vec{A}(\vec{r}) \quad (15)$$

で与えられ、電流密度 $\vec{j}(\vec{r})$ は $\vec{v}(\vec{r})$ と上記の波動関数 $\Psi(\vec{r})$ を使って、

材料基礎学 B

$$\vec{j}(\vec{r}) = q\Psi^*(\vec{r})\vec{v}(\vec{r})\Psi(\vec{r}) \quad (16)$$

と書くことができる。この電流密度 $\vec{j}(\vec{r})$ が式(1)のロンドン方程式を満足することを示しなさい。ただし、ここで \hbar はプランク定数、 $\Psi^*(\vec{r})$ は $\Psi(\vec{r})$ の複素共役である。また、 $\vec{A}(\vec{r})$ はベクトルポテンシャルであり、磁束密度 $\vec{B}(\vec{r})$ と $\vec{B}(\vec{r}) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r})$ の関係にある。この間では定常状態のみを議論するため、 $\Psi(\vec{r})$, $\theta(\vec{r})$, $\vec{A}(\vec{r})$, $\vec{B}(\vec{r})$, $\vec{v}(\vec{r})$, $\vec{j}(\vec{r})$ のいずれも時間には依存しない関数とする。