

平成 24 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 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。

## 工業数学

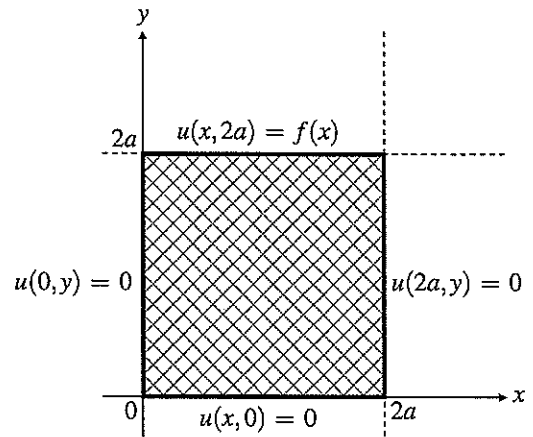
## [問題 1]

右図に示すような、1辺の長さが $2a$  ( $a$ は正の実数)の正形状の平板を考える。この平板の定常状態における温度分布 $u(x,y)$ は、次のラプラス方程式を満たす。

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0$$

いま、 $u(x,y)$ は次の境界条件をもつものとする。

$$\begin{aligned} \text{境界条件: } u(0,y) &= u(2a,y) = 0 & (0 \leq y \leq 2a) \\ u(x,0) &= 0 & (0 \leq x \leq 2a) \\ u(x,2a) &= f(x) & (0 \leq x \leq 2a) \end{aligned}$$



以下の問1～3に答えよ。必要に応じて次の公式を利用してもよい。

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \cos mx \sin nx dx &= 0 \\ \int_0^\pi \cos mx \cos nx dx &= \frac{\pi}{2} \delta_{m,n} \\ \int_0^\pi \sin mx \sin nx dx &= \frac{\pi}{2} \delta_{m,n} \quad (m \neq 0, n \neq 0) \end{aligned}$$

ただし、 $m, n$ は整数であり、 $\delta_{m,n}$ はクロネッカーのデルタである(参考資料参照)。解答にあたって、計算過程も省略せずを書くこと。

問1  $u(x,y) = X(x)Y(y)$ と変数分離し、ラプラス方程式に代入して、 $X(x), Y(y)$ それぞれが満たす常微分方程式を求めよ。ただし、分離定数を $\lambda$ とする。

問2 問1で求めた常微分方程式と境界条件から、 $f(x)$ を適当な級数展開の形で表せ。

問3  $f(x)$ が

$$f(x) = \begin{cases} x & (0 \leq x \leq a) \\ 2a-x & (a < x \leq 2a) \end{cases}$$

と与えられたときの $u(x,y)$ を求めよ。

## 工業数学

## [問題 2]

文《A》, 《B》を読んで, 問1~4に答えよ.

## 《A》

磁性体に対する1つの模型である, 一次元イジング模型を考える. イジング模型では, 格子点上に, 互いに相互作用する上向きもしくは下向きのスピンを考える. いま, 格子点を  $t$  個含んだ単位格子が, 周期的に  $N$  個並んだ全格子点数  $Nt$  のスピン配列を考える.  $N$  は十分に大きな数とし, 格子点の間隔は  $a$  とする. また, 格子点  $n$  のスピン  $\sigma_n$  は, スピンが上向きの状態のとき  $+1$ , 下向きの状態のとき  $-1$  とする. このスピン配列  $\{\sigma_n\}$  は, 離散フーリエ変換を用いて表現することができる. 具体的には,  $t$  個の格子点を含んだ単位格子をもつスピン配列  $\{\sigma_n\}$  は, 離散的な波数

$$k_s = \frac{2\pi s}{ta} \quad (s = 0, 1, \dots, t-1) \quad (1)$$

を用いて,

$$\sigma_n = \sum_{s=0}^{t-1} \tilde{\sigma}(k_s) \exp[-ik_s(na)] \quad (2)$$

と表される. ここで,  $\tilde{\sigma}(k_s)$  は,

$$\tilde{\sigma}(k_s) = \frac{1}{t} \sum_{n=0}^{t-1} \sigma_n \exp[ik_s(na)] \quad (3)$$

である. 一例として, 図1のような  $t=2$  のスピン配列  $\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots$  を考えよう. この場合,

$$\tilde{\sigma}(0) = 0, \quad \tilde{\sigma}(\pi/a) = 1 \quad (4)$$

となり,  $\sigma_n$  は

$$\sigma_n = \exp\left[-i\frac{\pi}{a}(na)\right] \quad (5)$$

と表される. ただし, 原点の選び方には任意性があるため,  $\sigma_0 = 1, \sigma_1 = -1$  としている.

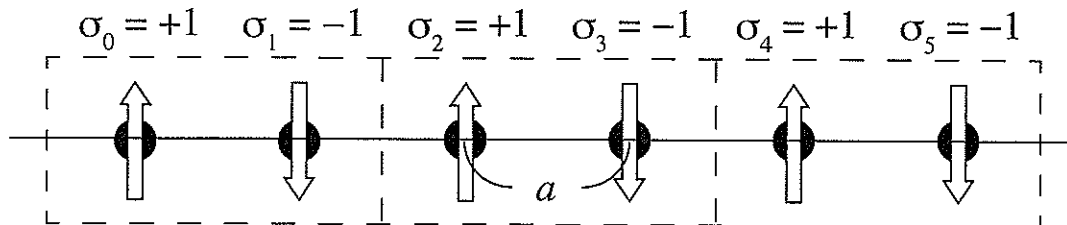


図1: 一次元格子における  $t=2$  のスピン配列  $\dots \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \dots$ . 破線の四角は単位格子を表す.

## 工業数学

問1 式(4)の例にならい,  $t=3$ のスピンの配列 $\dots \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$ の $\tilde{\sigma}(k_s)$ を求めよ. ただし,  $\sigma_0 = 1$ ,  $\sigma_1 = 1$ ,  $\sigma_2 = -1$ とする.

⟨B⟩

スピンの配列のエネルギーが格子点 $m, n$ のスピンの相互作用 $J_{mn}$ で表されるとき, 1格子点あたりのエネルギー $E$ は

$$E = \frac{1}{2Nt} \sum_{m=0}^{Nt-1} \sum_{n=0}^{Nt-1} J_{mn} \sigma_m \sigma_n \quad (6)$$

となる. ただし, スピン間の距離が $a$ および $2a$ の場合のみ相互作用がはたらくものとする. また, 相互作用はスピン間の距離のみに依存し( $J_{mn} = J_{nm}$ ),  $|m-n|=1$ のとき $J_{mn} = J_1$ ,  $|m-n|=2$ のとき $J_{mn} = J_2$ とする.

問2 スピン間の相互作用のフーリエ成分 $\tilde{J}(k_s)$ を

$$\tilde{J}(k_s) = \sum_{n=m-2}^{m+2} J_{mn} \exp[ik_s(m-n)a] \quad (7)$$

としたとき,  $\tilde{J}(k_s)$ を $J_1$ と $J_2$ を用いて表せ.

問3 式(2)および式(6)より,  $t$ 個の格子点を含む単位格子をもつスピンの配列の1格子点あたりのエネルギーが

$$E = \frac{1}{2} \sum_{s=0}^{t-1} \tilde{J}(k_s) |\tilde{\sigma}(k_s)|^2 \quad (8)$$

となることを示せ. ただし, 以下の周期的境界条件が成り立つものとする.

$$m-n = \begin{cases} m-n-Nt & (m-n \geq Nt-2) \\ m-n+2Nt & (m-n \leq -Nt+2) \end{cases} \quad (9)$$

たとえば,  $m=0, n=Nt-1$ のとき $m-n=1$ である. また, 必要に応じて, 以下の関係式を用いよ.

$$\sum_{n=0}^{Nt-1} \exp[-i(k_s + k_{s'})(na)] = Nt \delta_{s, -s'} \quad (10)$$

ここで,  $\delta_{s, -s'}$ はクロネッカーのデルタである(参考資料参照).

問4 式(8)を用いて,  $t=3$ のスピンの配列 $\dots \uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\dots$ の1格子点あたりのエネルギーを求めよ.

## 工業数学

## [問題 3]

対称操作とは、たとえば原子の位置座標  $\vec{r}$  を原点を中心とした反対の位置  $-\vec{r}$  に移動させるような操作のことをいう。この操作を反転といい、対称操作にはこの反転の他にも、鏡映、 $n$  回回転等がある。ある系、たとえば結晶における原子位置などが、ある対称操作  $\circ\circ$  に対して不変であることを  $\circ\circ$  対称性をもつといい、その対称性を考察するだけで、系の性質に関する多くの情報が得ることができる。以下の問題を解くことで、それを経験してみよう。

この問題では、座標  $\vec{r}$  を線型変換する対称操作だけを考える。そのような対称操作は行列を使って表すことができる。対称操作  $A$  を表す行列を  $\hat{A}$  と書く。座標  $\vec{r}$  が  $A$  によって  $\vec{r}'$  に変換されることを、

$$\vec{r}' = \hat{A}\vec{r} \quad \text{あるいは} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

と書く。関数  $f(\vec{r})$  を  $A$  によって変換した関数  $f_{(A)}(\vec{r})$  は、 $f_{(A)}(\vec{r}) = Af(\vec{r}) = f(\hat{A}^{-1}\vec{r})$  となる。ここで、 $\hat{A}^{-1}$  は  $\hat{A}$  の逆行列であり、対称操作  $A$  の逆操作  $A^{-1}$  を表す。一般に、対称操作にはその逆操作が存在し、ある対称操作を表す行列は正則行列となり逆行列をもつ。また、量子力学におけるハミルトニアンや座標のような演算子  $\mathcal{O}$  (演算子はこのように筆記体で書く) を  $A$  で変換したものは、 $A\mathcal{O}A^{-1}$  となる。

対称操作は行列で表されるので、行列と同じ演算規則をもつ。 $E (= E^{-1})$  は恒等変換であり、 $E$  を表す行列  $\hat{E}$  は単位行列である。恒等変換は、任意の座標  $\vec{r}$ 、関数  $f(\vec{r})$ 、演算子  $\mathcal{O}$  を自分自身に変換する、つまり何も変化させない対称操作である。以下の問1、問2に答えなさい。

問1  $R\mathcal{H}R^{-1} = \mathcal{H}$  という関係が成り立つ、対称操作  $R$  に対し不変なハミルトニアン  $\mathcal{H}$  がある。以下の (a)、(b) に答えなさい。

- (a) ハミルトニアン  $\mathcal{H}$  をその固有関数に作用させると自分自身に比例した関数になり、その比例係数はエネルギー固有値と呼ばれる。いま、 $\mathcal{H}\Phi_n(\vec{r}) = \varepsilon_n\Phi_n(\vec{r})$  という関係式を満たす、エネルギー固有値  $\varepsilon_n$  をもった固有関数  $\Phi_n(\vec{r})$  を考える。 $\Phi_n(\vec{r})$  を対称操作  $R$  によって変換した関数  $\Phi_{n(R)}(\vec{r})$  もまた  $\mathcal{H}$  の固有関数となることを示しなさい。
- (b) 複数の直交した固有関数が、同じエネルギー固有値を持つことを、互いに縮退しているという。いま、 $\mathcal{H}$  の  $d$  個の直交した固有関数の組  $\{\Phi_1(\vec{r}), \dots, \Phi_d(\vec{r})\}$  があり、その  $d$  個の固有関数が対称操作  $R$  に対し、

$$\Phi_{i(R)}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^d C_{ij}^{(R)} \Phi_j(\vec{r}) \quad (i=1, \dots, d) \quad (1)$$

と相互に変換されるとする。 $C_{ij}^{(R)}$  は、 $i \neq j$  のとき  $C_{ij}^{(R)} \neq 0$  となる定数である。このとき、 $\{\Phi_1(\vec{r}), \dots, \Phi_d(\vec{r})\}$  が互いに縮退していることを示しなさい。ただし、 $\{\Phi_1(\vec{r}), \dots, \Phi_d(\vec{r})\}$  は互いに直交していることから、

## 工業数学

$$\int_v \Phi_i^*(\vec{r}) \Phi_j(\vec{r}) dv = \delta_{i,j} \quad (i, j = 1, \dots, d) \quad (2)$$

の関係が成り立つとする。ここで、 $\Phi_i^*(\vec{r})$  は  $\Phi_i(\vec{r})$  の複素共役な関数である。 $\delta_{i,j}$  はクロネッカーのデルタであり(参考資料参照),

$$\int_v F(\vec{r}) dv$$

は、関数  $F(\vec{r})$  を全空間に渡って積分することを意味する。

- 問2 問1(b)で考えたように、ハミルトニアンがもつ対称性から必然的に導かれる縮退を、自明な縮退という。その具体例を考えてみよう。運動エネルギーはこの問題で考えているような対称操作に対して不変なので、ハミルトニアンの対称性は、結局ポテンシャルエネルギー  $\mathcal{V}$  の対称性によって決まる。 $\mathcal{V}$  の対称性は、ポテンシャルが座標  $\vec{r}$  の関数  $V(\vec{r})$  で表されるとき、 $V(\vec{r})$  を対称操作  $R$  で変換した関数  $V_{(R)}(\vec{r})$  と比べて、 $V_{(R)}(\vec{r}) = V(\vec{r})$  が成り立つかどうかで判断できる。いま、以下のような、2次元の正方形の井戸型ポテンシャルを考える。

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} 0 & (-a/2 < x < a/2 \text{ かつ } -a/2 < y < a/2) \\ \infty & \text{(上記以外の領域)} \end{cases} \quad (3)$$

このポテンシャルは、 $\{E, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7\}$  の8つの対称操作に対して不変である。これらの対称操作を表す行列は、以下の通りである。

$$\hat{E} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_1 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_3 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\hat{R}_4 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_5 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_6 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{R}_7 = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

また、この8つの対称操作の逆操作は、以下の通りである。

$$E^{-1} = E, \quad R_1^{-1} = R_3, \quad R_2^{-1} = R_2, \quad R_4^{-1} = R_4, \quad R_5^{-1} = R_5, \quad R_6^{-1} = R_6, \quad R_7^{-1} = R_7$$

以下の (a), (b) に答えなさい。

- (a) 上述の8つの対称操作  $\{E, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7\}$  によって、座標  $\vec{r} = (x, y)$  はどのように変換されるだろうか。変換後の座標  $\vec{r}' = (x', y')$  を  $(x, y)$  を使って書きなさい。

## 工業数学

(b) 式(3)のポテンシャルを持つハミルトニアン固有関数は,

$$\Psi_{nm}(\vec{r}) = \frac{2}{a} u_n(x) u_m(y), \quad u_n(x) = \begin{cases} \cos(n\pi x/a) & (n = 1, 3, 5, \dots) \\ \sin(n\pi x/a) & (n = 2, 4, 6, \dots) \end{cases} \quad (4)$$

である。固有関数の1つ  $\Psi_{12}(\vec{r})$  を8つの対称操作  $\{E, R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7\}$  によって変換した関数をそれぞれ書き、固有関数  $\Psi_{12}(\vec{r})$  と自明に縮退した関数があるかどうか答えなさい。

## 工業数学

## 参考資料

2つの整数  $i, j$  が与えられたとき,

$$\delta_{i,j} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}$$

と定義される  $\delta_{i,j}$  を, クロネッカーのデルタという.



平成 24 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]

文《A》および《B》を読んで以下の問に答えよ。気体はすべて理想気体としてふるまうと仮定し、その定積比熱および定圧比熱は温度によらないものとせよ。必要に応じ、気体定数  $R$  を  $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、ファラデー定数  $F$  を  $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$  とせよ。記号  $s, l, g, aq$  はそれぞれ固体、液体、気体、水和イオンの状態を示す。

## 《A》

物質質量  $1 \text{ mol}$  の気体が、図1のようにA, B, C, Dの各状態を  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$  の順に準静的に変化し、最初の状態に戻る熱力学的サイクルについて考える。ここで、

- $A \rightarrow B$  は等温過程で、体積  $V_1$  から  $V_2$  への膨張、
- $B \rightarrow C$  は断熱過程で、体積  $V_2$  から  $V_3$  への膨張、
- $C \rightarrow D$  は等圧過程で、体積  $V_3$  から  $V_1$  への圧縮、
- $D \rightarrow A$  は等積過程で、圧力  $P_3$  から  $P_1$  への加圧、

である。

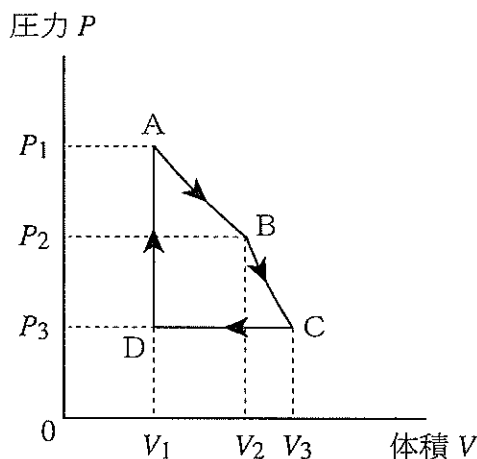


図1 サイクルの圧力-体積図

- 問1 状態Aでの温度を  $T$  とする。このときB, C, Dの各状態の温度を、 $T$  ならびに図1に示した圧力  $P_1, P_2, P_3$  を使ってそれぞれ表せ。必要であれば比熱比  $\gamma$  (定圧比熱  $C_p$  と定積比熱  $C_v$  の比;  $C_p/C_v$ ) を用いよ。
- 問2 A, B, C, Dの各状態での気体の内部エネルギー  $U_A, U_B, U_C, U_D$  の大小関係を、小さい方から大きくなる順に、例えば、 $U_x < U_y = U_z \leq U_w$  のように記せ。
- 問3 A, B, C, Dの各状態での気体のエントロピー  $S_A, S_B, S_C, S_D$  の大小関係を、小さい方から大きくなる順に、例えば、 $S_x < S_y \leq S_z < S_w$  のように記せ。

## 材料基礎学 A

《B》

金属亜鉛 Zn は水溶液系の電解質中で安定に動作するアノード（負極）活物質として、種々の化学電池に実用されている。亜鉛-空気電池は、単体の Zn 負極に対して、空気中の酸素をカソード（正極）活物質として用いる電池である（図2）。この電池は、ガス拡散電極をカソードに用いることで、空気（酸素）をカソード/電解質界面に取り込むことができる構造になっている。電解質水溶液には一般に、水酸化カリウム KOH 水溶液が用いられる。カソードおよびアノードにおける半電池反応はそれぞれ



および



であり、その結果、総括反応は



と表される。

問4 ア にあてはまる半電池反応式を書き下せ。問5 図3は Zn-H<sub>2</sub>O 系の電位-pH 図である。図中に記載してある情報をもとに、温度 298 K における以下の化学種の標準生成ギブズエネルギーを求めよ。

- (a) 亜鉛イオン  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$
- (b) 水  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (c) 酸化亜鉛  $\text{ZnO}(\text{s})$

問6 温度 298 K において、圧力 1 atm のもとで物質量 1 mol の単体 Zn が反応式(3)により完全に酸化亜鉛  $\text{ZnO}(\text{s})$  に酸化されるとき、反応の内部エネルギー変化を求めよ。ただし、酸化亜鉛  $\text{ZnO}(\text{s})$  の標準生成エンタルピーは  $-348.0 \text{ kJ mol}^{-1}$  とする。

問7 温度 298 K における亜鉛-空気電池の標準起電力、ならびに大気中（酸素分圧 0.209 atm）での理論起電力を求めよ。ただし、空気中の水蒸気圧は、電解質水溶液の平衡水蒸気圧に等しいと考えてよい。

材料基礎学 A

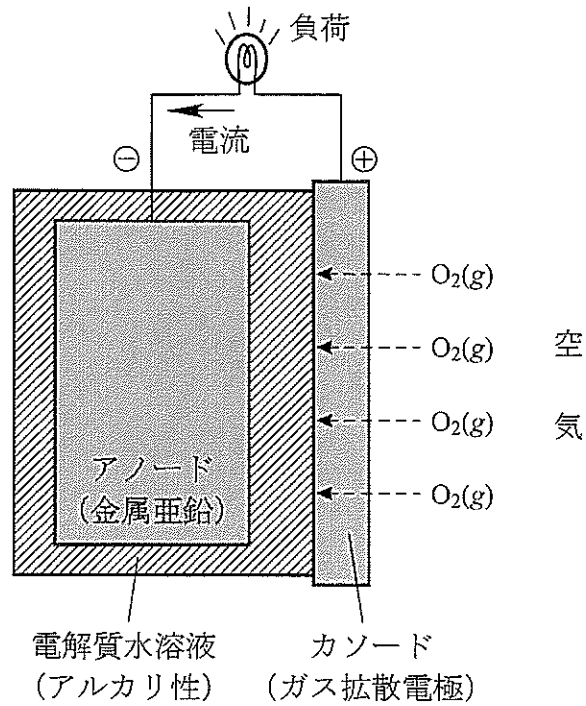
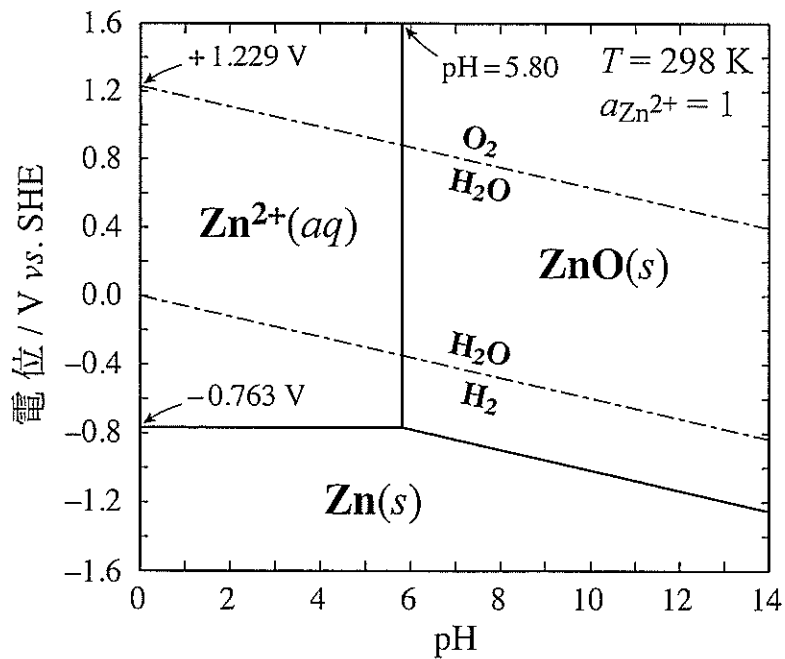


図2 亜鉛-空気電池の模式図



## 材料基礎学 A

## [問題 2]

次の文を読んで以下の問1, 2に答えよ。

結晶構造は、基本構造（結晶基あるいは単位構造）とブラベー格子からなる。ブラベー格子の種類は  個存在する。また、それらの結晶系を特徴づける対称要素は回転操作であり、格子の点対称性に着目し、回転軸の種類と数によって、立方晶、、三方晶、、斜方晶、、三斜晶の計 7 種類の結晶系に分類される。例えば、 晶の場合には、最小対称要素として、互いに直交した 3 つの 2 回回転軸をもち、立方晶の場合には 4 つの  回回転軸をもつ。

図 1 に閃亜鉛鉱構造および岩塩構造を示す。閃亜鉛鉱構造は、分率座標  $0, 0, 0$  にある A 原子と分率座標  にある B 原子を基本構造とし、ブラベー格子は  格子である。また岩塩構造は、分率座標  $0, 0, 0$  にある A 原子と分率座標  にある B 原子を基本構造とし、ブラベー格子は  格子である。（ただし、 および  は、 $0, 0, 0$  にある A 原子の第 2 近接原子位置の範囲内で答えよ。）

次に、これらの構造の結晶構造因子を考える。一般に、 $hkl$  回折波の相対的な振幅を表す構造因子は、

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1)$$

と表される。ここで、 $f_j$  は分率座標  $x_j, y_j, z_j$  に存在する原子の原子散乱因子であり、 $j$  に関する和は単位胞中の全ての原子にわたってとる。

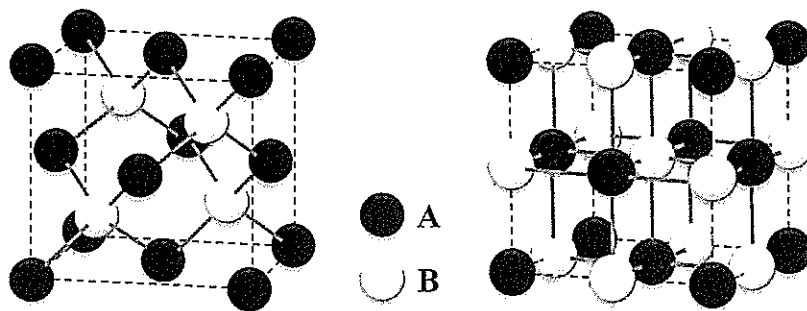


図 1 閃亜鉛鉱構造（左）と岩塩構造（右）

## 材料基礎学 A

まず、完全不規則状態の閃亜鉛鉱構造の消滅則について考える。この構造は、全ての原子位置においてA原子とB原子の存在確率が等しくなるので、ダイヤモンド構造に相当する。A原子およびB原子の原子散乱因子をそれぞれ $f_A, f_B$ とすると、平均の原子散乱因子 $\langle f \rangle$ は [ サ ] となり、結晶構造因子 $F$ は、この $\langle f \rangle$  およびミラー指数 $h, k, l$ を用いて、

$$F = \sum_j \langle f \rangle \exp[i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] = [ シ ] \quad (2)$$

と8つの項の和として表現できる。この消滅則を考える場合、結晶構造因子を、

$$F = F_a \times F_b \quad (3)$$

と2つの積で表現すると便利である。ここで、 $F_a$ は [ ク ] 格子の並進を表す項であり、 $F_a = [ ス ]$ 、 $F_b$ は $\langle f \rangle$ を含む形として、 $F_b = [ セ ]$ と表される(ただし分率座標 [ キ ] に対応させて答えよ)。したがってダイヤモンド構造の回折線が消滅する条件は、 $F_a = 0$ または $F_b = 0$ である。 $F_b = 0$ になる条件は、 $n$ を任意の整数として $h+k+l = [ ソ ]$ のときだけである。一方、 $F_a = 0$ となる条件は、 $h, k, l$ のうち1つが偶数または奇数になるときだけである。したがって $h, k, l$ のすべてが [ タ ] のときには $F \neq 0$ となる。また $h, k, l$ のすべてが [ チ ] の場合には、 $h+k+l = [ ツ ]$ になるときだけ $F \neq 0$ となる。よってダイヤモンド構造の回折線の指数は、低指数側から111; 220; [ テ ] ; 400; ...となる。

次に、図1のようにA原子およびB原子が完全に規則配列をとった閃亜鉛鉱構造の消滅則について考える。この場合、規則構造をとっているので、構造因子は上とは異なり、

$$F = F_a \times F_c \quad (4)$$

となる。ここで $F_c$ はミラー指数、 $f_A, f_B$ を用いて、 $F_c = [ ト ]$ となる(ただし分率座標 [ キ ] に対応させて答えよ)。異種原子の場合、一般に $f_A \neq f_B$ であるので、 $F_c = 0$ になる条件は存在しない。したがって、閃亜鉛鉱構造の消滅則は、[ ク ] 格子の

## 材料基礎学 A

消滅則と同一のものになる。よって、回折線は低指数側から、111;  ; 220; 311;  ; 400; ...となる。不規則状態では出現しなかった回折線、たとえば  や  のことを  反射という。

また、同様にして、図1のように完全規則状態の岩塩構造の構造因子は、

$$F = F_a \times F_d \quad (5)$$

となり、 $F_d$ はミラー指数、 $f_A, f_B$ を用いて  $F_d =$   となる(ただし分率座標  に対応させて答えよ)。この場合も  $F_d = 0$ になる条件は存在しないので、岩塩構造の消滅則は  格子の消滅則と同一のものになる。

問1 空欄  ~  を適する式もしくは語句で埋めよ。

問2 Si と同一の格子定数で岩塩構造を有する AB 化合物を、Si 単結晶基板上にエピタキシャル成長させた。この単結晶 AB 化合物膜は  $(111)_{\text{Si}} // (111)_{\text{AB}}$ ,  $[\bar{1}10]_{\text{Si}} // [\bar{1}10]_{\text{AB}}$  の方位関係をもって成長した。ある波長の特性 X 線を用いた回折測定と上記の消滅則を用いて、この試料表面に垂直な方向が  $[111]$  方向であること、および試料面内の方位関係を、次の(a)および(b)の2通りの方法で確認する。

(a) まず、試料表面垂直方向 ( $\varphi$  軸として定義する) を  $\theta$  と  $2\theta$  回転面と同じ面上に設定し、 $\theta$ - $2\theta$  スキャン (図2) による回折実験を行った。Si 基板と AB 化合物膜から得られる回折線を解答用紙の各図中に棒線でそれぞれ記入せよ。回折強度については任意とする。

(b) 次に、 $\varphi$  軸を  $\theta$ - $2\theta$  回転面から傾けて  $\varphi$  軸周りに試料を回転させ、ある1種類の  $hkl$  面からの回折線を検出 ( $\varphi$  スキャン) する。ここでは、 $hkl$  面法線は  $\varphi$  軸と  $54.74^\circ$  の角度である。ただし、 $S$  が最小となるような  $hkl$  面を選んだ。Si 基板と AB 化合物膜の各々の回折条件に合うように、2組の  $\theta, 2\theta$  を設定して  $\varphi$  軸スキャンを行った。一





平成 24 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 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 B

[問題 1]

最密六方晶(格子定数： $a_H, c_H$ )のすべり変形に関する以下の問に答えよ。

問 1 六方晶(格子定数： $a_H, c_H$ )の面および方向は、通常のみラー指数でも表示することが可能であるが、結晶学的に等価な面、たとえば(100), (010), (1 $\bar{1}$ 0)が数字の上からは等価であるかどうか理解しにくい。このため4指数表示を用いて表されることが多い。みラー指数で(hkl)と表される面については4指数表示では(hk $\bar{l}$ ) (ここで $\bar{l} = -(h+k)$ )と表すことで等価であることが理解しやすくなる。一方、方向については図1のように六方晶の座標軸として底面上の3つの基本ベクトル( $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ )と底面に垂直な基本ベクトル( $\vec{c}$ )をとり、それぞれの基本ベクトルを以下のように定義する。

$$\vec{a}_1 = \frac{a_H}{3}[2\bar{1}\bar{1}0], \quad \vec{a}_2 = \frac{a_H}{3}[\bar{1}2\bar{1}0], \quad \vec{a}_3 = -(\vec{a}_1 + \vec{a}_2), \quad \vec{c} = c_H[0001]$$

このように定義することで任意の方向を4指数表示することができる。たとえば $\vec{a}_1$ に平行な方向は $[2\bar{1}\bar{1}0]$ と表される。図2(ア)から(ウ)において網掛けで示されている面および方向(エ)から(カ)を4指数表示で答えよ。ただし、方向(エ)および(オ)は底面上の方向である。

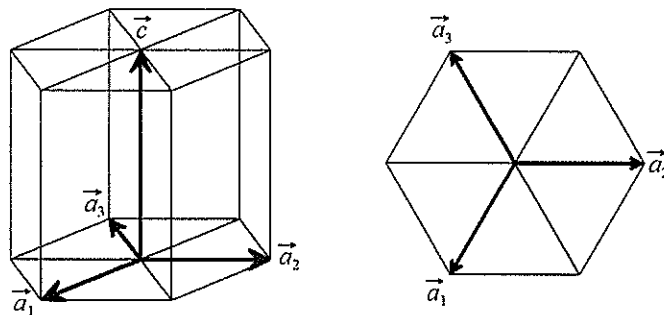


図 1

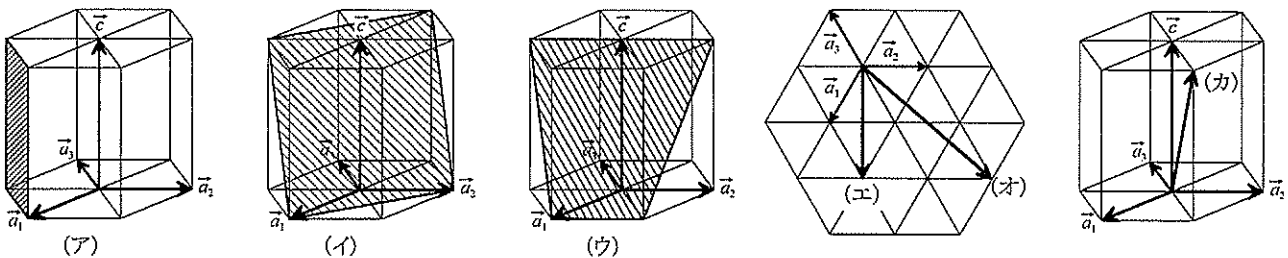


図 2

## 材料基礎学 B

- 問2 剛体球を二次元的に最密充填配列させた構造(最密面の原子配列)を図3に示す。積層位置には図3中のA, B, Cで表す3種類が存在し、最密六方晶は最密面である(0001)面が..AB..のように2層1周期となって積み重なってできた構造として記述される。いま、原子が完全な剛体球であるとした場合の軸比、すなわち理想軸比( $c_H/a_H$ )を求めよ。ただし平方根は開平しなくてよい。

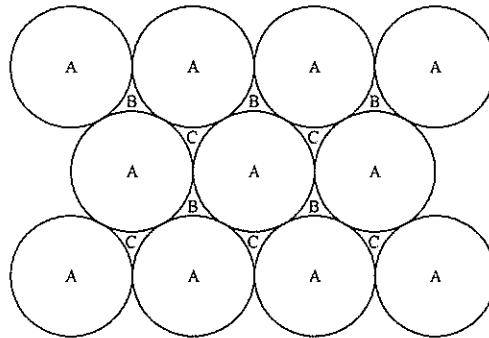


図3

- 問3 最密六方晶の(0001)面上のすべり変形を担う完全転位のバーガス・ベクトルを4指数表示で答えよ。
- 問4 問3で考えた最密六方晶の(0001)面上の完全転位は、面心立方晶(格子定数  $a$ )の $\{111\}$ 面上の完全転位(バーガス・ベクトル  $(a/2)\langle 1\bar{1}0 \rangle$ )の場合と同様に積層欠陥を挟んだ2本のショックレー部分転位に分解する。最密六方晶の(0001)面上のある特定の完全転位についての分解反応式を4指数表示で記せ。また積層欠陥の形成により積層がどのように変化するかを解答欄に記入せよ。
- 問5 最密六方晶と面心立方晶はともに最密充填構造であり、その構造の相違点は最密面の積層の順序にあるため、積層の順序を変化させるような部分転位をある条件に従って運動させることによりこれら2つの構造を相互に結びつけることができる。いま、部分転位の運動により最密六方晶を面心立方晶へと構造変化させる場合を考える。最密六方晶の(0001)面上において単一のショックレー部分転位のみが活動すると仮定した場合、そのショックレー部分転位がどのような条件に従って運動すればよいか答えよ。またこのような構造変化は転位の運動を伴うため、結晶にせん断変形が生じることになる。 $x$ 軸をショックレー部分転位のバーガス・ベクトルに平行、 $y$ 軸をすべり面法線に平行としたとき、最密六方晶から面心立方晶へ完全に構造変化した際に生じるせん断ひずみ量  $\gamma_{yx}$  を求めよ。
- 問6 2本のショックレー部分転位とその間の積層欠陥を含めて拡張転位とよぶ。最密六方晶における拡張転位中の2本の平行なショックレー部分転位間の平衡距離に関する以下の文中の空欄(キ)から(コ)を適切な式で埋めよ。簡単のため、結晶は等方弾性体であ

## 材料基礎学 B

るとし、剛性率を  $\mu$ 、ポアソン比を  $\nu$  とする。ベクトル  $\vec{A}$  の大きさは  $A$  とする。

拡張転位中の2本の平行なショックレ一部分転位間の平衡距離  $\delta$  は拡張転位のエネルギーを最小とする条件から求めることができる。単位長さの拡張転位のエネルギー ( $E_{\text{total}}$ ) は以下の3種類のエネルギーの和, すなわち2本の単位長さのショックレ一部分転位(部分転位 1, 2)の自己エネルギーの和 ( $E_{\text{self}_1} + E_{\text{self}_2}$ ), 2本の単位長さのショックレ一部分転位間の相互作用エネルギー ( $E_{\text{int}}$ ), 面欠陥のエネルギー ( $E_{\text{SF}}$ ) の和として次式で与えられる。

$$E_{\text{total}} = (E_{\text{self}_1} + E_{\text{self}_2}) + E_{\text{int}} + E_{\text{SF}}$$

ここで  $E_{\text{SF}}$  は、単位面積当たりの積層欠陥エネルギーを  $\Gamma_{\text{SF}}$  としたとき  $E_{\text{SF}} = \delta \Gamma_{\text{SF}}$  で与えられる。

いま、簡単のため、分解前の転位が刃状転位(バーガス・ベクトル  $\vec{b}$ )である場合を考える。2本の単位長さのショックレ一部分転位の自己エネルギーの和は次式で与えられる。

$$E_{\text{self}_1} + E_{\text{self}_2} = \left( \text{キ} \right) \ln \frac{R}{r_0}$$

(空欄 **キ**) の解答には  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $b$  のうち必要なものを用いること。) ただし、バーガス・ベクトルが  $\vec{b}_0$  である単位長さの刃状転位およびらせん転位の自己エネルギー ( $E_{\text{edge}}$  および  $E_{\text{screw}}$ ) は  $r_0$  を転位芯の半径,  $R$  を結晶粒の大きさとしたとき、次式で与えられるものとする。

$$E_{\text{edge}} = \frac{\mu b_0^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}, \quad E_{\text{screw}} = \frac{\mu b_0^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$

拡張転位のすべり面である(0001)面を  $xz$  面, 転位のライン・ベクトル  $\vec{\xi}$  を  $z$  軸の正の方向に平行とした場合, 距離  $\delta$  だけ離れた2本のショックレ一部分転位間の相互作用エネルギーは次式で与えられる。

$$E_{\text{int}} = \left( \text{ク} \right) \ln \frac{\delta}{R}$$

(空欄 **ク**) の解答には  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $b$ ,  $\delta$  のうち必要なものを用いること。) ただし、同一すべり面上において距離  $\delta$  だけ離れた2本の平行な転位(バーガス・ベクトル  $\vec{b}_1$  および  $\vec{b}_2$ , ライン・ベクトル  $\vec{\xi}$ )間の相互作用エネルギーは次式で表されるものとする。

$$E_{\text{int}} = -\frac{\mu}{2\pi} (\vec{b}_1 \cdot \vec{\xi})(\vec{b}_2 \cdot \vec{\xi}) \ln \frac{\delta}{R} - \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)} [(\vec{b}_1 \times \vec{\xi}) \cdot (\vec{b}_2 \times \vec{\xi})] \ln \frac{\delta}{R}$$

## 材料基礎学 B

以上より

$$\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial \delta} = \boxed{\text{(ケ)}}$$

(空欄  $\boxed{\text{(ケ)}}$  の解答には  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $b$ ,  $\delta$ ,  $\Gamma_{\text{SF}}$  のうち必要なものを用いること。) 拡張転位が安定となるショックレー部分転位間の平衡距離  $\delta$  は,

$$\frac{\partial E_{\text{total}}}{\partial \delta} = 0$$

を満たすので、次式で得られる。

$$\delta = \boxed{\text{(コ)}}$$

(空欄  $\boxed{\text{(コ)}}$  の解答には  $\mu$ ,  $\nu$ ,  $b$ ,  $\Gamma_{\text{SF}}$  のうち必要なものを用いること。)

## 材料基礎学 B

## [問題2]

以下の問について答えよ。ただし、 $T$ を絶対温度、 $x$ を元素 B のモル分率とし、アボガドロ定数  $N_A$ 、気体定数  $R$  に関して具体的な計算が必要な場合には、以下の値を用いよ。大気圧の影響は無視してよい。

$$\text{アボガドロ定数 } N_A = 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad \text{気体定数 } R = 8.3 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$$

問1 図1に模式的に示すような、低温で濃度の異なる2つの固相に相分離する AB 二元系状態図を考える。この系の固溶体形成の混合のギブズエネルギー変化は、相互作用パラメータ  $\Omega$  をもつ正則溶体で近似できる。

- (a) 図1のような状態図となるためには、 $\Omega$  は、正負どちらの符号を示すか答えよ。
- (b) ある温度  $T$  における純物質 A, B のギブズエネルギーをそれぞれ  $G_A^*$ ,  $G_B^*$  とするとき、固溶体のギブズエネルギーを  $x$  の関数として表せ。
- (c) ある温度  $T$  における2相共存領域と単相領域の境界(バイノーダル線)の組成を与える関係式を答えよ。

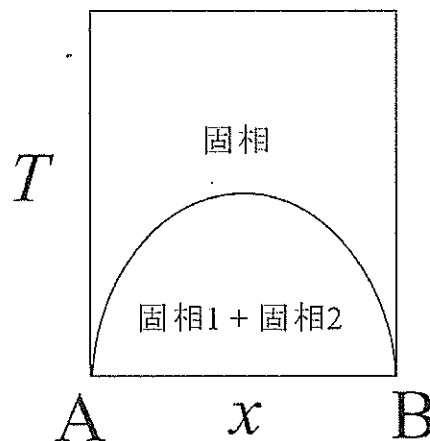


図1 低温で濃度の異なる2つの固相に相分離する AB 二元系状態図

問2 単位格子あたり4個の原子をもつ立方晶の AB 二元系合金を考える。この固溶体薄膜は、組成  $x = 0.5$  で同じ結晶構造をもつ基板の上に整合している。その様子を図2 (ア) に示す。この固溶体のギブズエネルギーも正則溶体で近似できる。純物質 A, B はともに同じ結晶構造をもち、平衡状態での格子定数はわずかに異なっているものとする。このとき、図2に示すように2相分離の起こる温度領域では格子定数の異なる  $0.5 - \Delta x$ ,  $0.5 + \Delta x$  の2つの組成の固相が共存することになる。しかし実際の基板上の相分離プロセスにお

## 材料基礎学 B

いては、しばしば基板と合金、ならびに合金中の相同士の整合性が破れない場合がある。以下では整合性が破れずに2相が共存する状態を計算するため、ある格子定数をもつ固相を別の格子定数に一致するように圧縮または膨張させる仕事  $W$  を考える。問題を簡単にするため、格子は常に立方晶を保つものとする。その様子を図2に模式的に示す。また、固体は組成に依存しない体積弾性率  $B$  をもつ。AB合金固溶体の格子定数  $a$  は組成  $x$  に対して直線的に変化し、 $a_0$ 、 $a_1$  を正の定数として、 $a(x) = a_0 + a_1(x - 0.5)$  で与えられるとする。

- (a) モル体積  $V_0$  の固体が  $\Delta V$  だけ等方的に体積変化するときの体積歪  $\varepsilon_v$  を  $\varepsilon_v = \Delta V / V_0$  と近似し、圧力  $P$  を  $P = -B\varepsilon_v$  で表す。モル体積  $V_0$  の1モルの固体が  $\Delta V$  だけ体積変化するとき受ける仕事を歪  $\varepsilon$ 、 $V_0$ 、 $B$  を用いて表せ。ただし、 $\varepsilon_v = 3\varepsilon$  であるとせよ。
- (b) 固溶体が  $x = 0.5 - \Delta x$  の組成をもつ相と、 $x = 0.5 + \Delta x$  の組成をもつ相に分離した場合について考察する。 $0.5 - \Delta x$  あるいは  $0.5 + \Delta x$  の組成の固溶体を  $x = 0.5$  の組成をもつ固溶体に対応する格子定数まで、圧縮もしくは膨張させた場合の歪  $\varepsilon$  を  $a_0$ 、 $a_1$ 、 $\Delta x$  を用いてそれぞれ求めよ。
- (c) (a)ならびに(b)の結果を利用し、 $0.5 - \Delta x$  と  $0.5 + \Delta x$  の組成をもつ固溶体を、基板の拘束を受けた状態、すなわち  $x = 0.5$  の格子定数まで圧縮もしくは膨張させた場合の弾性歪エネルギー  $W_1$ 、 $W_2$  をそれぞれ求めよ。
- (d) 組成  $x = 0.5$  の固溶体が、整合状態を保ったまま組成  $0.5 - \Delta x$  と組成  $0.5 + \Delta x$  の2相に相分離した場合のギブズエネルギー変化を求めよ。

問3 化合物半導体  $\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$  は、単位格子の中に13族原子 (Ga または In) と15族原子 (P) を各々4個ずつ含む閃亜鉛鉱型の結晶構造をもつ。この結晶は熱力学的には GaP と InP が  $y:1-y$  で混合する擬二元系と考えて、 $\Omega_{\text{GaP-InP}} = 16 \text{ kJ mol}^{-1}$  の相互作用パラメータをもつ正則溶体として近似できる。ここで  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  の組成をもつ固溶体と同じ格子定数・結晶構造をもつ基板上に整合的に成膜した  $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  固溶体薄膜の相分離傾向を考察する。格子定数は問2と同様に組成に対して直線的に変化するとする。以下の具体的な値が与えられているとき、 $\text{Ga}_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$  固溶体薄膜は、整合状態を維持したまま相分離することは熱力学的に可能か？ これまでの考察をもとに、理由とともに答えよ。

試料温度： 300 K

GaP の格子定数：  $a_{\text{GaP}} = 0.545 \text{ nm}$

InP の格子定数：  $a_{\text{InP}} = 0.585 \text{ nm}$

$\text{Ga}_y\text{In}_{1-y}\text{P}$  の体積弾性率：  $B = 80 \text{ GPa} = 80 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$

材料基礎学 B

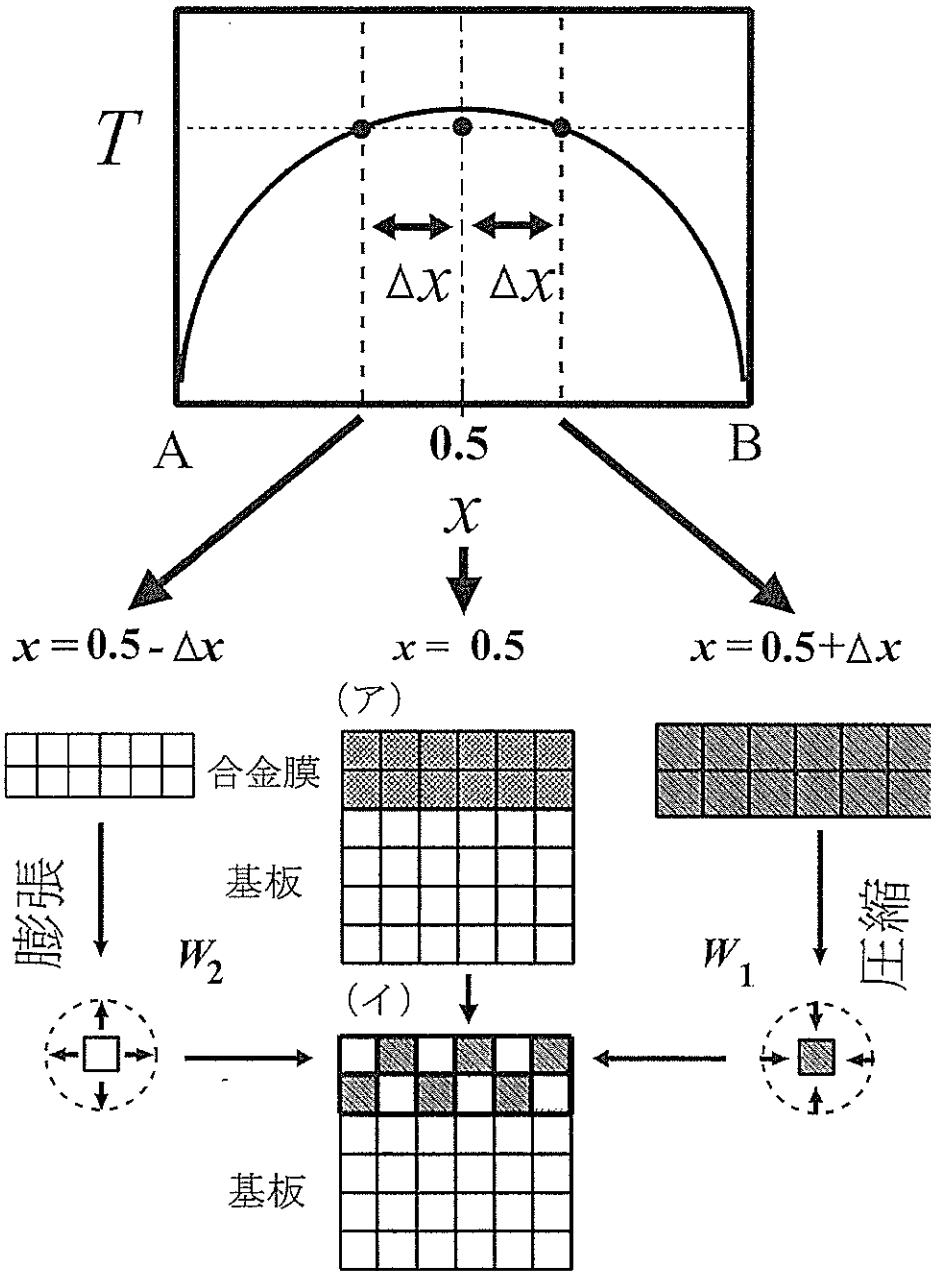


図2 固相の相分離を表す状態図の模式図と、組成 0.5 の固溶体合金 (ア) が組成  $0.5 - \Delta x$  および組成  $0.5 + \Delta x$  の整合な 2 相共存組織 (イ) に変化する場合の模式図.



## 材料基礎学 B

## [問題 3]

以下の文《A》、《B》は、それぞれ1次元および2次元結晶中の電子が周期的ポテンシャル中でどのようにふるまうかを近似的に考察したものである。問1～問3に答えよ。

## 《A》

十分に大きな長さ  $L$  を持つ1次元結晶中の電子を周期的境界条件の下で考える。格子定数を  $a$  とする。この場合、逆格子点  $G_l$  は  $G_l = \frac{2\pi}{a}l$  ( $l$  は整数) と定義できる。いま、電子に対するポテンシャルエネルギーを

$$V_l(x) = -V \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) = -V \cos(G_l x) \quad (1)$$

とする。  $V$  は正の定数であり、  $x$  は実空間における座標である。この場合、波動関数は互いに直交する平面波  $\exp\{i(k+G_l)x\}$  を用いて

$$\psi_k(x) = \sum_l d_l \exp\{i(k+G_l)x\} \quad (2)$$

のように展開できる。ここで波数  $k$  は  $k = \frac{2\pi}{L}n$  ( $n$  は整数) である。また、  $d_l$  は平面波  $\exp\{i(k+G_l)x\}$  の展開係数である。  $\psi_k(x)$  はシュレディンガー方程式

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V_l(x) - \varepsilon \right\} \psi_k(x) = 0 \quad (3)$$

を満たす。ここで  $\hbar$  はプランク定数を  $2\pi$  で割った値、  $\varepsilon$  はエネルギー固有値、  $m$  は電子の質量である。式(1)、(2)を式(3)に代入して整理する。いま、  $l = -1, 0, 1$  に対する  $d_l$  のみを考えることにすると、シュレディンガー方程式(3)は行列を用いて

$$\begin{pmatrix} \boxed{\text{ア}} - \varepsilon & \boxed{\text{エ}} & \boxed{\text{オ}} \\ \boxed{\text{エ}} & \boxed{\text{イ}} - \varepsilon & \boxed{\text{エ}} \\ \boxed{\text{オ}} & \boxed{\text{エ}} & \boxed{\text{ウ}} - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_1 \\ d_0 \\ d_{-1} \end{pmatrix} = 0 \quad (4)$$

と表現できる。

## 材料基礎学 B

まず、ポテンシャルエネルギーの小さい極限  $V \rightarrow 0$  (空格子近似) で考える。この場合、 $\varepsilon$  と  $k$  の関係は

$$\varepsilon = \boxed{\text{ア}}, \boxed{\text{イ}}, \boxed{\text{ウ}} \quad (5)$$

と求められる。これらのうち、 $\boxed{\text{イ}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$  はブリルアンゾーン境界  $k = \frac{\pi}{a}$  で縮退している。

次に、ポテンシャルエネルギーの大きさ  $V$  が有限の値をとるが、十分に小さいと仮定し、 $k = \frac{\pi}{a}$  での  $\boxed{\text{イ}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$  がどのように変化するかを考える。 $k = \frac{\pi}{a}$  における  $\boxed{\text{イ}}$ 、 $\boxed{\text{ウ}}$  が、 $\boxed{\text{ア}}$  に対してエネルギー的に十分に離れていて、 $\boxed{\text{ア}}$  と相互作用しないときは、式(4)の  $3 \times 3$  行列の成分のうち右下の  $2 \times 2$  のブロックのみからなる行列を考慮すればよい。この場合、 $k = \frac{\pi}{a}$  におけるエネルギー固有値は

$$\varepsilon = \boxed{\text{カ}} \pm (\boxed{\text{エ}}) \quad (6)$$

と求められる。このように周期的ポテンシャルの存在によって  $k = \frac{\pi}{a}$  における縮退が解けることがわかった。

問 1 空欄  $\boxed{\text{ア}}$  ~  $\boxed{\text{カ}}$  を適切な数式で埋めよ。また、式(6)に関してはその導出過程も書け。

## 《B》

2次元正方格子の格子点に原子が1つずつ配置された結晶を考える。格子定数は  $a$  とする。結晶全体は1辺の長さ  $L$  が十分に大きい正方形であるとし、結晶中の電子を2次元の周期的境界条件の下で考える。図1は2次元正方格子の逆格子空間の概略図であり、図中には逆格子空間の原点およびその近傍の逆格子点が表示されている。逆格子点  $G_{s,t}$  の座標は  $\left(\frac{2\pi}{a}s, \frac{2\pi}{a}t\right)$

( $s, t$  は整数) である。

## 材料基礎学 B

いま、電子に対するポテンシャルエネルギーを

$$V_2(x,y) = -V \left\{ \cos\left(\frac{2\pi}{a}x\right) + \cos\left(\frac{2\pi}{a}y\right) \right\} \quad (7)$$

とする。\$V\$は正の定数で、\$x, y\$は結晶内の位置を表す直交座標である。始点が\$G\_{0,0}\$で終点が\$G\_{s,t}\$

であるベクトル\$\bar{G}\_{s,t}\$、波数ベクトル\$\bar{k}\$を用いると、電子の波動関数は、実空間における位置ベクトル\$\bar{r}\$ (\$\bar{r}=(x,y)\$), 互いに直交する平面波 \$\exp\{i(\bar{k} + \bar{G}\_{s,t}) \cdot \bar{r}\}\$ を用いて

$$\psi_{\bar{k}}(\bar{r}) = \sum_s \sum_t d_{s,t} \exp\{i(\bar{k} + \bar{G}_{s,t}) \cdot \bar{r}\} \quad (8)$$

と展開することができる。ここに\$d\_{s,t}\$は\$\exp\{i(\bar{k} + \bar{G}\_{s,t}) \cdot \bar{r}\}\$の展開係数である。

いま、波動関数の展開を図1に示した9つの逆格子点に対応する平面波に限る。この場合、シュレディンガー方程式は9行9列の行列および\$d\_{s,t}\$ (\$s=-1,0,1\$および\$t=-1,0,1\$)を成分とする9次元ベクトルを用いて式(4)と同様の形に書くことができる。

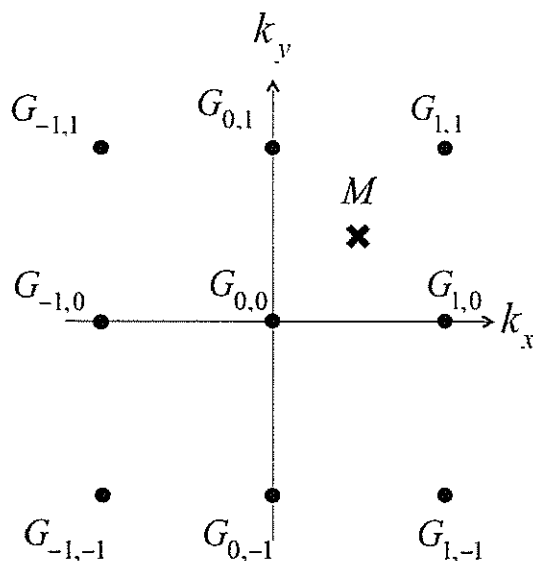


図1：2次元正方格子の逆格子空間の概略図

## 入学資格試験問題

## 材料基礎学 B

1次元結晶の場合と同様の方法で波数ベクトル  $\vec{k}$  が  $\vec{k} = \left( \frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a} \right)$  (以降  $M$  点と呼ぶ) の場合

のエネルギー固有値を近似的に求めてみよう。

はじめに空格子近似 ( $V \rightarrow 0$ ) の下で,  $M$  点におけるエネルギー固有値を考える. 最も小さな値は  $\boxed{\text{キ}}$  (以下, このエネルギーの値を  $\lambda$  とする) である. 4つの状態がこの  $\lambda$  において縮退している. また,  $\lambda$  の次に小さなエネルギー固有値と  $\lambda$  との差は  $\boxed{\text{ク}}$  となる.

続いて, ポテンシャルエネルギーの大きさ  $V$  が有限ではあるが  $\boxed{\text{ク}}$  に比べて十分小さい場合を考え,  $\lambda$  近傍のエネルギー固有値を近似的に求めることにする. この場合, 1次元結晶の取り扱いと同様に, 空格子近似の下で  $\lambda$  に縮退していた4個の状態のみを考慮し, 他の5個の状態を無視してシュレディンガー方程式を解けばよく, それを行列を用いて表せば,

$$\begin{pmatrix} \lambda - \varepsilon & \boxed{\text{ケ}} & \boxed{\text{コ}} & \boxed{\text{コ}} \\ \boxed{\text{ケ}} & \lambda - \varepsilon & \boxed{\text{コ}} & \boxed{\text{コ}} \\ \boxed{\text{コ}} & \boxed{\text{コ}} & \lambda - \varepsilon & \boxed{\text{ケ}} \\ \boxed{\text{コ}} & \boxed{\text{コ}} & \boxed{\text{ケ}} & \lambda - \varepsilon \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{0,0} \\ d_{-1,-1} \\ d_{-1,0} \\ d_{0,-1} \end{pmatrix} = 0 \quad (9)$$

となる. これらの関係から,  $\lambda$  近傍のエネルギー固有値は

$$\varepsilon = \lambda, \lambda \pm \boxed{\text{サ}} \quad (10)$$

のように求められ, 縮退が部分的に解けることがわかる.

問2 図1に示されている逆格子点を作るブリルアンゾーン境界を解答欄の図に書き加え, さらに第1および第2ブリルアンゾーンを図示せよ.

問3 空欄  $\boxed{\text{キ}} \sim \boxed{\text{サ}}$  を適切な数式で埋めよ. また, 式(9)および式(10)についてはその導出過程も書け. 必要なら, 行列式に関する公式

$$\begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix} = |A+B| |A-B|$$

を用いてもよい. ここで  $A, B$  は2行2列の正方行列である.