

平成 27 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 8 ページである。
3. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、解答冊子は持ち帰ってはならない。
4. 試験開始の合図の後、まず落丁・乱丁のないことをチェックすること。

白紙

## 材料基礎学 A

## [問題 1]

《文章 A》 以下の問 1 ～問 3 に答えよ。

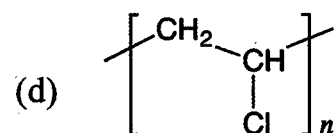
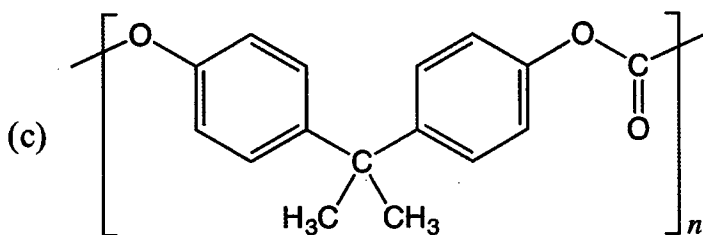
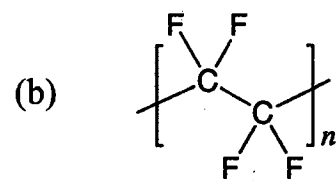
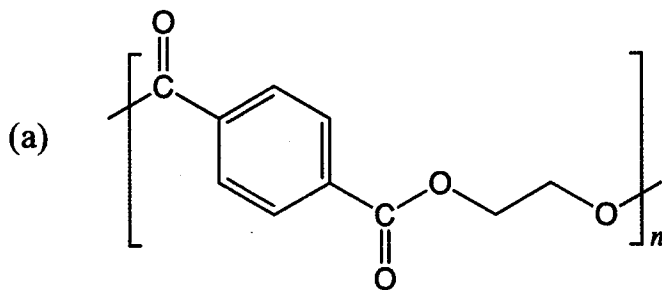
問 1 以下に該当する元素を、元素記号で答えよ。

- (a) 安定化ジルコニアを得るために、 $ZrO_2$  に添加する代表的な元素を一つ。
- (b) オーステナイト系ステンレス鋼において、重量分率で表したときに、Fe の次に含有量の多い元素。
- (c) 現行の一般的な鉄鋼製錬法において、鉄鉱石の還元剤として最も多く利用される元素。
- (d) 一般的な元素の周期表において、第 4 周期の第 8, 9, 10 族の元素は、それぞれ Fe, Co, Ni である。第 5 周期の第 8, 9, 10 族の元素を一つ。

問 2 以下の物性値の大きさの概略値を、単位を含めて示せ。桁が合っていれば正解とする。

- (a) 可視光の波長。
- (b) Cu  $K\alpha$  特性 X 線の波長。

問 3 以下のポリマーの名称を、それぞれ記せ。



## 材料基礎学 A

《文章 B》 高分子材料の組織形成に関する次の文章を読んで、以下の問 1 ~ 問 4 に答えよ。

単量体 (モノマー) が重合してできた重合体 (ポリマー) を考える。1 つのポリマーを構成するモノマーの数を  という。金属材料において多数の金属原子が集合して組織を形成するように、高分子材料では多数のポリマーが集合して組織を形成する。融点以上の高温から融点より低い温度に冷却した場合、金属とは異なり完全な  とはならず、ポリマー同士が規則的に配列している  領域と無秩序に配列している  領域が共存する状態となる。

ある鎖状のポリマーを考える。今、融点より低い温度において、融体状態にあるいくつかのポリマーが集まって核を生成し、これが成長することによって、 領域が形成されるとする。この場合、鎖がある長さに折りたたまれた領域 (ステムと呼ぶ) が核を構成する。無秩序に配列しているポリマー鎖が、図 1 に示すように、 $x, y, z$  方向の長さがそれぞれ  $a, a, L$  である一定形状のステムを形成し、ステムが  $x$  方向、 $y$  方向にそれぞれ  $n$  本並んで、直方体形状の核を作ったとする。簡単のため、 領域と  領域とでポリマーの密度は同じとする。また、ステムは周りとは明確な界面を持たず、核生成時に初めて界面エネルギーが生じるとする。 相と  相の単位体積あたりのギブズエネルギー差を  $\Delta\mu$  ( $\Delta\mu > 0$ )、ポリマー鎖の折りたたみ面 ( $xy$  面) および側面 ( $yz, zx$  面) の単位面積あたりの界面エネルギーをそれぞれ、 $\sigma_b, \sigma_s$  とすると、ある 1 つの核の生成に伴うギブズエネルギー変化  $\Delta g(n)$  は、 $\Delta\mu, \sigma_b, \sigma_s, n, a, L$  を用いて次式で表される。

$$\Delta g(n) = \text{} \quad (1)$$

したがって、自発的に成長可能となる核 (臨界核) の  $x$  方向 ( $y$  方向) におけるステム数  $n^*$  は、次式で与えられる。

$$n^* = \text{} \quad (2)$$

ただし、この臨界核が存在するためには、 $L$  は以下の条件でなければならない。

$$L > \text{} \quad (3)$$

また、臨界核 1 つを形成したときの  $\Delta g(n^*)$  は次式となる。

$$\Delta g(n^*) = \text{} \quad (4)$$

実際にはこのような核が多数生成、成長することで相変態が進行する。この進行度  $X$  は、金属材料と同様にコルモゴロフ・ジョンソン・メール・アブラミの取り扱いにより考えることができる。今、時刻  $t$  までに  $m$  個の核が発生し、これらが成長すると  領域は互いに衝突するが、この衝突を無視してそのまま成長を続けるとする。このとき、重なり合った部分の体積をも含めた個々の  領域の体積  $v_i$  ( $i=1 \sim m$ ) を拡張体積と呼ぶ。ここ

## 材料基礎学 A

で、領域の体積分率  $1 - X$  は、任意に選んだ箇所がいずれの領域にも含まれない確率に等しいので、材料全体の体積を  $V_0$  として次式で表される。

$$1 - X = \prod_{i=1}^m \text{$$
 (5)

ただし、 $\prod_{i=1}^m a_i = a_1 a_2 \cdots a_m$  である。

全体の体積に比べて個々の領域の拡張体積は極めて小さい ( $v_i \ll V_0$ ) とすれば、 $X$

は  $V_0$  および全拡張体積  $V_{ex} (= \sum_{i=1}^m v_i)$  を用いて次式となる。

$$X = \text{$$
 (6)

ここでは、近似式  $\ln(1+x) = x$  ( $x \ll 1$ ) を用いている。(A) 一般的に、 $X$  と  $t$  との関係は  $k$  を定数として  $X = 1 - \exp(-kt^\beta)$  と記述される。  $\beta$  はアブラミ指数と呼ばれ、核生成条件や成長時の律速過程に依存する。上記の高分子材料では、進行度  $X$  は領域の体積分率に相当し、これをという。一般に、は(B) X線回折法、熱分析法、赤外吸収スペクトル法などにより測定される。 領域と領域では、(C) 弾性率や屈折率など物性が大きく異なるため、 は高分子材料の物性を決める重要な因子である。

問1 空欄 ~ を適切な語句、もしくは式で埋めよ。

問2 下線部(A)について、図1の核が成長し、領域となる過程を考える。この高分子材料は  $\sigma_b > \sigma_s$  であるため、 $z$  方向にしか成長しないとし、その際の界面の移動速度を  $G$  (一定) とする。このときの  $V_{ex}$  を考え、次の手順に従って  $X$  と  $t$  の関係を導く。

(a) 時刻  $\tau$  ( $0 \leq \tau \leq t$ ) に生成したある核の時刻  $t$  における体積を  $n, a, L, G, t, \tau$  を用いて表せ。ただし、 $t = \tau$  における核生成時の初期体積も考慮せよ。

(b) 単位時間単位体積あたりの核生成頻度を  $I$  (一定) とし、(a) の結果から、ある時刻  $t$  における  $V_{ex}(t)$  を  $V_0, I, n, a, L, G, t$  から必要なものを用いて表せ。ただし、核の初期体積は十分に小さく、無視できるとする。導出過程も示せ。

(c)  $X$  を  $n, a, G, I, t$  を用いて表せ。また、解答用紙のグラフを利用して  $X$  と  $t$  の関係の概略図を描け。縦軸は  $\ln\left(\ln \frac{1}{1-X}\right)$ 、横軸は  $\ln t$  であることに留意し、 $\ln t$  の範囲は  $0 \leq \ln t \leq 5$  とせよ。ただし、 $na = 10 \text{ nm}$ 、 $G = 10^3 \text{ nm s}^{-1}$ 、 $I = 3.35 \times 10^{-9} \text{ nm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  とする。

材料基礎学 A

問3 下線部(B)について、(こ)を X 線回折法により測定する方法について説明せよ。必要であれば、図を用いてもよい。

問4 下線部(C)について、高分子材料の物性を考える上では、(こ)に加えて各領域からなる組織も重要となる。ここでは、電気抵抗率を対象に、組織による物性の違いを見ていく。図2に示すような、(い)領域と(う)領域が交互に積層した直方体形状の高分子材料を考える。この材料は  $X = \frac{1}{3}$  であり、それぞれの領域間の界面は  $zx$  面に平行である。(い)領域の電気抵抗率には異方性があり、 $x$  方向および  $y$  方向は  $\rho$ 、 $z$  方向は  $3\rho$  である。一方、(う)領域の電気抵抗率は等方的であり、 $5\rho$  である。このとき、この高分子材料に対して  $x, y, z$  どの方向に電流を流した場合に、材料全体の抵抗率  $R$  が最も小さくなるか。それぞれの方向における  $R$  を  $\rho$  を用いて表し、解答せよ。ただし、各領域および材料全体に対してオームの法則が成り立つとし、界面抵抗は考えない。導出過程も示せ。

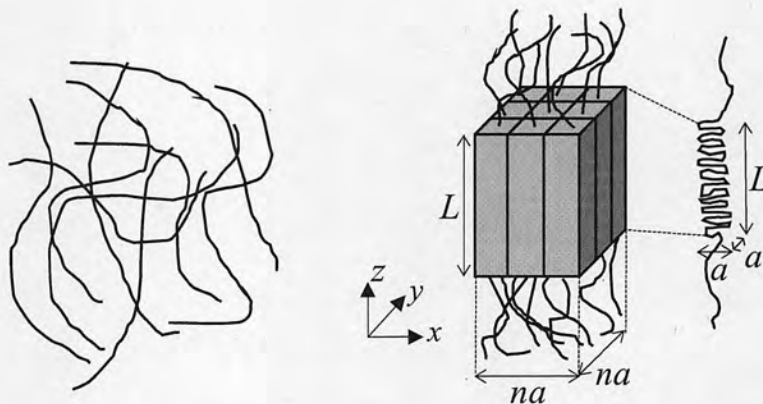


図1 (左) 無秩序に配列したポリマー鎖, (右) ステムを形成した1つのポリマー鎖とそれが  $n \times n$  本並んで生成した核.

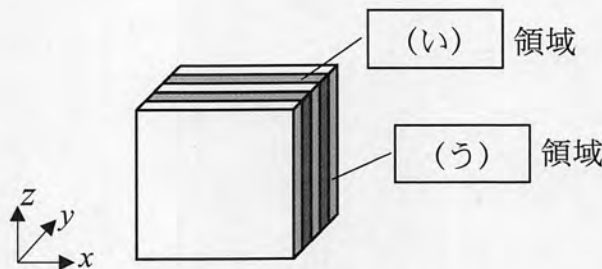


図2 積層した高分子材料.

## 材料基礎学 A

## [問題 2]

不純物を含まない金属材料単結晶の降伏現象を考える。以下では、簡単のため等方弾性体を扱うものとし、その剛性率は $\mu$ 、ポアソン比は $\nu$ 、ヤング率は $2(1+\nu)\mu$ である。また、一般に、ベクトル $\vec{b}$ の大きさを $b$ とする。次の文章を読んで下の問に答えよ。

塑性変形挙動は、一般に結晶構造の違いにより大きく異なる。図1(a), (b)は、<sup>ひずみ</sup>歪速度一定の引張試験で得られる典型的な応力-歪曲線を、それぞれbcc金属、fcc金属に対して定性的に示したものである。図1(a)の曲線では上降伏点と呼ばれる応力 $\sigma_1$ と下降伏点と呼ばれる応力 $\sigma_2$ が存在する。図1(b)の曲線では明瞭な降伏点が存在しないため、一般的に塑性歪が0.2%のときの応力 $\sigma_3$  (0.2%耐力)を降伏応力とする。このような降伏挙動の特徴の差異を、fcc金属、bcc金属中の転位の特性に基づいて考察する。

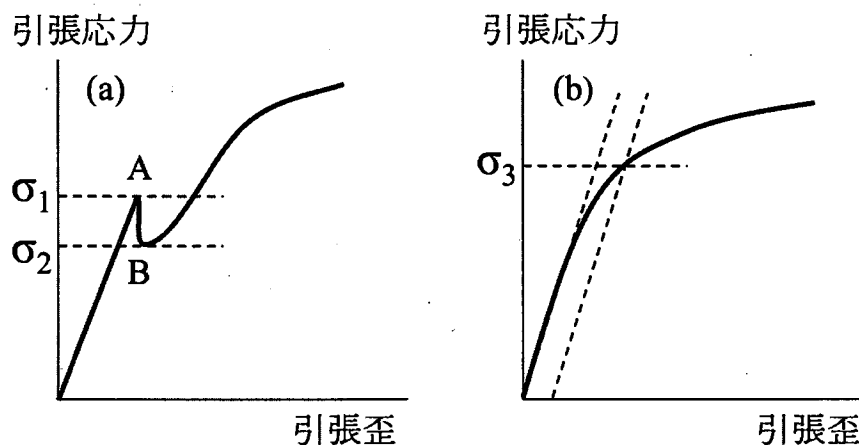


図1 (a) bcc金属, (b) fcc金属の典型的な応力-歪曲線。

多くのfcc金属では、完全転位は部分転位に分解することが知られている。fcc金属の完全転位のバーガースベクトル $\vec{b}$ は、格子定数を $a$ とすると、 $\vec{b} = \boxed{\text{ア}}$ であるが、(a)図2右の $\boxed{\text{イ}}$ のように(111)面上でバーガースベクトル $\vec{b}_1, \vec{b}_2$ をもつ2本の部分転位に分解する。このような部分転位を $\boxed{\text{ウ}}$ 部分転位という。(b)これらの部分転位間には反発力が働き互いに離れようとするが、部分転位間に形成される積層欠陥によるエネルギー増加のため平衡転位間距離 $r_{eq}$ が存在する。単位面積あたりの積層欠陥エネルギーを $\Gamma_{SF}$ とすると、 $r_{eq}$ は $\Gamma_{SF}$ に反比例する。一般にfcc金属では積層欠陥エネルギーが低く、転位は部分転位に分解した状態で運動すると考えてよいが、bcc金属では、すべり面上に安定かつ低エネルギーの積層欠陥は存在せず、転位は分解せずに完全転位として運動すると考えられている。そ

材料基礎学 A

のため bcc 金属では、らせん転位は容易に **エ** すべりを起こし、二重 **エ** すべり機構により爆発的な転位の増殖が起こる。

転位は、結晶の周期と同一の周期をもつポテンシャル場の中を運動するが、熱活性化の助けなしにこのポテンシャル場を乗り越えるのに必要なせん断応力をパイエルス応力と呼び、転位のすべり面間隔  $d$  が **オ** ほど、また  $\vec{b}$  の大きさが **カ** ほどパイエルス応力は小さくなる。一般に金属結合結晶では、共有結合結晶やイオン結合結晶に比較してパイエルス応力は **キ** ことが知られている。金属結合結晶の中では、bcc 金属のパイエルス応力は大きく、その中でも、らせん転位に対するそれは、結晶構造に基づく理由により非常に大きい。

次に転位の運動と塑性歪の関係を考察する。図3のように一本の刃状転位が、長さ  $l$ 、幅  $w$ 、高さ  $h$  の結晶の端からすべり面上を距離  $x$  だけ運動したとする。この結晶の塑性せん断歪  $\gamma$  は、 $\gamma =$  **ク** となる。この式を整理し直すと、 $b$  と転位密度  $\rho$  と  $\gamma$  の間に  $\gamma =$  **ケ** なる関係式が得られ、この式の両辺を時間  $t$  で微分すると、 $\rho$  が時間によらず一定の場合には、歪速度  $\dot{\gamma} (= \frac{d\gamma}{dt})$  と転位の移動速度  $V$  の間に  $\dot{\gamma} =$  **コ** なる関係が得られる。これより、結晶に一定の歪速度を外力により与える場合、転位密度  $\rho$  と転位の移動速度  $V$  のいずれかが、変形応力の増減を決定していることがわかる。

塑性変形を転位の増殖律速の場合と移動律速の二つの場合に区別して考える。上の議論により、fcc 金属の場合、転位の移動速度  $V$  は塑性変形の律速因子にならず、転位密度  $\rho$  が律速因子となり、比例限は曖昧となって、降伏応力が厳密に決められない。そして変形とともに徐々に  $\rho$  が増加し、塑性変形を進行させるのに必要なせん断応力  $\tau$  が  $\rho$  の 1/2 乗に比例し  $\tau$  が増大していく。ここで、一般に単結晶の場合、せん断応力  $\tau$  は、引張応力  $\sigma$  と活動すべり系に対するシュミット因子を用いて表すことができる。一方、bcc 金属の場合、波線(c)の

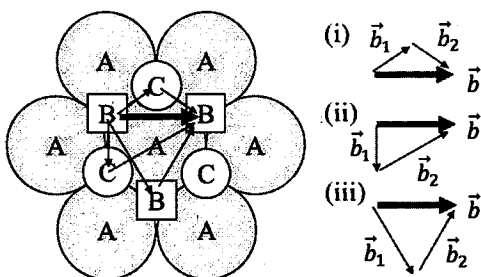


図2 fcc 金属の(111)面の積層とバーガースベクトルの分解。A, B, C は(111)原子面の積層位置を示す。

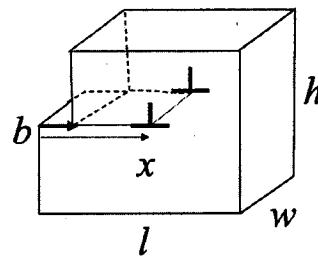


図3 転位の運動から塑性せん断歪を求めるためのモデル図。ただし、 $b \ll h, l, w$  とする。



## 材料基礎学 A

理由により転位の移動速度  $V$  が遅く、塑性変形の律速過程となる。(d) 経験的に、 $V$  と  $\tau$  との間には  $V \propto \tau^m$  なる関係 (ただし  $m > 1$ ) が成立し、これと  $\dot{\gamma} = \square \text{コ}$  なる関係から、bcc 金属の降伏挙動が図 1(a) のような応力-歪曲線 ( $\sigma_1, \sigma_2$  が出現する曲線) になることを説明することができる。

問1 空欄  $\square \text{ア}$  ~  $\square \text{コ}$  を、適切な語句や式で埋めよ。ただし、 $\square \text{イ}$  については図 2 右の(i)~(iii)から選び、 $\square \text{ク}$  については  $l, w, h, b, x$  の中から必要な文字を用いて解答せよ。

問2 波線部(a)について、 $\square \text{イ}$  を選んだ理由を簡潔に説明せよ。

問3 波線部(b)について、fcc 金属中のらせん転位に対する部分転位の平衡転位間距離  $r_{eq}$  を  $a, \mu, \nu, \Gamma_{SF}$  を用いて求める。空欄  $\square \text{A}$  ~  $\square \text{E}$  を適切な式で埋めよ。必要であれば、問題末尾に示した転位の応力場を参考にせよ。

分解する前の完全転位のラインベクトルおよびバーガースベクトルを  $z$  軸正方向とする。分解した部分転位 (部分転位 1 および 2) のバーガースベクトルは、それぞれ  $\vec{b}_1 = \left( \frac{a}{2\sqrt{6}}, 0, \frac{a}{2\sqrt{2}} \right)$ ,  $\vec{b}_2 = \square \text{A}$  となる。部分転位 1 と部分転位 2 の距離を  $r$  とすると、部分転位 2 の位置で部分転位 1 が作る応力場は、 $3 \times 3$  の行列形式で  $\square \text{B}$  と表わされ、この応力場によって部分転位 2 に働く力は斥力になり、その大きさは転位単位長さあたり  $\square \text{C}$  である。一方、積層欠陥エネルギーは転位間距離に比例して大きくなるため、その引力は単位長さあたり  $\square \text{D}$  である。よって平衡転位間距離  $r_{eq}$  は  $\square \text{E}$  と求まる。

問4 波線部(c)の理由を考えるには、らせん転位の導入により bcc 結晶の[111]方向の原子列の配列がどのように変化するかを考える必要がある。らせん転位が高いエネルギー状態になるのは、転位導入により bcc 結晶の通常の最近接原子間距離よりも短い原子間距離をもつ原子配列が形成されるためである。この原子間距離は、通常の最近接原子間距離の何%になるかを有効数字 2 桁で求めよ。原子は常に[111]原子列上に存在するとする。

## 材料基礎学 A

問5 波線部(d)について、応力-歪曲線に  $\sigma_1, \sigma_2$  が出現する理由を簡潔に説明せよ。

問6 図1(a)において、温度一定かつ歪一定状態を保ちながら、AからBへ応力が瞬時に降下する場合を考える。これが、問5で答えた機構により自発的に起こるためには、物体のヘルムホルツ自由エネルギーが減少する必要がある。この条件から、増加した転位密度  $\Delta\rho$  の上限値を  $\sigma_1, \sigma_2, \nu, \mu, b$  を用いて求めよ。ただし、物体が応力  $\sigma$  で弾性歪  $\varepsilon$  だけ変形する際のヘルムホルツ自由エネルギー  $F$  は、 $dF = -SdT + \Omega\sigma d\varepsilon$  から求めることができる。ここで、 $S$  はエントロピー、 $T$  は温度、 $\Omega$  は物体の体積である。また、1本の転位が存在することによって物体に生じる弾性歪エネルギーは転位の単位長さあたり  $\mu b^2$  であるとし、転位間の弾性相互作用エネルギーは考えなくてよい。

## 【参考】

$xyz$  直交座標系において  $z$  軸方向にラインベクトルを有する転位周囲の応力場は次のように与えられる。

●らせん転位の場合 ( $\vec{b}$  は  $z$  軸正方向に平行)

$$[\sigma_{ij}^s] = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ 0 & 0 & \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ -\frac{\mu b}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} & \frac{\mu b}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} & 0 \end{pmatrix}$$

●刃状転位の場合 ( $\vec{b}$  は  $x$  軸正方向に平行)

$$[\sigma_{ij}^e] = \begin{pmatrix} -\frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & 0 \\ \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \frac{\mu b}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\mu b \nu}{\pi(1-\nu)} \frac{y}{x^2 + y^2} \end{pmatrix}$$

平成 27 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 10 ページである。
3. 問題冊子は持ち帰ってもよいが、解答冊子は持ち帰ってはならない。
4. 試験開始の合図の後、まず落丁・乱丁のないことをチェックすること。

白紙

## 材料基礎学 B

## [問題 1]

酸化物の還元反応に関する以下の設問に答えよ。その際、末尾の熱力学データを参照せよ。ただし、固相を(s)、液相を(l)、気相を(g)と表す。固相への他元素の溶解は無視でき、化合物はすべて定比化合物であるとする。固相および液相のギブズエネルギーの圧力依存性は無視できるとする。 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ の分圧をそれぞれ $p_{\text{H}_2}$ 、 $p_{\text{O}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ とし、単位は atm とする。これらは理想気体として扱い、1 atm の理想気体を標準状態とする。なお、気体定数  $R$  は  $8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  とし、数値は有効数字 2 桁で答えよ。

問 1 次の文章を読み、以下の(a)、(b)に答えよ。

温度 1000 K において、ある金属  $\text{A}(\text{s})$  とその酸化物  $\text{AO}(\text{s})$  および  $\text{AO}_2(\text{s})$  の酸化還元反応を考える。ここで、 $\text{A}(\text{s})$ 、 $\text{AO}(\text{s})$ 、 $\text{AO}_2(\text{s})$  はいずれも標準状態にあるとする。



反応式(1)の平衡定数は、 $p_{\text{O}_2}$  を用いて  と表される。1000 K でこの平衡が成り立つとすると、 $p_{\text{O}_2}$  は  atm である。一方、1000 K で反応式(2)の平衡が成り立つとすると、 $p_{\text{O}_2}$  は  atm である。1000 K での平衡状態において  $\text{A}(\text{s})$  を得ることができる  $p_{\text{O}_2}$  の  は  atm である。

(あ)  $p_{\text{O}_2}$  の制御には、 $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  混合ガスを用いることができる。



反応式(3)の平衡定数は、 $p_{\text{H}_2}$ 、 $p_{\text{O}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  を用いて  と表される。1000 K での平衡状態において、 $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.10 \text{ atm}$  の  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  混合ガスを用いて酸化物  $\text{AO}(\text{s})$  を  $\text{A}(\text{s})$  に還元できる  $p_{\text{H}_2}$  の  は  atm である。

(a) 空欄  ~  を適切な式、数値または語句で埋めよ。ただし、、 については、適切な語句を { } 内から選べ。

(b) 下線部(あ)について、実際には  $\text{H}_2$ -Ar 混合ガスを  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  上に流すことにより、 $p_{\text{H}_2\text{O}}$  が  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  上の  $\text{H}_2\text{O}$  の飽和蒸気圧に等しい  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Ar 混合ガスを得ることができる。 $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Ar 混合ガスの全圧を 1 atm、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  の温度を 330 K としたときの  $p_{\text{H}_2}$  を求め、計算の過程とともに記せ。ただし、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  への  $\text{H}_2(\text{g})$  および  $\text{Ar}(\text{g})$  の溶解は無視できるとする。

## 材料基礎学 B

問 2 ある元素 E と水素 H および酸素 O により構成される 3 元系の平衡状態図において、温度 1000 K で安定に存在する固相として金属 E(s)とその酸化物 EO(s)および水酸化物 E(OH)<sub>2</sub>(s)がある。このため、H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガスにより EO(s)を E(s)に還元する際、E(OH)<sub>2</sub>(s)の形成に留意する必要がある。1000 K での平衡状態に関して、以下の(a)~(c)に答えよ。ただし、E(s)、EO(s)、E(OH)<sub>2</sub>(s)はいずれも標準状態にあるとする。E の活量を  $a_E$  とする。

- (a)  $\log a_E$ ,  $\log p_{H_2}$ ,  $\log p_{O_2}$  を軸とした化学ポテンシャル図における E(s)の安定領域を  $\log a_E = 0$  の面上に図示せよ。ただし、H<sub>2</sub>O(g)は考慮しなくてよい。
- (b) 以下の条件①および②の下で、E(s)、EO(s)、E(OH)<sub>2</sub>(s)のうち安定に存在する相を答えよ。  
 ①  $p_{H_2O} = 0.10 \text{ atm}$  かつ  $p_{H_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ atm}$   
 ②  $p_{H_2O} = 0.10 \text{ atm}$  かつ  $p_{H_2} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$
- (c)  $p_{H_2O} = 0.10 \text{ atm}$  としたとき、E(s)を得るための  $p_{H_2}$  の下限を答えよ。

## 《熱力学データ》

温度 1000 K における生成物 1 mol あたりの標準生成ギブズエネルギー

	$\Delta G^\circ [\text{kJ}]$
$A(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = AO(s)$	-208
$A(s) + O_2(g) = AO_2(s)$	-270
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g)$	-193
$E(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = EO(s)$	-105
$E(s) + H_2(g) + O_2(g) = E(OH)_2(s)$	-344

温度  $T$  の範囲 298~373 K, 圧力 1 atm における定圧モル熱容量

	$C_p [\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}]$
H <sub>2</sub> O(l)	75.5
H <sub>2</sub> O(g)	$30.5 + 1.03 \times 10^{-2} T$

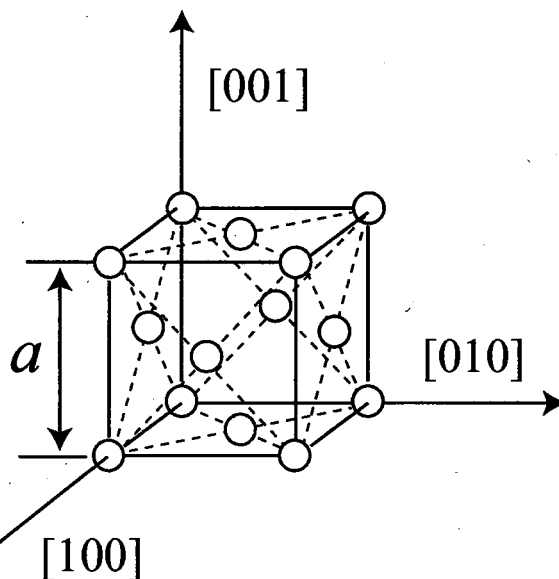
圧力 1 atm での H<sub>2</sub>O の沸点 (373 K) における 1 mol あたりの蒸発熱

	$\Delta H [\text{kJ}]$
$H_2O(l) = H_2O(g)$	40.7

## 材料基礎学 B

## 【問題 2】

図 1 に示す単位胞をもつ面心立方金属 M (格子定数  $a$ ) 中の侵入型不純物原子 X の拡散に関する以下の問に答えよ。侵入型不純物原子 X は面心立方金属 M の格子間位置のうち四面体位置を占めるとする。また、不純物原子 X のみが拡散するとし、 $k_B$  をボルツマン定数、 $T$  を温度とする。



問 1 面心立方金属 M の四面体位置に関する以下の問に答えよ。

図 1

- 図 1 に示す面心立方金属 M の単位胞に含まれる四面体位置の分率座標を全て答えよ。
- 金属原子 M が剛体球であり結晶中で互いに接しているとした場合、結晶をひずませずに四面体位置に入りうる剛体球の最大の半径を格子定数  $a$  を用いて表せ。
- 面心立方金属 M 中の四面体位置はそれらを格子点とする格子を形成する。四面体位置が形成するブラベー格子の名称、ならびに格子定数を答えよ。

問 2 面心立方金属 M 中の不純物原子 X の拡散について記述した以下の《文章 A》を読み、空欄  ～  を適切な数式で埋めよ。

《文章 A》 侵入型不純物原子 X は最も近い距離に存在している四面体位置の間でのみジャンプする。このとき、不純物原子 X の単位時間あたりのジャンプの回数 (ジャンプ頻度) を  $\Gamma$  とし、ジャンプの方向は完全にランダムであるとする。また、不純物原子 X の濃度は十分に小さいとする。さて、不純物原子 X の  $[100]$  方向への拡散を考えよう。  $[100]$  方向に不純物原子 X が移動する場合、1 回のジャンプによる  $[100]$  方向の移動距離は  $d =$   である。四面体位置を含む  $[100]$  方向に垂直な面の一つを平面 1 とし、そこか

## 材料基礎学 B

ら[100]方向へ距離  $d$  だけ離れた面を平面 2 とする。  
 平面 1 における不純物原子 X の単位面積あたりの原子数を  $n_1$ 、平面 2 における単位面積あたりの原子数を  $n_2$  とする ( $n_1 > n_2$ ) と平面 1 から平面 2 への不純物原子 X の単位時間、単位面積あたりの移動数  $J_{12}$  は  $\Gamma$  などを用いて  $J_{12} = \boxed{\text{イ}}$  と表すことができる。同様に考えて平面 2 から平面 1 への移動数  $J_{21}$  を求め、これらから平面 1 から平面 2 への正味の移動数を求めると  $J = \boxed{\text{ウ}}$  となる。

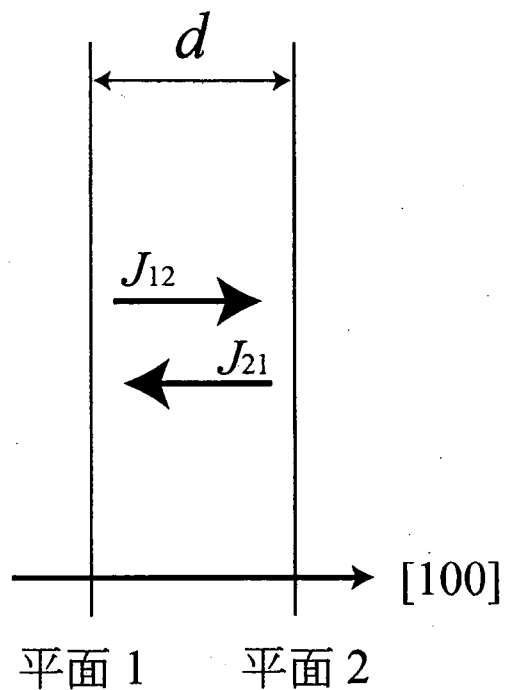


図 2

平面 1 での原子濃度は  $C_1 = \frac{n_1}{d}$ 、平面 2 での原子濃度

は  $C_2 = \frac{n_2}{d}$  と書けることに注意すると、フィックの

第一法則との比較から、[100]方向への拡散係数  $D_x$

は  $a$ 、 $\Gamma$  を用いて  $D_x = \boxed{\text{エ}}$  と書くことができる。なお、ジャンプ頻度  $\Gamma$  はジャンプの際の活性化エネルギーを  $\Delta U_m$ 、ジャンプの試行頻度を  $\Gamma_0$  として、

$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta U_m}{k_B T}\right)$  と書ける。

問 3 面心立方金属 M 中の不純物原子 X のポテンシャルエネルギーに勾配が生じた場合の不純物原子 X の拡散について記述した以下の《文章 B》を読み、空欄  $\boxed{\text{オ}}$ 、 $\boxed{\text{カ}}$  を適切な数式で埋めよ。 $\boxed{\text{オ}}$  に関しては導出過程も記せ。

《文章 B》 面心立方金属 M に一様な電流を[100]方向に流し、金属 M 中に一様な電場  $E_{100}$  ( $E_{100} > 0$ )が生じた場合を考える。不純物原子 X が金属 M 中で実効的な電荷  $Z_x$  ( $Z_x > 0$ )をもつとする。このとき、不純物原子 X のポテンシャルエネルギーに勾配が生じる。いま、電場の存在によって《文章 A》の平面 1 と平面 2 の間に生じた、不純物原



## 材料基礎学 B

子 X のポテンシャルエネルギーの差を  $\Delta U'$  とする (図 3)。このとき、平面 1 から平面 2 および平面 2 から平面 1 へのジャンプの際の活性化エネルギーが、《文章 A》の活性化エネルギー  $\Delta U_m$  から  $\frac{\Delta U'}{2}$  だけ変化し、それぞれ  $\Delta U_m - \frac{\Delta U'}{2}$ 、 $\Delta U_m + \frac{\Delta U'}{2}$  になると仮定する。また、平面内でジャンプを行う場合には活性化エネルギーは変化しないとする。さらに、簡単のため、不純物原子 X は可能なジャンプの各方向へ等しい割合でジャンプを試みるとし、電場の無い場合と同様に不純物原子 X のジャンプ頻度を  $\Gamma$  とする。以上の仮定のもと、[100] 方向への不純物原子 X の拡散を考えると、平面 1 と 2 の間に濃度差が無く濃度が  $C$  である場合の単位時間、単位面積あたりの平面 1 から 2 への正味の移動数  $J'$  は  $J' = \boxed{\text{オ}}$   $C Z_x E_{100}$  と表すことができる。 $\boxed{\text{オ}}$  は易動度 ( $\mu_x$  とする) と呼ばれ、拡散係数  $D_x$  との間に  $\mu_x = \boxed{\text{カ}}$  の関係がある。なお、活性化エネルギーの変化  $\Delta U'$  は一般に非常に小さいため、 $J'$  は  $E_{100}$  に比例すると近似でき、 $E_{100}$  の 2 次以上の項は無視できる。

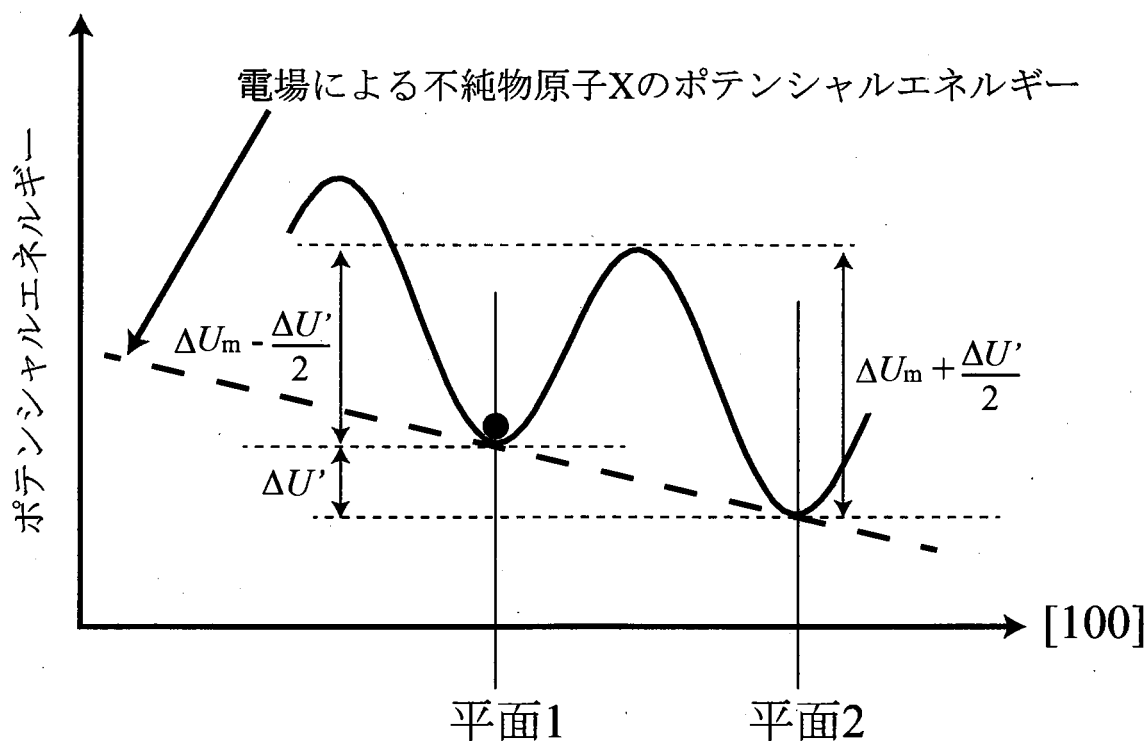


図 3

## 材料基礎学 B

問 4 《文章 A》, 《文章 B》の考察の結果を用いて, 長さ  $L$  の金属 M の単結晶棒の  $[100]$  方向に電流を流した場合の不純物原子 X の濃度分布を考える (図 4). 《文章 B》と同様に電流によって生じる一様な電場を  $E_{100}$  ( $E_{100} > 0$ ) とし, 不純物原子 X の実効的な電荷を  $Z_x$  ( $Z_x > 0$ ) とする. 電流を流す前の不純物原子 X の濃度は一様に濃度  $C_0$  であるとし, 通電によって不純物原子 X が単結晶棒の外へ出ることはないとする. 不純物原子 X の拡散を考える場合, 拡散係数  $D_x$ , 易動度  $\mu_x$  は一定であるとし, 濃度勾配による拡散と電場による拡散は互いに独立であるとする. 試料の温度  $T$  は場所や時間によらず一定に保たれているとする. 以下の問に答えよ.

- (a) 通電後十分に長い時間が経過し, 定常状態になった場合の不純物原子 X の  $[100]$  方向の位置  $x$  における濃度  $C(x)$  を  $E_{100}$ ,  $D_x$ ,  $\mu_x$ ,  $L$ ,  $Z_x$ ,  $C_0$  を用いて表せ. 導出過程も簡単に記せ.
- (b) 小問(a)の結果から, 金属 M の単結晶棒中の不純物原子 X の濃度には場所により大きな偏りが生じることがわかる. このことを用いれば, 不純物濃度の小さい領域を切り出すことによって高純度の金属 M を得ることが可能である.  $T = 1000 \text{ K}$ ,  $Z_x = 0.45 e$  ( $e$  は電気素量),  $E_{100} = 10 \text{ V m}^{-1}$ ,  $L = 0.15 \text{ m}$ ,  $D_x = 0.50 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  のとき, 金属 M の単結晶棒中の不純物原子 X の最小濃度  $C_{\min}$  と  $C_0$  の比,  $\frac{C_{\min}}{C_0}$  を求めよ. 導出過程も簡単に記せ. ただし  $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$ ,  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$  である.

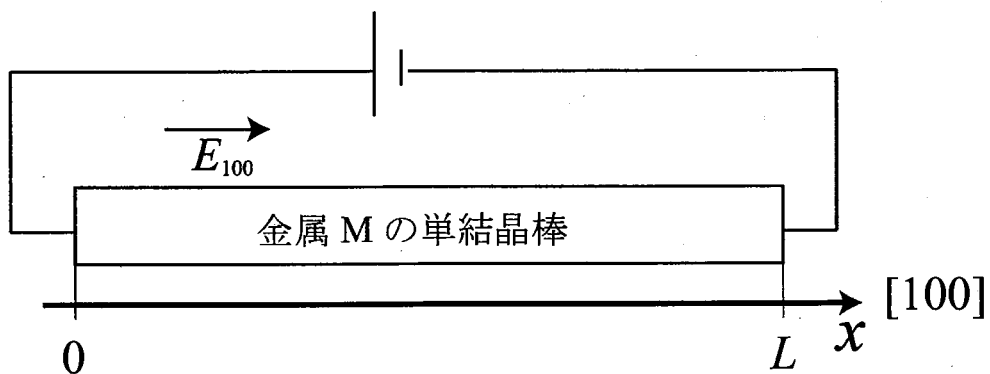


図 4

## 材料基礎学 B

## 【問題3】

物質の電子状態を考察するにあたっては、多電子系の取り扱いが不可欠である。これを、最も簡単な2電子系を例に議論する。《文章A》～《文章C》を読み、各設問に答えよ。

《文章A》

電子などのマイクロな粒子は個性を持たず、同種粒子同士は互いに区別することはできない。従って、複数の同種粒子で構成された系の状態は粒子の交換をしても変わらず、2粒子の状態を表す波動関数  $\Psi(\xi_1, \xi_2)$  と、その粒子を入れ替えた波動関数  $\Psi(\xi_2, \xi_1)$  の間には、

$$\Psi(\xi_2, \xi_1) = C\Psi(\xi_1, \xi_2) \quad (C \text{ は } 0 \text{ 以外の複素数}) \quad (1)$$

という関係が成り立つ。ここで、1,2は粒子の名前、 $\xi$ は各粒子の位置 $r$ やスピン変数 $s$ などを表す。粒子の交換を  $\Psi(\xi_1, \xi_2)$  に2回繰り返すことを考えると、取り得る $C$ は  ,  に限定されることが分かる。つまり、自然界の粒子は、粒子の入れ替え操作に対し対称な  $C = \text{ア}$  のボーズ粒子と、反対称な  $C = \text{イ}$  のフェルミ粒子に二分され、光子などの力を媒介するゲージ粒子は前者に、電子や陽子などの物質を構成する粒子は後者に属する。

電子2つの系の波動関数を、各1粒子状態のエネルギー固有関数  $\phi_\nu(\xi)$ 、 $\phi_\mu(\xi)$  をもとに考えよう。ただし、 $\nu \neq \mu$  であり、 $\phi_\nu$  と  $\phi_\mu$  は互いに直交している、すなわち、

$$\int_{\Omega} d\xi \phi_\nu^*(\xi) \phi_\mu(\xi) = \int_{\Omega} d\xi \phi_\mu^*(\xi) \phi_\nu(\xi) = 0 \quad (2)$$

(ただし、 $\phi_\nu^*$  は  $\phi_\nu$  の複素共役。  $\int_{\Omega}$  は  $\xi$  空間全体にわたっての積分)

とする。粒子間の相互作用がない場合、1粒子のエネルギー固有関数の積  $\phi_\nu(\xi_1)\phi_\mu(\xi_2)$  が、この2電子系のエネルギー固有関数になっていることはすぐ分かる。しかし、この  $\phi_\nu(\xi_1)\phi_\mu(\xi_2)$  は粒子の入れ替えに対する反対称性を持っておらず、電子の波動関数としては不適切である。この不具合は、 $\phi_\nu(\xi_1)\phi_\mu(\xi_2)$  と同じエネルギー固有値を持つ直交した波動関数  $\phi_\mu(\xi_1)\phi_\nu(\xi_2)$  との線形結合  をとることで解決できる。このような形の波動関数をスレーター行列式と呼ぶ。また、 $\nu = \mu$  の場合の積  $\phi_\mu(\xi_1)\phi_\mu(\xi_2)$  は粒子の入れ替えに対し対称であり、電子の波動関数とはなり得ない。これは、2つの電子が同じ状態を同時にとることはできないことを意味しており、 と呼ぶ。

問1 空欄  ～  を適切な数値、数式、語句によって埋めよ。

問2 文中下線部にある、 $\phi_\nu(\xi_1)\phi_\mu(\xi_2)$  と  $\phi_\mu(\xi_1)\phi_\nu(\xi_2)$  が直交した関数であることを示せ。

《文章B》

電子間相互作用がある場合、多電子系のエネルギー固有関数を得るのは一般に非常に難しい。そこで、電子間相互作用がない場合と同様に、スレーター行列式で与えられる波動関数を用いる

材料基礎学 B

近似が良く利用される。

2つの原子がある程度の距離を保って配置されている系を考える。簡単のために、各原子は電子軌道を1つだけ持っており、各軌道には1つだけしか電子が入らないとする。この場合の1電子波動関数は、電子のスピン状態も考慮に入れて、 $\varphi_n(\vec{r}_i)\chi_n(s_i)$  ( $n = a, b; i = 1, 2$ ) と書ける。 $\varphi_a, \varphi_b$  は原子 a, b の電子軌道の規格化された波動関数で、互いに直交しているとする。 $\chi_a, \chi_b$  は原子 a, b に属する電子のスピン状態を表す波動関数で、 $\alpha, \beta$  の二種類があり、それぞれスピン変数  $s = \pm \frac{1}{2}$  に対し、

$$\alpha(s) = \begin{cases} 1 & (s = \frac{1}{2}) \\ 0 & (s = -\frac{1}{2}) \end{cases}, \quad \beta(s) = \begin{cases} 0 & (s = \frac{1}{2}) \\ 1 & (s = -\frac{1}{2}) \end{cases} \quad (3)$$

という値をとる。 $\alpha$  は上向きスピン状態、 $\beta$  は下向きスピン状態と呼ばれ、例えば、 $\varphi_a(\vec{r}_1)\alpha(s_1)$  は原子 a の電子軌道に電子 1 が上向きスピン状態に入っていることを意味する。この系の規格化された2電子波動関数  $\Psi_{\chi_a\chi_b}$  は、1粒子波動関数の積  $\varphi_a(\vec{r}_i)\chi_a(s_i)\varphi_b(\vec{r}_j)\chi_b(s_j)$  ( $i, j = 1, 2$  かつ  $i \neq j$ ) を使ってスレーター行列式の形で書ける。各原子のスピン状態をあらわに書くと、2電子波動関数は  $\Psi_{\alpha\alpha}, \Psi_{\alpha\beta}, \Psi_{\beta\alpha}, \Psi_{\beta\beta}$  の4種類で表すことができ、それぞれ、

$$\Psi_{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \boxed{\text{オ}} \quad (4)$$

$$\Psi_{\alpha\beta}(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \boxed{\text{カ}} \quad (5)$$

$$\Psi_{\beta\alpha}(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \boxed{\text{キ}} \quad (6)$$

$$\Psi_{\beta\beta}(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \boxed{\text{ク}} \quad (7)$$

となる。この4種類の波動関数は互いに直交しており、この系の一般の2電子状態はその線形結合で表される。

この2原子系のエネルギーのうち、電子1, 2と原子 a, bの原子核との相互作用は、全ての波動関数で同じになるため、特に興味深いものではない。問題となるのは電子1, 2間の相互作用  $\mathcal{H}_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)$  である。そこで、この電子間相互作用だけを考慮したシュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\Phi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \epsilon\Phi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) \quad (8)$$

を解いて、エネルギー固有関数  $\Phi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)$  を求めよう。 $\Phi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)$  は

$$\Phi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \sum_{q=\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta} c_q \Psi_q(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) \quad \text{ただし,} \quad \sum_{q=\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta} c_q^2 = 1 \quad (9)$$

と置けるので、 $\Psi_q$  の正規直交性を考慮に入れて式(8)を書き直すと、

$$\sum_{q=\alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta} (\mathcal{H}_{ee})_{p,q} c_q = \epsilon c_p \quad (p = \alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta) \quad (10)$$

材料基礎学 B

となる。ここで、 $(\mathcal{H}_{ee})_{p,q}$  は、

$$(\mathcal{H}_{ee})_{p,q} = \sum_{s_1=\pm 1/2, s_2=\pm 1/2} \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \Psi_p^*(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) \mathcal{H}_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \Psi_q(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) \quad (11)$$

$(p, q = \alpha\alpha, \alpha\beta, \beta\alpha, \beta\beta; \int_V$  は空間全体にわたっての積分)

である。この積分は全部で  $4 \times 4 = 16$  通りあり、具体的に  $p = q = \alpha\alpha$  の場合を計算してみると、

$$(\mathcal{H}_{ee})_{\alpha\alpha, \alpha\alpha} = \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 \Phi_a^*(\vec{r}_1) \Phi_b^*(\vec{r}_2) \mathcal{H}_{ee}(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) \Phi_a(\vec{r}_1) \Phi_b(\vec{r}_2) - \boxed{\text{ケ}} \quad (12)$$

となる。式(12)右辺の第一項の積分は、電子1, 2が原子a, bの電子軌道に1つずつ入った場合のクーロンエネルギーの期待値になっており、クーロン積分と呼ばれ  $K_{ab}$  と書く。一方、第二項の積分  $\boxed{\text{ケ}}$  は、2電子波動関数が電子の入れ替えに対し反対称であることに起因するもので、交換積分と呼ばれ、 $J_{ab}$  と書く。同様の計算を他の  $p, q$  についても幾つか計算すると、

$$(\mathcal{H}_{ee})_{\alpha\beta, \alpha\beta} = \boxed{\text{コ}} \quad (\mathcal{H}_{ee})_{\alpha\beta, \beta\alpha} = \boxed{\text{サ}} \quad (13)$$

となる。このようにして計算される  $(\mathcal{H}_{ee})_{p,q}$  を使って書かれたシュレディンガー方程式(10)は、 $(\mathcal{H}_{ee})_{p,q}$  を  $p$  行  $q$  列の行列要素とした  $4 \times 4$  の行列と  $c_p$  を  $p$  番目の成分としたベクトルを使って、

$$\begin{pmatrix} K_{ab} - J_{ab} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \boxed{\text{コ}} & \boxed{\text{サ}} & 0 \\ 0 & \boxed{\text{サ}} & \boxed{\text{コ}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & K_{ab} - J_{ab} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{\alpha\alpha} \\ c_{\alpha\beta} \\ c_{\beta\alpha} \\ c_{\beta\beta} \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} c_{\alpha\alpha} \\ c_{\alpha\beta} \\ c_{\beta\alpha} \\ c_{\beta\beta} \end{pmatrix} \quad (14)$$

と表現できる。これを解くことで、固有エネルギー

$$\epsilon = K_{ab} - J_{ab}, \boxed{\text{シ}}, \boxed{\text{ス}}, K_{ab} - J_{ab}$$

および対応するエネルギー固有関数

$$\Psi_{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2), \boxed{\text{セ}}, \boxed{\text{ソ}}, \Psi_{\beta\beta}(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)$$

が得られる、

問3 空欄  $\boxed{\text{オ}}$  ~  $\boxed{\text{ケ}}$  を適切な数式によって埋めよ。

問4 空欄  $\boxed{\text{コ}}$  ~  $\boxed{\text{ス}}$  に入る数式を  $K_{ab}, J_{ab}$  を用いて表せ。

問5 空欄  $\boxed{\text{セ}}$ ,  $\boxed{\text{ソ}}$  に入るエネルギー固有関数を適切な形で記せ。

## 材料基礎学 B

《文章 C》

《文章 B》で取り扱った2原子系のエネルギー固有状態のスピンの状態について考察する。(以下では記述を簡便にするため関数の引数部分は省略している。)

2電子のスピンの状態を考える前に、1つの電子のスピンの状態の記述の仕方について説明する。そのために、角運動量演算子の一種であるスピン演算子  $\hat{s} = (s^x, s^y, s^z)$  を導入する。一般に、角運動量  $\hat{L}$  の固有状態は、角運動量の大きさを表す量子数  $l (\geq 0)$  と  $z$  成分を表す量子数  $m$  を使って表現でき、固有関数を  $\lambda_{lm}$  と書くと、以下のようなになる。

$$(\hat{L})^2 \lambda_{lm} = l(l+1)\lambda_{lm}, \quad \hat{L}^z \lambda_{lm} = m\lambda_{lm}, \quad m = -l, -l+1, \dots, l-1, l \quad (15)$$

《文章 B》に出てきた1電子のスピンの状態を表す波動関数  $\alpha, \beta$  は  $(\hat{s})^2 = (s^x)^2 + (s^y)^2 + (s^z)^2$  と  $s^z$  の同時固有関数であり、

$$(\hat{s})^2 \alpha = \frac{3}{4}\alpha, \quad s^z \alpha = \frac{1}{2}\alpha, \quad (\hat{s})^2 \beta = \frac{3}{4}\beta, \quad s^z \beta = -\frac{1}{2}\beta \quad (16)$$

となる。式(15)と(16)を比較すると、1電子のスピンは  $l = \frac{1}{2}$  であり、 $\alpha, \beta$  がそれぞれ  $m = \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$  の状態に対応していることが分かる。また、スピンの  $x, y$  成分を使って定義される昇降演算子  $s^\pm = s^x \pm i s^y$  (複号同順、 $i$  は虚数単位) は、各スピン状態に

$$s^+ \alpha = 0, \quad s^- \alpha = \beta, \quad s^+ \beta = \alpha, \quad s^- \beta = 0 \quad (17)$$

と作用し、スピンの  $z$  成分  $m$  を  $\pm 1$  変化させる演算子となっている。

2電子のスピンは1電子スピンのベクトル和になる。そこで、全スピン角運動量  $\hat{S} = \hat{s}_a + \hat{s}_b$  を導入する。 $\hat{s}_a, \hat{s}_b$  は原子  $a, b$  の電子軌道に属する電子のスピンのみに作用する1スピン演算子で、互いに可換 ( $\hat{s}_a^\gamma \hat{s}_b^\delta - \hat{s}_b^\delta \hat{s}_a^\gamma = 0; \gamma, \delta = x, y, z$ ) であり、例えば、

$$s_a^z \Psi_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \Psi_{\alpha\beta}, \quad s_b^z \Psi_{\alpha\beta} = -\frac{1}{2} \Psi_{\alpha\beta}, \quad s_a^- \Psi_{\alpha\beta} = \Psi_{\beta\beta}, \quad s_b^+ \Psi_{\alpha\beta} = \Psi_{\alpha\alpha}$$

となる。 $\Psi_{\alpha\alpha}$ , , ,  $\Psi_{\beta\beta}$  がどのような全スピン状態に対応しているかは、

$$\hat{S}^z = s_a^z + s_b^z, \quad (\hat{S})^2 = (\hat{s}_a + \hat{s}_b)^2 = (\hat{s}_a)^2 + (\hat{s}_b)^2 + \input{text} \quad \text{タ}$$

を作用させて固有値を計算し、各状態の  $l, m$  を求めると分かる。実際に計算し問4,5の結果と併せると、電子間相互作用によってスピン三重項とスピン一重項に分裂していることが分かる。この分裂は交換積分によるものであり、交換積分はスピン間相互作用とみなすこともできる。

問6 空欄  に入る適切な数式を、 $s_a^z, s_b^z, s_a^+, s_b^+, s_a^-, s_b^-$  を使って表せ。

問7 エネルギー固有状態  $\Psi_{\alpha\alpha}$ , , ,  $\Psi_{\beta\beta}$  の  $\hat{S}^z$  と  $(\hat{S})^2$  の固有値を計算し、各状態の  $l, m$  を求めよ。

平成 27 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。

白紙



## 工業数学

## [問題 1]

フーリエ級数展開に関する以下の問1～問3に解答せよ。ただし、 $f(x)$ ,  $g(x)$ ,  $h(x)$  は実関数であるとする。

問1 区分的に連続な周期 $2\pi$ の周期関数 $f(x)$ は、三角関数列

$$\{\phi_i(x)\} (i = 1, 2, 3, \dots) = \{1, \cos x, \sin x, \cos 2x, \sin 2x, \dots\}$$

を用いて以下のようにフーリエ級数展開される。

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \{a_n \cos nx + b_n \sin nx\}$$

このとき、閉区間 $[-\pi, \pi]$ において $\{\phi_i(x)\}$ の各項が互いに直交していることを示し、 $\{\phi_i(x)\}$ を正規化せよ。ここで「直交する」とは、閉区間における $\phi_i(x)\phi_j(x)$  ( $i \neq j$ )の積分が0であることと定義される。

問2  $f(x)$ は周期 $2\pi$ の周期関数であり、閉区間 $[-\pi, \pi]$ において下式で定義される。

$$f(x) = g(x) \cos x$$

$$\text{ここに } g(x) = \begin{cases} -(2/\pi)x - 2 & (-\pi \leq x \leq -\pi/2) \\ (2/\pi)x & (-\pi/2 < x \leq \pi/2) \\ -(2/\pi)x + 2 & (\pi/2 < x \leq \pi) \end{cases}$$

このとき $f(x)$ のフーリエ級数展開を求めよ。

問3  $f(x)$ は周期 $2\pi$ の周期関数であり、閉区間 $[-\pi, \pi]$ において下式で定義される。ただし $\alpha$ は実数であり、 $0 < \alpha < 1$ である。

$$f(x) = h(x) \sin x$$

$$\text{ここに } h(x) = \frac{1}{1 - 2\alpha \cos x + \alpha^2}$$

このとき $f(x)$ のフーリエ級数展開を求めよ。

## 工業数学

## [問題 2]

抵抗値  $R_1$ ,  $R_2$  の2個の抵抗, 容量  $C_1$  の1個のコンデンサ, 電源, およびスイッチから構成された図1の電気回路を考える. ここに電源電圧は時刻  $t$  の関数であり,  $V(t)$  で与えられる. また時刻  $t$  における抵抗値  $R_1$  の抵抗の両端の電圧を  $V_{R1}(t)$  とする. この  $V_{R1}(t)$  について, 以下の問1~問3に解答せよ.

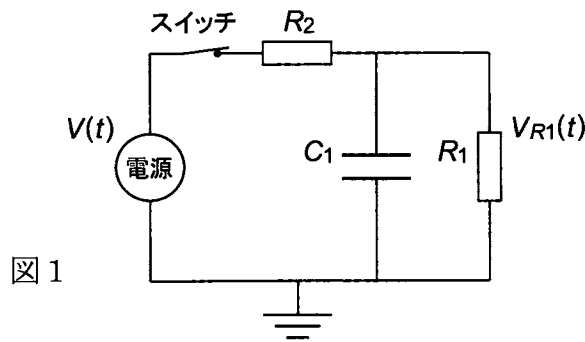


図1

問1 スイッチが常に閉じられている場合を考える. このとき  $V_{R1}(t)$  が満たす微分方程式を,  $V(t)$ ,  $V_{R1}(t)$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $C_1$  および  $t$  を用いて記述せよ.

問2 スイッチが常に閉じられている場合を考える. このとき下記の (a), (b) の場合についてラプラス変換を用いて  $t \geq 0$  における  $V_{R1}(t)$  を求めよ. ただし  $V_{R1}(0) = 0$  である.

- (a) 電圧  $V(t)$  が図2(a)に示す時間変化をする場合.  
 (b) 電圧  $V(t)$  が図2(b)に示す時間変化をする場合.

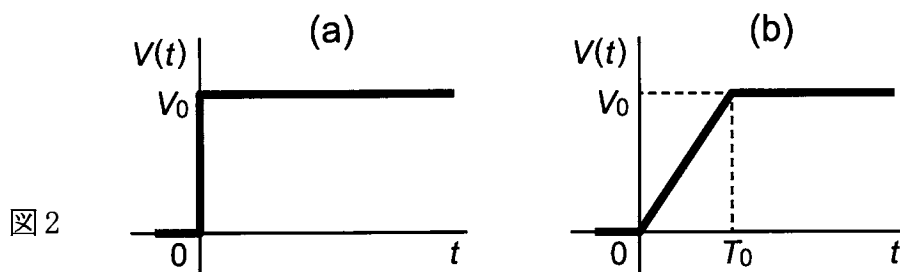


図2

問3 問2(a)の場合において, 十分に時間が経過し ( $t \rightarrow +\infty$  に相当),  $V_{R1}(t)$  が一定値に達しているとする. ここでスイッチを開いてスイッチを流れる電流を遮断した. この時刻を新たに  $t = 0$  とするとき,  $t \geq 0$  における  $V_{R1}(t)$  を求めよ.

[参考] 抵抗値  $R$  の抵抗を流れる電流  $I$  は, 抵抗両端の電圧  $V$  と次の関係にある.

$$I = V/R$$

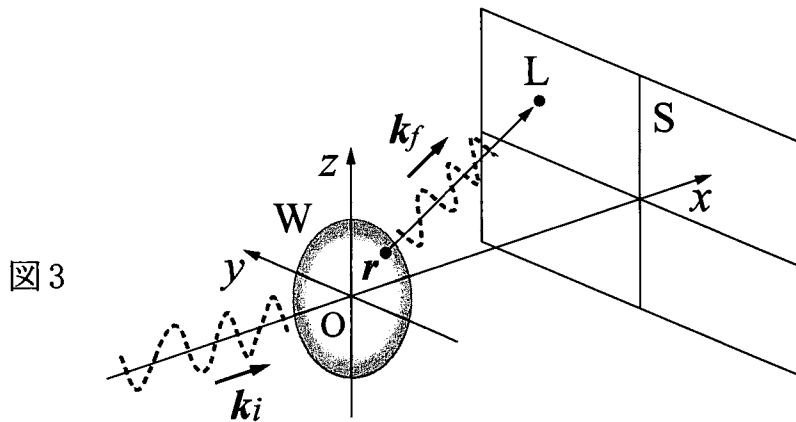
容量  $C$  のコンデンサを流れる電流  $I$  は, コンデンサ両端の電圧  $V$  と次の関係にある. ただし  $t$  は時間を表す変数である.

$$I = C (dV/dt)$$

工業数学

[問題 3]

図3は、真空中を  $x$  軸の正の方向に一定振幅の平面波が進んでゆく様子を示している ( $x, y, z$  は原点  $O$  で互いに直交する座標軸であり、図3のように設定する)。この波が原点  $O$  に重心をもつ物体  $W$  を透過する際に弾性散乱され、散乱波を遠方に置かれたスクリーン  $S$  上で観察する場合を考える。ここで物体  $W$  は固体であり、その内部の散乱因子密度  $f$  は角度に依存しないものとする。また簡単のため、波の偏光は考慮しないこととし、物体内部での波の吸収などは無視できるものとする。



今、物体  $W$  からスクリーン  $S$  までの距離は  $W$  の大きさと比べて十分に大きく、また  $W$  の大きさは波長に対して十分に大きいとする。物体  $W$  内の位置  $\mathbf{r}$  にある微小体積  $d\mathbf{r}$  で散乱され、スクリーン上の点  $L$  で観察される散乱波の振幅は、入射波の波数ベクトルおよび振幅をそれぞれ  $\mathbf{k}_i, A_i$ 、散乱波の波数ベクトルを  $\mathbf{k}_f$ 、 $L$  の位置ベクトルを  $\mathbf{L} = \overrightarrow{OL}$ 、と表すとき、次式で与えられる。

$$A(\mathbf{r}, \mathbf{k}_f) d\mathbf{r} = K A_i f(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}_f \cdot (\mathbf{L} - \mathbf{r})} d\mathbf{r}$$

ここに  $K$  は実定数である。上の式を積分し、 $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ 、 $F = A_i e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{L}}$  とおくと、 $L$  における波の振幅は最終的に次のように書くことができる。

$$A(\mathbf{q}) = KF \int_W f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \quad \begin{cases} \mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \\ F = A_i e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{L}} \end{cases}$$

ここに積分は物体  $W$  の内部にわたって行う。この結果に基づき、スクリーン  $S$  上に現れる散乱波によるパターンについて、以下の問1～問3に解答せよ。

問1 物体  $W$  が  $x, y, z$  方向の辺の長さが各々  $2a, 2b, 2c$  の直方体である場合を考える。物体  $W$  の内部は一様であり、 $f(\mathbf{r}) = f_0$  (定数) であるとする。このとき  $A(\mathbf{q})$  を  $\mathbf{q}$  の  $x, y, z$  成分  $q_x, q_y, q_z$  を用いて表せ。

## 工業数学

問2 次にスクリーンS上の散乱強度パターンを検討する。Sにおける散乱強度 $I(\mathbf{q})$ は、振幅 $A(\mathbf{q})$ と $I(\mathbf{q}) \propto A(\mathbf{q})A^*(\mathbf{q})$ の関係にある ( $A^*(\mathbf{q})$ は $A(\mathbf{q})$ の複素共役)。また物体Wの大きさは波長に対して十分に大きく、S上で観察される散乱強度分布は、 $q_y$ 軸と $q_z$ 軸とで定義される平面上における $I(\mathbf{q})$ の2次元分布と考えてよい。この強度分布について、以下の(a), (b)に解答せよ。

(a) 問1で考察した一様な直方体の物体Wの各辺の長さが $3a = 2b = c$ の関係を満たす場合を考える。このときS上で観察される散乱強度分布の概形を、解答用紙の所定の図中に記入せよ。特に $I(\mathbf{q}) = 0$ となる箇所は実線で示し、適宜座標を記入せよ。また強度分布の概形を点線の等高線で表現せよ。

(b) 上記(a)の場合に、 $q_z$ 軸に沿った方向の散乱強度分布の概形を解答用紙の所定の図中に記入し、形状の特徴的な2点の $q_z$ 座標を示せ。

問3 物体Wが原点Oを中心とする半径Rの一様な球である場合を考える、問1と同様に $f(\mathbf{r}) = f_0$  (定数)であるとする。このとき、散乱振幅 $A(\mathbf{q})$ は $q = |\mathbf{q}|$ の関数 $A(q)$ となる。この $A(q)$ を求めよ。なお3次元積分計算の際には、下記の関係式を参照して、極座標表示で計算を行うこと。

[参考] 直交座標 $(x, y, z)$ と極座標 $(r, \theta, \phi)$ は次の関係にある。

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \phi \\ y = r \sin \theta \sin \phi \\ z = r \cos \theta \end{cases}$$

$$d\mathbf{r} = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

## 工業数学

## 参考資料

## 1. 三角関数の性質

$$\sin(\theta \pm \phi) = \sin\theta \cos\phi \pm \cos\theta \sin\phi$$

$$\cos(\theta \pm \phi) = \cos\theta \cos\phi \mp \sin\theta \sin\phi$$

$$\sin\theta + \sin\phi = 2 \sin\left(\frac{\theta + \phi}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta - \phi}{2}\right)$$

$$\sin\theta - \sin\phi = 2 \cos\left(\frac{\theta + \phi}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta - \phi}{2}\right)$$

$$\cos\theta + \cos\phi = 2 \cos\left(\frac{\theta + \phi}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta - \phi}{2}\right)$$

$$\cos\theta - \cos\phi = -2 \sin\left(\frac{\theta + \phi}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta - \phi}{2}\right)$$

## 2. ラプラス変換とその性質

$t < 0$  で  $f(t) = 0$  であるような実関数  $f(t)$  のラプラス変換は、下のように定義される。

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

ラプラス変換については、以下の公式が成り立つ。

$$\mathcal{L}[af(t) + bg(t)] = aF(s) + bG(s)$$

$$\mathcal{L}[f(at)] = (1/a)F(s/a) \quad a \neq 0$$

$$\mathcal{L}[\theta(t - \tau)f(t - \tau)] = e^{-s\tau} F(s) \quad \tau > 0$$

$$\theta(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t > 0 \end{cases} \quad (\text{単位ステップ関数})$$

$$\mathcal{L}[e^{-\alpha t} f(t)] = F(s + \alpha)$$

$$\mathcal{L}[f^{(n)}(t)] = s^n F(s) - s^{n-1} f(0) - s^{n-2} f^{(1)}(0) - \dots - f^{(n-1)}(0)$$

$$\text{ここに} \quad f^{(n)}(t) = \frac{d^n f(t)}{dt^n}$$

## 工業数学

## ラプラス変換表

$f(t)$	$F(s) = \mathcal{L}[f(t)]$
$\delta(t)$ (デルタ関数)	1
$\delta(t - \lambda)$ ( $\lambda > 0$ )	$e^{-\lambda s}$
$\theta(t)$ (単位ステップ関数)	$\frac{1}{s}$
$\theta(t - \lambda)$ ( $\lambda > 0$ )	$\frac{e^{-\lambda s}}{s}$
$t$	$\frac{1}{s^2}$
$e^{-\alpha t}$	$\frac{1}{s + \alpha}$
$\frac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t})$ ( $\alpha \neq 0$ )	$\frac{1}{s(s + \alpha)}$
$t^n$	$\frac{n!}{s^{n+1}}$
$t^n e^{-\alpha t}$	$\frac{n!}{(s + \alpha)^{n+1}}$
$\sin \omega t$	$\frac{\omega}{s^2 + \omega^2}$
$\cos \omega t$	$\frac{s}{s^2 + \omega^2}$
$\sinh \beta t$	$\frac{\beta}{s^2 - \beta^2}$
$\cosh \beta t$	$\frac{s}{s^2 - \beta^2}$