

2025年度（令和7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. 受験番号・氏名を解答冊子、問題冊子の※印の箇所に記入すること。
3. 問題冊子は表紙と白紙1枚のほかに 8 ページである。
4. 解答冊子は持ち帰ってはならない。問題冊子の取り扱いは監督者の指示に従うこと。
5. 試験開始の合図の後、落丁・乱丁のないことをチェックすること。問題用紙・解答用紙に落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出ること。

受験番号	※
氏名	※

白紙

材料基礎学 A

[問題 1]

水溶液系の化学熱力学および電気化学に関する《文章 A》と《文章 B》を読み、問に答えよ。温度はすべて 298 K とし、必要なら表 1 と表 2 にまとめる熱力学データ，ならびに以下の諸値を使え。

$$\text{気体定数 } R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Faraday 定数 } F = 9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

表 1 酸化-還元対の標準電極電位 E° (温度 298 K)

反 応	$E^\circ / \text{V vs. SHE}$
$\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}(liq)$	+1.229
$\text{Ag}^+(aq) + e^- = \text{Ag}(s)$	+0.799
$\text{AgCl}(s) + e^- = \text{Ag}(s) + \text{Cl}^-(aq)$	+0.222
$\text{AgBr}(s) + e^- = \text{Ag}(s) + \text{Br}^-(aq)$	+0.071
$2\text{H}^+(aq) + 2e^- = \text{H}_2(g)$	0
$\text{AgI}(s) + e^- = \text{Ag}(s) + \text{I}^-(aq)$	-0.152

aq : 水溶液中の溶存化学種 liq : 液体 g : 気体 s : 固体
SHE : 標準水素電極

表 2 化学種の標準化学ポテンシャル μ° (温度 298 K)

化学種	状態	$\mu^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
Cu	s	0
Cu^{2+}	aq	+65.5
H^+	aq	0
H_2	g	0
O_2	g	0
H_2O	liq	-237.2

aq : 水溶液中の溶存化学種 liq : 液体 g : 気体 s : 固体

《文章 A》 水溶液系の電気化学において，ある酸化-還元対に対する電極電位は，標準水素電極と組み合わせた電池の起電力として定義されている。例えば，半電池反応



の電極電位を定義する電池式は

材料基礎学 A

(ア)

(2)

であり，電池式の定義に従えば，電池の全反応は次のようになる．

(イ)

(3)

一方，標準水素電極は水素ガスを使うなど，いくぶん使いづらい．そこで，電気化学実験では標準水素電極に代わり，実用に適した参照電極をよく用いる．参照電極に求められる性質は，電極-電解液界面が{(ウ) 分極性，非分極性}であり，電位決定反応が{(エ) 可逆，不可逆}で，交換電流密度が比較的{(オ) 小さい，大きい}ことである．このような参照電極として銀-塩化銀電極やカロメル電極がある．その電位決定反応はそれぞれ



(カ)

(5)

であり，どちらの電極も金属（還元体）と難溶性化合物（酸化体）の組み合わせをうまく利用している．このように金属相，難溶性化合物，電解液の3相からなる電極系を一般に「第2種の電極系」という．これに対し，金属相とそれに対応する溶液中のイオンからなるシンプルな電極系（たとえば反応(1))を「第1種の電極系」と呼ぶ．

銀-塩化銀電極とは一般に，図1のように単体 Ag と塩化銀 AgCl の混相からなる電極を，濃厚な塩化カリウム KCl 水溶液へ浸漬したものである．KCl の濃度が 3.33 mol L^{-1} のとき，その電極電位は $+0.206 \text{ V vs. SHE}$ となる．したがって例えば，反応(1)の標準電極電位は銀-塩化銀電極 ($3.33 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$) 基準では (キ) V となる．

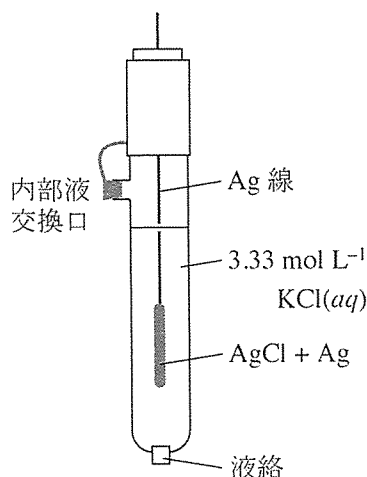


図 1

材料基礎学 A

- 問1 文中の(ア)～(キ)について、適切な式や数値を入れるかもしくは語を { } 内から選べ.
- 問2 濃度 3.33 mol L^{-1} の KCl 水溶液中の塩化物イオン Cl^- の活量 a_{Cl^-} を求めよ.
- 問3 反応 (1) の電極電位を銀-塩化銀電極を使って計測するための回路は, Ag^+ イオンについての濃淡電池であると見なすことができる. この考え方に基づき, 銀-塩化銀電極 (3.33 mol L^{-1} KCl) における Ag^+ イオンの活量 a_{Ag^+} を求めよ.
- 問4 難溶性塩である AgCl の熱力学的溶解度積を求めよ.
- 問5 銀のハロゲン化物 AgX ($\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) はいずれも難溶性塩として知られるが, 水への溶解性は互いに異なる. 水へ最も溶解しにくいのは, 上の3つのハロゲン化銀のうちいずれであるか答えよ.
- 問6 問5の溶解性の違いを, 構成元素の電気陰性度と Pauling のイオン性の観点から定性的に説明せよ.

《文章B》 溶液系の電気化学挙動を考察する場合, 電極反応の熱力学や速度論に加えて, 電解液中での物質移動 (化学種の輸送) がしばしば重要となる. 電解を行って電極反応が進行している際の, 電解液におけるイオンなど溶存化学種の移動様式には (ケ), 拡散, (ケ) の3つがある. 3つの移動様式うち, 電解液中の電位勾配に基づくイオンの動きは (ケ) である. また, 電解液のバルク部分における最も支配的な物質移動様式は (ケ) である.

いま, 支持電解質として硫酸を含む硫酸銅(II)水溶液 ($\text{pH}=0$) を用い, 2枚の平板白金電極をそれぞれアノードとカソードに用いて①電解実験を行った. また, 適当な参照電極を用い, カソードの電流-電位曲線 (カソード分極曲線) も測定した. 図2 (次ページ) は, 測定されたカソード分極曲線を模式的に示したものである. Cu^{2+} イオン濃度が大きい場合 (図2の (a)), 測定した範囲において, カソード電流密度はカソード方向への分極に対して指数関数的に増大するのみであった. これに対し, Cu^{2+} イオン濃度が希薄な場合 (図2の (b)) には, カソード方向への分極を大きくすると, カソード電流密度はまず指数関数的に立ち上がるものの, ある電位域でいったん一定になり, ②その後再び増大する挙動がみられた. カソード電流密度がいったん一定になる現象は, 電解液の沖合いから電極-電解液界面への Cu^{2+} イオンの供給が律速になることで起こる. カソード電流密度が一定になる電位域にカソードの電位を保持して電解した場合, 電極-電解液界面における電子移動速度が十分に速く, 電極表面における Cu^{2+} イオン濃度を0とみなせるとき, 観測される電流密度 $|i_c|$ は次式で与えられる.

材料基礎学 A

$$|i_c| = \frac{nFD^{1/2}c^\circ}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (6)$$

ここで、 n は反応電子数、 D は Cu^{2+} イオンの拡散係数、 c° は沖合いの Cu^{2+} イオン濃度、 t は電解開始からの時間である。式 (6) は、

$$|i_c| = \frac{nFDc^\circ}{(\pi Dt)^{1/2}} \quad (7)$$

のように書き換えることで分母が「長さ」の次元になり、この分母の値は (コ) を表す。(コ) は時間 t の関数だが、③一般にはある定常値に落ち着く。水溶液を用いる電解の場合、定常値に落ち着いた (コ) は最大で {(サ) $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}$, $10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ cm}$, $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ cm}$ } になる。

問7 文中の(ク)～(サ)について、適切な語や数式を入れるかもしくは{ }内から選べ。

問8 下線部①の電解について、カソードで金属 Cu の電析が起こるとし、 Cu^{2+} イオンの活量 $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ のときの理論分解電圧を計算せよ。

問9 下線部②について、再び電流密度が増大した際には、2つの反応が並行して起こっている。その反応を答えよ。

問10 下線部③について、(コ) が無限に時間発展せず、定常値に落ち着くのはなぜか説明せよ。

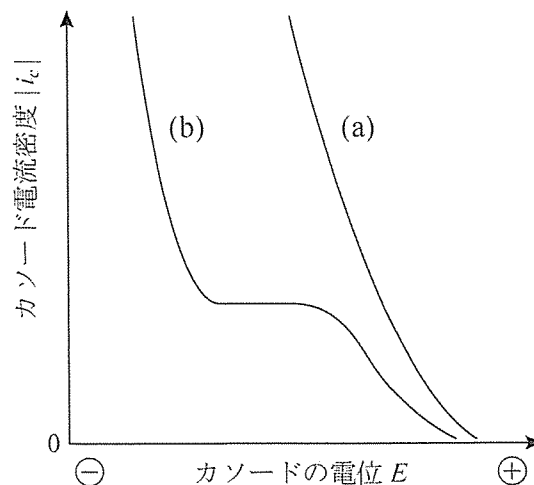


図 2

以上

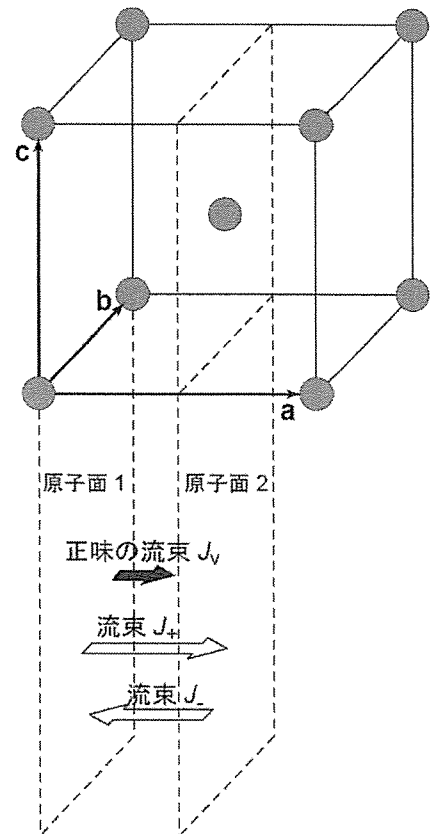
材料基礎学 A

[問題 2]

結晶中の点欠陥に関する《文章 A》および《文章 B》を読み、問 1 および問 2 に答えよ。

《文章 A》一般に、金属結晶中の原子は、隣接する原子空孔と位置交換を繰り返すことで拡散することが知られている。また、金属原子の代わりに空孔を拡散粒子とみなして現象を理解することもできる。以下では、単体金属結晶中に存在する微量の空孔について、そのジャンプ頻度と拡散係数の関係について考察する。なお、空孔は隣接サイトにのみジャンプできるものとする。

まず、格子定数 a の体心立方構造 (bcc 構造) をとる単体金属結晶について、 a 軸方向の空孔拡散を考察する。右図に、 a 軸方向に隣接する原子面 1 および原子面 2 (原子面間距離: Δd) を示す。原子面 1 および原子面 2 における単位面積当たりの空孔数を n_1 および n_2 、ある空孔がジャンプする頻度を Γ とすると、原子面 1 から原子面 2 に移動する空孔の流束 J_+ は $\boxed{\text{ア}}$ $\times n_1$ 、原子面 2 から原子面 1 に移動する空孔の流束 J_- は $-\boxed{\text{ア}}$ $\times n_2$ 、正の向きの正味の空孔流束 J_v は $-\boxed{\text{ア}}$ $\times (n_2 - n_1)$ となる。ここで、原子面 i ($i=1, 2$) を中心とする厚み Δd の無限平板領域における単位体積当たりの空孔数 ρ_i を用いて n_i を表すと $n_i = \boxed{\text{イ}}$ となり、さらに、 $\Delta \rho = \rho_2 - \rho_1$ とすると、 J_v は $-\boxed{\text{ウ}}$ $\times \Delta \rho / \Delta d$ と書き換えられる。 $\boxed{\text{ウ}}$ は空孔の拡散係数 D_v と一致し、体心立方構造では結晶の対称性から任意の方向に対して D_v は等しい。



同様に、格子定数 a の面心立方構造 (fcc 構造) をとる単体金属結晶中の空孔拡散について考えると、空孔の拡散係数 D_v は、 a および Γ を用いて $\boxed{\text{エ}}$ となる。また、格子定数 a および c の六方最密充填構造 (hcp 構造) では、一般に、 ab 面内と c 軸方向で D_v は異なる。

材料基礎学 A

るが、すべての隣接サイトへのジャンプ確率が等しく、理想的な軸比 ($c/a =$) の場合は等方的となり、その D_v は a および Γ を用いて となる。なお、格子定数 a の代わりに空孔のジャンプ距離 l を用いて D_v を書き直すと、bcc 構造, fcc 構造, hcp 構造のいずれの場合も $D_v =$ と表すことができる。

問1 ～ を適切な数式または数値で埋めよ。なお、 および については、原子面間距離 Δd を用いずに格子定数 a を用いて表せ。また、 については、根号 $\sqrt{\quad}$ を残した数値で示せ。

《文章 B》単体金属 M の結晶中における空孔および空孔対の平衡濃度について考察する。空孔のモル分率での濃度 c_v および空孔対のモル分率での濃度 c_{v2} は非常に小さいものとする ($c_v \ll 1, c_{v2} \ll 1$)。 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数、 T は絶対温度とする。

まず、 N 個の格子点 ($N \gg 1$) で構成された配位数 z の三次元格子について、各格子点に 1 個の M 原子もしくは 1 個の空孔を配置したモデルを考える。ある格子点に空孔が形成されるとき、ギブズエネルギー変化 (形成ギブズエネルギー) を Δg_v とすると、空孔濃度が c_v のとき、温度 T における空孔の形成ギブズエネルギー ΔG_v は、格子点 N 個あたり、

$$\Delta G_v = c_v N \Delta g_v - T \Delta S_{\text{conf},v}$$

で与えられるとする。ここで、 $\Delta S_{\text{conf},v}$ は空孔の配置のエントロピーであり、

$$\Delta S_{\text{conf},v} = -Nk_B [c_v \ln c_v + (1 - c_v) \ln(1 - c_v)]$$

と表せるとする。 $\partial \Delta G_v / \partial c_v = 0$ および $c_v \ll 1$ から空孔の平衡濃度 c_v^{eq} は と求められる。

以下、 Δg_v への寄与として、格子振動によるヘルムホルツエネルギーの変化量 $\Delta f_{\text{vib},v}$ および格子振動以外のエネルギー変化量 Δe_v を考え、 $\Delta g_v = \Delta e_v + \Delta f_{\text{vib},v}$ とする。ここで、 $\Delta f_{\text{vib},v}$ を古典統計力学に基づいて近似的に求める。まず、質量 m 、ばね定数 k_s の一次元調和振動子を考え

材料基礎学 A

る. 調和振動子の位置を x , 運動量を p としたとき, 調和振動子のハミルトニアン $H(x, p)$ は

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{k_s x^2}{2}$$

であり, 調和振動子の分配関数は

$$\frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} dp \exp\left(-\frac{H(x, p)}{k_B T}\right)$$

で与えられる. よって, 調和振動子の振動数を

$$\nu(k_s) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_s}{m}}$$

とおくと, 調和振動子の分配関数は, $\nu(k_s)$ などを用いて となる. よって, 調和振動子のヘルムホルツエネルギー $f(k_s)$ は となる. 次に, 金属 M の完全結晶における各原子を質量 m , ばね定数 k_s の三次元調和振動子とみなし, 一原子あたりの格子振動のヘルムホルツエネルギーが $3f(k_s)$ で与えられるとする. また, 空孔に隣接する M 原子のみ, ばね定数が $[(z-1)/z] k_s$ で与えられる場合, 空孔に隣接する M 原子ひとつあたりのヘルムホルツエネルギー変化は となる. よって, 原子空孔ひとつあたりの格子振動のヘルムホルツエネルギー変化は, $\Delta f_{\text{vib,v}} = z \times$ と求められる.

ここで, この近似計算を用いて, 面心立方構造のアルミニウムにおける空孔の平衡濃度を求める. $\Delta e_v = 0.67 \text{ eV}$ であるとき, 単原子空孔の平衡濃度 c_v^{eq} は, 温度 300 K で , 融点近傍の 900 K で と見積もられる.

次に, ふたつの空孔が隣接した空孔対について, 空孔と同様の近似を用いて考察する. N 個の格子点で構成された配位数 z の三次元格子上に, M 原子と空孔対が配置されたモデルを考えると, N 格子点あたりの格子点对の総数は $N_{v_2} = Nz/2$ となる. また, 空孔対ひとつあたりの形成ギブズエネルギーを Δg_{v_2} , 格子点对の総数に対する空孔対濃度を c_{v_2} とすると, 温度 T における形成ギブズエネルギー ΔG_{v_2} は, 格子点 N 個あたり,

$$\Delta G_{v_2} = c_{v_2} N_{v_2} \Delta g_{v_2} - T \Delta S_{\text{conf}, v_2}$$

材料基礎学 A

で与えられる．ここで，空孔対の配置のエントロピー $\Delta S_{\text{conf},v2}$ は，

$$\Delta S_{\text{conf},v2} = -Nk_B[c_{v2} \ln c_{v2} + (1 - c_{v2}) \ln(1 - c_{v2})]$$

となるとする．また， Δg_{v2} は，空孔対がひとつ形成するときの格子振動によるヘルムホルツエネルギーの変化量 $\Delta f_{\text{vib},v2}$ および格子振動以外のエネルギー変化量 Δe_{v2} を用いて $\Delta g_{v2} = \Delta e_{v2} + \Delta f_{\text{vib},v2}$ とする．ここで，完全結晶における M 原子のばね定数を k_s ，空孔対に隣接する M 原子のばね定数は隣接空孔の数 y のみに依存し $k_s(y) = [(z - y) / z] k_s$ ($y = 1, 2$) と近似できるものとする．また，空孔対に隣接する M 原子の格子振動のヘルムホルツエネルギーは $3f(k_s(y))$ とする．

ある空孔対が存在するとき，M 原子に隣接する空孔の数は構造に依存するが，ここでは例として面心立方構造を考える．ひとつの空孔対に隣接する M 原子は 個であるが，そのうち，両方の空孔に隣接する M 原子は 個，片方の空孔にのみ隣接する M 原子は 個である．よって，面心立方構造に空孔対がひとつ形成したときのヘルムホルツエネルギー変化 $\Delta f_{\text{vib},v2}$ は $\times k_B T$ となる．

最後に，この近似計算を用いて，面心立方構造のアルミニウムにおける空孔対の平衡濃度を求める． $\Delta e_{v2} = 1.51 \text{ eV}$ としたとき，空孔対の平衡濃度 c_{v2}^{eq} は，温度 300 K で となる．なお，空孔がランダムに分布しているときに形成する空孔対の存在確率と比較して，この空孔対の存在確率は 300 K で 倍である．

問 2 ～ を適切な式または数値で埋めよ．

に関しては，以下のガウス積分を用いて積分記号のない形で記述せよ．

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \exp[-Ax^2] = \sqrt{\frac{\pi}{A}} \quad (A > 0)$$

～ は整数，, および ～ は有効数字 2 桁で答えよ．必要に応じて， $k_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ を用いよ．

問 題 文 の 訂 正

材料基礎学A

〔問題 1〕 《文章B》の4行目

(誤) …… 3 つがある. 3 つの移動様式うち, 電解液中の……

(正) …… 3 つがある. 3 つの移動様式のうち, 電解液中の……

以上

2025年度（令和7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. 受験番号・氏名を解答冊子、問題冊子の※印の箇所に記入すること。
3. 問題冊子は表紙と白紙1枚のほかに 14 ページである。
4. 解答冊子は持ち帰ってはならない。問題冊子の取り扱いは監督者の指示に従うこと。
5. 試験開始の合図の後、落丁・乱丁のないことをチェックすること。問題用紙・解答用紙に落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出ること。

受験番号	※
氏名	※

白紙

材料基礎学 B

[問題 1]

立方晶結晶の力学特性に関する以下の問に答えよ.

問 1. 一般に立方晶結晶の弾性スティフネスの独立な成分は, 結晶軸に平行にとった直交座標系において c_{11} , c_{12} , c_{44} の 3 つであるのに対し, 等方弾性体での独立な成分は 2 つである. 立方晶結晶と等方弾性体の弾性係数に関する以下の問(a), (b)に答えよ.

- (a) 立方晶結晶が等方弾性体であるためには, c_{11} , c_{12} , c_{44} の間にある関係式が満たされる必要がある. この関係式は以下の《文章 1》の手順で導くことができる. 《文章 1》中の空欄 ア から ク を適切な式で埋めよ.

《文章 1》

立方晶結晶が等方弾性体となる条件を導くためには, 結晶軸に平行な直交座標系 (以下では直交座標系 A とする) と任意の直交座標系のいずれにおいても弾性係数が同一となるための条件を求めればよい. ここでは直交座標系 A から z 軸周りに θ だけ回転した場合の直交座標系 (以下では直交座標系 B とする) での応力とひずみの関係から弾性スティフネスが満たすべき関係式を導いてみる.

z 軸周りの θ 回転に対応する 3×3 の座標変換行列 $\mathbf{T}$ は次のように表される.

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} & & \\ & \text{ア} & \\ & & \end{bmatrix} \quad (1)$$

直交座標系 B での応力テンソル σ'_{ij} ($i, j = x, y, z$) を, 直交座標系 A での応力テンソル σ_{ij} ($i, j = x, y, z$) と θ の関数として表すと以下のようなになる.

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_{xx} &= \text{イ} \\ \sigma'_{yy} &= \text{ウ} \\ \sigma'_{zz} &= \sigma_{zz} \\ \sigma'_{yz} &= \sigma_{yz} \cos \theta - \sigma_{zx} \sin \theta \\ \sigma'_{zx} &= \sigma_{yz} \sin \theta + \sigma_{zx} \cos \theta \\ \sigma'_{xy} &= \text{エ} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

材料基礎学 B

同様に直交座標系 A でのひずみテンソル $\varepsilon_{ij}(i, j = x, y, z)$ を座標変換することで直交座標系 B でのひずみテンソル $\varepsilon'_{ij}(i, j = x, y, z)$ を得ることができる。

一方、直交座標系 A における立方晶結晶の応力テンソル σ_{ij} とひずみテンソル ε_{ij} 間の関係(フックの法則)は弾性スティフネス c_{11} , c_{12} , c_{44} を用いて表すことができ、その関係を式(2)のうちの σ'_{xy} に代入して ε_{ij} の関数として整理すると以下の式が得られる。

$$\sigma'_{xy} = \boxed{\text{オ}} \quad (3)$$

また σ'_{ij} と ε'_{ij} の間にも σ_{ij} と ε_{ij} の間と同様のフックの法則が成り立つことから、

$$\sigma'_{xy} = \boxed{\text{カ}} \quad (4)$$

と表せる。式(4)に ε'_{ij} と ε_{ij} の間の関係式を代入し、同じく ε_{ij} の関数として整理すると

$$\sigma'_{xy} = \boxed{\text{キ}} \quad (5)$$

式(3)と式(5)の比較から得られる等式が任意の θ で成り立つためには、 c_{11} , c_{12} , c_{44} の間に以下の関係式が満たされれば良い。

$$c_{44} = \boxed{\text{ク}} \quad (6)$$

このようにして導かれた式(6)が、立方晶結晶が等方弾性体となる条件である。

- (b) 等方弾性体である立方晶結晶のヤング率 E , 剛性率 μ とポアソン比 ν それぞれを c_{12} と c_{44} を用いて表せ。

問 2. 等方弾性体である単純立方晶の結晶 C (格子定数: a , 剛性率 μ , ポアソン比 ν) におけるすべり変形と転位に関する以下の問(c), (d)に答えよ。

- (c) 結晶 C において活動可能なすべり系が $\{110\}\langle 001 \rangle$ すべり系のみである場合を考える。結晶 C の単結晶を荷重軸方位 $[0\ v\ w]$ ($v < w$) に沿って引張変形した場合にシュミット因子が最大となるすべり系とそのすべり系に対するシュミット因子を答えよ。ただし、シュミット因子が最大となるすべり系が複数ある場合は、該当するすべり系すべてを解答すること。

材料基礎学 B

(d) 結晶 C において活動可能なすべり系が $\{100\}\langle 001 \rangle$ すべり系のみである場合を考える。

- ① $\{100\}\langle 001 \rangle$ すべり系には全部で 6 種類の等価なすべり系が存在する。このうち独立なすべり系の数を答えよ。
- ② 結晶 C の単結晶をステレオ投影図(図 1)中の任意のステレオ三角形内部(境界は除く)に存在する荷重軸方位に沿って一軸引張変形を行った場合、シュミット因子が最大となるすべり系が必ず同時に 2 種類 (例えば $(100)[001]$ すべり系と $(001)[100]$ すべり系のようすべり面の指数とすべり方向の指数を互いに入れ替えた 2 種類) 存在するため、塑性変形の初期段階からこれら 2 種類のすべり系が同時に活動を開始し、異なるすべり面上を運動する転位間でさまざまな相互作用が生じることにより、結晶の強度に影響を与える。2 種類のすべり系, $(100)[001]$ すべり系と $(001)[100]$ すべり系の直線転位間の相互

作用に関する以下の《文章 2》中の空欄 ケ

から シ を適切な式で埋め、選択肢{ス}, {セ}については, 解答欄の正しいものに○をつけよ。ただし (x, y, z) 直交座標系の z 軸上に存在するバーガース・ベクトル $\vec{b}$ (大きさ b) のらせん転位の周囲の応力場は次のように表される。

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

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

《文章 2》

らせん転位 1 (バーガース・ベクトル $\vec{b}_1 = (0, 0, b)$, ライン・ベクトル $\vec{\xi}_1 = (0, 0, 1)$, すべり面: (100) , 応力場: Σ_1) と直線転位 2 (バーガース・ベクトル $\vec{b}_2 = (b, 0, 0)$, ライン・ベクトル $\vec{\xi}_2 = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$, すべり面: (001) , 応力場: Σ_2) の相互作用を考える。直線転位 2 がらせん転位 1 から受ける力 $\vec{f}_2$ は, 次式(ピーチ・ケーラーの式)を用いて求めることができる。

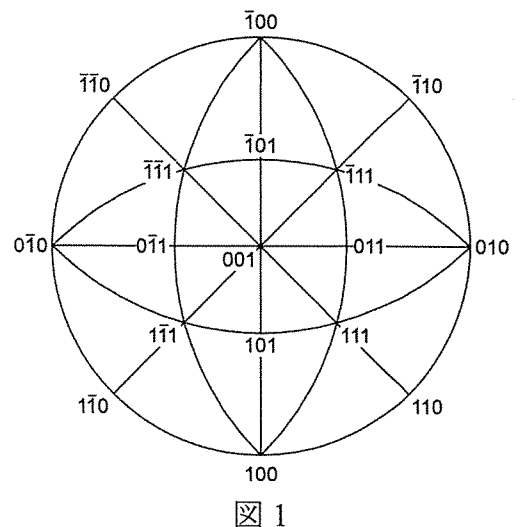


図 1

材料基礎学 B

$$\vec{f}_2 = \boxed{\text{ケ}}$$

今, らせん転位 1 が直交座標系の z 軸上にあり, 直線転位 2 が $z = 0$ の面上にある場合を考える. 直線転位 2 上の位置 $(X, Y, 0)$ において直線転位 2 がらせん転位 1 から受ける力 $\vec{f}_2$ の成分 f_{2x} , f_{2y} , f_{2z} は次式で表される.

$$f_{2x} = \boxed{\text{コ}}$$

$$f_{2y} = \boxed{\text{サ}}$$

$$f_{2z} = \boxed{\text{シ}}$$

(7)

式(7)から, 直線転位 2 が位置 $(X, d, 0)$ (ただし $d > 0$) を通るらせん転位で $\phi = 0$ の場合には 2 本のらせん転位間に {ス. 引力, 斥力} が, また $\phi = \pi$ の場合には {セ. 引力, 斥力} が働くことがわかる.

- ③ 上記の直線転位 2 が $\phi = 0$ の配置にあるらせん転位(らせん転位 2)で, 図 2 に示す配置から互いに白矢印の方向に運動する場合を考える. らせん転位 1 とらせん転位 2 がそれぞれのすべり面上を運動し切り合いが起こった場合, それぞれの転位にステップが生じる. それぞれの転位に形成されるステップを解答用紙の図中に部分的に描かれているらせん転位 1, 2 に続けて図示せよ. またらせん転位 1 およびらせん転位 2 上に形成されるステップの名称をそれぞれ答えるとともに, それらのステップがそれぞれの転位のすべり運動に対してどのような影響を及ぼすかを答えよ. ただし, ライン・ベクトル $\vec{\xi}$ のらせん転位のバーガース・ベクトル $\vec{b}$ は図 3 のように定義されるものとする.

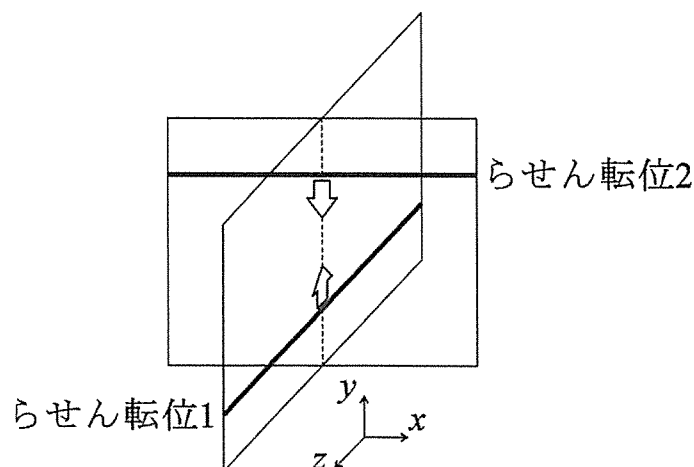


図 2

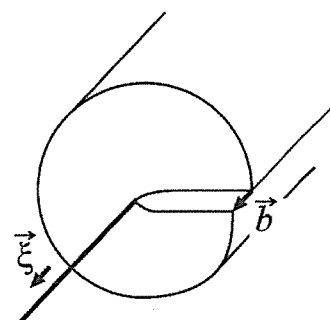


図 3

材料基礎学 B

[問題 2]

3次元結晶中の電子の一電子近似波動関数を、孤立した原子における電子の波動関数を用いて求める。以下の《文章 A》～《文章 D》を読み問に答えよ。なお《文章 A》～《文章 D》は一連の内容の文章であり、各文章で定義されている変数・記号は他の文章においても有効である。

《文章 A》

3次元結晶中の電子の波動関数 $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ は、ハミルトニアンの並進対称性に留意し、周期的境界条件を課すと、 i を虚数単位、 $\vec{k}$ を波数ベクトル、 $\vec{r}$ を位置ベクトルとして、ブロッホ関数の形、すなわち

$$\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) = \boxed{\text{ア}} \mu(\vec{r}) \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 $\vec{T}$ を結晶の基本並進ベクトルとして、 $\mu(\vec{r})$ は $\mu(\vec{r}) = \mu(\vec{r} + \vec{T})$ を満たす関数である。結晶を1辺の長さ L が十分に大きい立方体とする。立方体の辺は直交座標の x 方向、 y 方向、 z 方向に沿っているとする。この直交座標を用いて $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ と書くと、 k_x, k_y, k_z はそれぞれ $2\pi \times \boxed{\text{イ}}$ の整数倍の値になる。

《文章 B》

結晶中の電子の波動関数 $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ を孤立原子における規格化された電子の波動関数 $\varphi_{\text{atom}}(\vec{r})$ を用い、

$$\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} C_{\vec{R}} \varphi_{\text{atom}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2)$$

と近似することにする。 $\vec{R}$ はこの結晶中の原子の位置ベクトルとする。簡単のため、基本単位胞には原子が一つだけ存在するとする。 N はこの結晶中の原子の数である。 $C_{\vec{R}}$ は絶対値が1の複素数となる。

$\varphi_{\text{atom}}(\vec{r})$ は、孤立した原子における電子に対するハミルトニアンを

$$\hat{H}_{\text{atom}} = \hat{T} + V_{\text{atom}}(\vec{r}) \quad (3)$$

としたときの、シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}_{\text{atom}} \varphi_{\text{atom}}(\vec{r}) = E_{\text{atom}} \varphi_{\text{atom}}(\vec{r}) \quad (4)$$

材料基礎学 B

の解である。 $\hat{T}$ は運動エネルギーの演算子、 $V_{\text{atom}}(\vec{r})$ は電子の感じるポテンシャルエネルギー、 E_{atom} は固有エネルギーである。式(2)における $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ がブロッホ関数となるために、 $\vec{r}$ を用いずに $\vec{R}$ 、 $\vec{k}$ などを用いて $C_{\vec{R}}$ を書けば、 $C_{\vec{R}} = \boxed{\text{ウ}}$ となる。

続いて、結晶を孤立した原子の集まりとして考え、電子に対するハミルトニアン $\hat{H}_0$ を

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \sum_{\vec{R}} V_{\text{atom}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5)$$

とする。 $\varphi_{\text{atom}}(\vec{r} - \vec{R})$ がそれぞれの原子の位置 $\vec{R}$ 近傍に十分に局在しているとする、式(2)で表される $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ の $\hat{H}_0$ に対する固有エネルギーは波数依存性を持たず $\boxed{\text{エ}}$ となる。

さらに、 $\hat{H}_0$ にポテンシャルエネルギー $\Delta U(\vec{r})$ を加えたハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \Delta U(\vec{r}) \quad (6)$$

を考えることにする。ここで $\Delta U(\vec{r})$ は $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(\vec{r} + \vec{T})$ を満たす。 $\Delta U(\vec{r})$ が追加されたことにより、

各原子に局在化していた電子が非局在化すると、固有エネルギーは波数依存性を持つようになる。こ

の固有エネルギーを $E(\vec{k})$ とすると、 $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ 、 $\hat{H}$ を使ってシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) \quad (7)$$

と書ける。式(7)の左から原子の波動関数の複素共役 $\varphi^*_{\text{atom}}(\vec{r})$ をかけ、 $\vec{r}$ について結晶全体で積分

する。その際

$$\int \varphi^*_{\text{atom}}(\vec{r}) \hat{H}_0 \psi_{\text{solid}}(\vec{r}) d\vec{r} = \boxed{\text{エ}} \times \int \varphi^*_{\text{atom}}(\vec{r}) \psi_{\text{solid}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (8)$$

の関係を使用すると、 $E(\vec{k})$ は方程式

$$E(\vec{k}) - E_{\text{atom}} = -\{E(\vec{k}) - E_{\text{atom}}\} \left\{ \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \alpha(\vec{R}) \times \boxed{\text{ウ}} \right\} - \beta - \left\{ \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \gamma(\vec{R}) \times \boxed{\text{ウ}} \right\} \quad (9)$$

を解くことで求めることができる。ここで

材料基礎学 B

$$\alpha(\vec{R}) = \boxed{\text{オ}} \quad (10)$$

$$\beta = - \int \varphi^*_{\text{atom}}(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_{\text{atom}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11)$$

$$\gamma(\vec{R}) = - \boxed{\text{カ}} \quad (12)$$

である.

《文章 C》

図 1 に示すような面心立方構造の金属の電子状態を考えよ

う. 面心立方構造の基本並進ベクトル $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ は x 方向, y

方向, z 方向の単位ベクトル $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ および慣用的な単位胞

における格子定数 a を用いて $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y})$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{y} +$

$\vec{z})$, $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{z} + \vec{x})$ と書ける. ここから逆格子の基本並進ベク

トルを計算すると, 格子定数 a および $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ を用いて, $\vec{b}_1 =$

$2\pi \times \boxed{\text{キ}}$, $\vec{b}_2 = 2\pi \times \boxed{\text{ク}}$, $\vec{b}_3 = 2\pi \times \boxed{\text{ケ}}$ と求められる. $\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 +$

$v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$ (v_1, v_2, v_3 は整数) とすると, 逆格子空間におけるブリルアン・ゾーン境界は $\vec{k}$, $\vec{G}$ を

用いて $\boxed{\text{コ}} = |\vec{G}|^2$ の条件から求められる. 面心立方構造の場合, 第 1 ブリルアン・ゾーンは,

$\boxed{\text{サ}}$ 個の正 $\boxed{\text{シ}}$ 角形と $\boxed{\text{ス}}$ 個の正 $\boxed{\text{セ}}$ 角形に囲まれた $\boxed{\text{ソ}}$ 面体となり, ブリルアン・

ゾーンの体積は格子定数 a を用いて, $\boxed{\text{タ}}$ と求められる. 第 1 ブリルアン・ゾーンに収容できる電

子の数は, 1 原子あたり $\boxed{\text{チ}}$ 個である.

(次ページに続く)

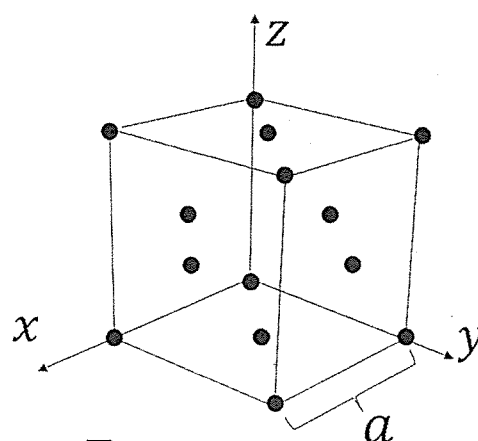


図 1

材料基礎学 B

《文章 D》

式(9)の方程式を面心立方構造の金属に対して適用し、 $E(\vec{k})$ を求める。簡単のため、 $\alpha(\vec{R}) = 0$ ($\vec{R} \neq \vec{0}$)

とする。 $\gamma(\vec{R})$ に関しては、最近接の原子間に関するもののみを考える。 $\Delta U(\vec{r})$ および $\varphi_{\text{atom}}(\vec{r})$ に適切

な対称性を仮定すれば、個の最近接原子に対する $\gamma(\vec{R})$ は全て等しい値となる。これを γ とし、

式(9)の方程式を解く。波数ベクトル $\vec{k}$ を図1の直交座標を用いて $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ と書いたときの k_x 、

k_y 、 k_z および γ 、 E_{atom} 、 β 、 a などを用いて、

$$E(k_x, k_y, k_z) = \text{} \quad (13)$$

となる。逆格子空間の原点から $\vec{x}$ の方向に半直線を考え、この半直線上でのエネルギー固有値

$E(k_x, 0, 0)$ を考えると、この方向の第1ブリルアン・ゾーンの境界において $k_x = \text{}$ であり、ここ

で、 $\frac{\partial E(k_x, 0, 0)}{\partial k_x} = \text{}$ となる。

問1：《文章 A》における空欄 ～ を適切な数式で埋めよ。

問2：《文章 B》における空欄 ～ を適切な数式で埋めよ。

問3：《文章 C》における空欄 ～ を適切な数式または数値で埋めよ。

問4：《文章 D》における空欄 ～ を適切な数式または数値で埋めよ。但し、 は
実関数で書け。

材料基礎学 B

〔問題3〕

高温領域で不規則相、低温領域で二相分離となるようなA-B二元系合金の二相分離の状態をモデル化した構造（以下、「二相分離構造」と呼ぶ）とエネルギーの関係について考察した以下の文章を読んで、問に答えよ。

〔文章1〕

二相分離構造を記述するために、まず図1(a)で示すような8格子点から構成される二次元正平方格子上に、構成元素AまたはBを配置するモデルを考えよう。ここで、 x および y 軸方向に周期境界条件を課しておく。格子内の最近接ペアがAとA、BとB、またはAとBで占有される場合、各々に対応した二体間相互作用エネルギーを E_{AA} 、 E_{BB} および E_{AB} と定義し、与えられた原子配置に対する系の内部エネルギー E は相互作用エネルギーの和で表されるとする。

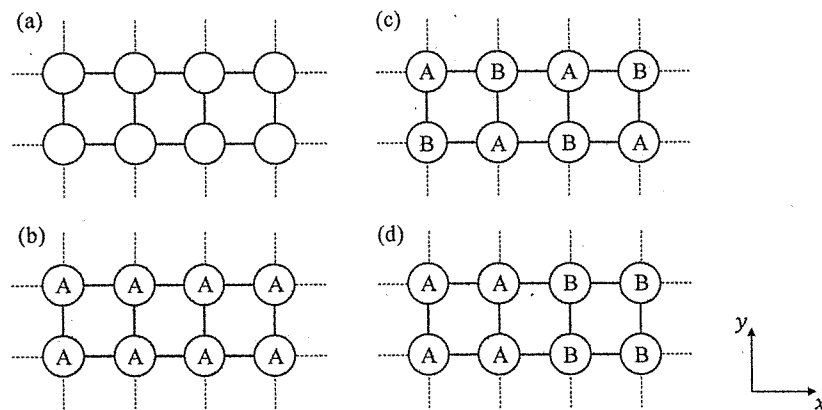


図1

このモデルではA単体の構造は図1(b)で表され、1原子あたりの内部エネルギーは周期境界条件に注意すると $16E_{AA}/8 = 2E_{AA}$ となることが分かる。同様に、全てが異種原子ペアとなる規則構造の図1(c)、およびAとBに二相分離する図1(d)の1原子あたりの内部エネルギーは、それぞれ あ および い となる。

今、対象としている構造の形成エネルギー E_{form} の基準をA単体およびB単体の内部エネルギーと定義すれば、図1(d)の二相分離構造の1原子あたりの形成エネルギーは う となることが分かる。

図1のモデルは系のサイズが小さく、特に二相分離構造を考える際に境界条件の影響が無視できないと予想される。そこで図1の正平方格子のサイズを拡張し、図2のように変数 N (N は2

材料基礎学 B

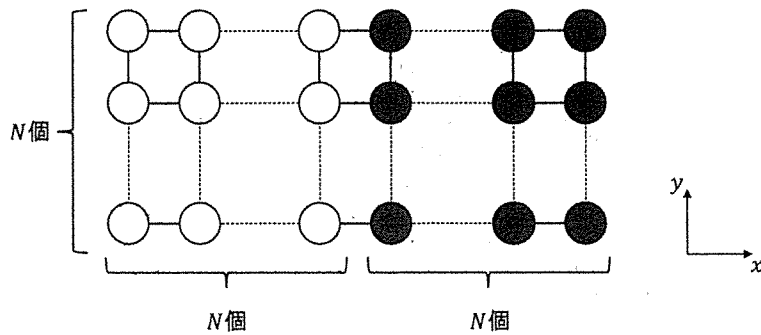


図2

以上の自然数)を用いて系のサイズが可変になったモデルを構築してみよう。図2では、 N^2 個の白丸の格子点に A 原子を、 N^2 個の灰色に塗りつぶした格子点に B 原子を配置し、図1と同様に x および y 軸方向に周期境界条件を課す。図1の場合と同様に考えれば、図2の二相分離構造の1原子あたりの形成エネルギーは え と書けるので、

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \text{え} = 0$$

となる。したがって $N \rightarrow \infty$ の熱力学極限において、最近接の二体間相互作用を考えた上記のモデルでは、形成エネルギーに対する A-B 間の界面の影響は消えることが理解される。

〈文章2〉

系のサイズが十分大きいときに、二相分離構造の形成エネルギーが零になるという〈文章1〉の議論は妥当だろうか？この考察を進めるために、構成元素である A および B それぞれの単体の格子定数が異なる状況を考えてみよう。図3(a)は4格子点からなる A および B 単体各々の構造を、一辺の長さが L'_A および L'_B の正方形として解釈しなおした模式図である。また、図3(b)は

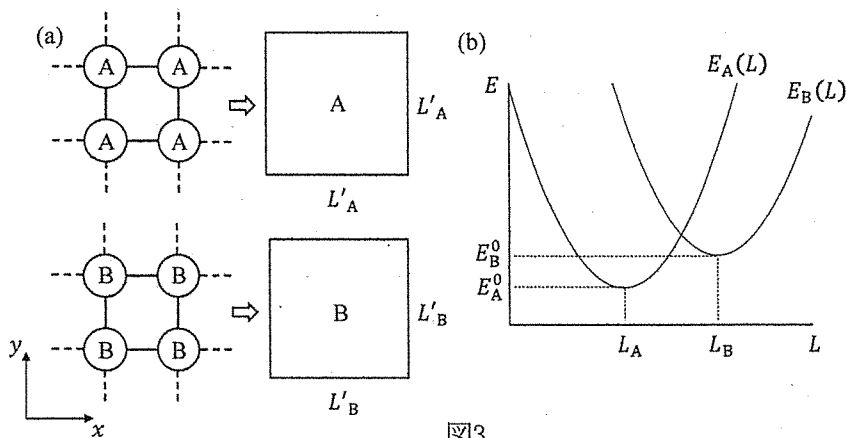


図3

材料基礎学 B

4 格子点に対応した正方形の一辺の長さを L としたときの、A および B 単体の内部エネルギー $E_A(L)$ および $E_B(L)$ の L 依存性の模式図であり、各々の極小点の座標が (L_A, E_A^0) と (L_B, E_B^0) で与えられている。ここで、 $E_A(L)$ と $E_B(L)$ は共に二階導関数が 2 となる二次関数であったとしよう。図 3 のような、内部エネルギーが格子定数に依存するモデルで図 2 に対応した二相分離構造の形成エネルギーを考えるために、図 4 に示した状況を考える。ただし図 2 と同様に、図 3 および図 4 では x および y 軸方向に周期境界条件が課されている。

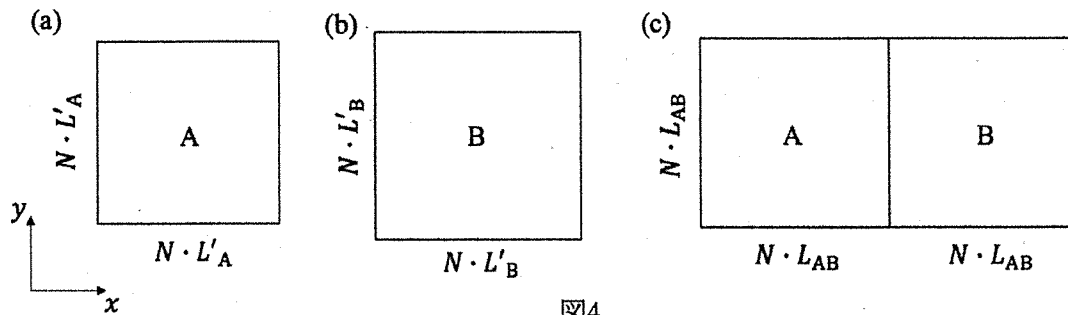


図4

まず図 4(a) および (b) はそれぞれ、図 3(a) に示した 4 格子点からなる A および B 単体の格子定数がそれぞれ L'_A および L'_B をとる構造を、各辺方向に N 倍ずつ拡張したモデルである。内部エネルギーが示量変数であることを考えれば、図 4(a) および図 4(b) それぞれの構造の内部エネルギーは お および か と書ける。

いま、図 4(a) と (b) の A、B 単体を接合して得られる二相分離構造として、周期境界条件を考慮して図 4(c) に示すようなモデルを構築した。このとき、A および B の領域はともに一辺が $N \cdot L_{AB}$ の正方形の形状となった。〈文章 1〉の図 2 の議論と同様に、内部エネルギーに対する A-B 領域間の界面の影響が無視できるとすれば、図 4(c) の構造の形成エネルギー $E_{\text{form}}^{(4c)}$ は き と書ける。ただし形成エネルギーの基準となる単体 A および単体 B は、各々の内部エネルギーが最小となる格子定数を取った場合を採用する。ここで、 $L_B = c \cdot L_A$ ($c > 1$) とおけば、図 4(c) の二相分離構造のエネルギーが最小となるのは

$$L_{AB} = \text{ } \cdot L_A$$

のときである。 の結果を用いれば、図 4(c) の構造の、「単位面積あたりの」形成エネルギーは c のみを用いて け と書くことができる。したがって $N \rightarrow \infty$ の熱力学極限では

材料基礎学 B

図4(c)の二相分離構造の単位面積当たりの形成エネルギーは非零の値をとり、これは〈文章1〉での議論と異なる結果を与える。

〈文章3〉

このように、〈文章1〉で構成した最近接の二体間相互作用に基づくモデルでは、〈文章2〉で議論した格子定数の違いに起因した、二相分離構造の形成エネルギーの熱力学極限での振る舞いは説明できない。そこで、図5に示すように x または y 軸に平行な方向の第 k 近接の二体間相互作用 $E_{pq}^{(k)}$ までを考慮したモデルを導入してみよう。図1と同様に、図5では x および y 軸方向に周期的境界条件が課されている。 $p, q \in \{A, B\}$ であり、簡単のため x または y 軸に平行な方向にのみ、二体間相互作用が働く場合を考える。

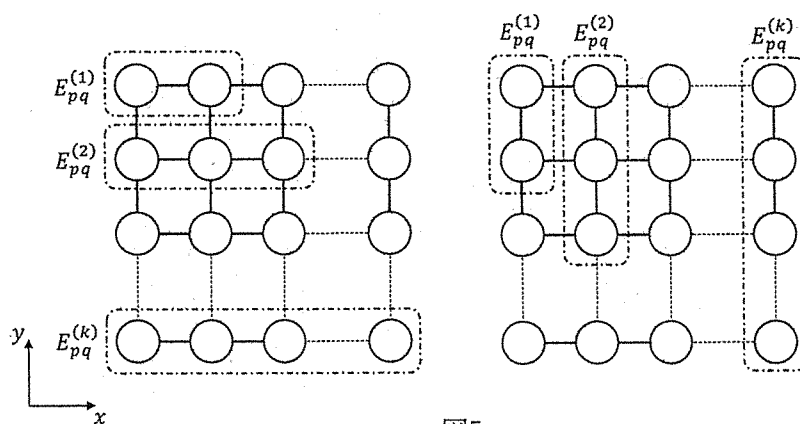


図5

したがって、〈文章1〉で用いた最近接の二体間相互作用とは $E_{AA}^{(1)} = E_{AA}$ 、 $E_{BB}^{(1)} = E_{BB}$ 、 $E_{AB}^{(1)} = E_{AB}$ の関係がある。図5の第 k 近接の二体間相互作用までを用いて、図2の二相分離構造の1原子あたりの形成エネルギーを求めると こ となる (ただし、 $k < N/2$ とする)。今、 k の値を一定に保ったまま $N \rightarrow \infty$ の熱力学極限をとれば

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \text{ こ } = 0$$

となることが分かる。

〈文章4〉

これまでの議論から、図5のようなモデルに基づいて、格子定数の違いに起因した二相分離構造の非零の形成エネルギーを説明するためには、無限個数の二体相関を考慮する必要がある

材料基礎学 B

ことが示唆される。この問題を克服する為の直接的なアプローチの一つとして、二体間相互作用の格子定数依存性を取り入れることがまず考えられる。このアプローチは図4(c)の二相分離構造の形成エネルギーの記述には有用である。一方で、弾性定数の方向依存性などを考慮すると、二相分離構造の形成エネルギーは一般に接合する界面方位に依存し、それを上述のアプローチに取り入れることは困難である。そこで、実空間上での複数の二体相関の情報を取り入れた、別の空間上での二体間相互作用エネルギーおよび構造の記述方法を考えてみよう。

簡単のため、図6(a)に示すような x 軸方向に1次元かつ等間隔に並んだ M 個の格子点から構成される1次元系（ x 軸方向に周期境界条件を課しておく）を用意する。各格子点には図6(a)のようにインデックス l が0から $M-1$ まで割り振られている。

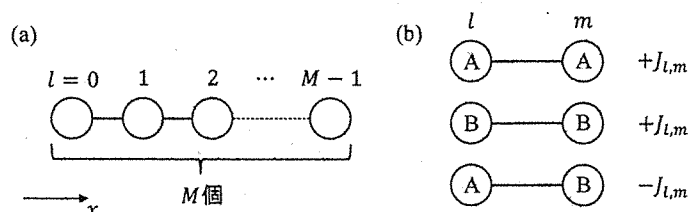


図6

今、図6(b)のように l 番目と m 番目の格子点と同種原子および異種原子の場合の二体間相互作用を $J_{l,m}$ および $-J_{l,m}$ としよう。さらに、 l 番目の格子点を占有する元素の情報を与える関数 $S(l)$ を次のように定義する：A原子の場合に $S(l) = +1$ 、B原子の場合に $S(l) = -1$ 。また、以降は $S(l)$ を S_l と表記する。このとき、図6(a)の1次元系の任意の配置に対する内部エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{M-1} \sum_{m=0}^{M-1} \left(J_{l,m} \cdot \boxed{\text{さ}} \right) \quad (1)$$

と書ける。〈文章1〉～〈文章3〉の考察で問題となっていたのは、 $M \rightarrow \infty$ の極限で考慮すべき二体間相互作用の種類が無限個数必要になりうる点であった。そこで、 S_l に関する以下のようなフーリエ変換を考えよう：

$$S_l = \sum_k U_k \cdot \boxed{\text{し}}, \quad U_k = \frac{1}{M} \sum_l S_l \cdot e^{ik \cdot l} \quad (2)$$

ただし、 i は虚数単位である。したがって、(1)～(2)式より、図6(a)の1次元系の任意の配置の内部エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \left[\sum_{l,m} \boxed{\text{す}} \right] U_k^* \cdot U_k$$

材料基礎学 B

と書ける。ただし $U_{k'}^*$ は $U_{k'}$ の複素共役である。ここであらためて

$$J_{k,k'} = \sum_{l,m} \boxed{\text{す}}, \quad S_{k,k'} = U_{k'}^* \cdot U_k$$

と定義すれば、内部エネルギーは最終的に

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} J_{k,k'} \cdot S_{k,k'} \quad (3)$$

と書ける。 $J_{k,k'}$ は実空間上の複数の二体間相互作用の情報を含み、 $S_{k,k'}$ は実空間をフーリエ変換した空間上で構造の二体相関の情報を記述することに対応している。 $J_{k,k'}$ が有限個数の $\{k,k'\}$ に対してのみ非零の値をとれば、二相分離構造の形成エネルギーの界面方位依存性を (3) 式から精度良く予測できることが期待される。

問 1 空欄 ～ を E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 2 空欄 を E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} 、 N の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 3 空欄 と を N 、 L'_A 、 L'_B 、 L_A 、 L_B 、 E_A^0 、 E_B^0 の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 4 空欄 を N 、 L_A 、 L_{AB} 、 c の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 5 空欄 と を c を用いて埋めよ。

問 6 空欄 を N 、 k 、 n 、 $\{E_{AA}^{(n)}|n=1,\dots,k\}$ 、 $\{E_{BB}^{(n)}|n=1,\dots,k\}$ 、 $\{E_{AB}^{(n)}|n=1,\dots,k\}$ の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 7 空欄 を M 、 S_l 、 S_m の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 8 空欄 と を M 、 k 、 k' 、 m 、 l 、 $J_{l,m}$ の中から必要なものを用いて埋めよ。

2025年度（令和7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. 受験番号・氏名を解答冊子、問題冊子の※印の箇所に記入すること。
3. 問題冊子は表紙と白紙1枚のほかに 14 ページである。
4. 解答冊子は持ち帰ってはならない。問題冊子の取り扱いは監督者の指示に従うこと。
5. 試験開始の合図の後、落丁・乱丁のないことをチェックすること。問題用紙・解答用紙に落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出ること。

受験番号	※
氏名	※

白紙

材料基礎学 B

[問題 1]

立方晶結晶の力学特性に関する以下の問に答えよ。

問 1. 一般に立方晶結晶の弾性スティフネスの独立な成分は、結晶軸に平行にとった直交座標系において c_{11} , c_{12} , c_{44} の 3 つであるのに対し、等方弾性体での独立な成分は 2 つである。立方晶結晶と等方弾性体の弾性係数に関する以下の問(a), (b)に答えよ。

- (a) 立方晶結晶が等方弾性体であるためには、 c_{11} , c_{12} , c_{44} の間にある関係式が満たされる必要がある。この関係式は以下の《文章 1》の手順で導くことができる。《文章 1》中の空欄 ア から ク を適切な式で埋めよ。

《文章 1》

立方晶結晶が等方弾性体となる条件を導くためには、結晶軸に平行な直交座標系（以下では直交座標系 A とする）と任意の直交座標系のいずれにおいても弾性係数が同一となるための条件を求めればよい。ここでは直交座標系 A から z 軸周りに θ だけ回転した場合の直交座標系（以下では直交座標系 B とする）での応力とひずみの関係から弾性スティフネスが満たすべき関係式を導いてみる。

z 軸周りの θ 回転に対応する 3×3 の座標変換行列 $\mathbf{T}$ は次のように表される。

$$\mathbf{T} = \begin{bmatrix} & & \\ & \text{ア} & \\ & & \end{bmatrix} \quad (1)$$

直交座標系 B での応力テンソル σ'_{ij} ($i, j = x, y, z$) を、直交座標系 A での応力テンソル σ_{ij} ($i, j = x, y, z$) と θ の関数として表すと以下のようになる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_{xx} &= \text{イ} \\ \sigma'_{yy} &= \text{ウ} \\ \sigma'_{zz} &= \sigma_{zz} \\ \sigma'_{yz} &= \sigma_{yz} \cos \theta - \sigma_{zx} \sin \theta \\ \sigma'_{zx} &= \sigma_{yz} \sin \theta + \sigma_{zx} \cos \theta \\ \sigma'_{xy} &= \text{エ} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

材料基礎学 B

同様に直交座標系 A でのひずみテンソル $\varepsilon_{ij}(i, j = x, y, z)$ を座標変換することで直交座標系 B でのひずみテンソル $\varepsilon'_{ij}(i, j = x, y, z)$ を得ることができる。

一方、直交座標系 A における立方晶結晶の応力テンソル σ_{ij} とひずみテンソル ε_{ij} 間の関係(フックの法則)は弾性スティフネス c_{11} , c_{12} , c_{44} を用いて表すことができ、その関係を式(2)のうちの σ'_{xy} に代入して ε_{ij} の関数として整理すると以下の式が得られる。

$$\sigma'_{xy} = \boxed{\text{オ}} \quad (3)$$

また σ'_{ij} と ε'_{ij} の間にも σ_{ij} と ε_{ij} の間と同様のフックの法則が成り立つことから、

$$\sigma'_{xy} = \boxed{\text{カ}} \quad (4)$$

と表せる。式(4)に ε'_{ij} と ε_{ij} の間の関係式を代入し、同じく ε_{ij} の関数として整理すると

$$\sigma'_{xy} = \boxed{\text{キ}} \quad (5)$$

式(3)と式(5)の比較から得られる等式が任意の θ で成り立つためには、 c_{11} , c_{12} , c_{44} の間に以下の関係式が満たされれば良い。

$$c_{44} = \boxed{\text{ク}} \quad (6)$$

このようにして導かれた式(6)が、立方晶結晶が等方弾性体となる条件である。

- (b) 等方弾性体である立方晶結晶のヤング率 E , 剛性率 μ とポアソン比 ν それぞれを c_{12} と c_{44} を用いて表せ。

問 2. 等方弾性体である単純立方晶の結晶 C (格子定数: a , 剛性率 μ , ポアソン比 ν) におけるすべり変形と転位に関する以下の問(c), (d)に答えよ。

- (c) 結晶 C において活動可能なすべり系が $\{110\}\langle 001 \rangle$ すべり系のみである場合を考える。結晶 C の単結晶を荷重軸方位 $[0\ v\ w]$ ($v < w$) に沿って引張変形した場合にシュミット因子が最大となるすべり系とそのすべり系に対するシュミット因子を答えよ。ただし、シュミット因子が最大となるすべり系が複数ある場合は、該当するすべり系すべてを解答すること。

材料基礎学 B

(d) 結晶 C において活動可能なすべり系が $\{100\}\langle 001 \rangle$ すべり系のみである場合を考える。

- ① $\{100\}\langle 001 \rangle$ すべり系には全部で 6 種類の等価なすべり系が存在する。このうち独立なすべり系の数を答えよ。
- ② 結晶 C の単結晶をステレオ投影図(図 1)中の任意のステレオ三角形内部(境界は除く)に存在する荷重軸方位に沿って一軸引張変形を行った場合、シュミット因子が最大となるすべり系が必ず同時に 2 種類(例えば $(100)[001]$ すべり系と $(001)[100]$ すべり系のようすべり面の指数とすべり方向の指数を互いに入れ替えた 2 種類) 存在するため、塑性変形の初期段階からこれら 2 種類のすべり系が同時に活動を開始し、異なるすべり面上を運動する転位間でさまざまな相互作用が生じることにより、結晶の強度に影響を与える。2 種類のすべり系, $(100)[001]$ すべり系と $(001)[100]$ すべり系の直線転位間の相互

作用に関する以下の《文章 2》中の空欄 ケ から シ を適切な式で埋め、選択肢{ス}, {セ}については, 解答欄の正しいものに○をつけよ。ただし (x, y, z) 直交座標系の z 軸上に存在するバーガース・ベクトル $\vec{b}$ (大きさ b) のらせん転位の周囲の応力場は次のように表される。

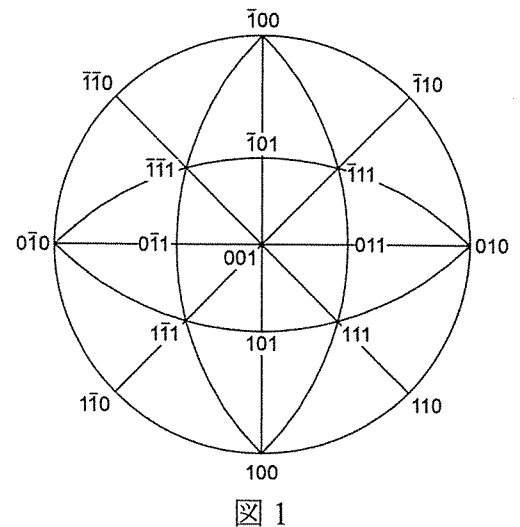


図 1

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

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

《文章 2》

らせん転位 1 (バーガース・ベクトル $\vec{b}_1 = (0, 0, b)$, ライン・ベクトル $\vec{\xi}_1 = (0, 0, 1)$, すべり面: (100) , 応力場: Σ_1) と直線転位 2 (バーガース・ベクトル $\vec{b}_2 = (b, 0, 0)$, ライン・ベクトル $\vec{\xi}_2 = (\cos \phi, \sin \phi, 0)$, すべり面: (001) , 応力場: Σ_2) の相互作用を考える。直線転位 2 がらせん転位 1 から受ける力 $\vec{f}_2$ は, 次式(ピーチ・ケーラーの式)を用いて求めることができる。

材料基礎学 B

$$\vec{f}_2 = \boxed{\text{ケ}}$$

今, らせん転位 1 が直交座標系の z 軸上にあり, 直線転位 2 が $z = 0$ の面上にある場合を考える. 直線転位 2 上の位置 $(X, Y, 0)$ において直線転位 2 がらせん転位 1 から受ける力 $\vec{f}_2$ の成分 f_{2x} , f_{2y} , f_{2z} は次式で表される.

$$f_{2x} = \boxed{\text{コ}}$$

$$f_{2y} = \boxed{\text{サ}}$$

$$f_{2z} = \boxed{\text{シ}}$$

(7)

式(7)から, 直線転位 2 が位置 $(X, d, 0)$ (ただし $d > 0$) を通るらせん転位で $\phi = 0$ の場合には 2 本のらせん転位間に {ス. 引力, 斥力} が, また $\phi = \pi$ の場合には {セ. 引力, 斥力} が働くことがわかる.

- ③ 上記の直線転位 2 が $\phi = 0$ の配置にあるらせん転位(らせん転位 2)で, 図 2 に示す配置から互いに白矢印の方向に運動する場合を考える. らせん転位 1 とらせん転位 2 がそれぞれのすべり面上を運動し切り合いが起こった場合, それぞれの転位にステップが生じる. それぞれの転位に形成されるステップを解答用紙の図中に部分的に描かれているらせん転位 1, 2 に続けて図示せよ. またらせん転位 1 およびらせん転位 2 上に形成されるステップの名称をそれぞれ答えるとともに, それらのステップがそれぞれの転位のすべり運動に対してどのような影響を及ぼすかを答えよ. ただし, ライン・ベクトル $\vec{\xi}$ のらせん転位のバーガース・ベクトル $\vec{b}$ は図 3 のように定義されるものとする.

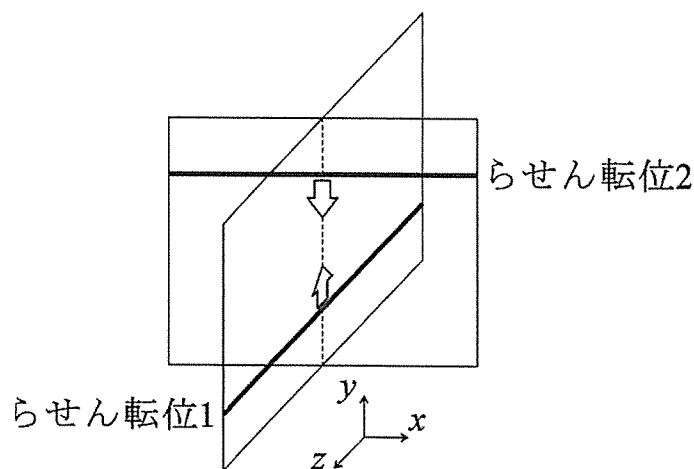


図 2

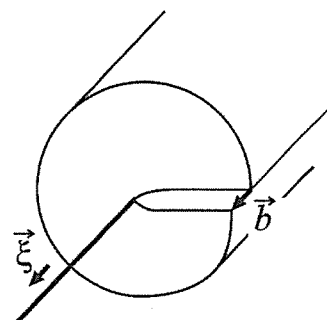


図 3

材料基礎学 B

[問題 2]

3次元結晶中の電子の一電子近似波動関数を、孤立した原子における電子の波動関数を用いて求める。以下の《文章 A》～《文章 D》を読み問に答えよ。なお《文章 A》～《文章 D》は一連の内容の文章であり、各文章で定義されている変数・記号は他の文章においても有効である。

《文章 A》

3次元結晶中の電子の波動関数 $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ は、ハミルトニアン $\hat{H}$ の並進対称性に留意し、周期的境界条件を課すと、 i を虚数単位、 $\vec{k}$ を波数ベクトル、 $\vec{r}$ を位置ベクトルとして、ブロッホ関数の形、すなわち

$$\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) = \boxed{\text{ア}} \mu(\vec{r}) \quad (1)$$

と表すことができる。ここで、 $\vec{T}$ を結晶の基本並進ベクトルとして、 $\mu(\vec{r})$ は $\mu(\vec{r}) = \mu(\vec{r} + \vec{T})$ を満たす関数である。結晶を1辺の長さ L が十分に大きい立方体とする。立方体の辺は直交座標の x 方向、 y 方向、 z 方向に沿っているとす。この直交座標を用いて $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ と書くと、 k_x, k_y, k_z はそれぞれ $2\pi \times \boxed{\text{イ}}$ の整数倍の値になる。

《文章 B》

結晶中の電子の波動関数 $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ を孤立原子における規格化された電子の波動関数 $\varphi_{\text{atom}}(\vec{r})$ を用い、

$$\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} C_{\vec{R}} \varphi_{\text{atom}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (2)$$

と近似することにする。 $\vec{R}$ はこの結晶中の原子の位置ベクトルとする。簡単のため、基本単位胞には原子が一つだけ存在するとす。 N はこの結晶中の原子の数である。 $C_{\vec{R}}$ は絶対値が1の複素数となる。 $\varphi_{\text{atom}}(\vec{r})$ は、孤立した原子における電子に対するハミルトニアンを

$$\hat{H}_{\text{atom}} = \hat{T} + V_{\text{atom}}(\vec{r}) \quad (3)$$

としたときの、シュレーディンガー方程式

$$\hat{H}_{\text{atom}} \varphi_{\text{atom}}(\vec{r}) = E_{\text{atom}} \varphi_{\text{atom}}(\vec{r}) \quad (4)$$

材料基礎学 B

の解である。 $\hat{T}$ は運動エネルギーの演算子、 $V_{\text{atom}}(\vec{r})$ は電子の感じるポテンシャルエネルギー、 E_{atom} は固有エネルギーである。式(2)における $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ がブロッホ関数となるために、 $\vec{r}$ を用いずに $\vec{R}$ 、 $\vec{k}$ などを用いて $C_{\vec{R}}$ を書けば、 $C_{\vec{R}} = \boxed{\text{ウ}}$ となる。

続いて、結晶を孤立した原子の集まりとして考え、電子に対するハミルトニアン $\hat{H}_0$ を

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \sum_{\vec{R}} V_{\text{atom}}(\vec{r} - \vec{R}) \quad (5)$$

とする。 $\varphi_{\text{atom}}(\vec{r} - \vec{R})$ がそれぞれの原子の位置 $\vec{R}$ 近傍に十分に局在しているとする、式(2)で表される $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ の $\hat{H}_0$ に対する固有エネルギーは波数依存性を持たず $\boxed{\text{エ}}$ となる。

さらに、 $\hat{H}_0$ にポテンシャルエネルギー $\Delta U(\vec{r})$ を加えたハミルトニアン

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \Delta U(\vec{r}) \quad (6)$$

を考えることにする。ここで $\Delta U(\vec{r})$ は $\Delta U(\vec{r}) = \Delta U(\vec{r} + \vec{T})$ を満たす。 $\Delta U(\vec{r})$ が追加されたことにより、

各原子に局在化していた電子が非局在化すると、固有エネルギーは波数依存性を持つようになる。こ

の固有エネルギーを $E(\vec{k})$ とすると、 $\psi_{\text{solid}}(\vec{r})$ 、 $\hat{H}$ を使ってシュレーディンガー方程式は

$$\hat{H}\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) = E(\vec{k})\psi_{\text{solid}}(\vec{r}) \quad (7)$$

と書ける。式 (7) の左から原子の波動関数の複素共役 $\varphi^*_{\text{atom}}(\vec{r})$ をかけ、 $\vec{r}$ について結晶全体で積分

する。その際

$$\int \varphi^*_{\text{atom}}(\vec{r}) \hat{H}_0 \psi_{\text{solid}}(\vec{r}) d\vec{r} = \boxed{\text{エ}} \times \int \varphi^*_{\text{atom}}(\vec{r}) \psi_{\text{solid}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (8)$$

の関係を使用すると、 $E(\vec{k})$ は方程式

$$E(\vec{k}) - E_{\text{atom}} = -\{E(\vec{k}) - E_{\text{atom}}\} \left\{ \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \alpha(\vec{R}) \times \boxed{\text{ウ}} \right\} - \beta - \left\{ \sum_{\vec{R} \neq \vec{0}} \gamma(\vec{R}) \times \boxed{\text{ウ}} \right\} \quad (9)$$

を解くことで求めることができる。ここで

材料基礎学 B

$$\alpha(\vec{R}) = \boxed{\text{オ}} \quad (10)$$

$$\beta = - \int \varphi_{\text{atom}}^*(\vec{r}) \Delta U(\vec{r}) \varphi_{\text{atom}}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (11)$$

$$\gamma(\vec{R}) = - \boxed{\text{カ}} \quad (12)$$

である。

《文章 C》

図1に示すような面心立方構造の金属の電子状態を考えよ

う。面心立方構造の基本並進ベクトル $\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$, $\vec{a}_3$ は x 方向, y

方向, z 方向の単位ベクトル $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ および慣用的な単位胞

における格子定数 a を用いて $\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(\vec{x} + \vec{y})$, $\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(\vec{y} +$

$\vec{z})$, $\vec{a}_3 = \frac{a}{2}(\vec{z} + \vec{x})$ と書ける。ここから逆格子の基本並進ベク

トルを計算すると, 格子定数 a および $\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ を用いて, $\vec{b}_1 =$

$2\pi \times \boxed{\text{キ}}$, $\vec{b}_2 = 2\pi \times \boxed{\text{ク}}$, $\vec{b}_3 = 2\pi \times \boxed{\text{ケ}}$ と求められる。 $\vec{G} = v_1 \vec{b}_1 +$

$v_2 \vec{b}_2 + v_3 \vec{b}_3$ (v_1, v_2, v_3 は整数) とすると, 逆格子空間におけるブリルアン・ゾーン境界は $\vec{k}$, $\vec{G}$ を

用いて $\boxed{\text{コ}} = |\vec{G}|^2$ の条件から求められる。面心立方構造の場合, 第1ブリルアン・ゾーンは,

$\boxed{\text{サ}}$ 個の正 $\boxed{\text{シ}}$ 角形と $\boxed{\text{ス}}$ 個の正 $\boxed{\text{セ}}$ 角形に囲まれた $\boxed{\text{ソ}}$ 面体となり, ブリルアン・

ゾーンの体積は格子定数 a を用いて, $\boxed{\text{タ}}$ と求められる。第1ブリルアン・ゾーンに収容できる電

子の数は, 1原子あたり $\boxed{\text{チ}}$ 個である。

(次ページに続く)

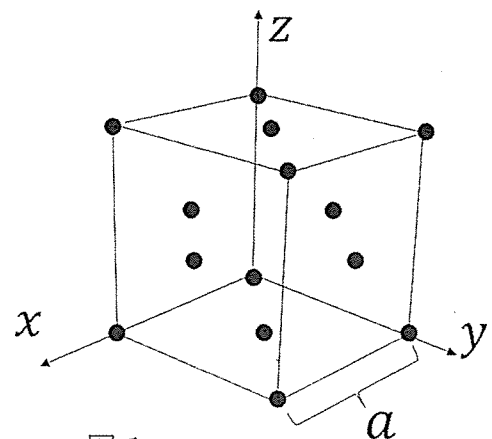


図1

材料基礎学 B

《文章 D》

式(9)の方程式を面心立方構造の金属に対して適用し、 $E(\vec{k})$ を求める。簡単のため、 $\alpha(\vec{R}) = 0$ ($\vec{R} \neq \vec{0}$)

とする。 $\gamma(\vec{R})$ に関しては、最近接の原子間に関するもののみを考える。 $\Delta U(\vec{r})$ および $\phi_{\text{atom}}(\vec{r})$ に適切

な対称性を仮定すれば、個の最近接原子に対する $\gamma(\vec{R})$ は全て等しい値となる。これを γ とし、

式(9)の方程式を解く。波数ベクトル $\vec{k}$ を図1の直交座標を用いて $\vec{k} = (k_x, k_y, k_z)$ と書いたときの k_x ,

k_y , k_z および γ , E_{atom} , β , a などを用いて、

$$E(k_x, k_y, k_z) = \text{} \quad (13)$$

となる。逆格子空間の原点から $\vec{x}$ の方向に半直線を考え、この半直線上でのエネルギー固有値

$E(k_x, 0, 0)$ を考えると、この方向の第1ブリルアン・ゾーンの境界において $k_x = \text{}$ であり、ここ

で、 $\frac{\partial E(k_x, 0, 0)}{\partial k_x} = \text{}$ となる。

問1：《文章 A》における空欄 ～ を適切な数式で埋めよ。

問2：《文章 B》における空欄 ～ を適切な数式で埋めよ。

問3：《文章 C》における空欄 ～ を適切な数式または数値で埋めよ。

問4：《文章 D》における空欄 ～ を適切な数式または数値で埋めよ。但し、 は
実関数で書け。

材料基礎学 B

〔問題3〕

高温領域で不規則相、低温領域で二相分離となるような A-B 二元系合金の二相分離の状態をモデル化した構造（以下、「二相分離構造」と呼ぶ）とエネルギーの関係について考察した以下の文章を読んで、問に答えよ。

〈文章1〉

二相分離構造を記述するために、まず図1(a)で示すような8格子点から構成される二次元正方格子点上に、構成元素AまたはBを配置するモデルを考えよう。ここで、 x および y 軸方向に周期境界条件を課しておく。格子内の最近接ペアがAとA、BとB、またはAとBで占有される場合、各々に対応した二体間相互作用エネルギーを E_{AA} 、 E_{BB} および E_{AB} と定義し、与えられた原子配置に対する系の内部エネルギー E は相互作用エネルギーの和で表されるとする。

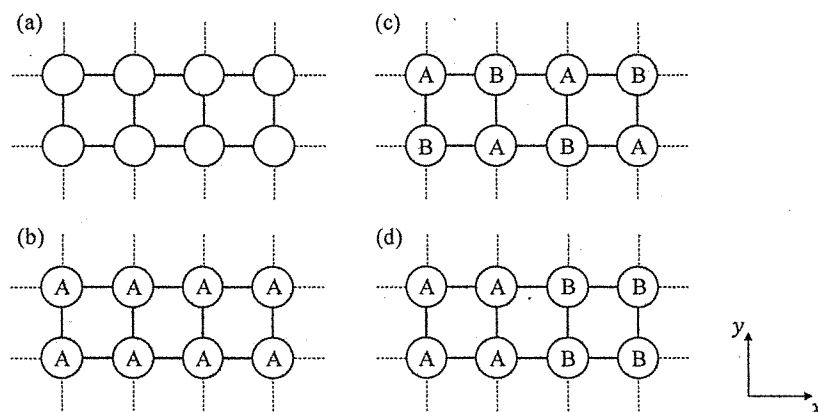


図1

このモデルではA単体の構造は図1(b)で表され、1原子あたりの内部エネルギーは周期境界条件に注意すると $16E_{AA}/8 = 2E_{AA}$ となることが分かる。同様にして、全てが異種原子ペアとなる規則構造の図1(c)、およびAとBに二相分離する図1(d)の1原子あたりの内部エネルギーは、それぞれ あ および い となる。

今、対象としている構造の形成エネルギー E_{form} の基準をA単体およびB単体の内部エネルギーと定義すれば、図1(d)の二相分離構造の1原子あたりの形成エネルギーは う となることが分かる。

図1のモデルは系のサイズが小さく、特に二相分離構造を考える際に境界条件の影響が無視できないと予想される。そこで図1の正方格子のサイズを拡張し、図2のように変数 N (N は2

材料基礎学 B

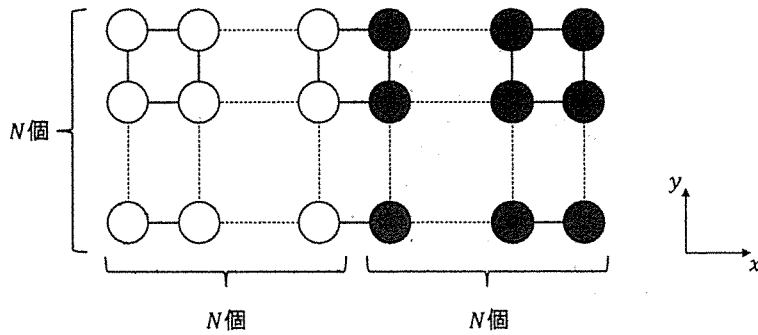


図2

以上の自然数)を用いて系のサイズが可変になったモデルを構築してみよう。図2では、 N^2 個の白丸の格子点に A 原子を、 N^2 個の灰色に塗りつぶした格子点に B 原子を配置し、図1と同様に x および y 軸方向に周期境界条件を課す。図1の場合と同様に考えれば、図2の二相分離構造の1原子あたりの形成エネルギーは え と書けるので、

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \text{ え } = 0$$

となる。したがって $N \rightarrow \infty$ の熱力学極限において、最近接の二体間相互作用を考えた上記のモデルでは、形成エネルギーに対する A-B 間の界面の影響は消えることが理解される。

〈文章2〉

系のサイズが十分大きいときに、二相分離構造の形成エネルギーが零になるという〈文章1〉の議論は妥当だろうか？この考察を進めるために、構成元素である A および B それぞれの単体の格子定数が異なる状況を考えてみよう。図3(a)は4格子点からなる A および B 単体各々の構造を、一辺の長さが L'_A および L'_B の正方形として解釈しなおした模式図である。また、図3(b)は

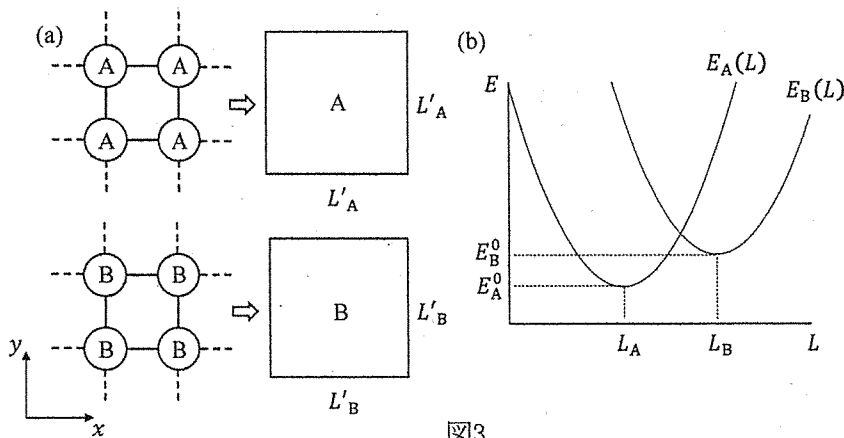
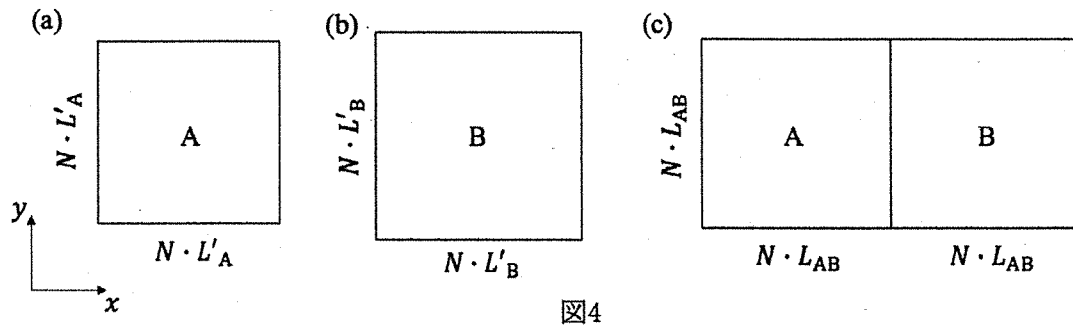


図3

材料基礎学 B

4 格子点に対応した正方形の一辺の長さを L としたときの、A および B 単体の内部エネルギー $E_A(L)$ および $E_B(L)$ の L 依存性の模式図であり、各々の極小点の座標が (L_A, E_A^0) と (L_B, E_B^0) で与えられている。ここで、 $E_A(L)$ と $E_B(L)$ は共に二階導関数が 2 となる二次関数であったとしよう。図 3 のような、内部エネルギーが格子定数に依存するモデルで図 2 に対応した二相分離構造の形成エネルギーを考えるために、図 4 に示した状況を考える。ただし図 2 と同様に、図 3 および図 4 では x および y 軸方向に周期境界条件が課されている。



まず図 4(a) および (b) はそれぞれ、図 3(a) に示した 4 格子点からなる A および B 単体の格子定数がそれぞれ L'_A および L'_B をとる構造を、各辺方向に N 倍ずつ拡張したモデルである。内部エネルギーが示量変数であることを考えれば、図 4(a) および図 4(b) それぞれの構造の内部エネルギーは お および か と書ける。

いま、図 4(a) と (b) の A、B 単体を接合して得られる二相分離構造として、周期境界条件を考慮して図 4(c) に示すようなモデルを構築した。このとき、A および B の領域はともに一辺が $N \cdot L_{AB}$ の正方形の形状となった。〈文章 1〉の図 2 の議論と同様に、内部エネルギーに対する A-B 領域間の界面の影響が無視できるとすれば、図 4(c) の構造の形成エネルギー $E_{\text{form}}^{(4c)}$ は き と書ける。ただし形成エネルギーの基準となる単体 A および単体 B は、各々の内部エネルギーが最小となる格子定数を取った場合を採用する。ここで、 $L_B = c \cdot L_A$ ($c > 1$) とおけば、図 4(c) の二相分離構造のエネルギーが最小となるのは

$$L_{AB} = \text{ } \cdot L_A$$

のときである。 の結果を用いれば、図 4(c) の構造の、「単位面積あたりの」形成エネルギーは c のみを用いて け と書くことができる。したがって $N \rightarrow \infty$ の熱力学極限では

材料基礎学 B

図4(c)の二相分離構造の単位面積当たりの形成エネルギーは非零の値をとり、これは〈文章1〉での議論と異なる結果を与える。

〈文章3〉

このように、〈文章1〉で構成した最近接の二体間相互作用に基づくモデルでは、〈文章2〉で議論した格子定数の違いに起因した、二相分離構造の形成エネルギーの熱力学極限での振る舞いは説明できない。そこで、図5に示すように x または y 軸に平行な方向の第 k 近接の二体間相互作用 $E_{pq}^{(k)}$ までを考慮したモデルを導入してみよう。図1と同様に、図5では x および y 軸方向に周期的境界条件が課されている。 $p, q \in \{A, B\}$ であり、簡単のため x または y 軸に平行な方向にのみ、二体間相互作用が働く場合を考える。

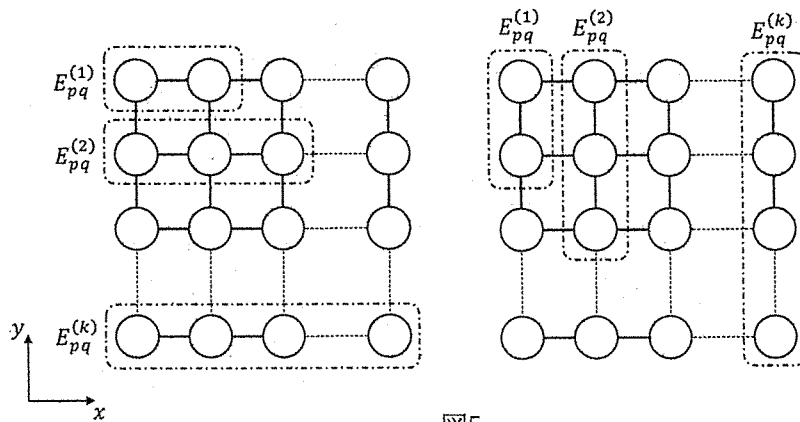


図5

したがって、〈文章1〉で用いた最近接の二体間相互作用とは $E_{AA}^{(1)} = E_{AA}$ 、 $E_{BB}^{(1)} = E_{BB}$ 、 $E_{AB}^{(1)} = E_{AB}$ の関係がある。図5の第 k 近接の二体間相互作用までを用いて、図2の二相分離構造の1原子あたりの形成エネルギーを求めると こ となる（ただし、 $k < N/2$ とする）。今、 k の値を一定に保ったまま $N \rightarrow \infty$ の熱力学極限をとれば

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \text{ こ } = 0$$

となることが分かる。

〈文章4〉

これまでの議論から、図5のようなモデルに基づいて、格子定数の違いに起因した二相分離構造の非零の形成エネルギーを説明するためには、無限個数の二体相関を考慮する必要がある

材料基礎学 B

ことが示唆される。この問題を克服する為の直接的なアプローチの一つとして、二体間相互作用の格子定数依存性を取り入れることがまず考えられる。このアプローチは図4(c)の二相分離構造の形成エネルギーの記述には有用である。一方で、弾性定数の方向依存性などを考慮すると、二相分離構造の形成エネルギーは一般に接合する界面方位に依存し、それを上述のアプローチに取り入れることは困難である。そこで、実空間上での複数の二体相関の情報を取り入れた、別の空間上での二体間相互作用エネルギーおよび構造の記述方法を考えてみよう。

簡単のため、図6(a)に示すような x 軸方向に1次元かつ等間隔に並んだ M 個の格子点から構成される1次元系(x 軸方向に周期境界条件を課しておく)を用意する。各格子点には図6(a)のようにインデックス l が0から $M-1$ まで割り振られている。

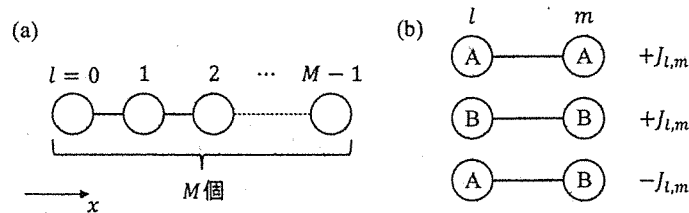


図6

今、図6(b)のように l 番目と m 番目の格子点と同種原子および異種原子の場合の二体間相互作用を $J_{l,m}$ および $-J_{l,m}$ としよう。さらに、 l 番目の格子点を占有する元素の情報を与える関数 $S(l)$ を次のように定義する：A原子の場合に $S(l) = +1$ 、B原子の場合に $S(l) = -1$ 。また、以降は $S(l)$ を S_l と表記する。このとき、図6(a)の1次元系の任意の配置に対する内部エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{l=0}^{M-1} \sum_{m=0}^{M-1} \left(J_{l,m} \cdot \boxed{\text{さ}} \right) \quad (1)$$

と書ける。〈文章1〉～〈文章3〉の考察で問題となっていたのは、 $M \rightarrow \infty$ の極限で考慮すべき二体間相互作用の種類が無数必要になりうる点であった。そこで、 S_l に関する以下のようなフーリエ変換を考えよう：

$$S_l = \sum_k U_k \cdot \boxed{\text{し}}, \quad U_k = \frac{1}{M} \sum_l S_l \cdot e^{ik \cdot l} \quad (2)$$

ただし、 i は虚数単位である。したがって、(1)～(2)式より、図6(a)の1次元系の任意の配置の内部エネルギーは

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} \left[\sum_{l,m} \boxed{\text{す}} \right] U_k^* \cdot U_k$$

材料基礎学 B

と書ける。ただし $U_{k'}^*$ は $U_{k'}$ の複素共役である。ここであらためて

$$J_{k,k'} = \sum_{l,m} \boxed{\text{す}}, \quad S_{k,k'} = U_{k'}^* \cdot U_k$$

と定義すれば、内部エネルギーは最終的に

$$E = \frac{1}{2} \sum_{k,k'} J_{k,k'} \cdot S_{k,k'} \quad (3)$$

と書ける。 $J_{k,k'}$ は実空間上の複数の二体間相互作用の情報を含み、 $S_{k,k'}$ は実空間をフーリエ変換した空間上で構造の二体相関の情報を記述することに対応している。 $J_{k,k'}$ が有限個数の $\{k,k'\}$ に対してのみ非零の値をとれば、二相分離構造の形成エネルギーの界面方位依存性を (3) 式から精度良く予測できることが期待される。

問 1 空欄 ～ を E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 2 空欄 を E_{AA} 、 E_{BB} 、 E_{AB} 、 N の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 3 空欄 と を N 、 L'_A 、 L'_B 、 L_A 、 L_B 、 E_A^0 、 E_B^0 の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 4 空欄 を N 、 L_A 、 L_{AB} 、 c の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 5 空欄 と を c を用いて埋めよ。

問 6 空欄 を N 、 k 、 n 、 $\{E_{AA}^{(n)}|n=1,\dots,k\}$ 、 $\{E_{BB}^{(n)}|n=1,\dots,k\}$ 、 $\{E_{AB}^{(n)}|n=1,\dots,k\}$ の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 7 空欄 を M 、 S_l 、 S_m の中から必要なものを用いて埋めよ。

問 8 空欄 と を M 、 k 、 k' 、 m 、 l 、 $J_{l,m}$ の中から必要なものを用いて埋めよ。

2025年度（令和7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. 受験番号・氏名を解答冊子、問題冊子の※印の箇所に記入すること。
3. 問題冊子は表紙と白紙1枚のほかに 5 ページである。
4. 解答冊子は持ち帰ってはならない。問題冊子の取り扱いは監督者の指示に従うこと。
5. 試験開始の合図の後、落丁・乱丁のないことをチェックすること。問題用紙・解答用紙に落丁・乱丁がある場合は試験監督に申し出ること。

受験番号	※
氏名	※

白紙

工業数学

[問題 1]

以下の行列 A に関する問 1, 問 2 に答えよ.

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ -12 & 4 & 3 \end{pmatrix}$$

問 1 A を対角化せよ.

問 2 漸化式 $a_{n+3} = 3a_{n+2} + 4a_{n+1} - 12a_n$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) を満たす実数列の一般項 a_n を a_0, a_1, a_2 を用いて表せ.

以下の行列 B に関する問 3 に答えよ.

$$B = E + xC, \quad E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & \cdots & 1 \end{pmatrix}$$

ただし, E は $n \times n$ 単位行列, C は全ての要素が 1 の $n \times n$ 行列, x は実数とする.

問 3 B の固有値を求めよ.

工業数学

[問題 2]

ベクトル解析に関する以下の問 1, 問 2 に答えよ. なお, 必要に応じて参考資料を参照して良い.

- 問 1 (a) 曲面 $x^2 + y^2 - z^2 = 0$ の点 A (3, 4, 5) における単位法線ベクトル $\hat{n}$ を求めよ. ただし, 座標系は 3 次元デカルト座標系とする.
- (b) スカラー場 $\psi = x^2 + y^2 - z^2$ の勾配の回転 $\text{rot}(\text{grad}\psi)$ を求めよ. ただし, 座標系は (a) と同じく 3 次元デカルト座標系とする.

- 問 2 (a) 3 次元空間において, 原点 O 以外の位置 $\mathbf{r}$ におけるベクトル場 $\mathbf{B}$ が

$$\mathbf{B} = \frac{\hat{\mathbf{r}}}{r^2}$$

で表されたとする (ただし $r = |\mathbf{r}|$. また $\hat{\mathbf{r}}$ は $\mathbf{r}$ 方向の単位ベクトルである). このとき, 原点 O 以外の点における $\text{div}\mathbf{B}$ を求めよ.

- (b) 同じく 3 次元空間において, 原点 O 以外の位置 $\mathbf{r}$ におけるベクトル場 $\mathbf{B}$ が

$$\mathbf{B} = r^2 \hat{\mathbf{r}}$$

で表されたとする (ただし $r = |\mathbf{r}|$. また $\hat{\mathbf{r}}$ は $\mathbf{r}$ 方向の単位ベクトルである). このとき, 原点 O 以外の点における $\text{div}\mathbf{B}$ を求めよ.

(次頁に続く)

工業数学

【参考資料】

3次元デカルト座標系の x 方向, y 方向, z 方向の基底ベクトルをそれぞれ $\hat{i}, \hat{j}, \hat{k}$ で表す. このとき, スカラー場 φ の勾配 $\text{grad}\varphi$ は

$$\text{grad}\varphi \equiv \frac{\partial\varphi}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\hat{k}$$

で定義される.

また, ベクトル場 $\mathbf{A} = A_x\hat{i} + A_y\hat{j} + A_z\hat{k}$ の発散 $\text{div}\mathbf{A}$ と回転 $\text{rot}\mathbf{A}$ はそれぞれ

$$\text{div}\mathbf{A} \equiv \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z}$$

$$\text{rot}\mathbf{A} \equiv \left(\frac{\partial A_z}{\partial y} - \frac{\partial A_y}{\partial z} \right) \hat{i} + \left(\frac{\partial A_x}{\partial z} - \frac{\partial A_z}{\partial x} \right) \hat{j} + \left(\frac{\partial A_y}{\partial x} - \frac{\partial A_x}{\partial y} \right) \hat{k}$$

で定義される.

工業数学

[問題 3]

次式の積分で定義される関数 $J(\lambda)$ を求めるために、以下の問 1、問 2、問 3 に答えよ。

$$J(\lambda) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{\lambda x}}{(e^x + 1)^2} dx \quad (\lambda \text{ は } 0 < \lambda < 2 \text{ の範囲をとる実数}) \quad (1)$$

問 1 複素関数 $h(z) = \frac{e^{\lambda z}}{(e^z + 1)^2}$ の複素 z 平面上の特異点と留数を求めよ。

問 2 次式の積分 $I(\lambda)$ を $J(\lambda)$ を用いて表せ。

$$I(\lambda) = \oint_C \frac{e^{\lambda z}}{(e^z + 1)^2} dz \quad (2)$$

ただし、積分経路 C は図 1 に示す、 $C_1 (-\infty \rightarrow \infty)$, $C_2 (\infty \rightarrow \infty + 2\pi i)$, $C_3 (\infty + 2\pi i \rightarrow -\infty + 2\pi i)$, $C_4 (-\infty + 2\pi i \rightarrow -\infty)$ で構成される閉路である。

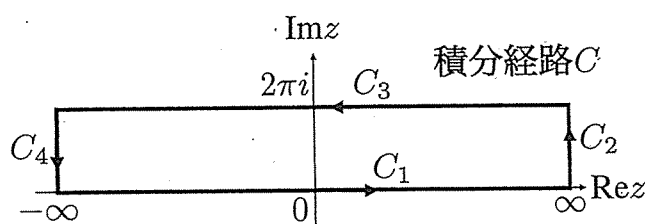


図 1.

問 3 $J(\lambda)$ を求めよ。また、 $\lambda = 1 + \delta$ において、 $J(\lambda)$ を δ の 2 次までで展開せよ。

次に、次式の積分を計算することを考える。ただし、 β, μ は正の実数である。

$$K \equiv \int_0^{\infty} a(x) f(x) dx, \quad f(x) = \frac{1}{e^{\beta(x-\mu)} + 1} \quad (3)$$

ここで $a(x)$ は $x \geq 0$ で無限回微分可能な関数である。このとき、 K は部分積分を行って、

$$K = [A(x)f(x)]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} A(x)f^{(1)}(x)dx = - \int_0^{\infty} A(x)f^{(1)}(x)dx \quad (4)$$

と書ける。ただし、 $f^{(1)}(x) = \frac{d}{dx}f(x)$, $A(x) = \int_0^x a(t)dt$ であり、 $A(x)f(x) \rightarrow 0 (x \rightarrow \infty)$ であるとする。さらに $A(x)$ を

$$A(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^{(n)}(\mu)}{n!} (x - \mu)^n, \quad A^{(n)}(x) = \frac{d^n}{dx^n} A(x) \quad (5)$$

(次頁に続く)

工業数学

と $x = \mu$ の周りで展開すると, K は

$$K = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{A^{(n)}(\mu)L_n}{n!}, \quad L_n = - \int_0^{\infty} (x - \mu)^n f^{(1)}(x) dx \quad (6)$$

と書ける. 以下の問 4, 問 5 に答えよ.

問 4 $f^{(1)}(x)$ を求めよ.

問 5 β が大きい ($\beta\mu \gg 1$) 場合, $f(x)$ は図 2 に示すように, $x = \mu$ の付近で急峻に 1 から 0 に変化する階段状の関数となり, $f^{(1)}(x)$ は $x = \mu$ の近傍のみで有意な値をとる関数となる. 従って式 (4) の積分には $x = \mu$ 近傍のみが寄与するため, K は式 (6) の展開の低次までで良く近似でき, L_n の積分の下限は $-\infty$ に置き換えることができる. 以上を踏まえ, β が大きい場合の K を $n \leq 2$ で展開した形で求めよ.

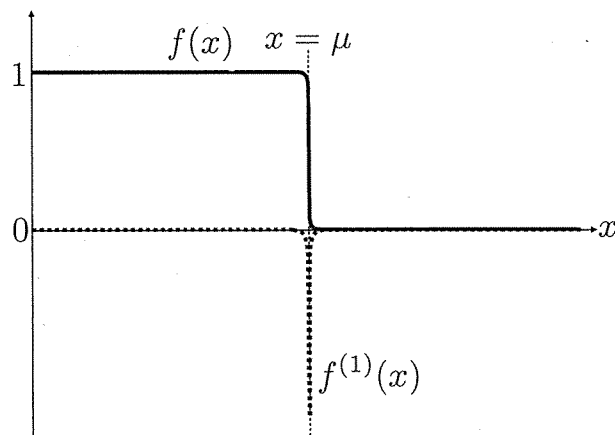


図 2