

問題 1 1 量子物性 正答例

出題意図

I 量子力学の典型的な問題です。波動方程式、波動関数、固有値に関する基礎知識を問いました。

II 金属の自由電子のエネルギー状態を、量子力学を適用して考える問題です。固体電子論の基礎知識を問いました。

III 半導体のキャリア数密度とその温度依存性を、固体物理学の知識に基づいて求める問題です。半導体に特有の電子状態に関する基礎知識を問いました。

I

(1)

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

(2) 井戸の中では $V(x) = 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \psi(x)$$

$k \equiv \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ において

$$\frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = -k^2 \psi(x)$$

この微分方程式の解は

$$\psi(x) = A \cos kx + B \sin kx$$

境界条件を適用

$$A \cos \frac{kL}{2} + B \sin \frac{kL}{2} = 0$$

$$A \cos \frac{kL}{2} - B \sin \frac{kL}{2} = 0$$

$A=0$ で $\sin \frac{kL}{2} = 0$, つまり整数 n を使って, $\frac{kL}{2} = n\pi$

および

$B=0$ で $\cos \frac{kL}{2} = 0$, つまり整数 n を使って, $\frac{kL}{2} = \frac{\pi}{2}(2n+1)$

$n=0$ は波動関数として無意味なので、 $k = \frac{n\pi}{L}$ として波動関数の解は、

$$\psi(x) = A \cos kx \quad (n=1,3,5,\dots)$$

$$\psi(x) = B \sin kx \quad (n=2,4,6,\dots)$$

波動関数を規格化すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \text{ より}$$

$$A = B = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

したがって

$$-\frac{L}{2} < x < \frac{L}{2} \text{ では}$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi}{L} x \quad (n=1,3,5,\dots)$$

$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi}{L} x \quad (n=2,4,6,\dots)$$

$$x \leq -\frac{L}{2}, \frac{L}{2} \leq x \text{ では}$$

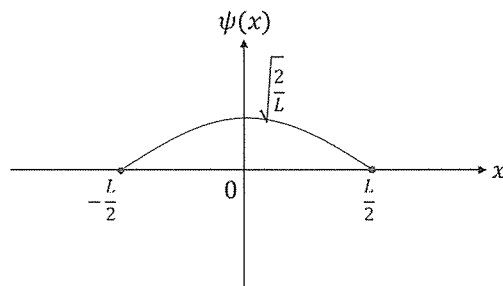
$$\psi(x) = 0$$

対応するエネルギー固有値は、

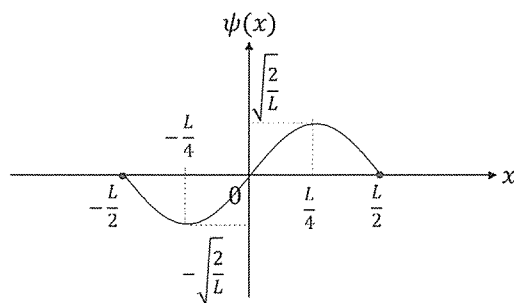
$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2$$

(3)

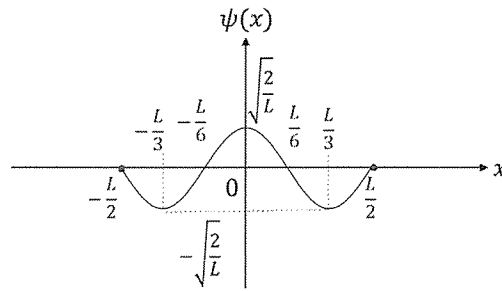
最低



2 番目



3 番目



(4) $V_0 = \infty$ の場合の波動関数は井戸の外 ($x \leq -\frac{L}{2}, \frac{L}{2} \leq x$) では 0 であるが, V_0 が有限な大きさの場合は井戸の外でも 0 にならず波動関数が染み出す。

II

(1)

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} |\mathbf{k}|^2 = \frac{\hbar^2}{2m} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

(2)

$$\frac{2\pi}{L}$$

(3) 波数空間で 1 つの格子点 (状態) が占める体積は $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3$ で, ここに上下スピンの 2 個の電子が収容される。金属中の全電子数は $N = nL^3$ 個で, 収容するのに必要な格子点の数はその半分。それがフェルミ波数を半径とする球の中の格子点の数に等しい。

$$\frac{N}{2} = \frac{nL^3}{2} = \frac{\frac{4\pi}{3} k_F^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3}$$

したがって、

$$\therefore k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$\therefore E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$$

(4) この場合, 電子数密度は原子密度に等しいので,

$$\left(\frac{1}{a}\right)^3 = n$$

第 1 ブリュアンゾーンは波数空間で以下の範囲の立方体となる。

$$-\frac{\pi}{a} \leq k_x, k_y, k_z \leq \frac{\pi}{a}$$

その内部に存在する格子点の数 (状態数) は

$$\frac{\left(\frac{2\pi}{a}\right)^3}{\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3} = \left(\frac{L}{a}\right)^3 = nL^3$$

各状態には上下スピンの2個の電子が収容できるので、 $2nL^3$ 個を配置できる。

III

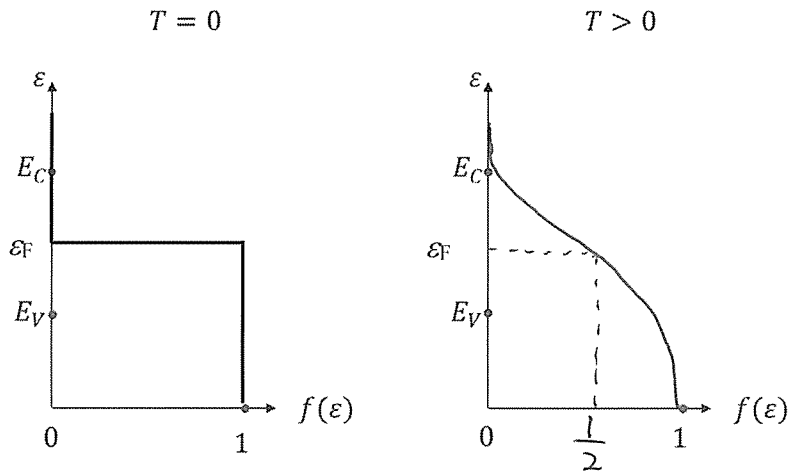
(1) 直接遷移型半導体 or 直接バンドギャップ半導体

GaAs、GaN など

(2) 禁制帯 or バンドギャップ

$$(3) m_e = \hbar^2 / \left(d^2 \varepsilon_c(k) / dk^2 \right)$$

(4)



$$(5) n = \int_{E_C}^{\infty} g_c(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon = \int_{E_C}^{\infty} A \sqrt{\varepsilon - E_C} \times \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - E_F}{k_B T} + 1} d\varepsilon$$

ここでフェルミ分布をマクスウェル分布で近似する。

$$\frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - E_F}{k_B T} + 1} \approx \frac{1}{\exp \frac{\varepsilon - E_F}{k_B T}} = \exp \frac{-(\varepsilon - E_F)}{k_B T}$$

よって

$$n = \int_{E_C}^{\infty} A \sqrt{\varepsilon - E_C} \times \exp \frac{-(\varepsilon - E_F)}{k_B T} d\varepsilon$$

変数を置き換える。

$$x \equiv \frac{\varepsilon - E_C}{k_B T}$$

$$n = \int_0^{\infty} A \sqrt{k_B T x} \times \exp \frac{-(E_C - E_F)}{k_B T} \times \exp(-x) \times k_B T dx$$

$$n = A(k_B T)^{3/2} \exp \frac{-(E_C - \varepsilon_F)}{k_B T} \int_0^\infty \sqrt{x} \exp(-x) dx = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} \exp \frac{-(E_C - \varepsilon_F)}{k_B T}$$

$$(6) \quad p = \int_{-\infty}^{E_V} g_V(\varepsilon) (1 - f(\varepsilon)) d\varepsilon$$

したがって

$$(ア) \quad E_V \quad (イ) \quad -\infty \quad (ウ) \quad g_V(\varepsilon)(1 - f(\varepsilon))$$

(7) 価電子帯の正孔数密度 p は以下のように求められる。

$$p = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} \exp \frac{-(\varepsilon_F - E_V)}{k_B T}$$

$n=p$ の関係より,

$$\exp \frac{-(E_C - \varepsilon_F)}{k_B T} = \exp \frac{-(\varepsilon_F - E_V)}{k_B T}$$

$$\therefore \varepsilon_F = \frac{E_C + E_V}{2}$$

$$(8) \quad n_i(T) = \sqrt{np} = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} \sqrt{\exp \frac{-(\varepsilon_F - E_V) - (E_C - \varepsilon_F)}{k_B T}} = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} \sqrt{\exp \frac{-(E_C - E_V)}{k_B T}}$$

$$n_i(T) = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} (k_B T)^{3/2} \exp \frac{-(E_C - E_V)}{2k_B T}$$

よって

$$\therefore \alpha = \frac{3}{2}$$

$$\therefore \beta = \frac{E_C - E_V}{2}$$

問題12 材料物理化学 解答例

I

<出題意図>

混合溶液の基本的な熱力学、活量・活量係数やその溶液のモデルの違い、または状態図との関連の理解度を問いました。

- (1) 理想溶液は混合のエントロピー $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ であり、またランダムに成分 A と成分 B が混ざっているため混合のエントロピーが $\Delta_{\text{mix}}S = -R(x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A))$ であらわされる溶液であるのに対して、正則溶液は混合のエントロピーは同様であるが混合のエントロピーが $\Delta_{\text{mix}}H \propto x_A(1 - x_A)$ であらわされる溶液である。
- (2) $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{ideal}} = RT(x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A))$
- (3) マルグレスの式
- (4) $\Delta_{\text{mix}}G^{\text{reg}} = RT(x_A \ln x_A + (1 - x_A) \ln(1 - x_A)) + \Omega x_A(1 - x_A)$
- (5) 純粋状態のモルギブズエネルギーが等しく、 $x_A = 0.5$ で上部臨界溶解温度が現れたので $\Omega = 2RT$ となる。よって $\Omega = 2RT = 2 \times 8.31 \times 600 = 9.97 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
- (6) $\Omega = 2RT$ より $\ln \gamma_A = 2(1 - x_A)^2 = 2 \times 0.500 \times 0.500 = 0.500$ よって $\gamma_A = e^{0.5} = 1.65$ 、活量は $a_A = 0.500 \times 1.65 = 0.825$

II

<出題意図>

化学反応において反応ギブズエネルギーやその反応に基づいた酸化物のエリンガム図への理解度を問いました。

- (1) 標準反応エンタルピーや標準反応エントロピーが温度にかかわらずほぼ変わらないため
- (2) 線 1 : $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$
線 2 : $2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$
線 3 : $(4/3)\text{Al} + \text{O}_2 = (2/3)\text{Al}_2\text{O}_3$
- (3) 上記の反応式に対して凝集相（金属相と金属酸化物相）の活量を 1 とした場合は、縦軸である標準反応ギブズエネルギーはすべて $RT \ln p_{\text{O}_2}$ となる。よって、図中の線 1 ～線 3 は金属と金属酸化物が共存を示す平衡酸素分圧に対応する。したがって、標準反応ギブズエネルギーの大小が、その温度における酸化のし易さに対応する。
- (4) $p_{\text{CO}} = p_{\text{CO}_2}$ に保持した雰囲気中で $\text{FeO} + \text{CO} = \text{Fe} + \text{CO}_2$ で示される酸化鉄の還元反応が平衡する温度を示す。

問題13 金属材料学 出題意図・解答例

I

結晶の構造解析に用いられる X 線の基本的な性質に関する知識を問いました。

① : 電場、② : 磁場、③ : c/λ 、④ : hc/λ 、⑤ : h/λ 、⑥ : 特性 X 線、⑦ : 連続 X 線、⑧ : eV 、⑨ : $mv^2/2$ 、⑩ : $\lambda_{\min} = hc/eV$ 、⑪ : 粒子性、⑫ : 波動性

※ ①および②は逆の順番でも可。

※ ⑪および⑫は逆の順番でも可。

II

透過法による X 線回折測定における X 線の吸収と透過の現象に関する基本的な知識を問いました。

(1)

線吸収係数の定義より、

$$-\frac{dI(x)}{I(x)} = \mu dx$$

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -\mu dx$$

両辺を積分することにより、

$$\ln I(x) = -\mu x + C$$

$$I(x) = e^C e^{-\mu x}$$

$x=0$ のとき、 $I=I_0$ であるので、

$$I_0 = e^C$$

よって、

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x}$$

(2) $\frac{\ln 2}{\mu}$

(3) $\mu = \kappa\rho$

(4) $\frac{\ln 2}{0.8d \frac{ax+by+3cz}{a+b+3c}}$

III

金属の代表的な結晶構造である面心立方構造における基本的な幾何学，粉末 X 線回折測定の結果を解釈するための思考力を問いました。

(1) $\frac{4M}{N_A a^3}$

(2) 最近接原子 配位数：12 個、距離： $\frac{a}{\sqrt{2}}$

第 2 近接原子 距離： a

(3) $\frac{\sqrt{2}a}{4}$

(4) $\frac{\pi\sqrt{2}}{6}$

(5) 4 面体サイト $\left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)r = \left(\sqrt{\frac{3}{2}} - 1\right)\frac{\sqrt{2}a}{4}$ 、8 面体サイト $(\sqrt{3} - 1)r = (\sqrt{3} - 1)\frac{\sqrt{2}a}{4}$

(6) $F_{hkl} = f[1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]$

(7) 1 0 0、1 1 0、2 1 0、2 1 1

(8) 1 1 1、2 0 0、2 2 0、3 1 1

(9) $16f^2$