2022年度（令和4年度）大学院工学研究科（博士前期課程）
専門試験問題
（物理工学系プログラム　材料機能）

注 意 事 項

1．試験開始の指示があるまで，この問題冊子を開いてはいけません。
2．問題は，1ページから11ページまであります。解答用紙は，4枚あります。ページの脱落等に気付いたときは，手をあげて監督者に知らせてください。
3．下記表の問題を全て解答してください。1題につき解答用紙1枚を使用して解答してください。解答用紙の追加配付はありません。

問題番号	出題科目
11	基礎物理数学
12	固体物理
13	材料物理化学
14	材料科学

4．監督者の指示に従って，問題番号，志望プログラム及び受験番号を4枚の解答用紙の該当欄に必ず記入してください。
5．計算用紙は，問題冊子の白紙ページを利用してください。
6．解答用紙の裏にも解答を記入する場合には，表と上下を逆にして記入してください。
7．机の上には，受験票，黒の鉛筆・シャープペンシル，消しゴム，鉛筆削り及び時計（計時機能だけのもの）以外の物を置くことはできません。
8．コンパス及び定規等は，使用できません。
9．時計のアラーム（計時機能以外の機能を含む。）は，使用しないでください。
10．スマートフォン，携帯電話，ウェアラブル端末等の音の出る機器を全て机の上に出し，それらの機器のアラームを解除してから，電源を切り，かばん等に入れてください。
11．試験終了まで退室できません。試験時間中に用がある場合は，手をあげてください。
12．試験終了後，この問題冊子は持ち帰ってください。

問題11　基礎物理数学　設問全てについて解答すること。設問Ⅰの解答を解答用紙のおもて面に，設問ⅡとⅢの解答を解答用紙のうら面にそれぞれ記入すること。また，最終的な解答結果には下線を用いて明記すること。

Ⅰ　次の（１）～（３）の問いについて答えよ。解答は，解答用紙のおもて面に記入すること。

（１）　行列式を利用して図1a，図1bの平行四辺形の面積および図1cの平行六面体の体積を求めよ。

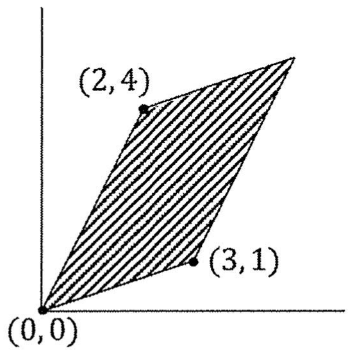

図1a

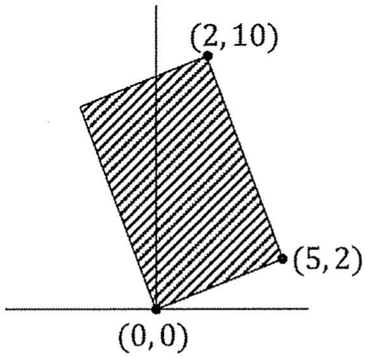

図1b

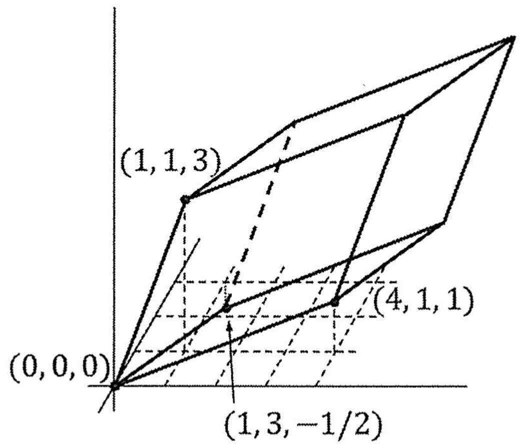

図1c

（２）　$\boldsymbol{A} = (-3, 2, -6)$，$\boldsymbol{B} = (-1, 4, 3)$とする。

(2a)　$\boldsymbol{A} \times \boldsymbol{B}$を求めよ。

(2b)　$\boldsymbol{A}$と$\boldsymbol{B}$に垂直な単位ベクトルを求めよ。

（3） 図2に体心立方格子（BCC格子）の単位格子を示す。格子定数はaとする。図中のベクトル$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$はBCC格子の基本並進ベクトルである。

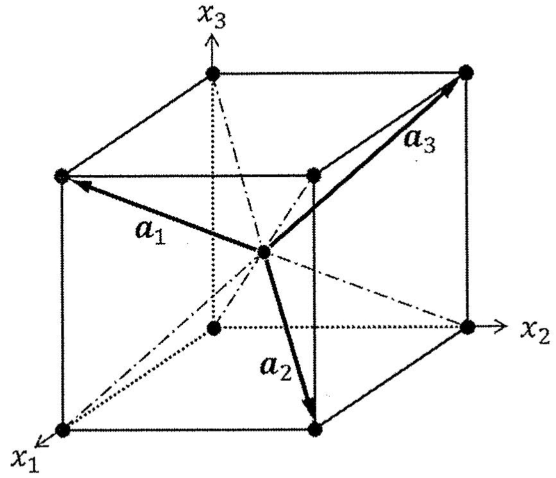

図2

（3a） 格子定数aを用いて基本並進ベクトル$\boldsymbol{a}_1$，$\boldsymbol{a}_2$，$\boldsymbol{a}_3$をそれぞれ(x_1, x_2, x_3)の形で表せ。

（3b） 基本並進ベクトルを稜線とする平行六面体を基本単位格子と呼ぶ。BCC格子の基本単位格子の体積を求めよ。計算過程を示すこと。

（3c） 物性物理では結晶構造の解析やバンド計算等でしばしば逆格子を用いる。逆格子の定義式は以下の通りである。

$$\boldsymbol{b}_1 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3}{\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)} \qquad \boldsymbol{b}_2 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_3 \times \boldsymbol{a}_1}{\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)} \qquad \boldsymbol{b}_3 = 2\pi \frac{\boldsymbol{a}_1 \times \boldsymbol{a}_2}{\boldsymbol{a}_1 \cdot (\boldsymbol{a}_2 \times \boldsymbol{a}_3)}$$

BCCの逆格子$\boldsymbol{b}_1$，$\boldsymbol{b}_2$，$\boldsymbol{b}_3$をそれぞれ(x_1, x_2, x_3)の形で表せ。

以下の設問Ⅱ，Ⅲの解答は，解答用紙のうら面に記入すること。

Ⅱ　次の（1）～（3）に示すベクトル$\boldsymbol{V}$の発散$\boldsymbol{\nabla}\cdot\boldsymbol{V}$を求めよ。ただし微分演算子$\boldsymbol{\nabla}$（ナブラ）は

$$\boldsymbol{\nabla}=\frac{\partial}{\partial x}\boldsymbol{i}+\frac{\partial}{\partial y}\boldsymbol{j}+\frac{\partial}{\partial z}\boldsymbol{k}$$

で定義され，$\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$はデカルト座標系における正規直交基底ベクトルである。また問題文中のベクトル $\boldsymbol{r}$ は $\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{i}+y\boldsymbol{j}+z\boldsymbol{k}$ である。

（1）$\boldsymbol{V}=\boldsymbol{r}$

（2）$\boldsymbol{V}=\boldsymbol{\nabla}\frac{1}{|\boldsymbol{r}|}$　（ただし$|\boldsymbol{r}|=0$を除く）

（3）$\boldsymbol{V}=\boldsymbol{r}\times(z\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{r})$

Ⅲ　次の（1），（2）の問いについて答えよ。

（1）次の1階常微分方程式

$$\frac{df(t)}{dt}+\alpha f(t)=\exp(-\beta t),\qquad f(t=0)=0\qquad\cdots\quad ①$$

の解を求める。ここで$\alpha,\beta(\neq\alpha)$はある定数である。以下の設問に答えよ。

(1a)　$f(t)=g(t)\exp(-\alpha t)$と置いて，①式を$g(t)$に対する微分方程式に書き換えよ。

(1b)　微分方程式①の解を求めよ。

（2）次の連立微分方程式

$$\frac{dx(t)}{dt}=v(t),$$

$$\frac{dv(t)}{dt}=-v(t)+\alpha x(t)$$

の解を求める。ここでαはある定数とし，初期条件は$x(t=0)=1$, $v(t=0)=0$で与えられる。以下の設問に答えよ。

(2a)　$\alpha=2$のとき，微分方程式の解$x(t)$を求めよ。

(2b)　$\alpha=-\frac{1}{4}$のとき，微分方程式の解$x(t)$を求めよ。

問題 12　固体物理　設問すべてについて解答すること。

Ⅰ　次の文章を読み、（1）～（4）の問いに答えよ。

絶縁体には伝導電子が存在しないので、電場を印加しても導体と異なり電流は流れないが、誘電分極が発生する。そのため絶縁体を誘電体ともいう。誘電分極の機構には、(A)　　分極、(B)　　分極、(C)　　分極の 3 種類がある。(A)　　分極は、印加された電場によって物質を構成する原子やイオン内で、原子核と電子が相対的に変位することによって発生する。(B)　　分極は、正負イオンで構成されている物質において、電場により各イオンが相対的に変位することから起きる。(C)　　分極は、物質を構成する(D)　　性分子が、電場を印加すると方向を変え配列して生じる。分極 $\boldsymbol{P}$ は、単位体積の物質中に誘起される電気双極子モーメントのベクトル和で定義される。比較的電場が弱い場合、通常の誘電体では分極 $\boldsymbol{P}$ は印加電場 $\boldsymbol{E}$ に比例し、①式のように表される。

$$\boldsymbol{P} = \varepsilon_0 \chi \boldsymbol{E} \qquad ①$$

ここで比例係数χを物質の(E)　　という。物質の誘電率εと(E)　　の間には、②式の関係がある。

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi) \qquad ②$$

ε_0は真空の誘電率である。つまり、誘電率は、誘起される分極の大きさを反映した物理量で、物質の誘電性の指標である。

電場が時間とともに周期的に変化する場合、誘電率は一定値ではなく、周波数によって異なる値をとるので、誘電関数と呼ばれる。また、このような誘電率の周波数依存性を誘電(F)　　という。電場の周波数が高くなると、しだいに分極が生じなくなるが、分極がほぼ消滅する周波数は 3 種類の分極によって異なる。周波数が無限に高い極限では、誘電率の値は(G)　　に近づく。

（1）　空欄(A)～(G)に入る語句を記せ。

（2）一重下線＿＿＿を引いた箇所について、理由を説明せよ。

（3）二重下線＿＿＿を引いた箇所について、電場の周波数を上げていったときに、最も低い周波数で発生しなくなる分極は(A)、(B)、(C)のどれか。

（4）一般に、可視光の周波数の領域での誘電率に寄与する分極は、(A)、(B)、(C)のどれか。

Ⅱ　Ⅰの問題文中の空欄(A)の機構の分極による誘電関数を、ローレンツモデルを使って求める。ここでは、原子を原子核とバネで結ばれた電子でモデル化し、振動電場下での電子の運動を導き出す。原子核の質量は電子の質量よりもはるかに大きいので、電子のみが運動すると考えてよい。そこで、図1に示すように、電荷 q を持つ質量 m の粒子が、バネ定数 k のバネにつながれた調和振動子を考える。粒子の平衡位置からの変位を x とする。（1）～（6）の問いに答えよ。

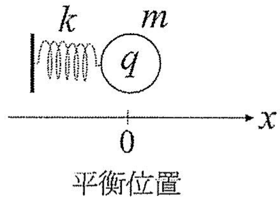

図1　分極のモデル

（1）この調和振動子の固有角振動数 ω_0 を問題文中の記号を使って示せ。

次式で表される角振動数 ω、振幅 E_0 の振動電場 $E(t)$ を x 方向に印加した。

$$E(t) = E_0 e^{-i\omega t} \qquad ③$$

（2）粒子の運動方程式を記せ。

（3）粒子の運動にともなって、双極子モーメント qx が発生する。運動方程式を解いて粒子の変位 x を求め、分極 P と電場 $E(t)$ の間の関係式を示せ。ただし、単位体積中に N 個の調和振動子が存在し、双極子間の相互作用は無視できると考えよ。N、m、q、k、ω、ω_0 から必要な記号を用いて解答すること。

（4）Ⅰの問題文を参照し、誘電関数 $\varepsilon(\omega)$ を表す数式を示せ。ε_0、N、m、q、k、ω、ω_0 から必要な記号を用いて解答すること。

現実の物質ではエネルギー損失が生じるので、速度に比例する抵抗力が粒子に作用すると考えて運動方程式を修正する。抵抗力を次式で表す。

$$-\gamma \frac{dx}{dt} \qquad ④$$

（5）この場合、一般に誘電率は$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$のように複素数となる。誘電関数の実部$\varepsilon_1(\omega)$と虚部$\varepsilon_2(\omega)$の関数形を、それぞれ、横軸を角振動数$\omega$として模式的なグラフに描け。図２を解答用紙に描き写して用いよ。

（6）複素誘電率の虚部の大きさは、物質のどのような特性を表しているか述べよ。

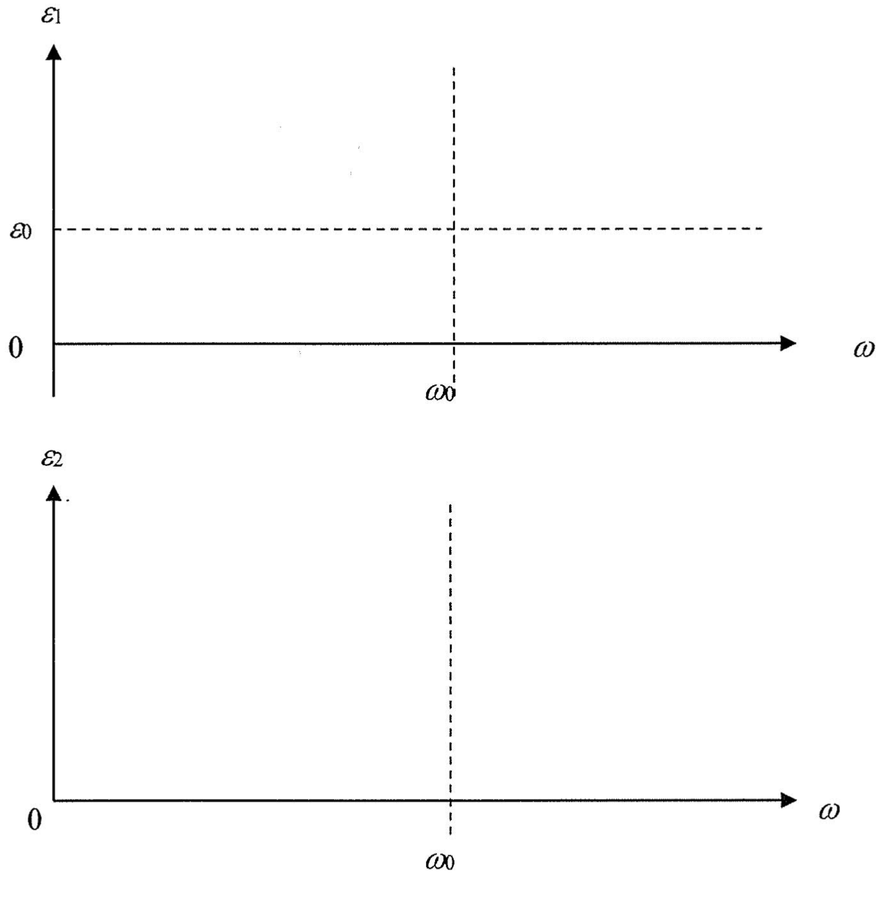

図２　複素誘電率のグラフ

問題 13　材料物理化学　設問すべてについて解答すること。また、気体定数を R、絶対温度を T、自然対数を表す対数記号を ln として、必要に応じて適宜解答に用いよ。

I　成分Ａ、Ｂ、Ｃについて A、B を反応系物質、C を生成系物質として以下の反応が存在すると仮定する。次の（１）～（３）の問いについて答えよ。

$$\alpha \mathrm{A} + \beta \mathrm{B} \rightleftarrows \gamma \mathrm{C} \qquad \alpha、\beta、\gamma \text{ は化学量論係数}$$

（１）上記の反応に対し右側に進行する反応を順反応、左側に進行する反応を逆反応と定義する。各成分の化学ポテンシャルをそれぞれ μ_A、μ_B、μ_C とした時、反応ギブズエネルギー $\Delta_r G$ を化学ポテンシャルを用いて示せ。

（２）$\Delta_r G$ を正負の場合に分け、それぞれの反応の名称と反応の進行方向について説明せよ。

（３）反応において平衡状態は標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ によって表される。各成分の活量をそれぞれ a_A、a_B、a_C とした時、$\Delta_r G^\circ$ を活量を用いて示せ。

II　標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^\circ$ において、例えば金属等と酸素が反応して酸化物が生成する反応では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依存せず近似的に一定と見なせる場合が多い。下記の銅の酸化反応において、次の（１）～（３）の問いについて答えよ。

反応式ⅰ：　$4\mathrm{Cu(solid)} + \mathrm{O_2(gas)} \rightleftarrows 2\mathrm{Cu_2O(solid)}$

反応式ⅱ：　$2\mathrm{Cu_2O(solid)} + \mathrm{O_2(gas)} \rightleftarrows 4\mathrm{CuO(solid)}$

（１）反応式ⅰに対して $\Delta_r G^\circ$ を示せ。ただし、凝集相は共存しているとし、また気体は理想気体として成分Ｘの活量 a_X は分圧 p_X として表せるものとする。

（２）様々な酸化物等の酸素分圧に対する安定性を図的に示すために、反応式ⅰおよびⅱのように反応式において酸素の化学量論係数を"１"で統一すると便利である。そのようにして横軸を T、縦軸を各反応の $\Delta_r G^\circ$ としてグラフ化した図（例えば次頁図１）を何と言うか。また、酸素の化学量論係数を"１"で統一する理由を述べよ。

（３）図１は反応式ⅰおよびⅱの $\Delta_r G^\circ$ のある温度範囲をグラフ化したものである。グラフ内の反応①および②がそれぞれ反応式ⅰおよびⅱのどちらに対応するか述べよ。また、反応①および②の線で区切られた領域ⓐ、ⓑ、ⓒにおいてそれぞれ銅はどのような状態が安定か説明せよ。

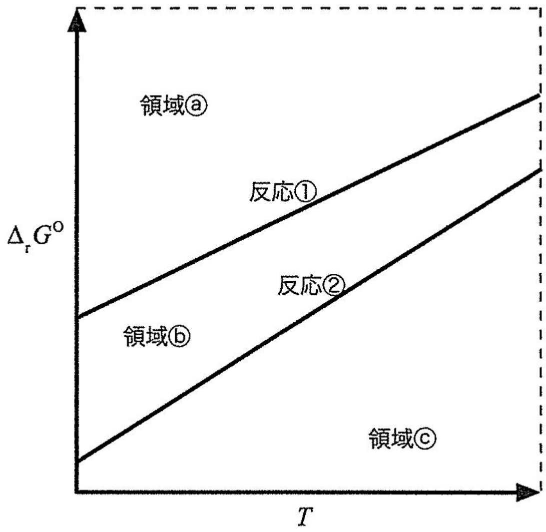

図 1

Ⅲ　以下のアンモニアの合成反応について、次の（1）～（2）の問いについて答えよ。

$$N_2(\text{gas}) + 3H_2(\text{gas}) \rightleftarrows 2NH_3(\text{gas})$$

（1）標準反応エンタルピーは $\Delta_r H^{\circ} = -92.2\,\text{kJmol}^{-1}$ で温度に対して一定と見なせるものとする。今、300K の時に平衡定数は $\ln K_{300\text{K}} = 13.3$ であったとする。500K の時の平衡定数 $\ln K_{500\text{K}}$ を有効数字３桁で求めよ。なお、$R = 8.31\,\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ とする。

（2）この反応は昇温につれて平衡がどちらの方に移行するか根拠とともに説明せよ。

問題 14　材料科学　設問全てについて解答すること。

I　次の文章は，X 線回折測定の光学系に関する記述である。次の（1）～（2）の問いについて全て答えよ。

様々な機能性材料の性質は，構成元素の並び方，即ちその結晶構造に深く関係している。そのため，結晶構造を実験的に決定することができる粉末X線回折測定は，機能性材料研究において重要な実験手法の一つである。図１および図２は，粉末X線回折測定に用いられる光源，試料，検出器の代表的な実験配置である。それぞれ，開発した研究者の名前を取り，図１は（　①　）光学系，図２は（　②　）光学系と呼ばれる。

（　①　）光学系は，反射法に属し高強度・中角度分解能のデータが得られるため，汎用性が高い光学系である。一方，（　②　）光学系は，透過法にも属し高角度分解能・対称的な回折ピークが得られるため，（　①　）光学系に比べて，より精度の高い結晶構造解析を行うことが可能である。

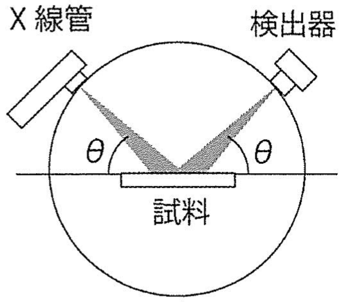

図 1

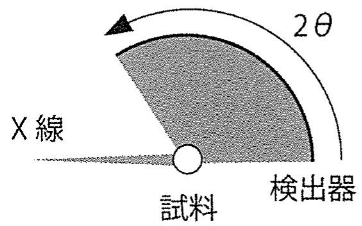

図 2

（1）　文中の（　①　）および（　②　）に当てはまる人物の名前を記述せよ。なお，人物名は１名とは限らない。

（2）　粉末X線回折測定による結晶構造解析は，微細な粒径を有する粉末状の試料を用いる必要がある。その理由を説明せよ。

II シリコンは図３に示すダイヤモンド構造を有する物質である。ダイヤモンド構造は２組の同じ原子からできた面心立方格子を対角線長に 1/4 だけずらした構造である。図４は銅ターゲットにより発生させた特性X線を用いて測定したシリコンの粉末Ｘ線回折測定の結果である。次の（1）～（5）の問いに全て答えよ。

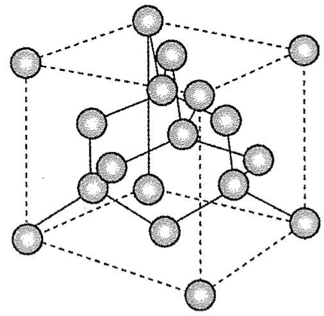

図３

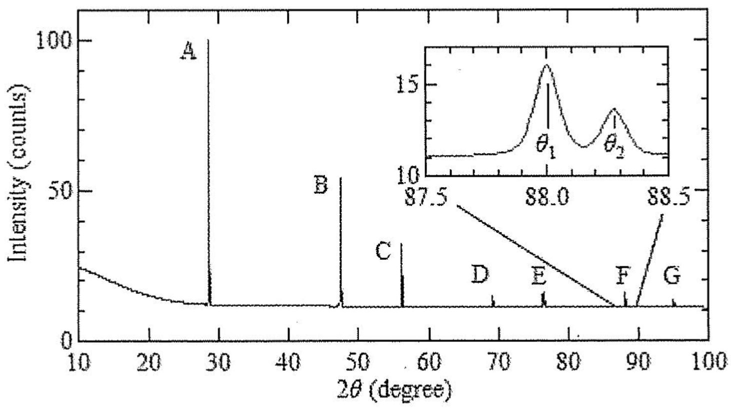

図４

（1）X 線を粉末試料に照射した際には，特定の 2θ において，強く回折が生じる。ある特定のミラー指数$(h\ k\ l)$における回折強度は，結晶構造因子 $F(h\ k\ l)$の絶対値の自乗に比例する。結晶構造因子 $F(h\ k\ l)$は一般に以下の式で表される。但し，f_jは単位格子中の j 番目の原子の原子散乱因子，x_j，y_j，z_j は j 番目の原子の座標である。

$$F(h\,k\,l) = \sum f_j \exp\left[2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right]$$

ダイヤモンド構造における結晶構造因子 $F(h\,k\,l)$を，シリコンの原子散乱因子 f，ミラー指数 h，k，l を用いて表せ。

（2）消滅則(回折が生じない場合のミラー指数 h，k，l の間に成り立つ関係)を求めよ。

（3）消滅則が成立する $h\,k\,l$ の組み合わせの内，それらの 2 乗の合計が小さい組み合わせから順に 3 つ答えよ。

（4）観測される回折ピークの $h\,k\,l$ の組み合わせの内，それらの 2 乗の合計が小さい組み合わせから順に 3 つ答えよ。

（5）図 4 において，低角度側に観測される回折ピークＡ，Ｂ，Ｃ，Ｄは 1 つの回折ピークに見えるが，より高角度側の回折ピークＥ，Ｆ，Ｇは２つの回折ピークに分裂して観測される。２つの回折ピークがそれぞれ Cu-$K\alpha_1$ 線および Cu-$K\alpha_2$ 線に由来する回折ピークであることを証明したい。ピーク F における低角度側に現れる回折ピークの角度を θ_1，高角度側に現れる回折ピークの角度を θ_2，Cu-$K\alpha_1$ 線の波長を λ_1，Cu-$K\alpha_2$ 線の波長を λ_2 とし，どのように証明すればよいか説明せよ。