平成18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５ページである．
3．　問題冊子は持ち帰ってもよいが，解答冊子は持ち帰ってはならない．
4．　試験開始の合図の後，まず落丁・乱丁のないことをチェックすること．

工業数学

[問題１]　$\boldsymbol{A}$ は以下に示す３次の正方行列である（i は虚数単位）．

$$\boldsymbol{A} = \begin{pmatrix} 1 & \sqrt{2}i & 1-i \\ -\sqrt{2}i & 1 & 0 \\ 1+i & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

この $\boldsymbol{A}$ について，

${}^t\boldsymbol{A}$ は $\boldsymbol{A}$ の転置行列，
$\bar{\boldsymbol{A}}$ は $\boldsymbol{A}$ の各成分をその複素共役で置き換えた行列，

であるとする．

また２つの３次元複素ベクトル

$$\boldsymbol{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}, \quad \boldsymbol{y} = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix}$$

の内積を次のように定義する．

$$\boldsymbol{x} \cdot \boldsymbol{y} \equiv x_1\bar{y}_1 + x_2\bar{y}_2 + x_3\bar{y}_3$$

ここに $\bar{y}_n$ は y_n の複素共役である．このとき，以下の設問に解答せよ．

問１
$\boldsymbol{A} = {}^t\bar{\boldsymbol{A}}$ であることを示せ．

問２
$\boldsymbol{A}$ の固有値を求めよ．

問３
問２で求めた固有値に対応する固有ベクトルを求めよ．

問４
$\boldsymbol{A}$ の異なる固有値に対応する固有ベクトルは互いに直交することを示せ．

問５
問３で求めた固有ベクトルの長さを１に規格化して得られる単位ベクトル（縦ベクトル）を e_1，e_2，e_3 とし，それらを並べて作られる３次の正方行列を $\boldsymbol{U} = (e_1, e_2, e_3)$ とするとき，${}^t\bar{\boldsymbol{U}}\boldsymbol{U}$ が単位行列になることを示せ．

工業数学

［問題２］ 以下の設問に解答せよ．

問 1

フーリエ級数展開に関して，下記の (1)，(2) に解答せよ．

(1) $f(x)$ は周期 $2L$ の周期関数であり，区間 $a < x < a + 2L$ では次のように表される．この $f(x)$ のフーリエ級数展開を求めよ，ただし a, L は実数であり，$L > 0$ である．

$$f(x) = x \qquad (a < x < a + 2L)$$

(2) 上記の結果を利用して，x のある区間において次の関係式が成り立つことを示せ．

$$\sum_{n=1}^{+\infty} (-1)^{n+1} \frac{\cos nx}{n^2} = \frac{\pi^2 - 3x^2}{12}$$

問 2

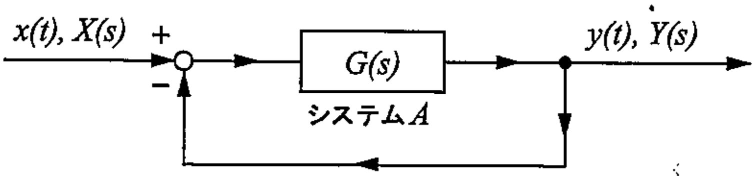
等間隔の矩形パルス列 $f(x)$ を考える．1 周期分のパルスの形状が次式で与えられるとき，$f(x)$ の複素フーリエ級数展開を求めよ，ただし ε, τ は正の実数である．

$$f(x) = \begin{cases} \varepsilon & -\tau/2 < x < \tau/2 \\ 0 & \tau/2 < x < 2\pi - \tau/2 \end{cases}$$

また $\varepsilon = 1/\tau$ として $\tau \to 0$ としたときに得られるインパルス列について，通常の (sin, cos による）フーリエ級数展開を求めよ．

工業数学

［問題３］　下図に示すようなフィードバック制御システムを考える．



$x(t)$ は設定値（入力），$y(t)$ は出力であり，$X(s)$，$Y(s)$ はそれぞれ $x(t)$，$y(t)$ のラプラス変換である．図中のシステム A の伝達関数を $G(s)$ とするとき，$Y(s)$ は次のように表される．

$$Y(s) = \frac{G(s)}{1+G(s)} X(s)$$

この制御システムについて以下の設問に解答せよ．

問１
$G(s) = 4/[s(s+4)]$ である場合を考える．$t = 0$ において設定値 $x(t)$ を 0 から 1 に変化させたときに得られる出力 $y(t)$ を求めよ．

問２
問１において $G(s) = 8/[s(s+4)]$ である場合には出力はどのようになるか，$y(t)$ を求めよ．また $y(t)$ の時間変化の概略を図示せよ．

問３
一般に $G(s) = K/[s(s+\alpha)]$ である場合に，$t = 0$ において設定値 $x(t)$ を 0 から 1 に変化させたとする．このとき $t > 0$ における出力が設定値を決して超過しないようにするためには，K，α はどのような条件を満たせばよいか，ただし K，α は実数であり，$K \neq 0$，$\alpha > 0$ であるとする．

工業数学

参考資料

１．フーリエ級数展開

区分的に連続な周期 L の周期関数 $f(x)$ は，以下のようにフーリエ級数あるいは複素フーリエ級数に展開される．

フーリエ級数展開

$$f(x) = \frac{a_0}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) + b_n \sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) \right]$$

$$a_n = \frac{2}{L}\int_0^L f(x)\cos\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx \qquad b_n = \frac{2}{L}\int_0^L f(x)\sin\left(\frac{2n\pi x}{L}\right) dx$$

複素フーリエ級数展開

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} c_n e^{2n\pi i x/L} \qquad c_n = \frac{1}{L}\int_0^L f(x) e^{-2n\pi i(x/L)}\, dx$$

２．ラプラス変換とその性質

$t<0$ で $f(t)=0$ である実関数 $f(t)$ 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．

$$\mathcal{L}[\,af(t) + b\,g(t)\,] = aF(s) + b\,G(s) \qquad (a,\ b\text{は定数})$$

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

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

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

工業数学

ラプラス変換表

（ $F(s)$ が左の列，$f(t)$ が右の列に記されていることに注意 ）

$F(s) = \mathcal{L}[f(t)]$	$f(t)$
1	$\delta(t)$
$\dfrac{1}{s}$	1 （ $= \theta(t)$ ：ステップ関数 ）
$\dfrac{1}{s+\alpha}$	$e^{-\alpha t}$
$\dfrac{1}{s(s+\alpha)}$ $(\alpha \neq 0)$	$\dfrac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t})$
$\dfrac{1}{s^n}$	$\dfrac{1}{(n-1)!} t^{n-1}$
$\dfrac{1}{(s+\alpha)^n}$	$\dfrac{1}{(n-1)!} t^{n-1} e^{-\alpha t}$
$\dfrac{\omega}{s^2+\omega^2}$	$\sin \omega t$
$\dfrac{s}{s^2+\omega^2}$	$\cos \omega t$

工業数学

問題訂正

［問題３］　問 3　問題文の上から 2 行目

「出力が設定値を決して超過しない」

を下記のように補足．

「出力が有限で，しかも設定値を決して超過しない」

平成 18 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

200 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 11 ページである．
3． 問題冊子は持ち帰ってもよいが，解答冊子は持ち帰ってはならない．
4． 試験開始の合図の後，まず落丁・乱丁のないことをチェックすること．

材料基礎学

[問題 1]

以下の問 1～問 3 に答えよ．必要であれば気体定数 $R = 8.31$ [J mol^{-1} K^{-1}] およびファラデー定数 $F = 9.65\times10^4$ [C mol^{-1}] を用いよ．記号 (s), (g), (aq) はそれぞれ, 固体, 気体，水和状態を表す．また，反応はすべて気圧 1 atm のもとで進行するとし、活量係数は 1 とせよ．

問 1　金属マグネシウムを用いて，アルゴン中の酸素を除去することを考える．次の反応により，温度 800 K において，アルゴン中の酸素分圧はどこまで下げられるか．下記の熱力学データを用いて求めよ．ただし，ΔG°は反応の標準ギブズ自由エネルギー，T は絶対温度である．

$$2\mathrm{Mg}(s) + \mathrm{O_2}(g) = 2\mathrm{MgO}(s)$$

$$\Delta G^\circ \;=\; -1\,202\,700 + 214.28T \quad [\mathrm{J\ mol^{-1}}]$$

問 2　下記の標準電極電位 E°のデータを基に $\mathrm{Fe}^{3+}(aq) + 3\mathrm{e} = \mathrm{Fe}(s)$ の標準電極電位を求めよ．また，$\mathrm{Fe}^{3+}(aq)$の標準化学ポテンシャル μ°（標準生成ギブズ自由エネルギーΔG_f°）を求めよ．

$$\mathrm{Fe}^{2+}(aq) + 2\mathrm{e} = \mathrm{Fe}(s) \qquad E^\circ = -0.44 \quad [\mathrm{V}\ vs.\ \mathrm{SHE}]$$

$$\mathrm{Fe}^{3+}(aq) + \mathrm{e} = \mathrm{Fe}^{2+}(aq) \qquad E^\circ = \ \ 0.77 \quad [\mathrm{V}\ vs.\ \mathrm{SHE}]$$

問 3　希薄硫酸水液中の亜鉛（亜鉛イオン）は，アルカリ添加により，水酸化亜鉛 $\mathrm{Zn(OH)_2}$ の沈殿として除去できる．ただし，このとき pH を高くしすぎると，水酸化亜鉛が再溶解するので注意を要する．沈殿をろ過した水溶液の亜鉛含有量は，水溶液でのイオン平衡を考慮することにより予想できる．ある地域

材料基礎学

の排水基準では，排水 1 ℓ（リットル）中の亜鉛含有量を 5 mg 以下に抑えなければならない．温度 298 K において，水溶液中の亜鉛含有量がこの排水基準を満たす pH 範囲を，下記の熱力学データを用いて求めよ．なお，下記のデータは，いずれも温度 298 K における値である．また，亜鉛の原子量は 65.39 である．

水酸化亜鉛の溶解度積：K_{sp} $\log_{10} K_{sp} = -16.1$

水の自己プロトリシス定数（水のイオン積）：K_w $\log_{10} K_w = -14.0$

表 1

化学種	状態	μ° (ΔG_f°) [kJ mol^{-1}]
H^+	*aq*	0
Zn	*s*	0
Zn^{2+}	*aq*	–147.0
$HZnO_2^-$	*aq*	–464.0
$Zn(OH)_2$	*s*	–553.6

材料基礎学

[問題 2]

高分子材料の力学特性は，ミクロ組織や温度によりさまざまに異なる．例として，延伸して組織が図 1 のように繊維状になっている直鎖状高分子材料を考えてみよう．繊維の方向に平行に引っ張るときは分子鎖内の炭素–炭素結合による強い抵抗が働くが，それと垂直な方向に対しては，主な抵抗力は分子間のファン・デル・ワールス相互作用であり著しく弱い．このような材料の弾性異方性は，図 2 に示すような複合体でモデル化できるであろう．柱状の部分とその周囲の部分はいずれも連続弾性体で，周囲の部分のヤング率は柱状の部分のヤング率よりも著しく小さいとする．

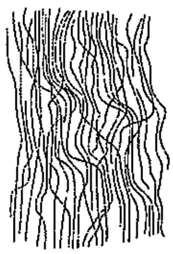


図 1

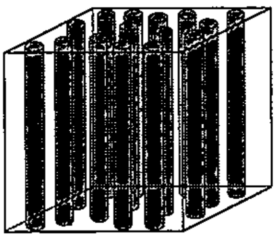


図 2

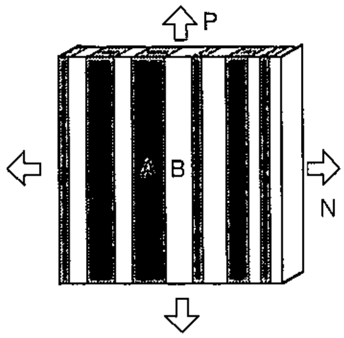


図 3

図 2 のモデルから縦に薄片を切り出したとする．簡単のために界面は切断面に垂直であるとみなせば，その薄片は図 3 のような組織となる．以下，この複合材料の弾性変形を考えよう．灰色の部分 A と白い部分 B はともにフックの法則に従うとし，それぞれのヤング率を M_A および M_B とする．A と B の体積分率をそれぞれ f_A および f_B と表す．なお，$f_A + f_B = 1$ である．変形は微小で変形によって体積分率が変わることはなく，A と B の界面は常に平坦で剥離することはないとする．

問 1　図 3 の P あるいは N の方向に弾性限内の引張応力を加えたとする．それぞれの場合について応力 σ とひずみ ε の関係式を導き，P および N の方向の見かけのヤング率 M_P および M_N を M_A，M_B，f_A，f_B で表せ．

材料基礎学

問 2　強く延伸したポリエチレンのヤング率は，延伸方向には約 100 GPa と金属材料と同程度の値を示すが，横方向には 0.1 GPa 程度である．これに図 3 のモデルを当てはめた場合の M_A と M_B の値を概算せよ．体積分率は $f_A = 0.8$, $f_B = 0.2$ とする．

高分子材料は高温においては粘弾性的ふるまいを示すようになる．そのモデルとして，図 3 と同じ組織で A はフックの法則に従うヤング率 M_A の弾性体，B は応力 σ_B とひずみ ε_B の関係が

$$\sigma_B = \eta \frac{d\varepsilon_B}{dt} \tag{1}$$

で表される粘性体である複合材料を考えよう．η は粘性率，t は時間である．粘性体とは，液体を入れた円筒内を上下するピストン（ダッシュポットとよばれる）のような力学的挙動をする物体である．ダッシュポットではピストンの変位の速さがピストンに加えられた力に比例し，その挙動は式 (1) で表される．なお，以下では便宜上 $\eta = \tau M_A$ と書き，η ではなく時間の次元をもつパラメータ τ を用いることにする．

図 3 のような複合材料の方向 P に引張応力を加えた場合の挙動は，図 4 のような弾性ばね (A) とダッシュポット (B) を並列に接続したモデルで表される．図 4 のモデルは $f_A = f_B$ の場合に相当するが，問 1 と同様に任意の体積分率 f_A, f_B について考える．

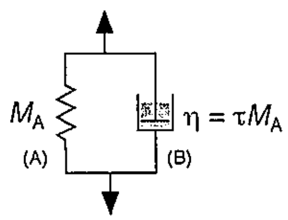


図 4

問 3　弾性ばね A の応力とひずみを σ_A および ε_A, ダッシュポット B の応力とひずみを σ_B および ε_B とする．全ひずみ ε と ε_A および ε_B の関係，全応力 σ と σ_A および σ_B の関係を書き下し，それらから σ と ε および $d\varepsilon/dt$ の関係式を導け．

材料基礎学

問 4　応力 σ が一定値 σ_0 であるとき，上で得られた関係式は $\varepsilon(t)$ についての 1 階微分方程式となる．その一般解を求めよ．

問 5　図 5 のように，時刻 $t=0$ において大きさ σ_0 の引張応力を与えて保持したとする．このときのひずみ $\varepsilon(t)$ を解答用紙のグラフ 1 に描け．体積分率は $f_A=0.8$, $f_B=0.2$ とする．

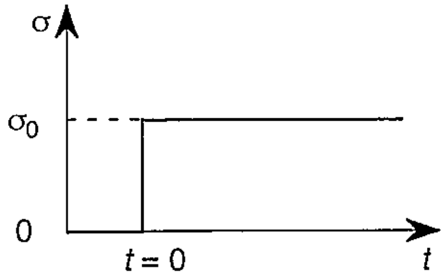


図 5

材料基礎学

[問題 3]

図 1～5 は大気圧下における, T_1～T_5 ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4 > T_5$) の各温度における A-B 二元合金にあらわれる液相(L)と 2 つの固相(α および β)のギブズ自由エネルギー曲線を, 組成の関数として示したものである. これらの図をもとに以下の問いに答えよ.

問 1 図 1～5 をもとに A-B 二元合金の状態図を作成しなさい. 状態図中には各領域の相の名称を記号で記入すること.

問 2 モル比で A:B = 1:1 の組成を持つ A-B 二元合金を大気圧下で T_1 より高い温度から T_5 より低い温度まで徐冷した時の, 時間と合金の温度の関係を表した冷却曲線を作図せよ. また冷却曲線上の, 温度変化率が不連続に異なる点で分けられた領域に, 経過時間の短い側から領域 1, 2, 3...とする領域名を記入し, それぞれの領域の中間 (最後の領域については温度 T_5) で観察される組織を, 相の名前を入れて図示せよ. 解答用紙中の記入欄が余る場合は余った記入欄に斜線を引き, 足らない場合は記入欄を加えること.

問 3 モル分率が 0 および 1 以外の組成においても, A-B 二元合金の冷却曲線図上で温度が時間によらず一定になる場合がある. この理由を説明せよ.

材料基礎学

図 1

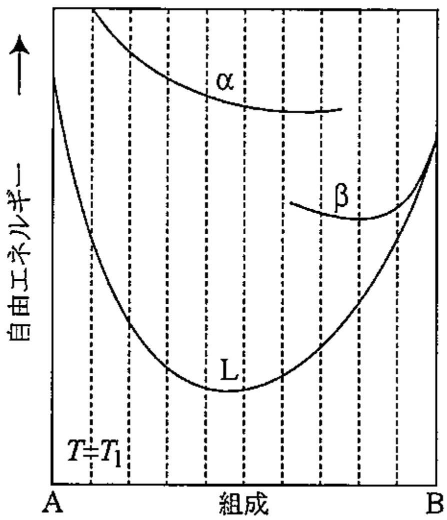


図 2

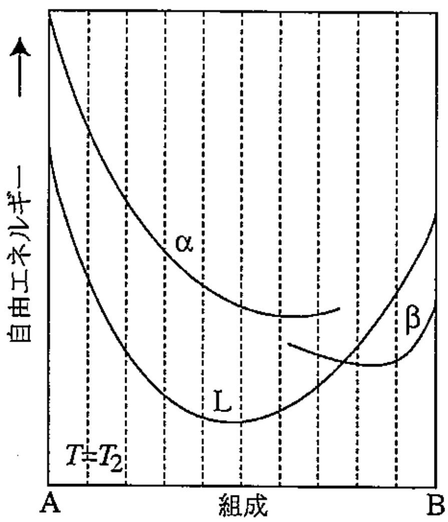


図 3

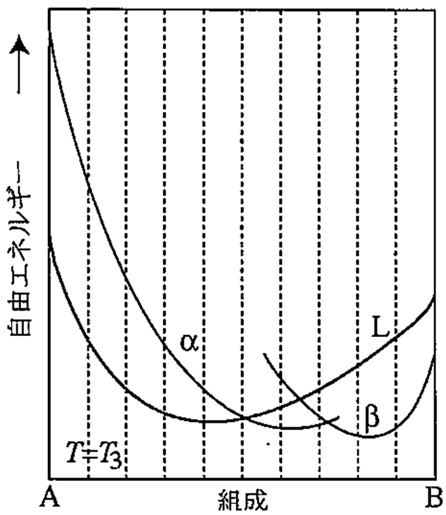


図 4

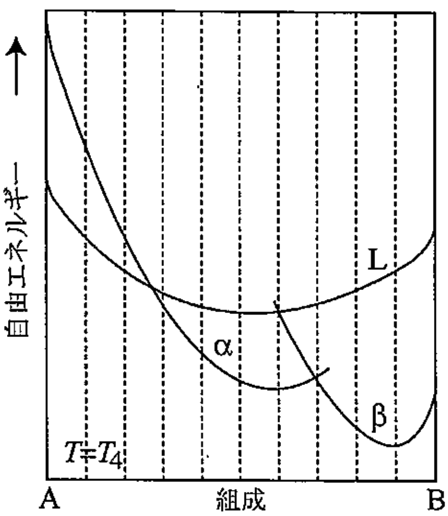
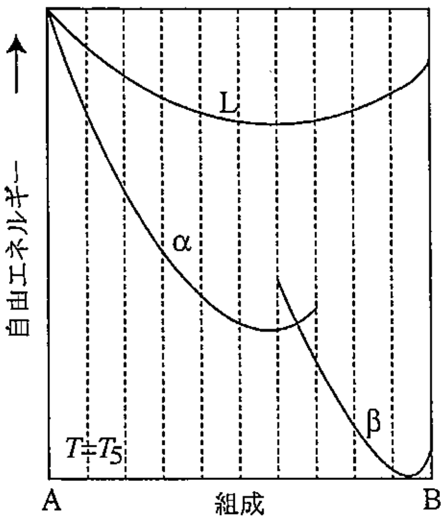


図 5



材料基礎学

[問題４]

以下の文章 **A**, **B** を読み，導き方・考え方も含めて，問１～問７に答えよ．
必要なら次の値を使用してよい．

プランク定数 $h = 6.63\times10^{-34}$ J s,　自由電子の質量 $m = 9.11\times10^{-31}$ kg,
アボガドロ数 $N_A = 6.02\times10^{23}$ mol^{-1},　ボルツマン定数 $k_B = 1.38\times10^{-23}$ J K^{-1},
1 eV $= 1.60\times10^{-19}$ J.

A　同一原子 N_A 個からなる結晶がある．ここで N_A はアボガドロ数とする．各原子はフックの法則に従って相互作用（振動）していると近似する．これは力学的には $3N_A$ 個の独立な調和振動子の集合と同等である．調和振動子のエネルギー準位が量子力学に従って離散的で等間隔なとき，零点エネルギーを省略すれば，個々の振動子が $\hbar\omega$ の整数倍のエネルギーを持つ．すなわち $\varepsilon_n = n\hbar\omega$．温度 T で熱平衡にある多数の調和振動子は，各準位へ $\exp(-\varepsilon_n / k_B T)$ に比例するような数で分配される．ここで k_B はボルツマン定数，$\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ で h はプランク定数である．このとき振動子の平均エネルギーは，

$$< \varepsilon_n >= \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp(-n\hbar\omega / k_B T)}{\sum_n \exp(-n\hbar\omega / k_B T)} = \frac{d}{d\left(\frac{1}{k_B T}\right)} \ln\left[1-\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)\right] = \boxed{\quad ア \quad} \qquad (1)$$

とあらわされる．

問１．　式（１）の空欄**ア**に適する式を求めよ．

問２．アインシュタインは固体結晶中の原子が独立にかつ同一の角周波数 ω_E で振動すると仮定した．この仮定に基づき，1mol 当たりの結晶の格子振動による全エネルギーをあらわす式を求めよ．

問３．アインシュタインの仮定に基づき，1mol 当たりの定積比熱をあらわす式を求めよ．

B　この結晶中の電子は，結晶の周期的なポテンシャルによって影響を受ける．簡単のため x 方向のみを考える．電子の波動関数は次のシュレディンガー方程式を満たす．

$$\left[H_0 + V(x)\right]\phi(x) = E\phi(x) . \qquad (2)$$

材料基礎学

ここで，$\phi(x)$ は電子の波動関数，H_0 は自由電子のハミルトニアン，E はエネルギー固有値である．自由電子に対する解は $\phi_0(x)=A_0\exp(\mathrm{i}kx)$ で与えられる．ここで A_0 は定数．このとき，電子の運動量 $p=\hbar k$ であるので，自由電子のエネルギー $E_0(k)$ と波数 k の間には $E_0(k)=$ $\boxed{\quad イ \quad}$ という関係が成立する．

ポテンシャル $V(x)$ の影響が十分に小さいならば，結晶中の電子の波動関数は自由電子の波動関数に少し修正を加えたものとして得ることができる．すなわち $V(x)$ は摂動項と考えることができる．周期 a の周期的なポテンシャルとして $V(x)=V_0\cos(\frac{2\pi}{a}x)$ を考える．電子の波数 k が $\frac{\pi}{a}$ に近い値のとき，エネルギーの低い状態は自由電子の波動関数の重ね合わせ，

$$\phi_1(x)=c_k\exp(\mathrm{i}kx)+c_{k-G}\exp[\mathrm{i}(k-G)x] \qquad (3)$$

で近似することができる．ただし $G=\frac{2\pi}{a}$ とする．ここで c_k と c_{k-G} は k に依存する係数である．

問4．空欄**イ**に適する式を求めよ．

問5．500 eV の運動エネルギーをもつ自由電子のド・ブロイ波長を求めよ．

問6．式（2）の $V(x)$ に $V_0\cos(Gx)$，$\phi(x)$ に式（3）の波動関数 $\phi_1(x)$ を代入して整理すると係数 c_k および c_{k-G} の満たす連立方程式が次のように求められる．

$$[E_0(k)-E]c_k + \frac{V_0}{2}c_{k-G} = 0 \qquad (4a)$$

$$\frac{V_0}{2}c_k + [E_0(k-G)-E]c_{k-G} = 0 \qquad (4b)$$

このときのエネルギー E を波数 k の関数として求め，$k=\frac{\pi}{a}$ における2つの解のエネルギー差を求めよ．これはエネルギーギャップと呼ばれ，電子はギャップ内のエネルギーをとることができない．

問7．$k=\frac{\pi}{a}$ のとき，エネルギーの低い方の状態に対応する電子の群速度を求めよ．ただし群速度は $\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}$ と定義する．

材料基礎学

[問題5]

単位胞中にN個の原子が含まれる結晶の，X 線回折におけるhkl反射に対する構造因子Fは次式で表される.

$$F = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp[2\pi i\,(h\,x_j + k\,y_j + l\,z_j)] \tag{1}$$

f_jと(x_j, y_j, z_j)はそれぞれ単位胞中に含まれるj番目の原子のX線原子散乱因子と座標を表す.

単純立方晶の単位胞中には，原子が 1 個存在し，その座標は(0, 0, 0)である．また，その原子のX線原子散乱因子をfとすると，単純立方晶のFは次式で表される.

$$F = f \tag{2}$$

ブラッグ条件を満たす方向への単位胞からの回折強度は$|F|^2$に比例し，$|F|^2$は次式で表される.

$$|F|^2 = FF^* = f^2 \tag{3}$$

F^*はFの複素共役である．そこで，波長$\lambda = 1$ÅのX線を用いて，格子定数aの単純立方晶の粉末 X 線回折を測定した場合を考える．回折強度は$|F|^2$に比例するので縦軸を$|F|^2$，横軸を回折ピーク位置とする棒グラフを回折強度分布図(図 1)と呼ぶことにする．この棒グラフは，実際の粉末 X 線回折結果の回折パターンを理解するのに便利である．以下の問いに答えよ.

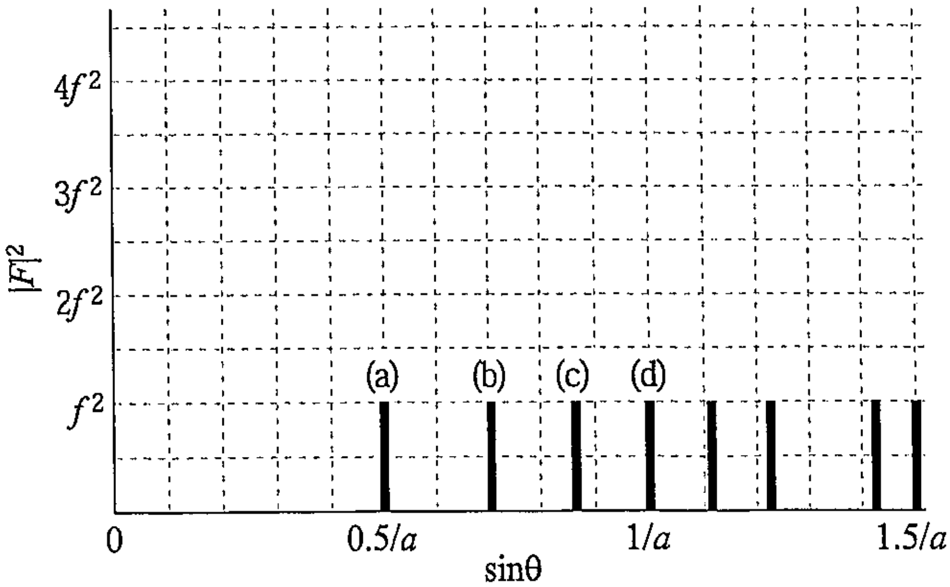


図 1 単純立方晶の回折強度分布図.

材料基礎学

問1 図1の回折強度分布図に見られる4つのピーク位置(a)-(d)に相当する面指数を解答欄(a)-(d)に記入せよ.

問2 X線原子散乱因子がfで, 格子定数aの体心立方構造の結晶について,

(a) 構造因子Fを式(1)にならって示せ.

(b) 回折条件および消滅条件をh, k, lを用いて説明し, $|F|^2$の値を求めよ.

(c) 図1にならって, 解答用紙の回折強度分布図を完成させよ.

問3 X線原子散乱因子が$f_A\ (=f)$ と$f_B\ (=f/2)$ の2種類の元素AとBを考える. A, B原子が, それぞれ体心立方構造(図 2a)の頂点位置と体心位置に規則配列した結果, 体心立方構造が$c = 1.1a$の正方構造になったとする(図 2b). この場合について,

(a) 規則化した結晶のブラベー格子を示せ.

(b) 構造因子Fを式(1)にならって示せ.

(c) 回折条件および消滅条件をh, k, lを用いて説明し, $|F|^2$の値を求めよ.

(d) 図1にならって, 解答用紙の回折強度分布図を完成させよ. ただし, $h^2+k^2+l^2$が 4 以下の面についてのみ示せ.

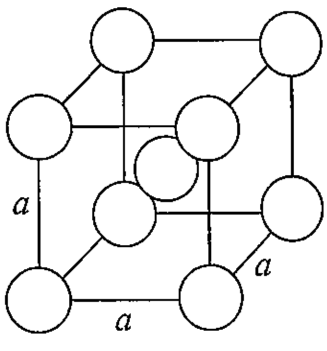


図 2a.

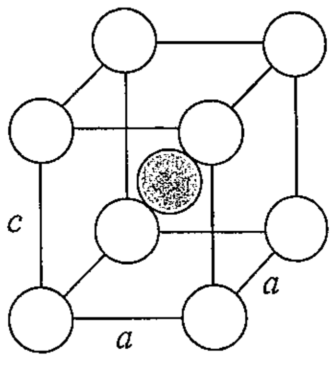


図 2b.