

平成25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9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 A

[問題 1]

単結晶薄膜の回折条件を考える。次の文を読んで以下の問1～問5に答えよ。

2種類の元素 A, B からなるモル比が 1 : 1 の単結晶薄膜を考え、薄膜の x, y, z 軸 (z 軸は膜の面直方向) を図1のように定義する。図1 (I)の膜では、A, B 原子の配列が無秩序な不規則構造 (不規則相) をとり、各原子位置において A, B 原子は組成比の確率で存在する。その単位胞は、格子定数が a の 格子とすることができる。また図1 (II)の膜では、A および B 原子面が x 軸方向に交互に配列した規則構造 (規則相) をとり、ここではその単位胞を軸比が 2 の正方格子とする。ただし両格子の結晶軸 a, b, c 軸は、薄膜の x, y, z 軸と平行である。単位胞の基本ベクトルを $k\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ (不規則相の場合は $k = 1$, 規則相の場合は $k = 2$) とし、不規則相および規則相の逆格子ベクトルを、それぞれ $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ および $\vec{a}'^*, \vec{b}'^*, \vec{c}'^*$ とすると、 $|\vec{a}^*| = |\vec{b}^*| = |\vec{c}^*| =$ であり、 $|\vec{a}'^*| =$ 、 $|\vec{b}'^*| = |\vec{c}'^*| =$ となる。

単結晶薄膜を N_x, N_y, N_z 枚の原子面から構成された単結晶体、すなわち $(N_x/k) \times N_y \times N_z$ の単位胞で構成された単位胞集合体と見なす。ここで、 N_x は偶数、 N_y および N_z は整数であり、また N_z は単結晶薄膜の原子面の積層数を表す。まず、 N_x, N_y, N_z が十分に大きい単結晶における X 線や電子線の散乱強度を考え、次いで N_z が小さい単結晶薄膜の場合を考察する。

一つの単位胞からの散乱振幅を $F(\vec{s})$ と表す。ここで \vec{s} は X 線や電子線の散乱ベクトルであり、 $\vec{s} = \alpha_x(\vec{a}^*/k) + \alpha_y\vec{b}^* + \alpha_z\vec{c}^*$ ($\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ は任意の実数) と表す。単位胞内の j 番目の原子の

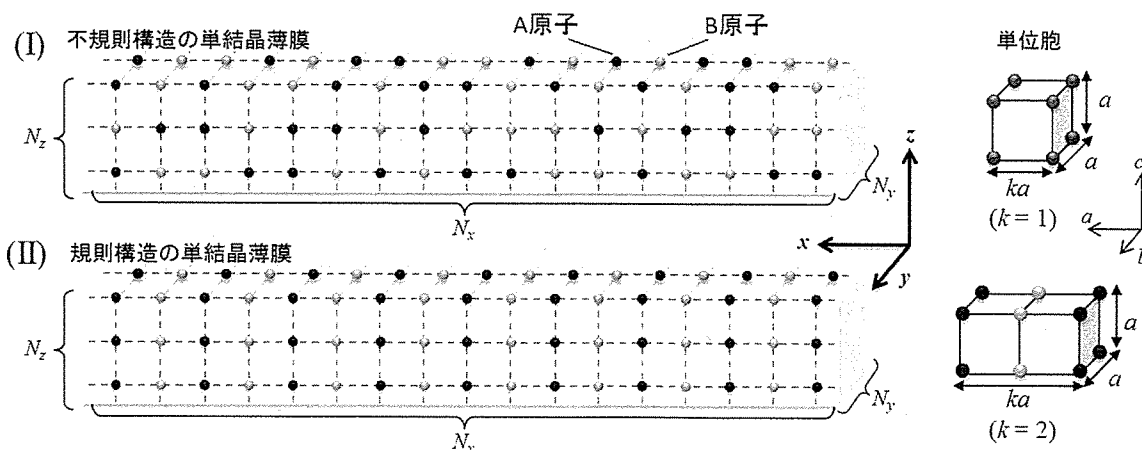


図1 (I) 不規則相単結晶薄膜とその単位胞。(II) 規則相単結晶薄膜とその単位胞。
膜の面直方向 z 軸は c 軸に、 x 軸は a 軸に、 y 軸は b 軸に平行である。

材料基礎学 A

位置ベクトルを $\vec{r}_j = r_{jx}(k\vec{a}) + r_{jy}\vec{b} + r_{jz}\vec{c}$ (r_{jx} , r_{jy} , r_{jz} は分率座標) とし, その原子散乱因子を f_j とすると, 単位胞からの回折の散乱振幅 $F(\vec{s})$ は,

$$F(\vec{s}) = \sum_j f_j \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}_j) \quad (1)$$

で求められ, j に関する和は単位胞内の全ての (非等価) 原子に対してなされる. このよう
に, $F(\vec{s})$ は単位胞内の原子配置を反映する量であることから エ と呼ばれる.

次に, 各単位胞の位置ベクトルを $\vec{R}_n = n_x(k\vec{a}) + n_y\vec{b} + n_z\vec{c}$ と表し, 単位胞集合体 (結晶全体)
からの回折を考える. ここで n_x , n_y , n_z は $0 \leq n_x < N_x/k$, $0 \leq n_y < N_y$, $0 \leq n_z < N_z$ を満たす整数で
ある. 全散乱振幅 S は, 式(1)の $F(\vec{s})$ を用いて, 全単位胞からの回折を考慮することにより,

$$S(\vec{s}) = \sum_{n_x=0}^{(N_x/k)-1} \sum_{n_y=0}^{N_y-1} \sum_{n_z=0}^{N_z-1} F(\vec{s}) \exp(i\vec{s} \cdot \vec{R}_n) \quad (2)$$

と表される. この場合の和は, 直方体形状の結晶全体にわたって行われ, このように形状が簡
単な場合には, 容易に実行することができる. α_x , n_x などを用いて $\vec{s} \cdot \vec{R}_n =$ オ と
表されるので, これを式(2)に代入し, 共役複素数 \bar{S} との積をとって全散乱強度 $|S|^2$ を求めると,

$$|S|^2 = S\bar{S} = |F(\vec{s})|^2 L \quad (3)$$

という形で表現される. ここで L は Laue 関数と呼ばれ,

$$L = \left[\frac{\sin(\pi N_x \alpha_x / k)}{\sin(\pi \alpha_x)} \right]^2 \left[\frac{\sin(\pi N_y \alpha_y)}{\sin(\pi \alpha_y)} \right]^2 \left[\frac{\sin(\pi N_z \alpha_z)}{\sin(\pi \alpha_z)} \right]^2 = L_x(\alpha_x, N_x) L_y(\alpha_y, N_y) L_z(\alpha_z, N_z) \quad (4)$$

と三次元形式で求められる. 例えば, 一次元 Laue 関数 L_z の主ピーク (主極大) は, α_z が整数の
ときに起こり (Laue の回折条件), その極大値は N_z を用いて カ と表される. また, 主ピ
ーク値から最初にゼロ点 (極小値) を与える α_z の値は, 主ピーク値をとる値から \pm キ 離
れた値になるため, ピーク幅は N_z に反比例する. N_x , N_y , N_z が十分に大きい場合には, Laue
関数の主ピークのみが実質的に値をもち, 逆格子空間の a^* 軸, b^* 軸, c^* 軸において離散的に
散乱強度が強くなる点 (逆格子点) が形成される. 一方, 薄膜単結晶の場合には, N_x , N_y は
十分に大きい, N_z は非常に小さい値であるため, Laue 関数のピークはブロードになり, 逆
格子空間の ク 軸方向に一次的に伸びた逆格子 (逆格子ロッド) が形成される.

材料基礎学 A

- 問1 空欄 ~ を, 適切な式もしくは語句で埋めよ.
- 問2 $N_z = 1$ および $N_z = 5$ の場合の Laue 関数の概略図を図示せよ. ただし主ピーク値やゼロ点を与える α_z 値などに注意すること.
- 問3 不規則相および規則相の結晶格子のそれぞれの F を, 式(1)に基づいて求めよ. ただし, A, B 原子の原子散乱因子を f_A, f_B ($f_A \neq f_B$) とし, α_x, r_{jk} などを用いて解答せよ. また, 文中波線の Laue の回折条件を考慮して, 規則相における規則格子反射と基本反射の $|F|^2$ 比を求めよ.
- 問4 規則相において, N_z が十分に大きい場合と $N_z = 1$ の場合の逆格子を解答欄の図中にそれぞれ描け. ただし N_z が大きい場合は, 規則格子反射は \circ , 基本反射は \bullet で示し, 逆格子原点周囲の解答欄に示された の範囲内で図示せよ. また, $N_z = 1$ の場合, 基本反射は実線, 規則格子反射は破線で描け.
- 問5 波長 $\lambda = a/3$ の X 線を, 図2 (I) に示すように $N_z = 1$ の単結晶薄膜に垂直に入射させ, xz 面内にある反射ベクトルと薄膜表面 ($-x$ 軸) とのなす角度を θ とする. 不規則相および規則相薄膜の場合の m 次の回折条件を, m と θ を用いてそれぞれ記せ. また, 逆格子と Ewald 球を使って, 同一の結果を図式で得ることができる. 両相の場合の回折条件を, $0 \leq \theta < \pi/2$ の範囲内で解答欄に与えた Ewald 球を使って m 値と共に図示せよ. なお, 必要ならば, 図2 (II) の Ewald の作図法を参考にせよ.

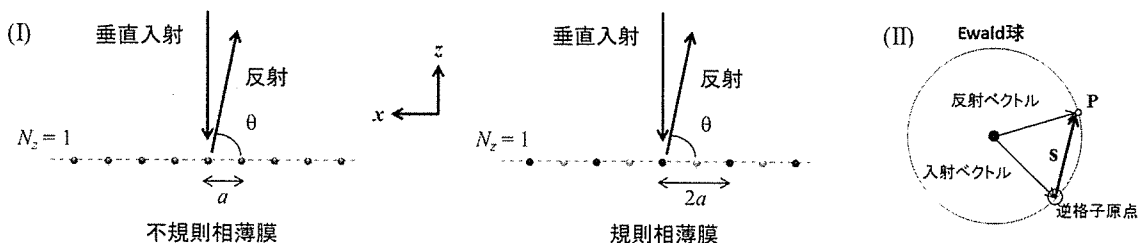


図2 (I) X線入射方向と反射方向の関係. (II) Ewald の作図法. 散乱ベクトルの終点 P が逆格子点上あるいは逆格子ロッド上にあるときに回折が起こる.

材料基礎学 A

[問題 2]

次の文を読んで、以下の問1および問2に答えよ。

分子についてのシュレディンガー方程式を解くときに直観的にわかりやすいのは、分子の波動関数を構成原子の原子オービタルの重ねあわせで記述する分子オービタル法である。いま、AB という2原子分子を考える。この分子オービタル ϕ を、A原子、B原子についての実数型の原子オービタルである χ_A と χ_B の線形結合として次式(1)で書くことにする。

$$\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B \quad (1)$$

レーリー・リッツの変分法によって、この分子に束縛された電子のエネルギー固有値を求め、 c_A と c_B の値を求めよう。

以下では、次の記号を用いることにする。

$$H_{ij} = \int \chi_i \hat{H} \chi_j dq, \quad S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dq \quad (2)$$

i と j は、それぞれAまたはBであり、 q は座標変数である。

エネルギー固有値 E は、分子全体のハミルトニアンを \hat{H} として、

$$E = \frac{\int \phi \hat{H} \phi dq}{\int \phi \phi dq} = \frac{\sum_i \sum_j c_i H_{ij} c_j}{\sum_i \sum_j c_i S_{ij} c_j} \quad (3)$$

で与えられる。この E を最小にするためには、 c_A と c_B それぞれについて、 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ にすれば

良い。ここで $S_{AB} = S_{BA}$, $H_{AB} = H_{BA}$ であり、それぞれを S_{AB} , H_{AB} と書くことにする。また原子オービタル関数は規格化されており、 $S_{AA} = S_{BB} = 1$ である。

材料基礎学 A

このとき、 $\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0$ の解は、

$$\begin{pmatrix} H_{AA} - E & H_{AB} - ES_{AB} \\ H_{AB} - ES_{AB} & H_{BB} - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_A \\ c_B \end{pmatrix} = 0 \quad (4)$$

を解くことで与えられる。

いま $H_{AA} = -11 \text{ eV}$, $H_{BB} = -5 \text{ eV}$, $H_{AB} = -4 \text{ eV}$, $S_{AB} = 0$ であるとき、(4) を解くと、

$$E_+ = \boxed{\text{(あ)}} \text{ eV}, \quad E_- = \boxed{\text{(い)}} \text{ eV}$$

という2つの E が得られる。ここで $E_+ < E_-$ とする。

この2つの E に対応する c_A と c_B の値は、分子オービタルの規格化条件を考えると、

$$\begin{array}{ll} E_+ \text{ のとき,} & c_A = \boxed{\text{(う)}}, \quad c_B = \boxed{\text{(え)}} \\ E_- \text{ のとき,} & c_A = \boxed{\text{(お)}}, \quad c_B = \boxed{\text{(か)}} \end{array}$$

となる。

孤立した A 原子と B 原子に価電子が1個ずつ存在している場合を考える。原子オービタル χ_A と χ_B は、いずれも s オービタルとする。AB 分子を形成した場合には、

$\boxed{\text{(き)}}$ 原子から $\boxed{\text{(く)}}$ 原子に電子が移動する。これは A 原子のほうが B 原子よりも、

$\boxed{\text{(け)}}$ が高いためと説明することができる。

材料基礎学 A

問1 空欄 を最も適切な数字で埋め、 を最も適切な語句または記号で埋めよ。

問2 AB分子の基底状態での波動関数の形状を、解答用紙に図示せよ。

材料基礎学 A

[問題 3]

問1 固相 α, β および 液相 l のみからなる, 元素 A と B で構成される 2 元系を考える. この系には不変系反応は一つしか存在しない. この系において組成が変化したときの各相のモルギブズエネルギー Δg が, 液体の純物質を標準状態として, 図 1 (1)~(6) のように各温度 T で報告されている. 以下の問に答えよ.

- (a) 図 1 から単体 A および単体 B の融点を推測せよ.
- (b) 図 1 のモルギブズエネルギーと矛盾を生じない状態図を解答用紙に記せ. また, この 2 元系に現れる不変系反応の名称を答えよ.
- (c) 元素 B のモル分率 $x_B = 0.3$ の試料を温度 1100 K から室温まで冷却したところ, (b) で答えた不変系反応に特有の組織が得られた. その組織は, 固相内における物質拡散の影響が現れていた. この組織に該当する模式図を図 2 の(あ)~(か)の中から選べ. また, 選択にあたってはその組織形成過程を平衡論および速度論的視点から記述せよ. なお, 図では色が濃いほど B 元素濃度が高いことを示している.
- (d) β 相は, 低温で β 相と結晶構造が同一である B 元素濃度の低い固相と B 元素濃度の高い固相の 2 つの固相へ分解することが報告されている. その臨界温度(相分離の上限温度, T_c) は, $500 \text{ K} < T_c < 600 \text{ K}$ である. 500 K における β 相のモルギブズエネルギー曲線を定性的に記せ. ただし, 解答用紙にはすでに α 相, 液相のモルギブズエネルギー曲線が書き込まれているので, これらとの整合性を考慮せよ.

問2 元素 C ならびに D で構成される 2 元系を考える. この系には, 液相 l ならびにある特定の構造の固相 s のみが出現し, 両相ともに正則溶体近似に従うとする. 図 3 の(あ)~(う)は, 固相の相互作用変数(Ω_{sol})は同じであるが液相の相互作用変数(Ω_{liq})が異なる場合の状態図である. 以下の問に答えよ. ただし, 必要に応じて 気体定数 R は, $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とせよ.

- (a) 状態図(あ)~(う)では, 低い温度で固相が 2 相に相分離している. このことから Ω_{sol} の符合を予想せよ.
- (b) 状態図(う)に現れる不変系反応の名称を答えよ.
- (c) 状態図(あ)~(う)のそれぞれに対応する Ω_{liq} を小さいものから順に並べよ. またその理由を答えよ.
- (d) 正則溶体近似において, 臨界温度 T_c は相互作用変数 Ω および気体定数 R で表すことができる. T_c とこれら変数の関係式を示せ.

材料基礎学 A

- (e) 純粋な C および D の固相を標準状態とするときの元素 C と元素 D の標準化学ポテンシャルを μ_C° および μ_D° , 化学ポテンシャルを μ_C および μ_D とする. 固相が 2 相に分離しているときを考え, 元素 C と元素 D の相対化学ポテンシャル ($\Delta\mu_C = \mu_C - \mu_C^\circ$ および $\Delta\mu_D = \mu_D - \mu_D^\circ$) ならびに系のギブズエネルギー Δg_{sys} の関係を答えよ. ただし, Δg_{sys} は元素 C および D の合計が 1 モルあたりの量で定義されるとし, また正則溶体の性質から, 2 つの固相への互いの元素の溶解度は等しいことに留意せよ.
- (f) 状態図 (い) ならびに状態図 (う) のときの Ω_{liq} を求めよ. 解答にあたっては, 図より必要な情報を読み取り, 計算過程とともに答えよ. ただし, 単体 C ならびに D の固相から液相へのエントロピー変化は, 単体 C, D ともに温度に関わらず $10 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とし, 固相から液相へのエンタルピー変化の温度依存性も無視せよ.

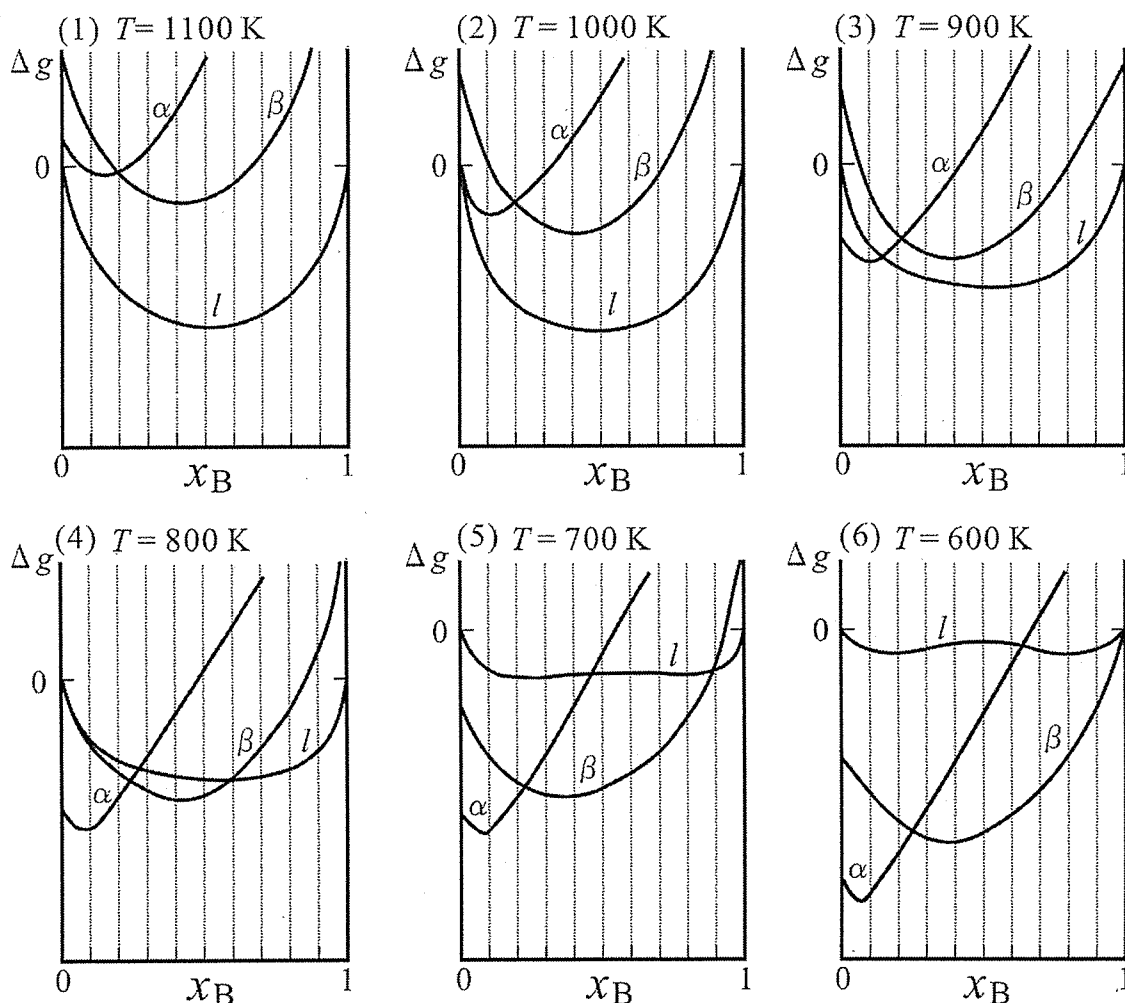


図 1

材料基礎学 A

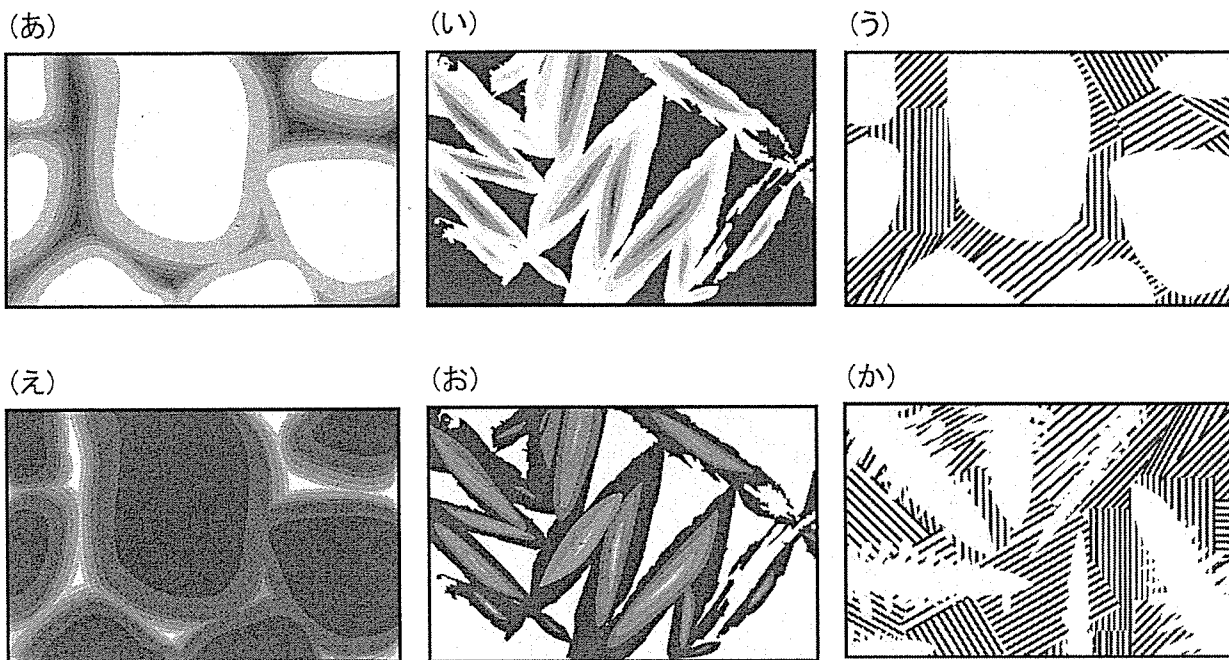


図 2

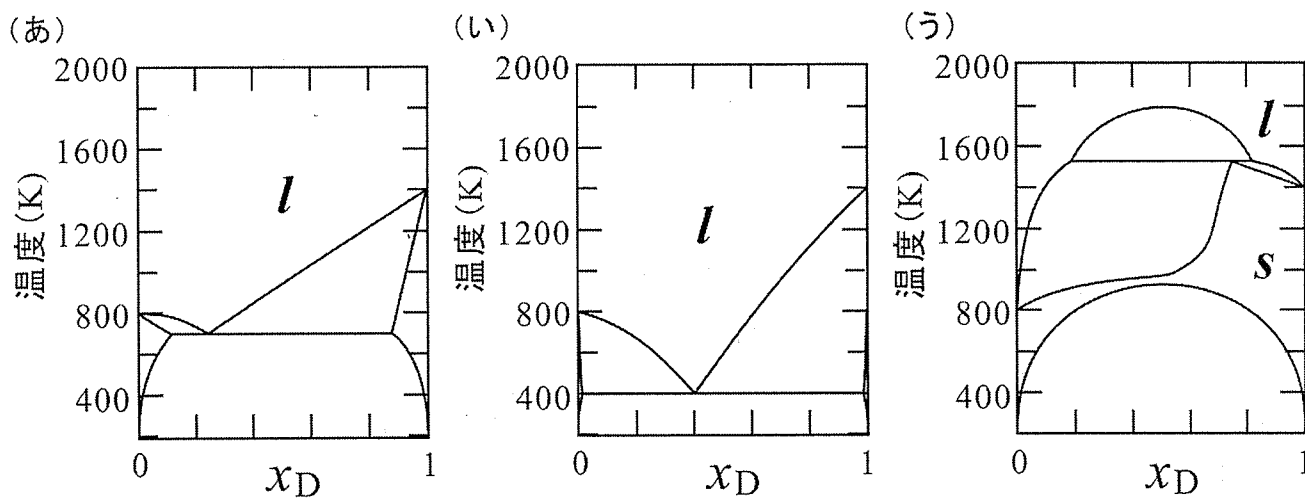


図 3

平成25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13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B

[問題1]

問1 以下の物性値の大きさの概略値を、単位を含めて示しなさい。桁が合っていれば正解とする。

- (a) 可視光の波長
- (b) 可視光のエネルギー
- (c) Cu-K α 特性 X 線の波長

問2 以下の問に答えよ。

- (d) 高純度 Ag と高純度 Fe では、どちらの熱伝導度が高いか。
- (e) BCC 構造の Fe と FCC 構造の Fe では、炭素の最大固溶限は、どちらが大きいのか。

材料基礎学 B

[問題 2]

高分子材料や液晶等の有機分子材料の組織構造は、分子間力に大きく影響される。分子間力に関する設問に答えよ。必要であれば、以下の数値を用いよ。

真空の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ J}^{-1} \text{ C}^2 \text{ m}^{-1}$ ，電気素量 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ，

気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ，アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

問1 真空中の2つの点電荷について考える。点電荷の間にはクーロン力が働いており、電荷をそれぞれ Q, Q' とし、電荷間の距離を r とすると、この系のクーロン力のポテンシャルエネルギー U は、(1)式で表される。

$$U(r) = \frac{QQ'}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

極性分子とイオンの間にもクーロン力が働く。イオンがカチオンの場合、極性分子は負に分極した末端をイオンに向けて配向する。イオンを $+q$ の点電荷で、分子を図1に示す単純なモデル（電荷 $\pm\delta$ が距離 l 離れている直線分子）で表す。ここで、 q, δ は正の数である。

この系のポテンシャルエネルギー U を、 q ならびに、点電荷と分子の中心との距離 r と分子の電気双極子モーメントの大きさ μ の関数で表せ。ただし、 $\mu = \delta l$ であり、 $l \ll r$ とする。

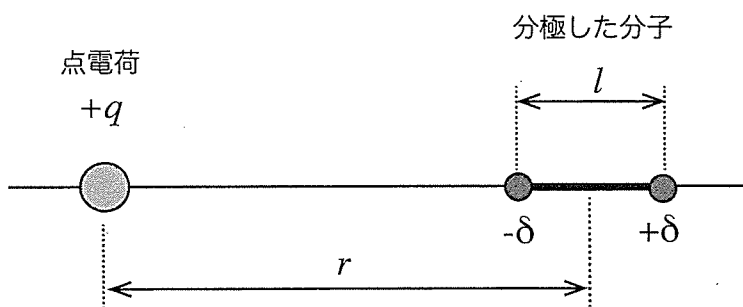


図 1

材料基礎学 B

問2 極性分子の液体について、以下の設問に答えよ。

(a) 極性分子・イオンともに球状で、図2 Bに示すように、その外縁で接触しイオン-双極子相互作用によって極性分子が配向しているとする。極性分子の直径は 0.30 nm であり、その中心に双極子モーメントの大きさが $\mu = 10 \times 10^{-30} \text{ C m}$ の点双極子(分極した電荷間の距離 l が分子の直径に比べて無視できるほど小さい双極子)があると仮定する。イオンは1価のカチオンで、イオン半径は 0.10 nm 、電荷はその中心に点電荷として存在するものとする。この場合の、イオン-双極子相互作用のポテンシャルエネルギーを、点電荷-点双極子間の空間が真空であるとして計算し、単位 kJ mol^{-1} で示せ。

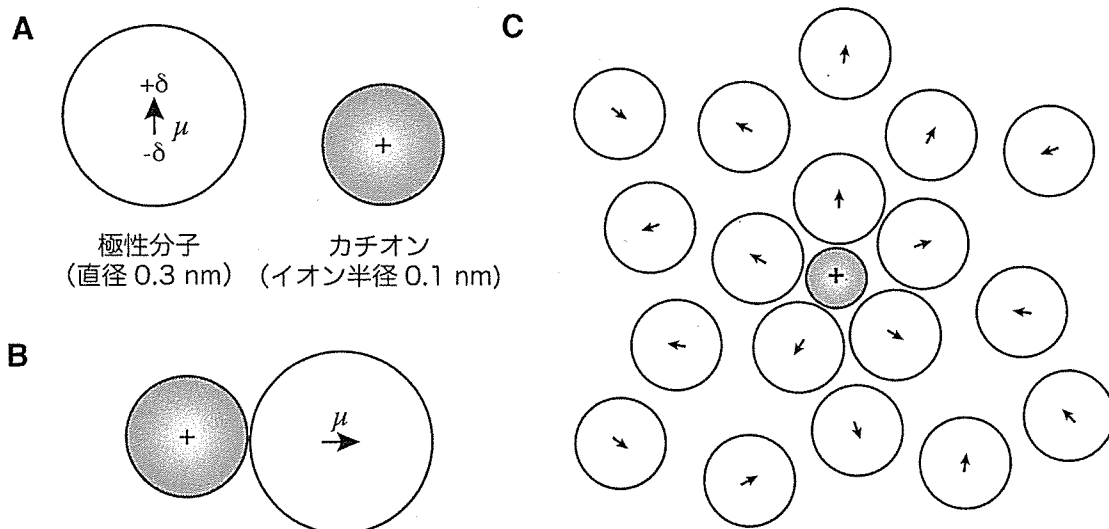


図2

(b) 室温で、液体分子はランダムに配置し運動している。しかし、その中にイオンを投入すると、イオンの周囲では極性分子が図2 Cのように配向する。室温付近(温度 300 K)での分子のもつ熱エネルギーの大きさと、(a)で計算したイオン-双極子相互作用の大きさを比較し、分子がイオンの周囲で配向する理由を説明せよ。

材料基礎学 B

問3 図3 Aはポリエチレンの分子構造を、図3 Bはポリビニルアルコールの分子構造を示す。ポリエチレンのような非極性分子では、ファンデルワールス相互作用による引力によって、高分子凝集構造が形成される。ファンデルワールス力は、イオン-双極子相互作用よりも距離依存性が大きく、そのポテンシャルエネルギーの大きさは、距離の 乗に比例する。

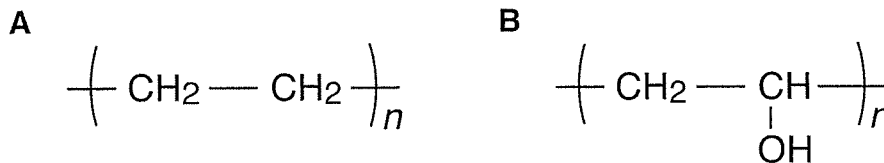


図 3

図3 Aに示すポリエチレン高分子鎖内の1つのエチレンユニットと、隣接した別の高分子鎖内の1つのエチレンユニットとの間に働くファンデルワールス力は、熱エネルギーよりも小さいが、高分子鎖が長くなると分子間力が累積され、より強く引きつけ合うようになり、ポリエチレンは室温で固体構造を保つことができる。高分子鎖の凝集エネルギー（集合した高分子鎖の束をばらばらに解きほぐし、すべて独立した一本一本の高分子鎖にするのに必要なエネルギー）は、ポリエチレンでは $8.4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ 、ポリビニルアルコールでは $45 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ である。分子量20万のポリエチレンの場合、高分子鎖集合体全体の凝集エネルギーは、 kJ mol^{-1} となる。

ポリビニルアルコール分子は極性官能基である水酸基を含有し、高分子鎖間にファンデルワールス力以外の相互作用が働くため、ポリビニルアルコールの凝集エネルギーはポリエチレンよりも大きい。ポリビニルアルコール固体内部で、高分子鎖間に働く最も強い相互作用は、 である。

(a) に、最も適切な整数を当てはめよ。

(b) の値を求めよ。ポリエチレンユニット1つの長さを 0.25 nm とし、ポリエチレン高分子は分岐していないものとする。炭素、水素の原子量は、それぞれ 12.0 、 1.0 である。

(c) に当てはまる語句を答えよ。

材料基礎学 B

[問題 3]

以下の文章を読み、設問に答えよ。なお、化学種の末尾の記号 s , l , g および aq は、それぞれ固体、液体、気体および水和イオンの状態を示す。

水溶液系の電気化学は、電解製錬、電気めっき、電池、防食などの数多くの技術に関わる学問である。水溶液系の諸反応を考察するため、水溶液中のイオンの熱力学データを扱うことはよくあるが、そこにはいくつかの取り決めがある。例えば、実験によって塩化水素ガス $\text{HCl}(g)$ が純水に溶解する反応



の標準ギブズエネルギー変化が $-35.97 \text{ kJ mol}^{-1}$ と求めたとする。別の実験から $\text{HCl}(g)$ の標準生成ギブズエネルギーが $-95.26 \text{ kJ mol}^{-1}$ とわかっていたとすれば、反応



の標準ギブズエネルギー変化は kJ mol^{-1} となり、それをもとに塩化物イオン $\text{Cl}^-(aq)$ の標準生成ギブズエネルギーは kJ mol^{-1} となる。すなわち、ここでは であることが取り決められており、これによって、種々のイオンの標準生成ギブズエネルギーに順次数値を与えることができる。

水溶液系の熱力学データは成書にまとめられており、これを使って種々のポテンシャル図を描くことができる。特に、酸化還元や酸塩基平衡を俯瞰するための電位-pH 図 (Pourbaix ダイアグラム) は重要である。図 1 は $\text{Mn-H}_2\text{O}$ 系の電位-pH 図 (化学種の活量はすべて 1 とし、温度 $T=298 \text{ K}$ で描画) である。

図 1 において、平衡線①および平衡線②はそれぞれ、半電池反応



および



の電極電位を表している。なお、図 1 の縦軸は電極電位を水素標準電極 (SHE) 基準の値と

材料基礎学 B

して表現している。例えば、半電池反応(4)の電極電位とは、この半電池と水素標準電極を組み合わせた化学電池



の起電力として定義される。ただし、起電力測定の際には液間電位差を小さくする等の工夫を要する。

問1 に数値を入れよ。また、 にあてはまる熱力学的取り決めに3つ答えよ。

問2 および にあてはまる半電池反応式、ならびに にあてはまる電池式を書き下せ。なお、電池式において液絡を表す場合は二重縦線(||)を用いよ。

問3 半電池反応(3)の電極電位 E_1 を表す Nernst 式を書き下せ。なお、Nernst 式の記述には半電池反応(3)の標準電極電位 E_1° 、電気素量 e 、ボルツマン定数 k_B を用いよ。また、化学種 X の活量を表す場合は、下付き文字を用いて a_X のように書け。

問4 問3の結果を用い、電気素量 e を 1.602×10^{-19} C、ボルツマン定数 k_B を 1.381×10^{-23} J K⁻¹ として平衡線①の傾きを mV/pH 単位で有効数字3桁まで計算せよ。

問5 電位-pH 図上では互いに隣接していない $\text{MnO}_4^-(aq)$ イオンと $\text{Mn}^{2+}(aq)$ イオンの間の平衡を考え、その標準電極電位を E° とする。また、平衡線③が表す半電池反応の標準電極電位を E_3° とする。このとき、 E° を E_1° および E_3° を使って表せ。

問6 (a) 水素発生反応 ($2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2$, $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$) を表す平衡線を、定規を用いて解答用紙の図中に点線で書き込め。
(b) 単体のマンガン $\text{Mn}(s)$ が希硫酸中で熱力学的に安定かどうか、その理由とともに述べよ。

問7 図1から読み取った値を用い、温度 298 K における水酸化マンガン $\text{Mn}(\text{OH})_2(s)$ の熱力学的溶解度積を有効数字2桁で求めよ。ただし、水のイオン積は 1.00×10^{-14} とせよ。

材料基礎学 B

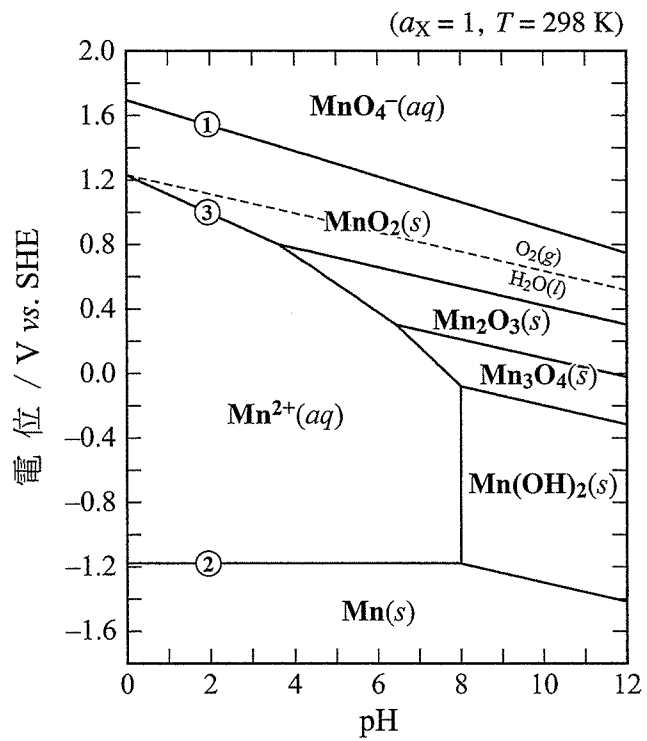


図1 Mn-H₂O系の電位-pH図

材料基礎学 B

[問題 4]

以下の文《A》、《B》を読み、設問に答えよ。

《A》

カリウムの結晶構造は体心立方構造であり、基本並進ベクトルは図1のような直交座標 (x, y, z) 上の単位ベクトル $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$ を用いて

$$\bar{a}_1 = \frac{a}{2}(\bar{u} + \bar{v} - \bar{w})$$

$$\bar{a}_2 = \frac{a}{2}(-\bar{u} + \bar{v} + \bar{w})$$

$$\bar{a}_3 = \frac{a}{2}(\bar{u} - \bar{v} + \bar{w})$$

(1)

と定義できる。ここで定数 a は立方体の単位胞の1辺の長さである。

カリウムの電子状態は、自由電子気体モデルで良く説明できる。結晶全体を x, y, z 方向の辺の長さが $L(\gg a)$ の立方体であると仮定する。結晶中の電子の波動関数を $\varphi(x, y, z)$ とし、

周期的境界条件

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x + L, y, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x, y + L, z)$$

$$\varphi(x, y, z) = \varphi(x, y, z + L)$$

(2)

を課すと、自由電子に対するシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \varphi(x, y, z) = E \varphi(x, y, z)$$

(3)

の解として進行波型の解

$$\varphi(x, y, z) = C \exp\{i(k_x x + k_y y + k_z z)\} = C \exp(i\bar{k} \cdot \bar{r})$$

(4)

が得られる。ここで $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ はプランク定数を 2π で割った定数、 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ は電子の質量である。 k_x, k_y, k_z はそれぞれ x, y, z 方向の波数であり、 \bar{k} はこれらを成分とする波数ベクトル、 \bar{r} は位置ベクトルである。また、 C は規格化定数、 E は固有エネルギーである。

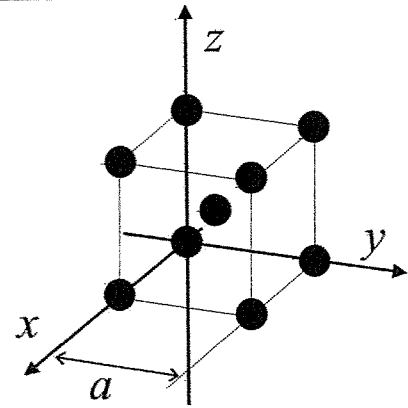


図1 体心立方構造の模式図

入学資格試験問題

材料基礎学 B

カリウムが1価の金属であることに注意すると、フェルミ波数の大きさは $\frac{2\pi}{a}$ と求められる。また、カリウムの値 $a=0.52 \text{ nm}$ を用いると、フェルミエネルギーは eV となる。(1eV= $1.60 \times 10^{-19} \text{ J}$ である。)

式(1)の定義から計算される逆格子の基本並進ベクトルは $\vec{u}, \vec{v}, \vec{w}$ を用いて

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \text{ }$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \text{ }$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} \text{ }$$

(5)

である。これらを用いて逆格子ベクトルは $\vec{G} = \alpha \vec{b}_1 + \beta \vec{b}_2 + \gamma \vec{b}_3$ (α, β, γ は整数)と表される。また、第1ブリルアンゾーンは 面体となる。逆格子の原点からブリルアンゾーン境界までの最短距離は $\frac{2\pi}{a}$ である。一般にブリルアンゾーン境界近傍では電子状態が自由電子のそれと異なるが、 < の関係があるため、結晶中で電子の感じる周期的なポテンシャルを考慮しても、自由電子気体モデルはカリウムのフェルミレベル以下の電子状態に対して良い近似となる。

問1 空欄 ~ を適切な数式もしくは数値で埋めよ。

《B》

文《A》で求めたフェルミ面とブリルアンゾーン境界の関係から、カリウムの電気抵抗の低温での温度依存性の特徴を知ることができる。

ここでは格子振動による電気抵抗を考える。格子振動による電気抵抗の発生は、フォノンの生成もしくは吸収を伴う電子の散乱を考えることで理解できる。ここではフォノンの吸収を伴う電子の散乱を考えよう。なお、電子の波数は第1ブリルアンゾーン内のみで考えることとする。

フォノンのエネルギー E_{ph} は一般に と比べると非常に小さい。従って電子の散乱の

材料基礎学 B

際のエネルギー保存則から散乱前後の電子のエネルギーは共に に非常に近い。また、散乱前の電子の波数ベクトルを \vec{k} 、散乱後の電子の波数ベクトルを \vec{k}' 、フォノンの波数ベクトルを \vec{q} とすると

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{q} + \vec{G} \quad (6)$$

が成り立つ。ここで \vec{G} は文《A》で導入した逆格子ベクトルである。

式(6)において $\vec{G} = 0$ であるような散乱を散乱過程 N, $\vec{G} \neq 0$ の場合を散乱過程 U と呼ぶことにする。十分に温度が低い場合、典型的なフォノンの波数の大きさ $|\vec{q}|$ は電子の波数の大きさ $|\vec{k}|$ に比べて十分に小さい。この場合、散乱過程 の方が散乱前後の電子の進行方向を大きく変化させ、このため電気抵抗に対する寄与が大きい。しかし、カリウムの場合、温度がさらに低くなると散乱過程 は起こりにくくなる。

問2 空欄 を適切な語句で埋めよ。また にあてはまるものを N, U から選
択せよ。

問3 低温ではフォノンのエネルギー E_{ph} は高々 $k_B T$ (k_B はボルツマン定数, T は温度) 程度であり、また、 E_{ph} とフォノンの波数の大きさ $|\vec{q}|$ との間には近似的に $E_{ph} = D|\vec{q}|$ の関係が成り立つ。ここで D は物質によって決まる定数である。これらのことと、式(6)の関係、および文《A》における考察を考慮し、下線部が成り立つ理由を説明せよ。なお、説明には逆格子空間の図を用いてもよいが、その際は簡単のため、式(6)中の全ての波数ベクトルが逆格子空間の原点を通る xy 平面内にあると仮定せよ。

材料基礎学 B

[問題 5]

正方晶の塑性変形と弾性変形に関する以下の問に答えよ。

- 問 1 ある正方晶 (格子定数: a, c) の結晶は $\{011\}\langle 1\bar{1}1 \rangle$ すべりにより塑性変形する。荷重軸が $[uvw]$ であるときの $(011)[1\bar{1}1]$ すべり系についてのシュミット因子に関する以下の問に答えよ。
- (011)面および $[1\bar{1}1]$ 方向を解答用紙の単位格子中に図示せよ。
 - 正方晶における結晶方位 $[uvw]$ をベクトル表記で示せ。ただし、解答には結晶軸 $[100], [010], [001]$ に平行な単位ベクトル $\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3$ および u, v, w, a, c を用いること。
 - (011)面の面法線に平行なベクトルを記せ。ただし、解答には $\bar{e}_1, \bar{e}_2, \bar{e}_3, a, c$ のうち必要なものを用いること。
 - 荷重軸 $[uvw]$ とすべり方向 $[1\bar{1}1]$ およびすべり面(011)の面法線とのなす角度をそれぞれ λ および χ としたとき、シュミット因子 $\cos\lambda \cos\chi$ を u, v, w, a, c のうち必要なものを用いて記せ。
- 問 2 多結晶材料では、冷却過程で熱膨張の異方性に起因して結晶粒界に応力が発生し、結晶粒内でのすべり変形に影響を及ぼすことがある。以下の文中の (ア) ~ (キ) を適切な語句、式を用いて埋めよ。

直交座標系 (X, Y, Z) において、 ΔT の温度変化により生じる微小ひずみテンソル $[\varepsilon_{ij}^{\text{th}}]$ の各成分は、次式で与えられる。

$$\varepsilon_{ij}^{\text{th}} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (i, j = X, Y, Z) \quad (1)$$

ここで $[\alpha_{ij}]$ は線熱膨張係数テンソルで、式(1)から明らかなように微小ひずみと同様に 2 階テンソルである。

結晶方位の異なる正方晶の単結晶 A, B を考える (図 1)。単結晶 A, B は同一物質で直方体形状を有している。直方体の長辺は Z 軸に平行であり、2 つの短辺は X 軸, Y 軸に平行である。また単結晶 A, B の $[010]$ はともに Y 軸に平行で、単結晶 A の $[001]$ は Z 軸に平行、単結晶 B の $[001]$ と Z 軸のなす角度は図 1 に示すように θ である。温度変化 ΔT により単結晶 A, B の Z 軸方向に生じる垂直ひずみをそれぞれ $\varepsilon_{zz}^{\text{th}(A)}$, $\varepsilon_{zz}^{\text{th}(B)}$ とする。

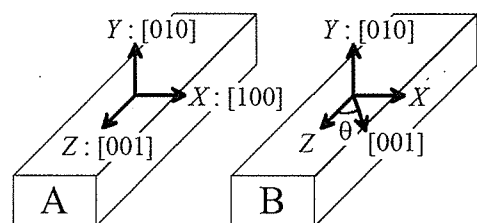


図 1

材料基礎学 B

正方晶では、直交座標軸を結晶軸[100], [010], [001]にとれば、線熱膨張係数テンソルの成分は正方晶の線熱膨張係数 α_1 と α_3 を用いて次の行列で表される。

$$\begin{pmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_1 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{pmatrix} \quad (2)$$

単結晶 A では[001]が Z 軸に平行であるので、 ΔT の温度変化に伴って生じる Z 軸方向への微小垂直ひずみは次式で与えられる。

$$\varepsilon_{ZZ}^{\text{th(A)}} = \alpha_3 \Delta T \quad (3)$$

単結晶 B では、式(2)の線熱膨張係数テンソル $[\alpha_{ij}]$ を座標変換行列 により座標変換して得られる新たな線熱膨張係数テンソルを用いることで、 ΔT の温度変化に伴って生じる Z 軸方向への微小垂直ひずみを次式のように求めることができる。

$$\varepsilon_{ZZ}^{\text{th(B)}} = (\input type="text" value="(イ)") \Delta T \quad (4)$$

(ただし、の解答には α_1 , α_3 , θ を用いること。)

高温で同じ大きさの単結晶 A, B を図 2 のように界面が YZ 面となるように接合し、冷却 (接合温度からの温度変化 $\Delta T < 0$) して双結晶試料を作製する。このとき $\varepsilon_{ZZ}^{\text{th(A)}}$ と $\varepsilon_{ZZ}^{\text{th(B)}}$ の値に差がある場合には、接合界面の連続性を保つように応力が生じる。これを熱応力という。

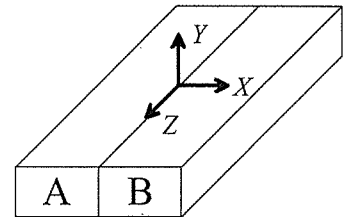


図 2

簡単のため、単結晶 A, B には熱応力として Z 軸方向の垂直応力 $\sigma_{ZZ}^{(A)}$, $\sigma_{ZZ}^{(B)}$ のみが生じ^{注)}、それらがそれぞれの結晶内部で一様に働いているとし、また曲がりはないとする。 $|\varepsilon_{ZZ}^{\text{th(A)}}| > |\varepsilon_{ZZ}^{\text{th(B)}}|$ である場合には、双結晶中では単結晶 A に 応力が、単結晶 B に 応力が働くことになる。

熱応力により単結晶 A, B に発生する弾性ひずみ $\varepsilon_{ZZ}^{\text{el(A)}}$ と $\varepsilon_{ZZ}^{\text{el(B)}}$ は、の法則よりそれぞれ次式で求められる。

$$\varepsilon_{ZZ}^{\text{el(A)}} = s_{33} \sigma_{ZZ}^{(A)} \quad (5)$$

$$\varepsilon_{ZZ}^{\text{el(B)}} = \{s_{11} \sin^4 \theta + s_{33} \cos^4 \theta + (s_{44} + 2s_{13}) \sin^2 \theta \cos^2 \theta\} \sigma_{ZZ}^{(B)} \quad (6)$$

ここで、 s_{ij} は直交座標軸を結晶軸[100], [010], [001]にとった場合の正方晶の弾性コンプライアンスである。

材料基礎学 B

接合面の連続性が保たれるためには、Z軸方向の垂直ひずみ成分($\varepsilon_{ZZ}^{th(A)}$, $\varepsilon_{ZZ}^{th(B)}$, $\varepsilon_{ZZ}^{el(A)}$, $\varepsilon_{ZZ}^{el(B)}$)の間に次式が成り立つ必要がある。

$$\boxed{\text{(力)}} \quad (7)$$

$\sigma_{ZZ}^{(A)}$ と $\sigma_{ZZ}^{(B)}$ の大きさがともに σ である場合、 σ は式(3)~(7)から次式のように求めることができる。

$$\sigma = \boxed{\text{(キ)}} \quad (8)$$

(ただし、 $\boxed{\text{(キ)}}$ の解答には α_1 , α_3 , s_{11} , s_{33} , s_{13} , s_{44} , θ , ΔT のうち必要なものを用いること。)

問3 問2の双結晶中の単結晶Bの[001]とZ軸のなす角度 θ が 90° の場合、接合温度からの冷却(温度変化 $\Delta T < 0$)により生じる σ の値を $|\Delta T|$ の関数として求めよ。ただし、この正方晶結晶の線熱膨張係数 α_1 と α_3 の値はそれぞれ $1.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $6.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ 、弾性コンプライアンスは $s_{11} = 1.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, $s_{33} = 3.0 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, $s_{13} = -0.5 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$, $s_{44} = 2.5 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ とし、冷却中に塑性変形は起こらないとする。

問4 問3の双結晶中の単結晶A, Bは $\{011\}\langle\bar{1}\bar{1}\rangle$ すべりにより変形し、その臨界分解せん断応力は5 MPaである。軸比 c/a は温度によらず1とする。

(a) [001]方向または[100]方向に一軸応力を負荷する場合のそれぞれについて、最も大きな分解せん断応力を受けるすべり系の数ならびにそれらのすべり系についてのシュミット因子を記せ。

(b) 問3の双結晶中の単結晶Aにおいてすべり変形が起こるために $|\Delta T|$ が満たすべき条件を記せ。

(c) 問3の双結晶が $\Delta T = -5 \text{ K}$ の状態にあるとき、外部からX軸方向に垂直応力 σ_{xx} を負荷する。このとき単結晶A中の(101)[$\bar{1}\bar{1}$]すべりにかかるせん断応力の大きさを σ_{xx} および σ を用いて表せ。また $\sigma_{xx} > 0$ (引張応力)および $\sigma_{xx} < 0$ (圧縮応力)のそれぞれの場合について、(101)[$\bar{1}\bar{1}$]すべりが起こるために σ_{xx} が満たすべき条件を記せ。

注) 双結晶中の単結晶A, BにZ軸方向の垂直応力 $\sigma_{ZZ}^{(A)}$, $\sigma_{ZZ}^{(B)}$ のみが熱応力として生じるとき、実際にはポアソン比の異方性によりY軸方向の垂直ひずみ成分に差が生じ、その結果、Y軸方向にも熱応力が発生することになる。ただし、Z軸方向の熱応力により生じるY軸方向の垂直ひずみの差は非常に小さく、本問題中ではY軸方向のひずみの連続性の問題は無視できるものとする。

平成25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4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]

以下の問1～問3に答えよ。

問1 $5x^2 + 6xy + 5y^2 + 2x + 14y + 5 = 0$ が表す図形を描け。

問2 次の行列の組 (1), (2) それぞれについて, 同時対角化可能であるか否かを判定し, 可能であれば対角化された行列および対角化するユニタリ行列を求めよ。

$$(1) \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$(2) \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{C} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

注1. 同時対角化可能であるとは, 行列 \mathbf{X}, \mathbf{Y} が, ある共通の行列 \mathbf{P} により対角化できることである。

注2. ユニタリ行列は $\mathbf{U}^* \mathbf{U} = \mathbf{U} \mathbf{U}^* = \mathbf{E}$ なる条件を満たす行列のことである (\mathbf{E} は単位行列)。

問3 ある正方行列 $\theta \mathbf{A}$ の指数関数は次式により定義される。

$$e^{\theta \mathbf{A}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\theta \mathbf{A})^k}{k!} \quad (\mathbf{A}^0 \text{ は単位行列とする})$$

ここで θ はスカラーである。このとき, 以下の問3-1, 問3-2に答えよ。

問3-1 次の正方行列 \mathbf{A} に対して $e^{\theta \mathbf{A}}$ を求めよ。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} -6 & 4 & 0 \\ 3 & -8 & 3 \\ 0 & 4 & -6 \end{pmatrix}$$

問3-2 上で求めた $e^{\theta \mathbf{A}}$ を用い, 連立微分方程式

$$\begin{cases} \frac{dx_1(t)}{dt} = -6x_1(t) + 4x_2(t) \\ \frac{dx_2(t)}{dt} = 3x_1(t) - 8x_2(t) + 3x_3(t) \\ \frac{dx_3(t)}{dt} = 4x_2(t) - 6x_3(t) \end{cases}$$

を初期条件 $x_1(0) = 2, x_2(0) = -1, x_3(0) = 1$ のもとで解け。

工業数学

[問題 2]

両端を固定して張られた長さ L の弦の振動を考える. 図1に示すように x 軸をとり, 弦の両端を $x = 0$ および $x = L$ とする. 時刻 t , 位置 x における弦の x 軸に垂直な方向への変位を $u(x, t)$ とするとき, $u(x, t)$ は次の波動方程式を満たす.

$$\frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2}$$

ここで c は正の定数であり, 波の伝わる速さである. 今, 時刻 $t = 0$ において, 図1に示すように, 位置 $x = a$ で弦を A だけ持ち上げて離れたとする. このとき $t \geq 0$ における弦の振動について, 以下の問1~問3に答えよ. なお, 弦は太さを持たず, 弦の振動に対する空気の影響は無視できるものとする.

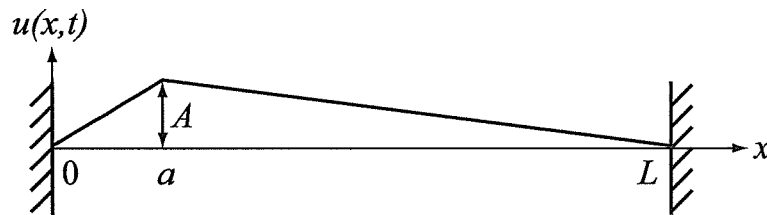


図1: $t = 0$ における弦の初期形状.

問1 $t = 0$ における弦の初期形状を $f(x)$ とするとき, $f(x)$ を表す式を求めよ.

問2 以下の境界条件および初期条件のもとで, 変数分離法を用いて波動方程式を解き, $u(x, t)$ を求めよ.

$$\text{境界条件: } u(0, t) = u(L, t) = 0$$

$$\text{初期条件: } u(x, 0) = f(x), \quad \left. \frac{\partial u(x, t)}{\partial t} \right|_{t=0} = 0$$

問3 $u(x, t)$ の n 次高調波成分の振幅の最大値 $|u_n|$ は, 弦の振動スペクトルを表している. この $|u_n|$ を a, A, L, n を用いて表せ. また $a = L/4$ の場合の振動スペクトル $|u_n|$ を $n = 1 \sim 8$ に対して求め, 所定の解答欄にプロットせよ.

工業数学

[問題 3]

図2に示すように、一端が $x = 0$ に境界を持ち、 x 軸の正の方向にのびる半無限の一様な棒を考える。棒の断面はどの位置でも同一であり、 x 軸に垂直な方向には熱の移動はないものとする。時刻 t 、位置 x における棒の温度を $T(x, t)$ とするとき、 $T(x, t)$ は次の熱伝導の方程式を満たす。

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2}$$

ここで α は棒の熱拡散率である。今、 $T(x, t)$ が下記の境界条件ならびに初期条件を満たすものとする。

$$\text{境界条件： } T(0, t) = u(t)$$

$$\text{初期条件： } T(x, 0) = 0$$

このとき、以下の問1～問3に答えよ。

問1 境界条件 $u(t)$ が、以下に示す周期 $t_1 + t_2$ の周期関数である場合を考える。

$$u(t) = u(t + t_1 + t_2)$$

$$0 < t < t_1 + t_2 \text{ において } u(t) = \begin{cases} T_1 & 0 < t < t_1 \\ 0 & t_1 < t < t_1 + t_2 \end{cases}$$

また $u(t)$ の一周期分の温度変化のみを表す関数を $w(t)$ とする。

$$w(t) = \begin{cases} T_1 & 0 < t < t_1 \\ 0 & t_1 < t \end{cases}$$

このとき、 $u(t)$ 、 $w(t)$ のラプラス変換 $U(s)$ 、 $W(s)$ はどのように書けるか。

問2 問1で得られた結果を利用して、 $T(x, t)$ のラプラス変換 $T(x, s)$ を求めよ。

問3 境界条件を簡素化し、境界での温度変化が一周期だけ起こる場合を考える。

$$T(0, t) = w(t)$$

この場合に $T(x, s)$ を求め、さらに $T(x, t)$ を求めよ。

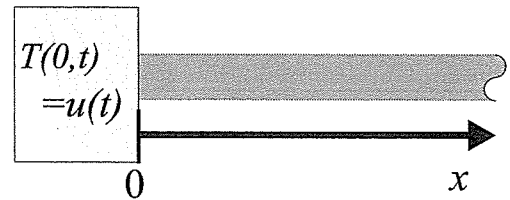


図2: 半無限の一様な棒の熱伝導.

工業数学

参考資料

ラプラス変換表

$$F(s) \equiv \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt$$

$$f(t)$$

$$1$$

$$\delta(t)$$

$$\frac{1}{s}$$

$$1 \quad (\text{単位ステップ関数})$$

$$\frac{1}{s^n}$$

$$\frac{1}{(n-1)!} t^{n-1}$$

$$\frac{1}{(s+\alpha)^n}$$

$$\frac{1}{(n-1)!} t^{n-1} e^{-\alpha t}$$

$$\frac{\omega}{s^2 + \omega^2}$$

$$\sin \omega t$$

$$\frac{s}{s^2 + \omega^2}$$

$$\cos \omega t$$

$$e^{-(\sqrt{s/D})x}$$

$$\frac{x}{2\sqrt{\pi Dt^3}} e^{-x^2/4Dt}$$

$$\frac{e^{-(\sqrt{s/D})x}}{\sqrt{s/D}}$$

$$\sqrt{\frac{D}{\pi t}} e^{-x^2/4Dt}$$

$$\frac{e^{-(\sqrt{s/D})x}}{s}$$

$$\operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$