

平成 26 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 6 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]

以下の各問の空欄 ~ を埋めよ。なお、プランク定数を 2π で割った値を $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{Js}$ 、電子の質量を $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{kg}$ 、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 、 $1 \text{eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{J}$ とする。解答にあたっては導出過程も書くこと。

問 1 自由電子の波動関数 (平面波) を考える。簡単のため 1 次元で考える。波動関数 $\phi_k(x)$ は座標 x 、波数 k を用いて、

$$\phi_k(x) = \exp(ikx) \quad (1)$$

と表すことができる。規格化定数は省略した。運動量の演算子が $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ で与えられることから、自由電子に対するシュレーディンガー方程式は、固有エネルギーを E とし \hbar 、 m 、 $\phi_k(x)$ を用いて、 と書ける。 を解いてエネルギー固有値

$E =$ が求められる。また運動量は である。演算子 $xp - px$ は 0 ではなく、 と表される。

問 2 問 1 同様に自由電子を 1 次元で考える。電子が長さ L の領域内に存在しているとし、周期的境界条件

$$\phi_k(x) = \phi_k(x+L) \quad (2)$$

を課すと、 k の値は \times 整数と求められる。

問 3 1 辺の長さが L の立方体中の自由電子気体を考える。電子の波動関数を周期的境界条件のもとで考え、 L は十分大きいとする。 k 空間において半径 k_0 の球の内側に収容できる電子の数は 個である。従って温度 0 K における電子の最高エネルギー E_F (フェルミエネルギー) は、立方体中の電子数 N 、結晶の体積を $V (= L^3)$ としたときの電子の数密度 $n (= N/V)$ を用いて と書ける。なお、 $k=0$ の状態のエネルギーを 0 とする。

材料基礎学 A

- 問4 金属アルミニウムの密度は 2.70 g cm^{-3} 、アルミニウムの原子量は27.0である。金属アルミニウムを自由電子気体と仮定すると、自由電子の数密度は、 m^{-3} と求められる。
- 問5 金属アルミニウムを自由電子気体であると仮定すると、フェルミエネルギーは eV、またこの運動エネルギーを持つ電子の速度は m s^{-1} である。
- 問6 金属の体積弾性率は自由電子気体の圧力 P 、体積 V を用いて、 $B(V) = -V \frac{\partial P}{\partial V}$ と近似できる。自由電子気体の圧力は自由電子気体のエネルギーを U として、 $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$ と計算できる。温度0 Kにおける自由電子気体のエネルギーは電子数 N 、 V 、 \hbar 、 m を用いて と書ける。これを用いて温度0 Kにおけるアルミニウムの体積弾性率を求めると GPaと求められる。

材料基礎学 A

【問題2】 物質の相変態，組織形成に関する次の文章を読んで，以下の問に答えよ。

均一核生成，不均一核生成，さらに不均一核生成後の成長，スピノーダル分解において，界面エネルギーもしくは濃度勾配に比例する過剰なギブズエネルギーは，相変態や組織のスケールの決定に大きな影響を与える。以下の文章を通して，これを見ていこう。

《文章A》 純物質の液相（以下，L相）中における固相（以下， α 相）の核生成を考える。ただし，L相と α 相の密度は等しいとする。L相および α 相の単位体積当たりのギブズエネルギー G_L , G_α は，単位体積当たりのエンタルピー H ，およびエントロピー S ，絶対温度 T を用いて，それぞれ次式のように表せる。

$$G_L = H_L - TS_L \quad (1)$$

$$G_\alpha = H_\alpha - TS_\alpha \quad (2)$$

融点 T_m 近傍でエントロピー変化 $\Delta S_m (= S_L - S_\alpha)$ が温度に依らないとすると，L相から α 相への相変態における単位体積当たりのギブズエネルギー変化 $\Delta G (= G_\alpha - G_L)$ は， ΔS_m および過冷度 $\Delta T (= T_m - T)$ を用いて **(あ)** となる。

次に，L相と α 相の単位面積当たりの界面エネルギーを σ として界面の影響を考慮する。ただし，界面エネルギーは温度に依存せず，等方的である。図1のように系全体の体積を V (一定) として，L相中に体積 v ($v \ll V$)，表面積 s の α 相が1つ形成された状態を考える。このとき，系全体のギブズエネルギーは G_L , $G_\alpha V$, v , s , σ を用いて，**(い)** となる。

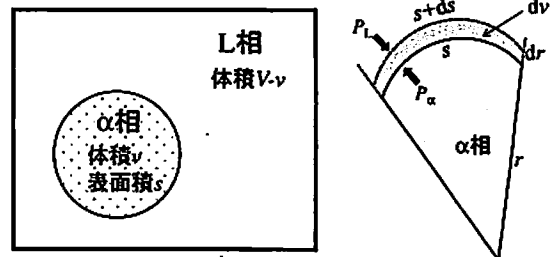


図1 L相中における α 相の生成と α 相の一部を切り取った断面図。 α 相が微小な体積 dv だけ成長した場合，表面積は ds 増える。

(1) 図1の右図のように， α 相が体積 dv だけ成長したときのギブズエネルギー変化から，L相と α 相の界面が平衡する（凝固も溶解も起こらない）条件は， ΔT , ΔS_m , σ および α 相の曲率 $K (= ds/dv)$ を用いて $\Delta T =$ **(う)** となる。 α 相が半径 r の球の場合， K は **(え)** であり， α 相の半径 r が小さいほど ΔT は大きくなる。つまり， α 相の成長には，より大きな過冷度が必要であることが分かる。これを曲率効果と呼ぶ。

均一なL相中に α 相が核生成する均一核生成には大きな過冷度が必要であり，現実の物質では，L相中に存在する介在物の表面で優先的に α 相が核生成することがある。これを **(2) 不均一核生成** と呼ぶ。

問1 空欄 (あ) ~ (え) を適切な式で埋めよ。

問2 下線部 (1) について， α 相が半径 r の球形状の場合にギブズエネルギーの全微分および界面エネルギーを考慮してギブズエネルギー変化を考える。L相， α 相の圧力をそれぞれ P_L , P_α として， $G_L - G_\alpha = \Delta P (= P_\alpha - P_L)$ となることを示せ。また， ΔP を σ , r を用いて表せ。

材料基礎学 A

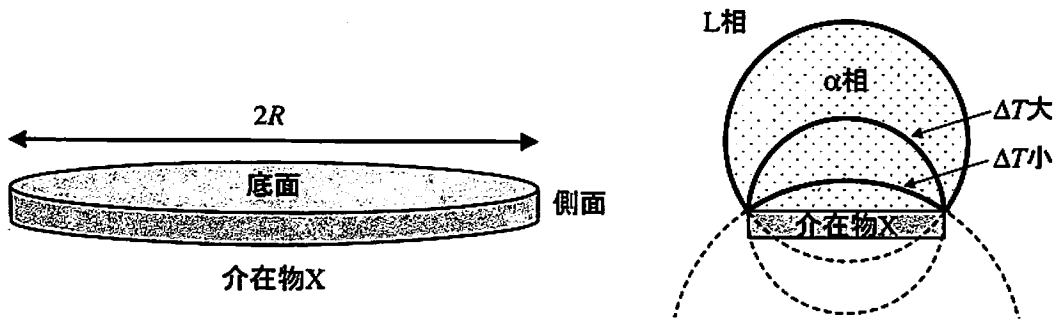
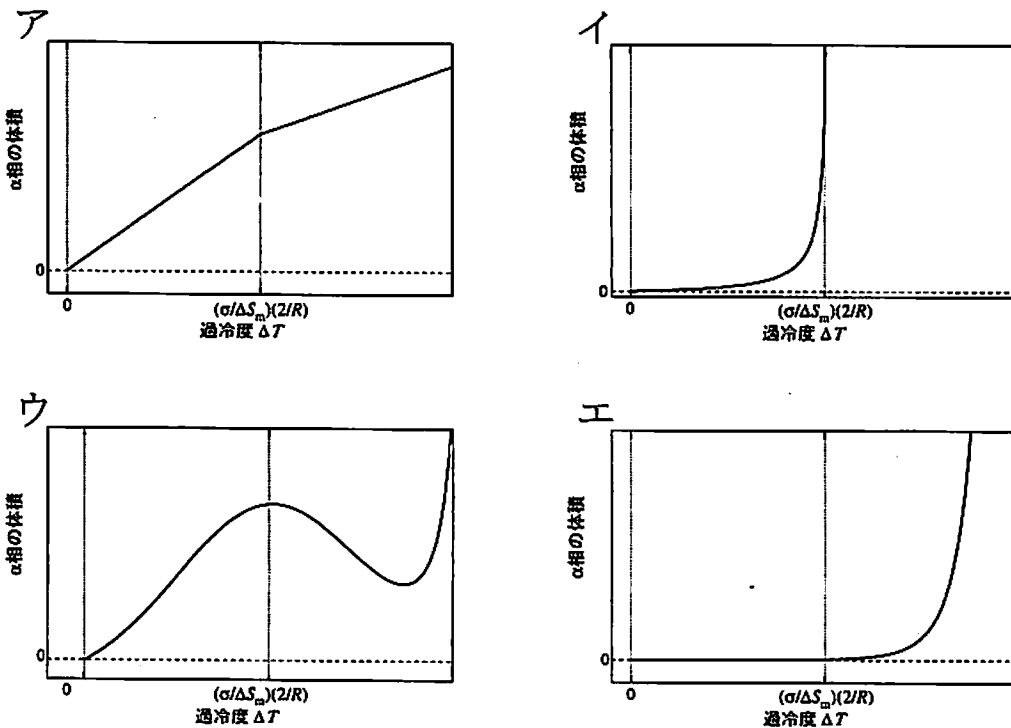


図2 介在物 X の形状と底面に形成したα相の成長の模式図。

問3 下線部 (2) について, L 相とも α 相とも反応しない半径 R の介在物 X (図 2) の均質な底面に α 相が核生成, 成長する場合を考える. ただし, 図 2 の右図のように α 相は X の側面では核生成せず, 側面に沿って成長もせず, L 相と α 相の界面は常に球面の一部になっているとする. T_m 以上の温度から冷却すると, X と α 相との界面エネルギーが低い (濡れ性がよい) ために, T_m で底面全体にわたって一様にごく薄い α 相が生成する. さらに, 温度 T_m から冷却すると過冷度 ΔT が増すため, 図 2 の右図のように α 相の形状が変わる. このときの α 相の体積と過冷度との関係を次のア~エから最も適切なものを 1 つ選び, その理由を答えよ.



問4 ある温度 T において球形状の α 相が生成する場合, 臨界核半径 r^* よりも大きい半径をもつ核は自発的に成長する. そのときのギブズエネルギー変化を考え, r^* を ΔT , ΔS_m , σ を用いて表せ. また, 過冷度が $\Delta T = (\sigma/\Delta S_m)(2/R)$ のときの r^* を求めよ.

材料基礎学 A

《文章 B》 二元系 A-B 合金における核生成とスピノーダル分解について考える。図3は温度 T^* における固相のギブズエネルギー G_z (上) と状態図 (下) である。 G_z は濃度 (モル分率) C が一様な固相の 1 モル当たりのギブズエネルギーである。 α 相と β 相のモル体積は等しい。

① T^* に保持された均一な濃度 C_1 の固相では、微小な濃度ゆらぎが生じても、それが自発的には大きくならず、 α 相と β 相の分離は β 相の核生成を必要とする。一方、 T^* に保持された均一な濃度 C_2 の固相では、わずかな濃度ゆらぎでもスピノーダル分解により α 相と β 相に分離する。

T^* におけるスピノーダル分解について詳細に考える。まず、濃度 C_0 の均一な固相においてスピノーダル分解が起こる条件は「 \square (お) $\square < 0$ 」である。

次に、濃度ゆらぎが自発的に大きくなる初期では α 相と β 相の界面は明瞭ではないものの、界面エネルギーに相当する過剰なギブズエネルギー (以下、界面エネルギーとする) が生じる。この場合、 G_z に加えて界面エネルギーも考慮しなければならない。核生成における臨界核半径の議論と同様に、スピノーダル分解においても、自発的に濃度ゆらぎが大きくなる臨界周期 λ_c が存在し、 λ_c は界面エネルギーに依存する。

界面エネルギーが濃度勾配の 2 乗に比例する (比例係数を E) とし、濃度 C_0 の固相において図4のように 1 方向 (x 方向) のみに微小な濃度ゆらぎ $C(x) - C_0 = \varepsilon \sin[2\pi x/\lambda]$ が生じたときのギブズエネルギーを考える。固相内で周期 λ の濃度ゆらぎが無数に繰り返されるとすると、単位体積当たりの固相の平均のギブズエネルギー G_s は、

$$G_s = \frac{1}{\lambda} \int_0^\lambda \left[G_z(C(x)) + E \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)^2 \right] dx = G_z(C_0) + \frac{\varepsilon^2}{4} \{ \square \text{(お)} \square + \square \text{(か)} \square \} \quad (3)$$

となる。この導出では、 $G_z(C_0 + \Delta C) = G_z(C_0) + (\partial G_z / \partial C)_{C_0} \Delta C + (\partial^2 G_z / \partial C^2)_{C_0} [(\Delta C)^2 / 2]$ を用いている。これより、濃度ゆらぎが自発的に大きくなる条件は「 $\{ \square \text{(お)} \square + \square \text{(か)} \square \} < 0$ 」である。つまり、 $\lambda > \lambda_c = \square \text{(き)} \square$ が必要である。また、この条件は、 λ が無限大の極限で条件「 $\square \text{(お)} \square < 0$ 」と一致する。

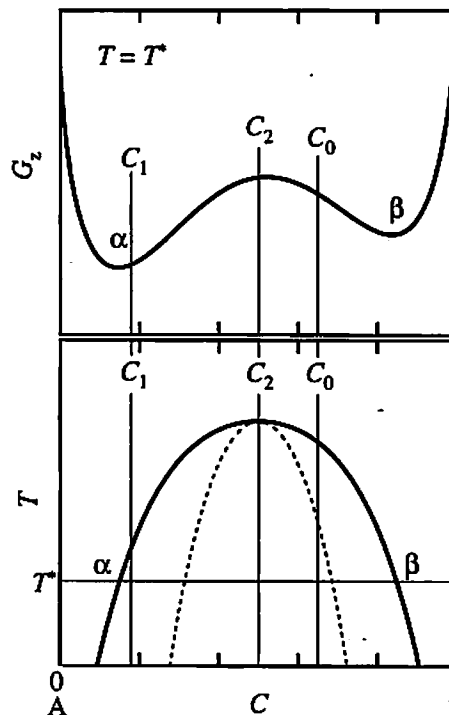


図3 二元系 A-B 合金の温度 T^* における G_z (上) と状態図 (下)。点線はスピノーダル線を示している。

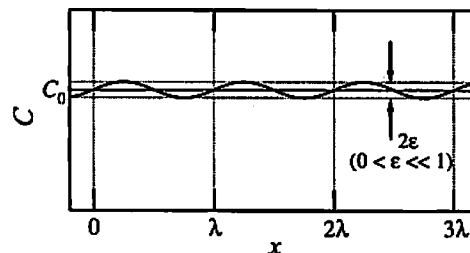


図4 濃度ゆらぎの模式図。 ε は濃度ゆらぎの振幅であり、 $0 < \varepsilon \ll 1$ を満たす。

材料基礎学 A

組織形成を考える上では、濃度ゆらぎが増大する速度も重要である。濃度ゆらぎの増大は、相互拡散による元素 A, B の移動量により決まるので、拡散方程式を用いて濃度ゆらぎが増大する速度を求めることができる。1次元の拡散方程式は、相互拡散係数 D を濃度に依存しないとして、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

である。相互拡散の駆動力は、スピノーダル分解を起こすギブズエネルギーの利得であり、 D はその利得{ (お) + (か) }、および移動度 M (正の定数) を用いて次式で表される。

$$D = M \{ \text{ (お) + (か) } \} \quad (5)$$

式(3) および (5) より、濃度ゆらぎが増大する場合、 D は負となる。これは、濃度勾配に逆らって拡散が起こるために濃度ゆらぎが増大する、という描像とも一致する。このとき、濃度ゆらぎの大きさ(振幅) ε の時間変化は、濃度 $C(x, t) = C_0 + \varepsilon(t) \sin[2\pi x/\lambda]$ を拡散方程式に代入して、

$$\frac{1}{\varepsilon} \frac{d\varepsilon}{dt} = -D \{ \text{ (く) } \} = -M \{ \text{ (お) + (か) } \} \{ \text{ (く) } \} \quad (6)$$

と表される。④ この式より濃度ゆらぎの増大する速度が周期 λ に依存することが分かる。

問5 空欄 (お) ~ (く) を適切な式で埋めよ。

問6 下線部 (3) について、濃度 C_1 の固相において、 β 相の核生成の駆動力が生じる β 相の濃度範囲を示せ。解答用紙の状態図とギブズエネルギー曲線を利用し、必要に応じて補助線などを記入して、根拠が分かるようにせよ。

問7 下線部 (4) について、解答用紙のグラフを利用して、 $(1/\varepsilon)(d\varepsilon/dt)$ と λ の関係の概略図を描け。

平成 26 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 10 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]

多結晶金属材料の強度に関する次の文を読んで以下の問に答えよ。ただし、物体は等方連続弾性体とする。円周率は π とせよ。

多結晶金属材料の強度は一般に平均結晶粒径に依存することが経験的に知られており、その依存性は変形応力 τ が平均粒径 d の ア 乗に比例するという イ の関係で表される。ここでは、この関係式を転位の堆積モデルを用いて導いてみよう。

まず、転位周囲の歪場、応力場、弾性歪エネルギーについて考えよう。ここでは簡単のため、直交座標系 (x, y, z) の z 軸方向に沿った無限に長い「らせん転位」を考える(図1)。らせん転位の特徴上、図1(左)に示す円柱座標系を設定し、任意の点 (r, θ, z) における局所直交座標系を定義すると便利である。任意のベクトル \vec{a} の直交座標系成分 (a_x, a_y, a_z) と局所座標系成分 (a_r, a_θ, a_z) における両者の関係は、 θ を用いた行列を用いて一次変換形式で ウ となる。

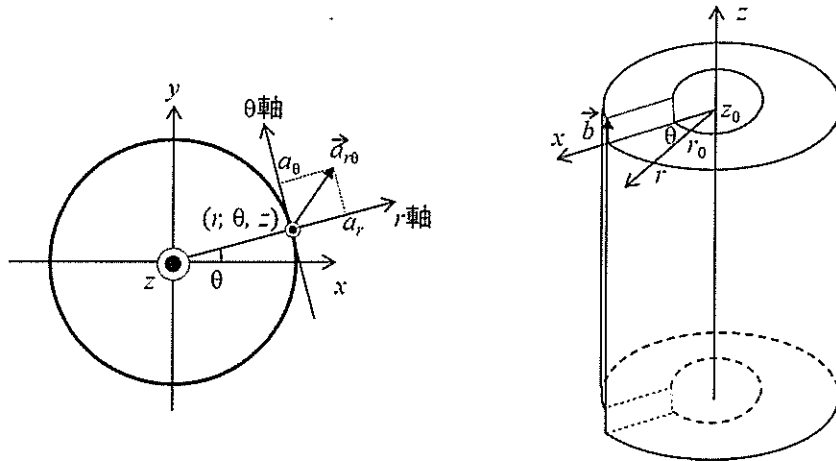


図1 直交座標系と局所直交座標系の関係(左). z 軸方向に沿ったらせん転位(右). 左図におけるベクトル $\vec{a}_{r\theta}$ は \vec{a} ベクトルの局所直交座標 r - θ 平面への射影ベクトルである。右図においてくり抜いた領域は転位芯とよばれ、線形弾性論が適用できない領域である。

らせん転位を連続弾性体で表現するため、半径 r_0 の円柱を中心からくりぬいた円筒を考え、図1(右)のように $\theta = 0$ の面で切欠きを入れ、互いに上下にずらして接着した状態を考える。バーガースベクトル \vec{b} の大きさを b とすると、円柱座標系における任意の点 (r, θ, z) での変位ベクトル \vec{u} の各成分は、 r, θ, z, b のうち必要なものを用いて表すと、 $u_r = u_\theta =$ エ , $u_z =$ オ となる。

材料基礎学 B

また、変位ベクトル \vec{u} を直交座標系で表現すると、 \vec{u} の各成分は、 x, y, z, b のうち必要なものを用いて、 $u_x = u_y =$ 、 $u_z =$ と表される。このとき、直交座標系におけるらせん転位周囲の歪テンソル $[\epsilon_{ij}]$ は と表される。ここで座標変換 を用いると、歪テンソルは局所直交座標系において と表される。また、物体は等方弾性体を仮定しているので、座標変換後の弾性スティフネスは、ラーメの弾性定数 λ, μ を用いて 6×6 の行列表式で と表される。(ただし λ, μ とヤング率 E 、ポアソン比 ν は、 $E = \mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu)$ 、 $\nu = \lambda/[2(\lambda + \mu)]$ の関係で結ばれる。) よって、任意の点 (r, θ, z) における微小体積要素における弾性歪エネルギー密度は となり、転位芯外側の r_0 から十分に大きい R までの範囲内に蓄えられている弾性歪エネルギーは転位線単位長さあたり となる。

次に、図2のように、外力によるせん断応力(外部応力とよぶ) $\tau_{yz} = \tau_{\text{ext}} (< 0)$ によって転位源から転位群が発生し、先頭転位(転位0)が粒界で停止し、すべり面上に後続する $(n-1)$ 本の転位が堆積して力学平衡する場合を考える。ここでは、すべての転位はらせん転位であるとする。すべり面上の i 番目の転位(転位 i)の x 座標を x_i (粒界上にある先頭転位においては $x_0 = 0$)とし、すべての転位のラインベクトルおよびバーガスベクトル \vec{b} は z 軸の正方向に向いており、どの転位においてもバーガスベクトルの大きさは $|\vec{b}| = b$ である。

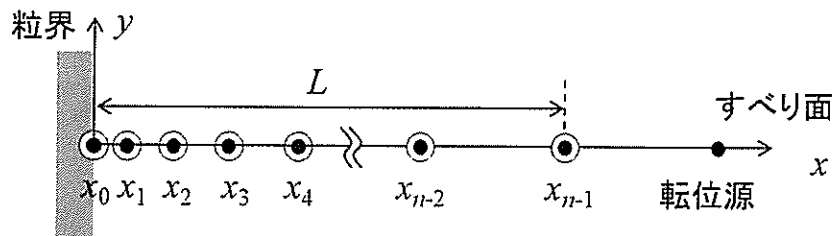


図2 らせん転位の移動が粒界で停止され、後続の転位が堆積する様子。紙面垂直方向を z 軸方向の正方向とする。

各転位の単位長さあたりには、外部応力 τ_{ext} によって力 $\vec{f}_{\text{ext}} =$ (以下、ピーチ-ケラー力とよぶ)が作用しており、また転位間の反発相互作用力もかかっている。同じ \vec{b} を有する二本のらせん転位が距離 X だけ離れて平行に並んでいる場合、転位間に働く単位長さあたりの反発力の大きさは となる。よって、転位群の力学平衡状態では、例えば転位2

材料基礎学 B

に着目すると、それよりも左側にある転位（転位 0 および転位 1）からは x 軸正方向に反発力を受け、右側にある転位（転位 3 など）からは x 軸負方向に反発力を受け、それらの合力と外部応力によるピーチ・ケラー力 f_{ext}^2 が釣り合う。このことを任意の m ($\neq 0$) 番目の転位についての釣り合いの式を書き下すと、

$$\sum_{i=0, i \neq m}^{n-1} \left(\boxed{\text{ソ}} \right) + \boxed{\text{ス}} = 0 \quad (1)$$

となる。先頭転位にかかる他の転位からの反発力の総和は、式(1)を更に $m = 1$ から $m = n - 1$ まで和をとることで求めることができ、これと更に外部応力によるピーチ・ケラー力との和をとることで、粒界で停止している転位 0 にかかる負方向の力の大きさは $\boxed{\text{タ}}$ と求まり、先頭転位に応力集中していることがわかる。連立方程式(1)を解くことにより、各々の (A) 転位の平衡位置 $\{x_i\}$ を求めることができるが、その結果を使うと、粒界上にある先頭転位から $(n - 1)$ 番目の転位までの距離 L は $L = n\mu b / \pi |\tau_{\text{ext}}|$ と求まる。この式は、 $n = \pi |\tau_{\text{ext}}| L / \mu b$ とみると、応力 $|\tau_{\text{ext}}|$ の下で最終転位の位置が粒界から L だけ離れた場所で力学平衡するための転位の数を与えている。 $\boxed{\text{タ}}$ とこの関係式を用いると、(B) 変形応力が多結晶の平均粒径 d の $\boxed{\text{ア}}$ 乗に比例するという $\boxed{\text{イ}}$ の関係式を導くことができる。

- 問1 空欄 $\boxed{\text{ア}}$ ~ $\boxed{\text{タ}}$ を、適切な式もしくは語句で埋めよ。ただし、式の導出については簡単に導出過程や言葉の説明などを示すこと。
- 問2 波線部(A)において、各転位にかかる力の釣り合いを考慮して、転位の配列に関する定性的な特徴を述べよ。
- 問3 波線部(B)において、粒界の隣接結晶粒内に転位が横断するか新たに転位源を作るために必要な臨界応力を τ_c とし、それに達すると塑性変形が進行すると考える。 $L \approx d/2$ 程度とし、 $\boxed{\text{イ}}$ の関係式を導出せよ。ただし、式の導出については簡単に導出過程や言葉の説明などを示すこと。

材料基礎学 B

[問題 2]

以下の文章を読み、 ～ に適当な語句、式、数値を入れよ。なお、数値計算が必要な際には、気体定数は $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、ファラデー定数は $9.65 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ とせよ。なお、化学種の末尾の記号 s および aq は、それぞれ固体および水和イオンの状態を示す。

<<文章 A>>

水溶液に溶解した金属イオンの除去では、pH 調整による沈殿除去が有効な手段である。このような化学操作を行う上で、熱力学的考察は、操作の合理性の指標となる。例えば、図 1 は、298 K における鉄の電位-pH 図である。縦軸は、水素標準電極に対する電極電位(E_h)、横軸は pH である。この図から、鉄酸化物は、弱酸領域(pH = 3~5 程度)では、主に、 価のイオンとして溶解することがわかる。逆に考えると、このような pH 領域で鉄を沈殿除去するためには、鉄イオンの価数が、 価となるように操作することが効果的であることがわかる。

図中の線(b)は、酸素の酸化還元反応が起こる電極電位を示しているが、この反応の反応式は、酸素が還元される方向に反応式を書くと、 である。この反応の電極電位と Fe^{2+} と Fe^{3+} が平衡するときの電極電位との大小関係から、 の反応を用いて、 Fe^{2+} を Fe^{3+} に酸化できることがわかる。また、電位-pH 図は、沈殿形成以外にも電解採取時の考察にも有用である。例えば、図より、 Fe^{2+} を 0.001 M 含む水溶液から金属鉄を得るためには、電極電位を、約 mV 以下にしなければならないことがわかる。図中の線(a)は、水素の酸化還元反応が起こる電極電位であり、水素イオンが還元される方向に反応式を書くと である。よって、鉄の電解採取においては、どのような pH でも水素ガスの発生が熱力学的に予想される。線(a)は pH 依存性があり、298 K では、pH が 1 増加する毎に、 mV 小さくなる。

<<文章 B>>

文章 A を読んだ K 君は、pH の異なる溶液を適当な隔膜で隔てて接触させ、電池を構成することを発想した。つまり、水素の酸化還元反応を示す電極電位は、pH が 1 増加する毎

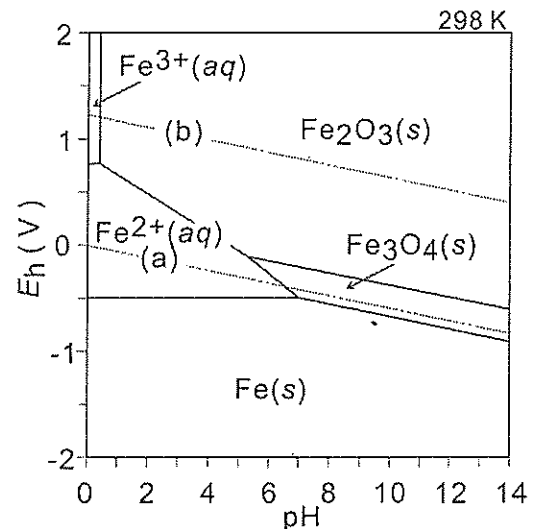


図1 Fe-H₂O系の電位-pH図. イオン濃度は0.001 M, 固体化学種の活量は1として描かれている。

材料基礎学 B

に、カ mV 小さくなる。よって、2つの半電池反応が、水素の酸化反応およびその逆反応の組み合わせであっても、電解質の pH に違いがあれば、電池を構成できると考えた。K 君は、隔膜に水素イオン交換膜が適当と考え、図2のように電池を構成した。水素イオン交換膜とはアニオンが膜に固定されておりアニオンの拡散は起こらないが、水素イオンが拡散できる膜である。白金電極1と2は、それぞれ pH が異なる電解質1と2に浸漬されており、それぞれの電解質が、水素イオン交換膜で隔てられている。ここで、それぞれの電解槽で、水素分圧、pH は一定とみなされる。また、電解槽1と2の水素ガスの化学ポテンシャルは等しいとする。

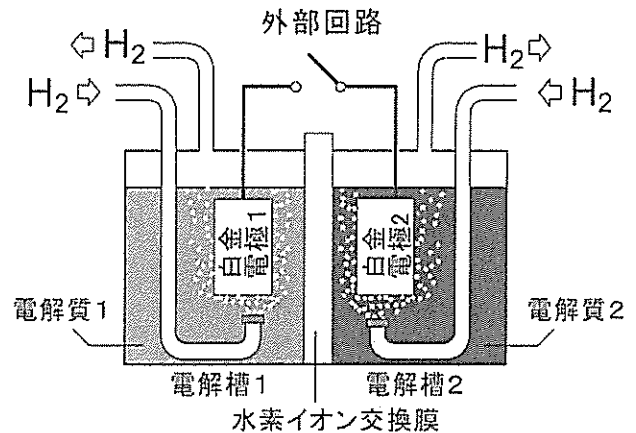


図2 考察対象の電池

白金電極1と2の間に発生する起電力(emf)を考える。emfは、ファラデー定数(F)、白金電極1ならびに2の電子の電気化学ポテンシャル($\tilde{\mu}_e^{Pt1}, \tilde{\mu}_e^{Pt2}$)を用いて、

$$emf = -\frac{\tilde{\mu}_e^{Pt2} - \tilde{\mu}_e^{Pt1}}{F}$$

である。ここで、一般に電位 ϕ において電荷 z_i をもつ化学種 i の電気化学ポテンシャル $\tilde{\mu}_i$ と化学ポテンシャル μ_i には、

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi$$

の関係がある。よって、白金電極1と2の電子の化学ポテンシャルが等しい場合には、白金電極1と2の電位をそれぞれ、 ϕ^{Pt1} 、 ϕ^{Pt2} として、

$$emf = \text{キ}$$

となる。一方で、電極と電解質の化学種はそれぞれで平衡関係にあるので、仮想的に電解質1と2の電子の電気化学ポテンシャルを、 $\tilde{\mu}_e^1, \tilde{\mu}_e^2$ とすると、

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_e^{Pt1} &= \tilde{\mu}_e^1 \\ \tilde{\mu}_e^{Pt2} &= \tilde{\mu}_e^2 \end{aligned}$$

材料基礎学 B

の等号が成立している。さらに、気相と電解質の平衡関係、電解質内の化学平衡を考慮すると、白金電極の電子の電気化学ポテンシャルは、電解槽の水素ガスの化学ポテンシャル μ_{H_2} と、電解質の水素イオンの電気化学ポテンシャル ($\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^1, \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^2$) を用いて、下記のように表される。

$$\tilde{\mu}_e^{\text{Pt1}} = \boxed{\text{ク}}$$

$$\tilde{\mu}_e^{\text{Pt2}} = \boxed{\text{ケ}}$$

今、水素イオン交換膜中のそれぞれの電解質に面する界面を、m1 ならびに m2 とし、この界面で電解質との平衡が成立しているとする。ここでは、 $\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{m1}}, \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{m2}}$ を、それぞれの界面における水素イオンの電気化学ポテンシャルとして、

$$\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^1 = \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{m1}}$$

$$\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{m2}} = \tilde{\mu}_{\text{H}^+}^2$$

の関係がある。また、膜中で水素イオンの拡散が起こると、膜中に水素イオンの拡散を妨げる方向に電位勾配が生じる。結果、水素イオンの正味の流れがない定常状態では、 $\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{m1}}$ と $\tilde{\mu}_{\text{H}^+}^{\text{m2}}$ には次の関係がある。

$$\boxed{\text{コ}}$$

よって、これらの関係式から、 emf は具体的に、

$$emf = \boxed{\text{サ}}$$

となる。電解質 1 と 2 の電位差 ($\phi^2 - \phi^1$) は、次ページの表 1 に示される変数ならびに定数から必要なものを使用して、

$$\phi^2 - \phi^1 = \boxed{\text{シ}}$$

である。また、この電池の電極電位差は、同じく表 1 から必要なものを使用して、

$$E_h^2 - E_h^1 = \boxed{\text{ス}}$$

であるので、起電力の計算では、これらが相殺していることがわかる。

そこで、電解質にある 1 価のアニオン(X)を含む塩を添加し、水素イオン交換膜の代わりにアニオン X だけが伝導できる膜を考える。このとき、電解質ならびに膜の界面の X イオンの電気化学ポテンシャルに、

材料基礎学 B

$$\tilde{\mu}_{X^-}^1 = \tilde{\mu}_{X^-}^{m1} = \tilde{\mu}_{X^-}^{m2} = \tilde{\mu}_{X^-}^2$$

の関係があることを利用すると、電解質1と2の電位差は、ファラデー定数、電解質1と2の X^- イオンの化学ポテンシャル($\mu_{X^-}^1, \mu_{X^-}^2$)を用いて、

$$\phi^2 - \phi^1 = \boxed{\quad \text{セ} \quad}$$

となり、電解質1ならびに2の X^- イオンの化学ポテンシャルを等しくすることによって、pHとは無関係に、電解質1と2の電位差をゼロとすることが可能となる。このような場合には、電池には、電極電位差に応じた起電力が発生する。よって、K君のアイデアを実現するためには、適切な隔膜の選択が重要である。

表1

$\tilde{\mu}_e^1$ 電解質1の電子の電気化学ポテンシャル

$\tilde{\mu}_e^2$ 電解質2の電子の電気化学ポテンシャル

μ_{H_2} 電解槽1ならびに2の水素ガスの化学ポテンシャル

$\tilde{\mu}_{H^+}^1$ 電解質1の水素イオンの電気化学ポテンシャル

$\tilde{\mu}_{H^+}^2$ 電解質2の水素イオンの電気化学ポテンシャル

$\mu_{H^+}^1$ 電解質1の水素イオンの化学ポテンシャル

$\mu_{H^+}^2$ 電解質2の水素イオンの化学ポテンシャル

$\tilde{\mu}_{H^+}^{m1}$ 水素イオン交換膜の電解質1に面する界面における水素イオンの電気化学ポテンシャル

$\tilde{\mu}_{H^+}^{m2}$ 水素イオン交換膜の電解質2に面する界面における水素イオンの電気化学ポテンシャル

F ファラデー定数

R 気体定数

材料基礎学 B

[問題 3]

以下の文を読み、問1から問5に答えよ。

原子散乱因子 f をもつ 2 個の同種原子を位置 A, B に置き、次にこの原子対 (原子対 AB とよぶ) を周期的に空間に配置することを考える. 位置 A (位置ベクトル \vec{r}_A) を原点にとり、位置 B を位置ベクトル $\vec{r}_B = a\vec{e}_1 + a\vec{e}_2 + b\vec{e}_3$ であらわす. ただし a, b は定数, $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ は図 1 に示す互いに直交する単位ベクトルである. 次にこの原子対に対して 3 つのベクトル $c\vec{e}_1, c\vec{e}_2, d\vec{e}_3$ の各々による並進操作を繰り返し、合計 $N_1 N_2 N_3$ 組の原子対を含む格子をつくる.

問 1 定数 a, b, c, d が $a = b, c = d, 2a = c$ を満たす場合、この結晶の結晶構造因子 F を $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ 方向の各成分に対応する整数 h, k, l を用いて示せ. また、この場合の消滅則を述べよ.

問 2 定数 a, b, c, d が $\sqrt{2}a = b, \sqrt{2}c = d, 2a = c$ を満たす場合、この結晶のブラベー格子は何か.

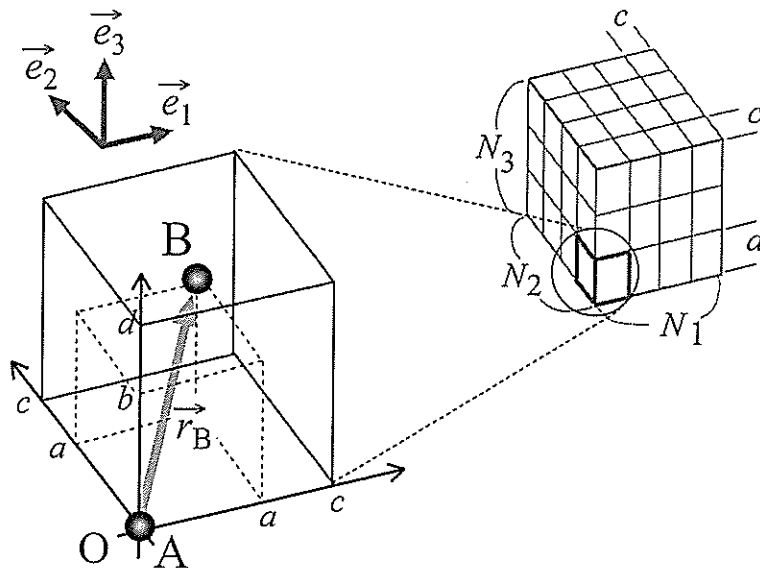


図 1 原子対 AB とその周期的配置の模式図

材料基礎学 B

問3 図2を参考にして問1を波の干渉の計算の観点から順番に見て行こう。次の文章の空欄 ~ を、適切な式で埋めよ。

まず図2に示すように位置 \vec{r}_A (原点), \vec{r}_B においた2つの位置 A, B においた原子 (原子 A, 原子 B とよぶ) による散乱を考える。原子 A, B に入射する X 線の振幅を各々

$$E_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_A) = E_0 \quad (1)$$

および

$$E_0 \exp(i\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_B) \quad (2)$$

とする。ここで、 \vec{k}_0 は入射 X 線の波動ベクトルであり、 E_0 は振幅に関する定数である。次に、原子 A, B によって同時に散乱され、各々ベクトル \vec{k} の方向に進む散乱波を、十分遠い位置 \vec{R} で観察する事を考える。A, B で各々散乱された波の位置 \vec{R} での位相部分は各々、

$$\exp(\text{ア}) \quad (3)$$

および

$$\exp(\text{イ}) \quad (4)$$

となる。原点にある一個の電子が振幅 E_0 の X 線によって散乱されたとき、十分遠い位置 \vec{R} で観測される散乱 X 線の振幅は、

$$A = E_0 I_e \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}) / R \quad (5)$$

で与えられるものとする。ここで $R = |\vec{R}|$, $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ (散乱ベクトル), I_e は定数である。すると、 \vec{k}_0 で入射する X 線が A, B でそれぞれ散乱された合成振幅を位置 \vec{R} で観測する場合、

$$A = \frac{E_0 f I_e \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R})}{R} \{ \text{ウ} \} = E \{ \text{ウ} \} \quad (6)$$

となる。ただし、 I_e は定数である。次に m_1, m_2, m_3 を整数として $\vec{r} = m_1 \vec{e}_1 + m_2 \vec{e}_2 + m_3 \vec{e}_3$ だけこの原子対から離れた位置にある原子対からの散乱振幅は、散乱ベクトル \vec{q} を $\vec{q} = q_1 \vec{e}_1 + q_2 \vec{e}_2 + q_3 \vec{e}_3$ として(6)式を参考に、

$$A = E \{ \text{エ} \} \quad (7)$$

材料基礎学 B

とあらわすことができる。

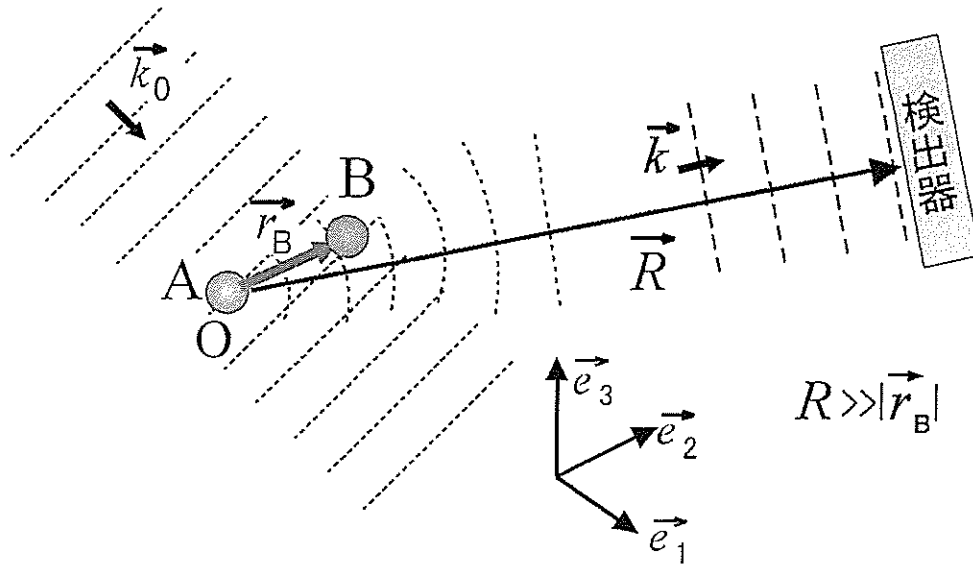


図2 原子対 AB による散乱波が十分遠方の検出器に届く様子

問 4 回折波の振幅への並進操作によって作られたすべての原子対からの寄与は、 \vec{q} の各成分と並進の距離を用いて、例えば \vec{e}_1 の方向については公比が $\exp(iq_1c)$ の級数として計算できる。問 1 の条件のとき、この結晶からの回折波の振幅を(6)式にならない、結晶構造因子を F として、 F , E , $\vec{q} = (q_1, q_2, q_3)$, c , N_1 , N_2 , N_3 を用いて示せ。

問 5 この結晶からの回折強度をあらわす式を問 4 の結果を利用して求め、回折ピークの \vec{e}_1 方向の半値全幅を見積もる式を導け。ただし以下の近似を用いてよい。

$$\frac{\sin(Nx)}{\sin(x)} \approx N \left(1 - \frac{(Nx)^2}{6} \right)$$

平成 26 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]

x を無限区間とし, ある物理量 u の一次元移流拡散方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c \frac{\partial u}{\partial x} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (1)$$

を考える. c を移流速度係数, D を拡散係数とよび, いずれも正の実定数とする. 以下の問に答えよ.

問1 $D = 0$, 初期条件: $u(x, 0) = u_0(x)$ のとき, $u(x, t)$ を求めよ.

問2 $D \neq 0$, 初期条件: $u(x, 0) = e^{-ax}\theta(x)$ (a は正の実定数) のとき, $u(x, t)$ を求めよ. ここで, $\theta(x)$ はステップ関数であり, 以下の式(2)で定義される. 必要に応じて, 参考資料を参照せよ.

$$\theta(x) \equiv \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ 1 & (x \geq 0) \end{cases} \quad (2)$$

工業数学

[問題 2]

一次元調和振動を表す固有方程式

$$\hat{H}\phi(x) = \varepsilon\phi(x), \quad \hat{H} = -\frac{d^2}{dx^2} + x^2 \quad (1)$$

を、以下に与える演算子を用いて解くことを考える。

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x + \frac{d}{dx} \right), \quad \hat{A}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(x - \frac{d}{dx} \right), \quad \hat{N} = \hat{A}^\dagger \hat{A} \quad (2)$$

演算子 \hat{A} , \hat{A}^\dagger は関数 $f(x)$, $g(x)$ に対し、次式を満たす。

$$(\hat{A}\hat{A}^\dagger - \hat{A}^\dagger\hat{A})f(x) = f(x) \quad (3)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\hat{A}^\dagger f(x)] g(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) [\hat{A}g(x)] dx \quad (4)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} [\hat{A}f(x)] g(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) [\hat{A}^\dagger g(x)] dx \quad (5)$$

以下の問に答えよ。ただし、変数 x は実数であり、本問題中の関数は全て $x \rightarrow \pm\infty$ で 0 に収束する実関数とする。必要に応じて、以下の公式 (6) を用いてもよい。

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx = \sqrt{\pi} \quad (6)$$

問1 式 (3), (4) が成り立つことを示せ。

問2 $\hat{N}\phi_n(x) = n\phi_n(x)$ で与えられる \hat{N} の固有関数 $\phi_n(x)$ は、同時に \hat{H} の固有関数でもあることを示せ。また、 \hat{H} の固有値 ε と \hat{N} の固有値 n との間の関係式を示せ。

問3 固有値 n を持つ \hat{N} の固有関数 $\phi_n(x)$ に \hat{A} , \hat{A}^\dagger を作用させた関数 $\hat{A}\phi_n(x)$, $\hat{A}^\dagger\phi_n(x)$ も同様に \hat{N} の固有関数であり、その固有値は $n \mp 1$ であることを示せ。このとき $\hat{A}\phi_n(x)$, $\hat{A}^\dagger\phi_n(x)$ は

$$\hat{A}\phi_n(x) = \alpha\phi_{n-1}(x), \quad \hat{A}^\dagger\phi_n(x) = \beta\phi_{n+1}(x) \quad (7)$$

と書ける。 $\phi_n(x)$ はその固有値によらず全て規格化されている ($\int_{-\infty}^{\infty} [\phi_n(x)]^2 dx = 1$) とし、 α , β を計算せよ。ただし、 α , β は 0 以上の実数とする。

問4 \hat{N} の固有値 n は 0 以上の整数であることを示せ。

問5 \hat{H} の固有関数 $\phi_n(x)$ のうち、固有値 ε が最小となる関数 $p(x)$ を求めよ。

問6 \hat{H} の固有関数 $\phi_n(x)$ は、問5で求めた関数 $p(x)$ とある関数 $h_n(x)$ を用いて、

工業数学

$$\phi_n(x) = h_n(x)p(x) \quad (8)$$

と書くことができる。このとき、関数 $h_n(x)$ は微分方程式

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - 2x \frac{d}{dx} + 2n \right) h_n(x) = 0 \quad (9)$$

に従うことを示せ。

工業数学

[問題 3]

複素数 z および ω に対し、関係式 $\omega = f(z)$ を考える。この関係式はある複素平面から別の複素平面への写像を与え、 z が z 平面上のある領域 C を動くとき、 ω は ω 平面上の領域 G を動く。 $f(z) = \cos(z)$ であるとき、以下の問に答えよ。必要に応じて、参考資料の三角関数と双曲線関数の式を用いてもよい。

問1 複素数 z および ω を実部と虚部に分け、 $z = x + iy$ 、 $\omega = u + iv$ と表記する (i は虚数単位)。ただし、 x 、 y 、 u 、 v は実数である。

(a) u および v を x 、 y を用いて表せ。

(b) 図1のように、 z が z 平面上で直線 $x = q$ (q は実数で $-\pi < q < \pi$ かつ $q \neq 0$) 上を動くとき、 ω は ω 平面上で曲線を描く。(a)の結果をふまえ、 ω が描く曲線の特徴が分かるように、 q の値を場合分けして図示せよ。

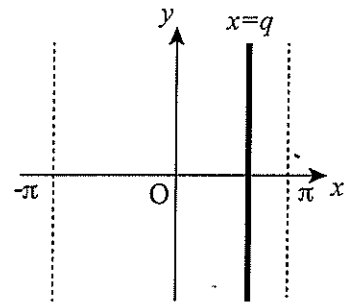


図1 太線： z が動く直線 $x = q$ ($-\pi < q < \pi$ かつ $q \neq 0$)。

問2 図2のように、 z が z 平面上で始点 $A(-3\pi/4, 1)$ から終点 $B(\pi/4, 1)$ まで x 軸に平行に動くとき、 ω が ω 平面上で描く経路を D とする。このとき、 ω の関数 $g(\omega)$ に関する経路 D に沿った積分

$$F = \int_D g(\omega) d\omega \quad (1)$$

を考える。 $g(\omega)$ が以下の式(2)で与えられるとき、式(1)の F を k を用いて表せ。

$$g(\omega) = \begin{cases} \omega^k & (\text{Im}(\omega) > -\sinh(1)) \\ \omega^k \frac{i/(2e)}{\omega + ie/2} & (\text{Im}(\omega) \leq -\sinh(1)) \end{cases} \quad (2)$$

ここで、 e は自然対数の底、 $\text{Im}(\omega)$ は ω の虚部を表し、 k は正の整数である。

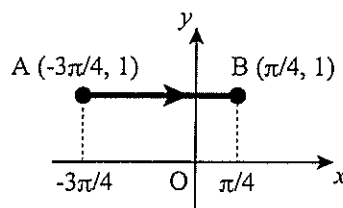


図2 太線： z が動く経路。

工業数学

[参考資料]

1. フーリエ変換

関数 $f(x)$ のフーリエ変換 $F(k)$ とその逆変換の定義.

$$F(k) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ikx} dx$$

$$f(x) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k)e^{ikx} dk$$

ガウス関数および対称化指数関数のフーリエ変換公式.

$$f(x) = e^{-ax^2} \iff F(k) = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{k^2}{4a}}$$

$$f(x) = e^{-a|x|} \iff F(k) = \frac{2a}{k^2 + a^2}$$

2. 誤差関数と相補誤差関数

ガウス関数の積分によって定義される誤差関数および相補誤差関数.

$$\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

$$\operatorname{erfc}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-y^2} dy$$

3. 三角関数と双曲線関数

$$e^{\pm ir} = \cos(r) \pm i \sin(r)$$

$$\cosh(s) = \frac{e^s + e^{-s}}{2}$$

$$\sinh(s) = \frac{e^s - e^{-s}}{2}$$

ただし, r は複素数, s は実数, e は自然対数の底, i は虚数単位である.