

【 数学－ 1 】

以下の問に答えよ.

問 1 周期 2π の周期関数 $f(x)$ をフーリエ級数展開せよ.

(a) $f(x) = |x| \quad (-\pi \leq x \leq \pi)$

(b) $f(x) = \begin{cases} -\frac{\pi}{4} & (-\pi \leq x < 0) \\ \frac{\pi}{4} & (0 \leq x \leq \pi) \end{cases}$

問 2 以下の無限級数の和を求めよ.

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} = \frac{1}{1^2} + \frac{1}{3^2} + \frac{1}{5^2} + \dots$$

問 3 次の関数 $f(x)$ のフーリエ変換を求めよ.

(a) $f(x) = e^{-3|x|}$

(b) $f(x) = \frac{1}{x^2 + 9}$

【 数学－ 2 】

以下の問に答えよ。ただし、 a, b は定数、 $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$ は xyz 正規直交座標系の単位基底ベクトルである。

問1 次の行列の固有値と固有ベクトルを求めよ。

$$\begin{pmatrix} 3 & -1 & -2 \\ 1 & 5 & 2 \\ -1 & 1 & 4 \end{pmatrix}$$

問2 $\mathbf{r}(t) = (a \cos t)\mathbf{i} + (a \sin t)\mathbf{j} + bt\mathbf{k}$ とする。このとき、任意の点 $t = t_0$ における接線は、 z 軸と定角をなすことを示せ。

問3 $\mathbf{A} = x^2z\mathbf{i} + yz^2\mathbf{j} - 2xy\mathbf{k}$, $\mathbf{B} = 2y^2\mathbf{i} - 3yz\mathbf{j} + zx\mathbf{k}$, $f = x^2 + 2yz$ とするとき、 $(\mathbf{A} \cdot \nabla)f$, $(\mathbf{A} \cdot \nabla)\mathbf{B}$ および $\mathbf{A} \times \nabla f$ を求めよ。

【 物理－ 1 】

水素原子の半径と電子の基底エネルギーに関する問題である．前期量子論において，ボーアらは軌道円運動する粒子の角運動量が次式で量子化されることを示した．

$$rmv = n\hbar \quad (n = 1, 2, 3, \dots)$$

ただし r は軌道円運動の半径， m は質量， v は速度， $\hbar = h/2\pi$ はプランク定数， ϵ_0 は真空中の誘電率， e は電子の電荷である．上記の角運動量の量子化の関係を用いて以下の問に答えよ．

- 問 1 半径 r を速度 v で軌道円運動する質量 m の電子の遠心力 F の式を求めよ．
- 問 2 水素原子中の電子が受ける遠心力と原子核からのクーロン力のつりあいの式を導け．
- 問 3 角運動量の量子化を用いて基底エネルギーにおける水素原子の半径 r_B の式と値を求めよ．
- 問 4 水素原子中における電子の基底エネルギーは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で与えられる．無限遠方から電子を位置 r_B まで運んできたときのポテンシャルエネルギーの式を求めよ．
- 問 5 運動エネルギーとポテンシャルエネルギーより水素原子中における電子の基底エネルギーの値を求めよ．ただし単位は eV で答えよ．

数値を求める際に必要な定数は下記を用いて答えよ．

プランク定数 $\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

電子の電荷 $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$

電子の質量 $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

真空中の誘電率 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$

円周率 $\pi = 3.14$

【 物理－ 2 】

質量 m の質点の上下にばね定数 k をもつ同一の弾性ばねを取り付けた．図 1 (a) に示すように，ばねを引き伸ばし，距離 L だけ隔てた上下の壁に固定した．質点をちょうど中間位置に支えた時の各々のばねにかかる張力が T であったとする．質点を自由にすると，重力により，質点は中間位置から δ だけ下の位置で安定した (図 1 (b)) ．ばねの質量は無視できる．また，重力加速度を g として， $mg \ll T$ (すなわち， $\delta \ll L$) であるとする．以下の問に答えよ．

問 1 δ を求めよ．

問 2 中間位置 (図 1 (a)) から質点を静かに放すと上下 (y 軸方向) に単振動した．単振動の周期を求めよ．

問 3 図 1 (c) に示すように，図 1 (b) の位置から水平方向に質点を微小量変位させて静かに放すと，水平方向 (x 軸方向) に単振動した．この単振動の周期を求めよ．

問 4 図 1 (d) に示すように，質点を中間位置から水平方向に δ だけ変位させて静かに放すと，質点は斜め 45 度の直線をたどる軌跡を描いて振動した．張力 T を k と L で表せ．また，ばねの自然長を求めよ．

問 5 上下の壁の間隔を狭めて問 4 と同じ実験を行なうと，一定の放物線，すなわち， $y - \delta \propto x^2$ をたどる軌跡で質点が振動した．このときの壁の間隔を求めよ．

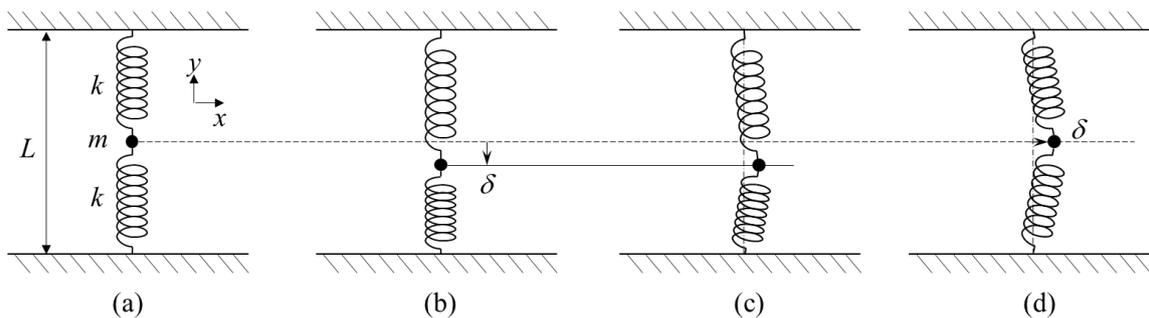


図 1

【 化学－ 1 】

異核 2 原子分子であるハロゲン化水素 HF, HCl, HBr について次の間に答えよ. なお, アボガドロ数 N_A は, $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ としてよい. 計算の答は有効数字 3 桁まで求めよ.

問 1 等核 2 原子分子の H_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 の結合エネルギーを, それぞれ $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ としたとき, いずれのハロゲン化水素も純粋な共有結合で形成されると仮定した場合, ポーリング (Pauling) の定義に従って, HF, HCl, HBr それぞれの結合エネルギー [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] を算出せよ. なお, 幾何(相乗)平均は, 算術(相加)平均に等しいとして扱ってよいものとする.

問 2 いずれのハロゲン化水素も純粋なイオン結合で形成されると仮定した場合, HF, HCl, HBr それぞれの結合エネルギー [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$] を算出せよ. なお, 結合エネルギーの算出にあたっては, 各イオン間に働くエネルギー U とイオン間距離 r の関係式

$$U = -\frac{Z_X Z_Y e^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{A}{4\pi\epsilon_0 r^n}$$

を用いよ. ここで, Z_X , Z_Y はそれぞれ X, Y イオンの価数, e は電気素量, ϵ_0 は真空の誘電率, n はボルン (Born) 指数, A は材料定数である. それぞれの結合エネルギーの算出には, HF, HCl, HBr のイオン間の距離を, それぞれ 0.92 \AA , 1.27 \AA , 1.41 \AA とし, また, $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$, $\pi = 3.14$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, $n = 7.00$ を用いよ.

問 3 いずれのハロゲン化水素も純粋なイオン結合であると仮定したとき, HF, HCl, HBr それぞれの双極子モーメント [$\text{C} \cdot \text{m}$] を算出せよ. なお, 計算に必要な数値は問 2 に記載のものを使用してよい.

問 4 HF, HCl, HBr それぞれの実測の結合エネルギーは, $563 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $366 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であった. このとき, それぞれのハロゲン化水素のイオン結合性の寄与の大きさの順を示せ.

問 5 HF, HCl, HBr の融点および沸点の大きさの順を示し, その理由について述べよ.

【 化学－ 2 】

金属原子と非金属原子の結合においては、電気陰性度は非金属元素の方が金属元素よりも大きいので、共有電子対は非金属元素の方に引っ張られる状態になる。そして、電荷が大きく偏った結果、金属原子は電子を取られて陽イオンに、非金属原子は電子を奪って陰イオンになる。このため、金属原子と非金属原子間の結合はイオン結合になる。

これに関する以下の問に答えよ。

問 1 1 族元素と 2 族元素の融点を比べると、2 族元素の方が高い。その理由を説明せよ。

問 2 電気陰性度の高い原子の上位 3 つを高い順に挙げよ。

問 3 NaCl と KCl の X 線回折パターンを比較すると、結晶構造が同じでも異なるものが存在する。同じ波長の X 線を用いても同じ結晶面の回折ピークの角度 θ が異なるのはなぜか、理由を説明せよ。

問 4 NaCl の結晶構造は、 Na^+ が単位格子の頂点および面の中心を占め、 Cl^- が立方体の中心と稜の中心を占めている。いずれの Na^+ も Cl^- に囲まれており、逆にいずれの Cl^- も Na^+ に囲まれている。すなわち、以下の格子点を占める。

$$\begin{array}{l} \text{Na}^+ (0\ 0\ 0) \left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right) \left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right) \left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right) \\ \text{Cl}^- \left(0\ \frac{1}{2}\ 0\right) \left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right) \left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right) \left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right) \end{array}$$

- (a) Na^+ および Cl^- の原子散乱因子を f_{Na^+} および f_{Cl^-} として、構造因子 F_{hkl} を求めよ。
- (b) (1 1 1) 面、(2 0 0) 面および (3 0 0) 面の構造因子を求めよ。
- (c) KCl も NaCl と同じ結晶構造であるが、(1 1 1) 面と (3 1 1) 面の回折ピークが実験的に観測されない。 K^+ の原子散乱因子を f_{K^+} として (1 1 1) 面と (3 1 1) 面の構造因子を求め、この理由を説明せよ。

【材料化学－1】

総括反応式が



で表される反応を固体触媒を用いて行っている. この反応は, 成分 A の触媒表面への吸着, 表面上での化学反応および生成した成分 B の表面からの脱離の三つの素過程



により進行していることが知られている. なお上記の反応式中, σ は固体触媒表面上の吸着点であり, $A \cdot \sigma$ および $B \cdot \sigma$ はそれぞれ A および B が吸着した吸着点を表す. また k は各素過程の速度定数である. (2) から (4) の各素過程の反応速度は, それぞれ

$$-r_A = k_1 p_A \theta_v - k_2 \theta_A \quad (5)$$

$$-r_{A\sigma} = k_3 \theta_A - k_4 \theta_B \quad (6)$$

$$r_B = k_5 \theta_B - k_6 p_B \theta_v \quad (7)$$

で与えられる. 式中 p は分圧, θ は全吸着点に占める $A \cdot \sigma$ または $B \cdot \sigma$ の割合である. 以下の問に答えよ.

- 問1 系内に成分 B が存在せず, (3) 式の反応が生じない条件下で, 成分 A の触媒への吸着・脱離が平衡状態にある. (2) 式の平衡定数を K_A として θ_A を与える式を示せ. また K_A の定義式も示すこと.
- 問2 前問と同じ条件下で, 成分 A と吸着および反応に関与しない中性成分のみからなる全圧 101 kPa の混合ガスを用いて (2) 式の平衡状態における吸着状態の測定を行ったところ, 成分 A の吸着量は触媒 1.00 kg あたり 2.10 mol であり, 平衡定数 K_A として 0.0125 Pa^{-1} を得た. 測定に用いた混合ガス中の成分 A の分圧を求めよ. なお, 成分 A の飽和吸着量は触媒 1.00 kg あたり 3.50 mol である.
- 問3 反応の三つの素過程のうち, (3) の化学反応が律速段階である場合について, 成分 B の生成速度の近似式を求めよ. 必要ならば, (2) から (4) 式の各過程の平衡定数はそれぞれ K_A , K_R および K_B とおき, 使用した場合にはその定義を示すこと.

【 材料化学－ 2 】

Mg-Al-O の 3 元系では、絶対温度 T [K] と酸素ガス $O_2(g)$ の圧力 P_{O_2} [atm] の条件や組成により、均一混合金属融液相 $Mg(\ell)$ - $Al(\ell)$ や酸化物固体 $MgO(s)$, $Al_2O_3(s)$, $MgAl_2O_4(s)$ が安定に存在する。1000 K において各酸化物固体 1 mol が生成するときの反応 (式 (1), 式 (2), 式 (3)) の標準ギブス (Gibbs) 自由エネルギー変化 ΔG° [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$] を以下に示す。



次の問に答えよ。ただし、気体定数 R の値を $8.31 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln 10$ の値を 2.30, $0.9 < x < 1$ のときの $\log x$ の値を 0 とし、数値は小数第 2 位まで求めよ。また、1000 K では $MgO(s)$, $Al_2O_3(s)$, $MgAl_2O_4(s)$ は定比化合物で、固溶域はないものとする。

- 問 1 式 (1), 式 (2), 式 (3) の各反応について、1000 K における $\log P_{O_2}$ と活量 $a_{Mg(\ell)}$, $a_{Al(\ell)}$, $a_{MgO(s)}$, $a_{Al_2O_3(s)}$, $a_{MgAl_2O_4(s)}$ との関係を表す式を記せ。
- 問 2 1000 K で $Mg(\ell)$ - $Al(\ell)$ と $MgAl_2O_4(s)$ が $MgO(s)$ と平衡して存在するとき、 $a_{Mg(\ell)}$ は 0.1 より小さい。このときの $\log P_{O_2}$ と $\log a_{Mg(\ell)}$ の値を求めよ。計算の過程も示すこと。
- 問 3 1000 K で $Mg(\ell)$ - $Al(\ell)$ と $MgAl_2O_4(s)$ が $Al_2O_3(s)$ と平衡して存在するとき、 $a_{Mg(\ell)}$ は問 2 の値よりさらに小さい。このときの $\log P_{O_2}$ と $\log a_{Mg(\ell)}$ の値を求めよ。計算の過程も示すこと。
- 問 4 下記の反応 (式 (4)) の 1000 K における ΔG° の値を求めよ。
- $$MgO(s) + Al_2O_3(s) = MgAl_2O_4(s) \quad \dots (4)$$
- 問 5 1000 K における $\log a_{MgO(s)}$, $\log a_{Al_2O_3(s)}$, $\log a_{MgAl_2O_4(s)}$ の間関係を表す式を記せ。
- 問 6 1000 K で $MgAl_2O_4(s)$ が安定に存在する $\log a_{MgO(s)}$ と $\log a_{Al_2O_3(s)}$ の値の範囲を示せ。

【 材料物性－ 1 】

物質の電気的性質について、以下の問に答えよ。

問 1 図 1 に示す 4 端子法を用いた物質の電気抵抗測定を考えよう。断面積 S を有する細長い棒状の試料に 4 つの端子 K, L, M, N を取り付け、端子 K-N 間に電流 I を流し、端子 L-M 間で電圧 V を測定する。ここで、(A) および (V) はそれぞれ電流計および電圧計である。また、端子 K-N 間の距離を d_1 、端子 L-M 間の距離を d_2 とし、電流は試料中で均一に流れているものとする。

(a) 電気抵抗 R を I と V を用いて表せ。

(b) 電気抵抗 R から、試料の大きさや形状に依存しない物性量として、電気抵抗率 ρ を求めたい。 ρ と R の関係を図中の記号を用いて示せ。

(c) 図 2 に示す 2 端子法と比較して、図 1 に示す 4 端子法の長所と短所を述べ、試料の抵抗によってどのように使い分けるべきかを説明せよ。

問 2 金属と絶縁体の相違を、電子のバンド構造の観点から説明せよ。

問 3 金属の電気抵抗率の温度変化を模式的に図示せよ。また、その温度変化を示す理由について、以下の用語を用いて定性的に説明せよ。

格子振動（あるいはフォノン） 不純物

問 4 半導体の電気抵抗率の温度変化は、主に熱によって励起されたキャリア密度に依存している。ここで、真性半導体と不純物半導体のそれぞれについて、キャリア密度を n とし、その温度変化を模式的に図示せよ。また、その温度変化を示す理由について、電子のバンド構造の観点から定性的に説明せよ。

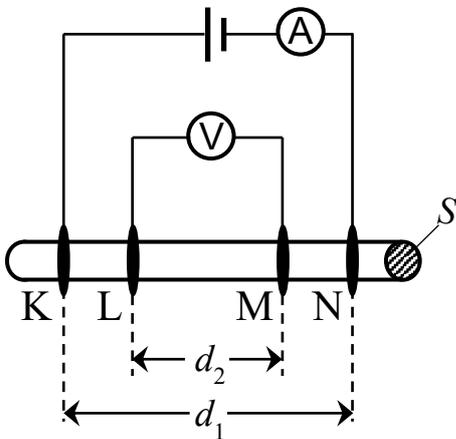


図 1

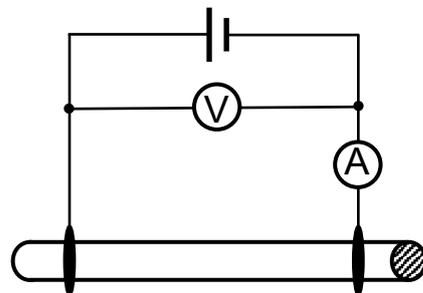


図 2

【 材料物性—2 】

図1は Fe-Fe₃C 系状態図 (炭素モル濃度 0~25 mol%) を示している. 点線で囲った不変系反応 A と不変系反応 B に関する以下の問に答えよ. ただし, これらの反応の母相合金は任意の初期組成 C₀ をもつとする. 答えはすべて解答用紙に記入すること.

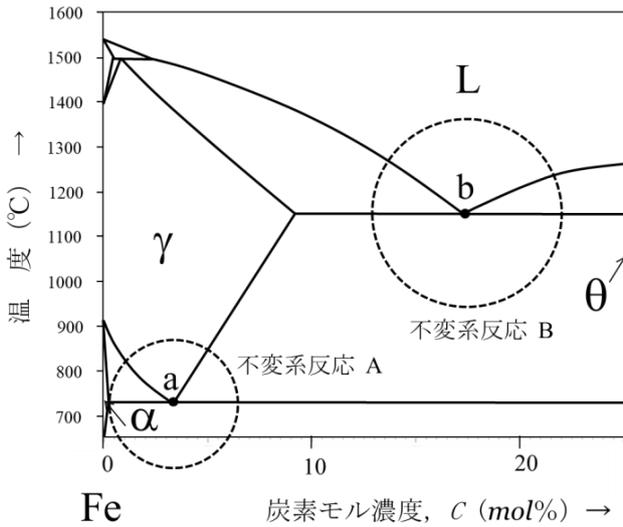


図1 Fe-Fe₃C 系状態図

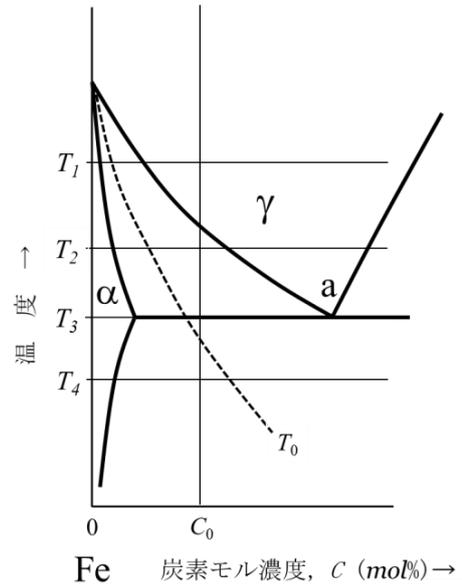


図2 不変系反応 A 部分を拡大した Fe-Fe₃C 系状態図

問1 不変系反応 A と不変系反応 B のそれぞれについて, 反応, 母相および形成相おのこの名称, および, 図1中の a 点および b 点において形成する組織の名称とその特徴について, 下の形式で記述せよ.

【不変系反応 A】

反応の名称) _____ 反応

γ 相の名称) _____

α 相の名称) _____

θ 相の名称) _____

a 点で形成する組織について

組織の名称) _____ 組織

組織の特徴) _____

(次ページに続く)

【不変系反応 B】

反応の名称) _____ 反応

b 点で形成する組織について

組織の名称) _____ 組織

組織の特徴) _____

- 問2 図2は不変系反応 A の拡大図である。図2中の T_0 線は、各温度 T において γ 相と α 相のギブス (Gibbs) 自由エネルギーが等しくなる組成 C^* を示している。 C_0 が図2の位置にあるとき、温度 $T = T_1, T_2, T_3$ および T_4 における γ 相、 α 相のギブス自由エネルギー組成曲線をそれぞれ模式的に図示せよ。ただし、それぞれの図中に C^* と C_0 を明示すること。
- 問3 問2で描いた $T = T_2$ のときの γ 相と α 相のギブス自由エネルギー組成曲線中に、この温度で組成 C_0 の γ 相に生じる変態の駆動力と、 α 相核生成の駆動力を、それぞれ矢印で図示せよ。ただし、 α 相の核は平衡組成をもつものとする。導出に用いた接線は消さないで残しておくこと。
- 問4 γ 相を急冷してマルテンサイト変態が生じる C_0 の範囲を駆動力の観点から考察して答えよ。ここでは、 α 相とマルテンサイト相のギブス自由エネルギー組成曲線は一致するものとする。
- 問5 マルテンサイト変態では、温度 $T = T_0$ を下回っても変態が直ちに開始せず、さらなる過冷が必要となる。この理由を記述せよ。
- 問6 不変系反応 B では、液相 L をゆっくり冷却すれば γ 相と θ 相の二相に分離する。しかしこの液相 L を極めて速い冷却速度で急冷すると、大きな過冷を経て組成変動なく非晶質相を有する固体に凍結する。初期組成 C_0 の液相 L のギブス自由エネルギーが、非晶質相凍結温度直上において、 γ 相および θ 相のギブス自由エネルギーと等しくなる組成をそれぞれ C_γ^* および C_θ^* とする。この液相 L が急冷によって非晶質固体に凍結するためには、 C_0 はどのような組成範囲にあると熱力学的に有利であるか答え、その理由も記述せよ。 θ 相は組成域が狭く、対応するギブス自由エネルギー曲線の組成幅も狭いことを考慮せよ。

【 材料加工－ 1 】

無限平板内に、平板を貫通した長さ $2a$ [mm] のき裂がある．この平板に、図 1 に示すように一様な応力 σ が作用するとき、次の問に答えよ．

問 1 応力拡大係数 K を a や σ を使って表せ．また、応力 σ が 200 MPa 作用することによって、き裂先端周辺の応力拡大係数が約 $35.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ となるときの、想定されるき裂長さを求めよ． π は 3.14 とする．

問 2 図 1 に示すように、き裂先端を O とし、き裂の進展方向に x 軸、き裂面に垂直な方向を y 軸とすると、き裂先端周辺に発生する応力 σ_{yy} は、

$$\sigma_{yy} = \sigma \sqrt{\frac{a}{2x}}$$

で表される．これを使って、応力拡大係数 K と x の関係を示せ．また、その関係に基づいて、き裂先端周辺に発生する応力集中について論ぜよ．

問 3 エネルギー解放率 G と、モード I の応力拡大係数 K_I との関係について、平面応力の場合と平面ひずみの場合それぞれを示せ．また、 K_I と破壊靱性値 K_{Ic} との関係について論ぜよ．ただし、ヤング率 (Young's modulus) を E 、ポアソン比 (Poisson's ratio) を ν とする．

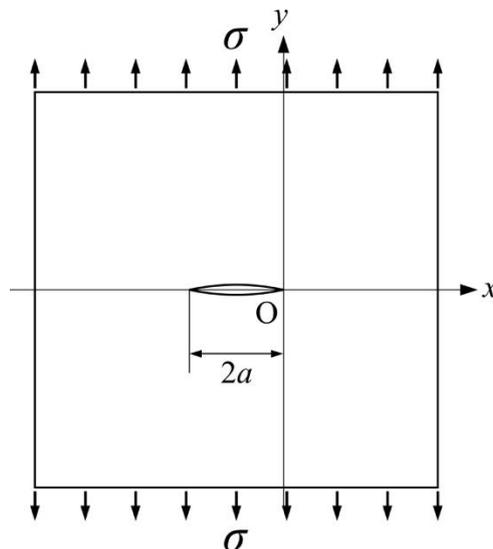


図 1 貫通した長さ $2a$ [mm] のき裂が存在する無限平板と作用する応力 σ ．

【 材料加工－ 2 】

冷間加工によるひずみをもたらす転位密度の増加を駆動力とする再結晶に関して以下の問に答えよ。ただし、回復は考えないものとする。

問 1 鉄や銅等の多くの金属において見られる冷間加工度と再結晶温度の関係を、冷間加工度（横軸）、再結晶温度（縦軸）で図示し、その関係性の特徴について説明せよ。

問 2 再結晶の駆動力は、格子欠陥の蓄積エネルギーによって与えられる。格子欠陥の蓄積エネルギーを転位によるもののみとしたとき、格子定数 0.28 nm の面心立方構造の金属中の転位密度 ρ を $1.0 \times 10^{15} \text{ m}^{-2}$ として、単位体積あたりの再結晶の駆動力 $\Delta E [\text{J} \cdot \text{m}^{-3}]$ を求めよ。なお、剛性率を μ 、バーガーズベクトルの大きさを b としたとき、単位長さあたりの転位の自己エネルギー E_0 は

$$E_0 = \frac{\mu b^2}{2}$$

で与えられ、剛性率 μ は 80 GPa とする。また、金属中には完全転位のみが均一に分布しており、再結晶組織内の転位密度 ρ_0 は加工組織中のそれと比べて無視できる値であるとする。解答においては、 $\sqrt{2} = 1.4$ として計算せよ。

問 3 問 2 の材料をある条件で再結晶させた時、せん断変形応力が 160 MPa となった。この時の変化が転位密度のみによるものと仮定したとき、ベイリー・ハーシュ (Bailey-Hirsch) の関係が成り立つものとして再結晶後の転位密度を求めよ。なお、ベイリー・ハーシュの式における定数 α は 0.5 とし、摩擦応力（転位が無い場合の変形に要する応力、すなわちパイエルズ応力） τ_0 は無視して構わない。

問 4 再結晶の核生成が古典的核生成理論に基づくとしたとき、問 2 で求めた駆動力 ΔE をもとに、再結晶の臨界核の半径 $r^* [\mu\text{m}]$ を算出せよ。ただし、加工組織と再結晶組織の界面エネルギー σ は $800 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ とする。