

2023 年度（令和 5 年度）大学院工学研究科（博士前期課程）

専門試験問題

（生命・応用化学系プログラム 環境セラミックス）

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 7 ページまであります。解答用紙は、3 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
8	無機材料合成
9	無機構造解析・評価
10	無機材料物性

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 3 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 8 無機材料合成** 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

$V_2O_5$ を多量に含むガラスには $V^{4+}$ ,  $V^{5+}$ イオンが共存し、軟化温度が低く良好な電気伝導性を示すことから電池の電極材料や非鉛封着材、センサなど幅広い応用が期待されている。組成 $10Fe_2O_3 \cdot 65V_2O_5 \cdot 25P_2O_5$  [mol%]で表されるリン酸バナジウムガラスに関する以下の設問に答えよ。なお解答には必ず単位も明記せよ。

(1) 平均分子量(平均モル質量)を整数の範囲で求めよ(小数第一位を四捨五入)。

[分子量(モル質量)をそれぞれ $Fe_2O_3$ : 160 [g mol<sup>-1</sup>],  $V_2O_5$ : 182 [g mol<sup>-1</sup>],  $P_2O_5$ : 142 [g mol<sup>-1</sup>]とする]

(2) 密度を $d$  [g cm<sup>-3</sup>]としたとき、1 cm<sup>3</sup>あたりのモル数 [mol cm<sup>-3</sup>]を計算せよ。

(3) 電気伝導機構を考察するうえで、バナジウム原子間の平均距離  $R$  を計算したい。ここで1 cm<sup>3</sup>あたりのバナジウム原子の数を $N$  [cm<sup>-3</sup>]としたとき、 $R^3 = 1/N$  が成り立つとする。

$N$ ,  $R^3$ および $R$ の値を求めよ。なお密度 3.4 [g cm<sup>-3</sup>]およびアボガドロ数  $6 \times 10^{23}$  [mol<sup>-1</sup>]とし、有効数字をそれぞれ $N$ (3桁),  $R^3$ (2桁),  $R$ (1桁)で解答せよ。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

図1はある組成のガラスについて室温から所定温度まで昇温したときの定圧比熱容量 $C_p$  [ $J \cdot (g \cdot K)^{-1}$ ]の温度変化を示している。

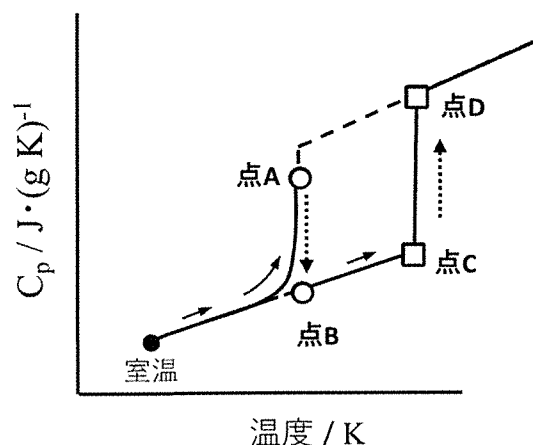


図1 定圧比熱容量の温度変化 (実線矢印は昇温に伴う $C_p$ の変化を示す)

(1) 点A → 点B および点C → 点Dの相転移はそれぞれ何か、以下から選択せよ。

凝固, ガラス転移, 気化, 結晶化, 融解

(2) 相転移に基づく $C_p$ の変化( $\Delta C_p$ )とエンタルピー変化( $\Delta H$ )との間に

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT$$

の式が成り立つとする。点A → 点B および点C → 点Dの反応はそれぞれ発熱反応, 吸熱反応のいずれに相当するか,  $\Delta H$ の符号をもとに50字程度で説明せよ。

(3)  $C_p$ の意味について簡単に説明したうえで, 一般にガラスとそのガラスの融液(液体)ではどちらの状態の方が $C_p$ の値が大きいか, 理由を含めて100字程度で述べよ。

III 次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

物質の安定構造は物質を構成する原子に働く力によって決まり、個々の原子に対してNewton方程式を解いて原子位置やエネルギーの時間変化を計算する手法を分子動力学(MD)計算という。ガラスは構造が不規則で結晶に比べて各原子の位置決定が容易ではなく、ガラス化範囲や様々な物性予測にMD計算が古くから注目されている。

引力と反発力ポテンシャルより、距離  $r$  だけ離れた2原子のポテンシャルは $\epsilon$ と $\sigma$ をパラメータとして

$$U(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (\text{式①})$$

で与えられ、希ガス結晶のほか、気体や液体のモデルポテンシャルとしてMD計算によく用いられる。

(1) 式①で表されるポテンシャルの名称を答えよ。

(2) 式①において、ファンデルワールス引力ポテンシャルは $r^{-6}$ に比例する一方、反発力ポテンシャルは $r^{-12}$ に比例する。反発の原因として関係する主なものを以下の中から **2つ選択**せよ。

パウリの排他原理, 静電反発力, 電子親和力, 第一イオン化エネルギー, 伝導帯下端, 混成軌道,  
波動関数の符号, ゼーマン効果, 反結合性軌道, マーデルング定数, 超交換相互作用

(3) 図2において矢印(↓)で示すポテンシャルエネルギーの極小値のときの  $r$  と  $U(r)$  の値を求めよ。

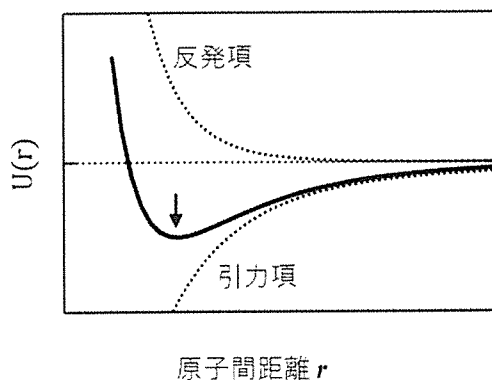


図2 原子間距離  $r$ と $U(r)$ の関係

(4) ガラスは一般に冷却速度などプロセス条件によって物性が変化する。図3はMD計算によってソーダガラス( $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ )を3500 Kで溶融したのち、3500 Kから $10 \text{ K ps}^{-1}$ の冷却速度で冷却し、その後300 Kで20 ps保持したときの温度と密度の関係を示している。また図4は同様に3500 Kで溶融したのち、異なる2通りの冷却速度で冷却したガラスのMD計算結果について、300 Kで20 ps保持したときの密度の時間変化部分を拡大表示した図である。

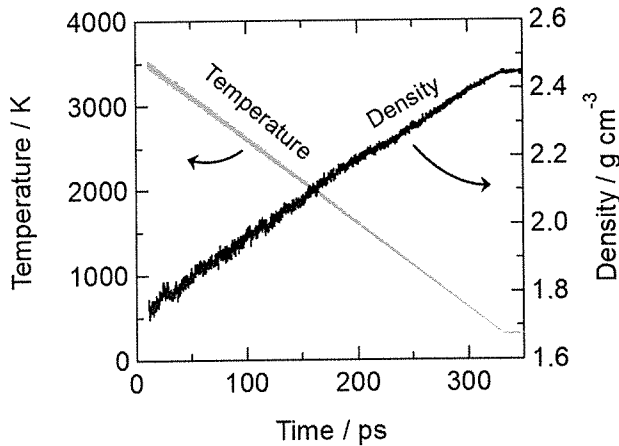


図3 温度と密度の時間変化

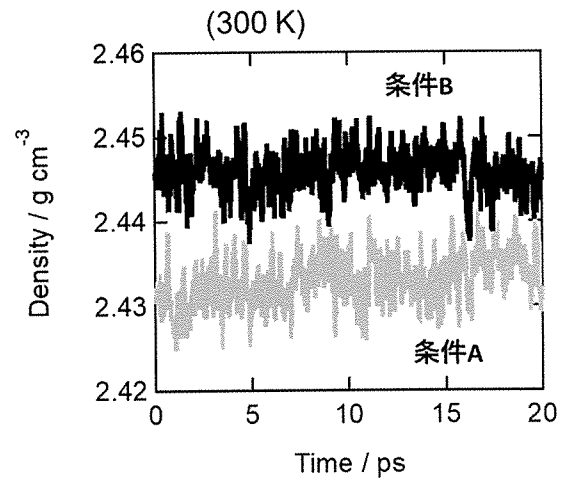


図4 密度の時間変化 (300 K)

以下の(ア)~(オ)のうち、正しいものを2つ選択せよ。

- (ア) 条件Aより条件Bの方が冷却速度は遅く、密度はより実測値に近い
- (イ) 条件Bより条件Aの方が冷却速度は遅く、密度はより実測値に近い
- (ウ) Si-O間 ( $\text{SiO}_4$ 四面体)の距離はAの方が長い
- (エ) Si-O間 ( $\text{SiO}_4$ 四面体)の距離はBの方が長い
- (オ) Si-O間 ( $\text{SiO}_4$ 四面体)の距離は冷却速度によらず一定である

**問題9 無機構造解析・評価** 設問すべてについて解答すること。

炭素の持つ性質に関する以下の説明について、① から ⑧までの空欄に適切な語句、記号、数式または数値を記入せよ。ただし、解答には他の問題も含め、問題文、解答に使われている語句、記号、数式または数値を使用してもよい。また、(1) から (6) の設問に答えよ。

ダイヤモンドは、炭素原子単元素からなる物質で最外殻電子  個が共有結合し、天然で最も硬くて強固な物質になっている。最近接原子数 (配位数) は、 個で、構造としては、7つの結晶系のうち、立方晶系に属する。立方晶系には、さらに3種類のブラベー格子、すなわち、、、 があり、ダイヤモンド構造は、2組の同じ原子からなる立方格子を対角線長さの だけずらした構造であるのが特徴である。単位格子に原子が占める割合 (充填率) は34%で、最密充填構造の や六方最密格子が示す %よりはるかに小さい。

(1) 7つの結晶系について、立方晶系のほか6つを記せ。

(2) 立方晶の格子定数を $a$ とするとき、面指数 $(h \ k \ l)$ の面間隔 $d$ と格子定数との関係式を記せ。

また、立方晶の $(h_0 \ k_0 \ l_0)$ 面と $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ 面とのなす角を $\varphi$ とするとき、角度 $\varphi$ と面指数との関係式を記せ。

(3) ある立方晶系の格子定数を $a$ とし、この格子の基本ベクトルが、 $\vec{a}_1 = \left(\frac{a}{2} \ \frac{a}{2} \ 0\right)$ 、 $\vec{a}_2 =$

$\left(\frac{a}{2} \ 0 \ \frac{a}{2}\right)$ 、 $\vec{a}_3 = \left(0 \ \frac{a}{2} \ \frac{a}{2}\right)$ で示されるとき、それぞれの逆格子ベクトル $\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$ を求めよ。

(4) 逆格子ベクトルが $\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$ で表されるとき、面指数 $(h \ k \ l)$ の面間隔 $d$ との関係式を求めよ。ただし、導出過程も記すこと。

(5) 結晶のX線回折において、単位格子内の原子からの散乱波の振幅は、原子 $j$ の散乱因子 $f_j$ 、原子位置 $(x_j \ y_j \ z_j)$ 、回折面指数を $(h \ k \ l)$ 、単位格子の原子の数を $n$ とすると

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^n f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)]$$

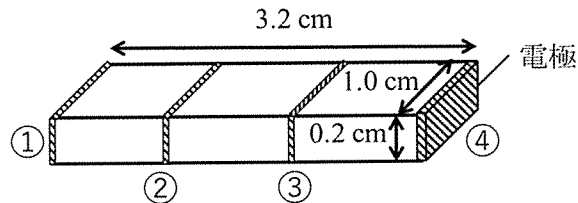
を用いて算出できる。 $f_j$ は原子の種類に依存する。この $F$ を結晶構造因子と呼ぶ。ダイヤモンドの原子の位置座標は、 $(0 \ 0 \ 0)$ 、 $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ 、 $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ 、 $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ 、 $(1/4 \ 1/4 \ 1/4)$ 、 $(3/4 \ 3/4 \ 1/4)$ 、 $(3/4 \ 1/4 \ 3/4)$ 、 $(1/4 \ 3/4 \ 3/4)$ である。炭素原子からの原子散乱因子 $f_C$ としたときの $|F_{hkl}|^2$ を計算せよ。

(6) ダイヤモンドの粉末X線回折パターンについて、消滅則を説明せよ。また、観測できる面指数を2θの小さい順に3つ求めよ。

### 問題 10 無機材料物性

次の (1) ~ (8) のすべての問いについて答えよ。ただし、電気素量を  $1.6 \times 10^{-19}$  [C]、アボガドロ数を  $6.0 \times 10^{23}$  [mol<sup>-1</sup>]、Si の原子量を 28、固体 Si の密度を  $2.3$  [g cm<sup>-3</sup>] とする。また、室温での固体 Si の伝導電子及び正孔の移動度を、それぞれ、 $1300$  [cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>]、 $500$  [cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>] とする。

- (1) 価電子が全く励起されていない場合の純粋な固体 Si の価電子濃度 [cm<sup>-3</sup>] を有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も示すこと。
- (2) 下図のように、純粋な固体 Si を幅 3.2 [cm]、高さ 0.20 [cm]、奥行 1.0 [cm] の直方体に成形し、電極を①~④の 4 カ所に付与した。①-②、②-③、③-④の各電極間の距離は、それぞれ 1.0 [cm] である。この固体 Si の導電率を四端子法で測定する際に、電圧計に接続すべき電極を下図中①~④より複数選べ。また、電流計に接続すべき電極を下図中①~④より複数選べ。



- (3) 内部抵抗が  $10$  [M $\Omega$ ]、 $10$  [G $\Omega$ ] の二種類の電圧計がある場合、上記 (2) の測定のためにどちらの電圧計を使用すべきか答えよ。またその理由を、100 字程度で簡潔に説明せよ。ただし、「電圧計を接続する以前と以後の固体 Si に流れる電流」について必ず言及すること。
- (4) 上記 (3) で正答した電圧計を用いて、 $30$  [ $\mu$ A] の定電流を固体 Si に印加し室温にて四端子法で測定したところ、電圧計は  $36$  [V]、電流計は  $30$  [ $\mu$ A] を示した。この測定結果から求まる固体 Si の導電率 [S cm<sup>-1</sup>] を有効数字 2 桁で答えよ。導出過程も示すこと。
- (5) この固体 Si の室温における正孔濃度 [cm<sup>-3</sup>] を有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も示すこと。
- (6) この固体 Si が室温で励起された価電子の割合 [%] を有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も示すこと。
- (7) 以下の文章は、原子番号 5 のホウ素(B)がドーピングされた固体 Si について説明したものである。以下の空欄①~⑤に正しい語句を埋めよ。

「B は ( ① ) 不純物として Si 中に存在するため、B がドーピングされた固体 Si の多数キャリアは ( ② ) であり、一方少数キャリアは ( ③ ) である。エネルギーバンドを考慮

と、( ④ ) 帯の少し ( ⑤ ) に ( ① ) 準位が存在する。」

- (8) この B がドープされた固体 Si を、設問 (2) の場合と同じサイズの直方体、同じ電極間隔として、20 [mA] の定電流を印加し、四端子法により室温で測定したところ、電圧計は 2.0 [V]、電流計は 20 [mA] を示した。この時の多数キャリアの濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ] を有効数字 2 桁で求めよ。導出過程も示すこと。