

問題1 微分積分・線形代数 設問すべてについて解答すること。

I $n (\geq 2)$ 次正方行列

$$A_n = \begin{pmatrix} 0 & n & 0 & \cdots & \cdots & 0 \\ 1 & 0 & n-1 & \ddots & & \vdots \\ 0 & 1 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & 3 & 0 \\ \vdots & & \ddots & 1 & 0 & 2 \\ 0 & \cdots & \cdots & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

について、次の (1), (2) の問いに答えよ。

(1) A_n の行列式 Δ_n を求めよ。

(2) 2つの正方行列 A_3, A_4 の内、正則であるものがあればその逆行列を求めよ。

II 何回でも偏微分できる3変数関数 $F(x, y, z)$ が与えられている。このとき次の (1) ~ (4) の問いに答えよ。

(1) $F(x, y, z) = 0$ により定まる陰関数 $z = f(x, y)$ について、合成関数の微分公式 (鎖法則) を利用することでこの陰関数の偏導関数

$$z_x = \frac{\partial z}{\partial x}, \quad z_y = \frac{\partial z}{\partial y}$$

を関数 F の偏導関数 F_x, F_y, F_z を用いて表せ。ただし、この陰関数は $F_z \neq 0$ となる定義域において考えるものとする。

(2) $F(x, y, z) = 2x^4 + 4x^2z^2 - 16xz^3 - 5y^3 + 15y^2z - 10z^2 + 20z$ であるときに、 $x > 0$ の範囲で $F(x, y, z) = 0$ により定まる陰関数 $z = f(x, y)$ の停留点を求めよ。

(3) 再び一般の3変数関数 $F(x, y, z)$ に対して (1) で考えた陰関数 $z = f(x, y)$ の停留点 (x_0, y_0) におけるヘッシアン

$$H(x_0, y_0) = \begin{vmatrix} f_{xx}(x_0, y_0) & f_{xy}(x_0, y_0) \\ f_{yx}(x_0, y_0) & f_{yy}(x_0, y_0) \end{vmatrix}$$

は $z_0 = f(x_0, y_0)$ と表すと

$$H(x_0, y_0) = \frac{1}{\{F_z(x_0, y_0, z_0)\}^2} \begin{vmatrix} F_{xx}(x_0, y_0, z_0) & F_{xy}(x_0, y_0, z_0) \\ F_{yx}(x_0, y_0, z_0) & F_{yy}(x_0, y_0, z_0) \end{vmatrix}$$

として与えられることを示せ。

(4) (2) で考えた具体的な関数 $F(x, y, z)$ により定まる陰関数 $z = f(x, y)$ の極値を求めよ。

問題2 電磁気学 設問すべてについて解答すること。但し、問題文中の物理量の単位はすべて SI 単位系である。

I 次の(1)～(5)の問いに答えよ。

図1のような一辺の長さ a 、間隔 d の平行平板コンデンサに、誘電率 ϵ が一様でない誘電体が挿入されている場合について考える。なお、極板の端部における電界(電場)の乱れは無視できるものとする。

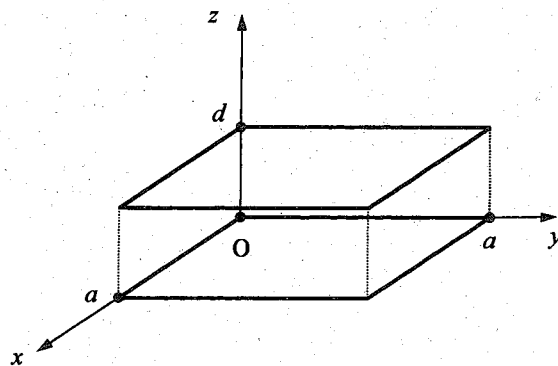


図1

まず、誘電体の誘電率 ϵ が z 方向に沿って $\epsilon = \epsilon_0 e^{\frac{z}{d}}$ (ϵ_0 は真空の誘電率) のように変化している場合について考える(図2)。

- (1) 下側極板に $+Q$ 、上側極板に $-Q$ の電荷を与えたとき、下側極板から距離 z の位置における電界(電場)の大きさはいくらか。
- (2) このとき、上下極板間の電位差はいくらか。
- (3) コンデンサの静電容量(電気容量)はいくらか。

次に、誘電体の誘電率 ϵ が y 方向に沿って $\epsilon = \epsilon_0 e^{\frac{y}{a}}$ (ϵ_0 は真空の誘電率) のように変化している場合について考える(図3)。このとき、コンデンサ全体を微小なコンデンサの並列接続とみなすことによって、静電容量(電気容量)を求めることができる。

- (4) y と $y + \Delta y$ に囲まれた極板面積 $a \Delta y$ の微小コンデンサの静電容量(電気容量)はいくらか。
- (5) コンデンサ全体の静電容量(電気容量)はいくらか。

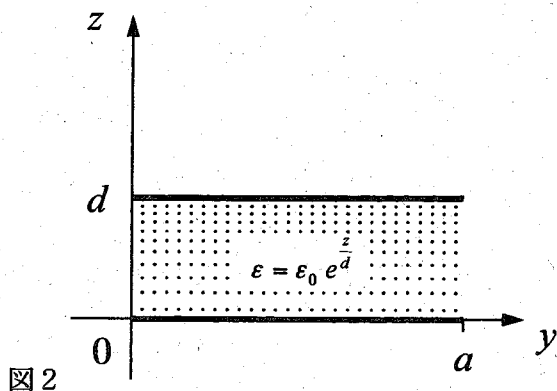


図2

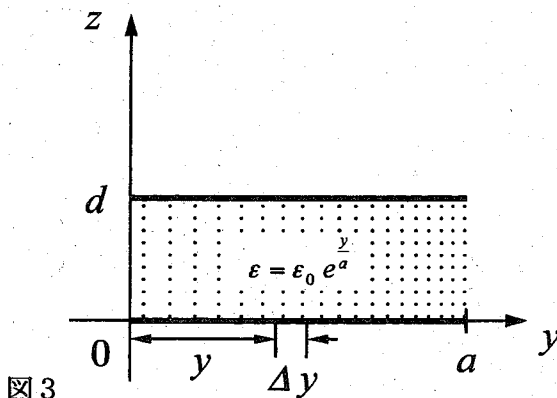


図3

II 図4に示すように、等方性均質の媒質1から媒質2へ定常電流が流れているとき、電流密度 \vec{J} と電界 \vec{E} は、各媒質において $\text{div } \vec{J} = \nabla \cdot \vec{J} = 0$, $\text{rot } \vec{E} = \nabla \times \vec{E} = 0$ を満たす。媒質1の誘電率、導電率をそれぞれ ϵ_1 , σ_1 、媒質2のそれらを ϵ_2 , σ_2 、定常電流が境界面の法線となす角を θ_1 , θ_2 として、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

- (1) 媒質1, 媒質2の静電界の大きさをそれぞれ E_1 , E_2 とすると、境界面に接する電界成分に成り立つ関係式を、導出過程を含めて示せ。
- (2) 媒質1と媒質2の電流密度の大きさをそれぞれ J_1 , J_2 とすると、それらの法線成分が互いに等しいことを、導出過程を含めて示せ。
- (3) 次式を証明せよ。

$$\frac{\tan \theta_1}{\tan \theta_2} = \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$$

- (4) 境界面に電荷が蓄積されないための媒質の誘電率と導電率との間に成り立つ関係式を示せ。

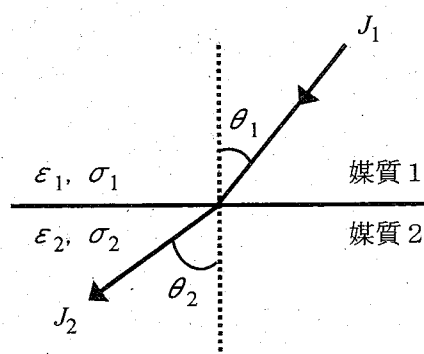


図4

問題3 数理科学 設問すべてについて解答すること。

I 複素数 $z = x + yi$ (ただし x, y は実数) に対し, 双曲線関数を次で定義する。

$$\begin{cases} \cosh z = \frac{e^z + e^{-z}}{2} \\ \sinh z = \frac{e^z - e^{-z}}{2} \end{cases}$$

- (1) $\cosh(z+w)$ を z と w の双曲線関数を用いて表せ。
(2) $\cosh z$ の実部 $u(x, y)$ と虚部 $v(x, y)$ を求めよ。
(3) $f(z) = \frac{\sinh z}{z^4}$ について $z=0$ を中心としたローラン展開を求めよ。
また $f(z)$ の特異点とその位数を述べよ。
ただし e^z のマクローリン展開は既知のものとしてよい。

(4) (3) の $f(z)$ に対し, $\int_{|z|=1} f(z) dz$ を求めよ。

(5) 曲線 $C: |z| = \frac{2}{3}$ とするとき, $\int_C \frac{\cosh z}{(2z-1)^2(z+1)} dz$ を求めよ。

II 自然数 k を一つ固定する。整数 n が, 整数 m, r を用いて $n = mk + r$ (ただし $0 \leq r < k$) と表されるとき, $\text{mod}[n, k] = r$ と定義する。このとき, 次に答えよ。

(1) 集合 $A = \{1, 2, 3, \dots, k\}$ に対し, A からそれ自身への写像として

$$f(n) = \text{mod}[n, k] + 1$$

を考える。そのとき, $f(n)$ の逆写像 $g(n)$ が A の各元をどのように写すかを述べ, $g(n)$ を f にならって $\text{mod}[a, b] + c$ の形で表せ。

(2) 任意の素数 p と任意の自然数 m, n について, 次を証明せよ。

$$\text{mod}[(m+n)^p, p] = \text{mod}[m^p + n^p, p]$$

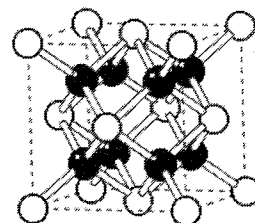
問題4 A[無機化学], B[無機材料]

AまたはBの設問のどちらかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択したAまたはBの記号を記入すること。

A[無機化学] 設問すべてについて解答すること。

I 以下の文章を読み、(1)～(4)の間に答えよ。

蛍石型構造は MX_2 (M: 陽イオン、X: 陰イオン) の組成を有する化合物がとる代表的な構造である。この陽イオンと陰イオンの位置を入れ替えた逆蛍石型構造は、陰イオンが最密充填した面心立方格子を取り、陽イオンは全ての[A]位置を占める。



蛍石型構造

蛍石型構造では陽イオンは[B]個の陰イオンに囲まれ、隙間の多い構造を有している。蛍石型構造をとる物質として、固体酸化物型燃料電池の電解質に用いられる安定化ジルコニアが知られている。固体中をイオンが伝導する過程には、固体中の欠陥が大きく関与する。格子欠陥には陽イオン、陰イオンが対を成して空孔を形成する[C]欠陥と一方のイオンが格子間隙間に移動した[D]欠陥が知られているが、安定化ジルコニアでは他の価数のイオンを酸化ジルコニウム(ジルコニア)にドーピングすることにより酸化物イオン(O^{2-})の欠陥を導入している。

燃料電池は水の電気分解の逆反応から電気を得るシステムで、水素が反応する電極を燃料極、酸素が反応する電極を空気極という。それぞれの電極における反応は間に挟む電解質を移動するイオンの種類により変化するが、理論的に得られる起電力は変わらない。また、安定化ジルコニア両端に多孔質金属を塗布し、それぞれの電極に酸素濃度の異なるガスを導入すると濃淡電池が形成され、起電力からNernstの式を用いて酸素分圧を測定することが出来るため、酸素センサーとして利用することが出来る。

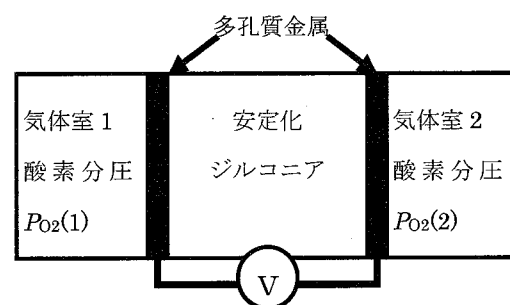


図 酸化ジルコニウムを用いた酸素センサーの原理図

- (1) 上の文章内の[A]～[D]に当てはまる語を記せ。
- (2) 下線部の様に酸化物イオン欠陥を導入する為にはどのようなイオンを酸化ジルコニウムに導入すればいいか。理由もあわせて記せ。
- (3) a 酸素イオンが移動する燃料電池の燃料極、空気極それぞれの半反応式を記せ。
b 燃料電池の標準状態における起電力を算出せよ。導出過程もあわせて記せ。ただし、水の標準生成ギブスエネルギーを $-237.1 \text{ kJmol}^{-1}$ 、ファラデー定数を $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ とする。
- (4) 右の図で気体室1に基準として1気圧の純酸素を導入し、酸素-窒素混合ガスを気体室2に入れて 692°C における起電力を測定したところ、 -96.0 mV であった。気体室2の酸素分圧を求めよ。ただし、気体定数 R を $8.31 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 、 $\log_{10}e$ の値を 0.433 とする。

II 以下の文章を読み、(1)～(5)の問いに答えよ。

鉄イオンは生命維持に欠かすことのできない必須微量元素のひとつである。鉄イオンを有する酵素の例として、酸素を運搬するヘモグロビンやミトコンドリア内にあるシトクロムc酸化酵素があげられる。一方シアン化水素(青酸)は、人体に強い毒性を示すことが知られているが、これは上記の鉄酵素と強く結合し、呼吸系代謝を妨げることが主な原因である。そのほか第一系列の遷移金属では、亜鉛、銅、コバルト、マンガンなども必須微量元素として知られており、こうした分子や金属(イオン)の性質を知することは生物無機化学的に非常に意義深い。

- (1) 分子軌道から理解できる酸素分子の構造・性質について述べよ。
- (2) 過酸化水素のO-O結合長は酸素分子のO-O結合長と比較してどうなると考えられるか。分子軌道の考え方から説明せよ。
- (3) 下記の平衡定数 K は約 10^{25} である。今 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ イオンを希過塩素酸水溶液中に溶解してみたが、すぐに変化が観測されなかった。これはなぜか説明せよ。



- (4) 右の表は鉄(II)イオンと1,10-フェナンスロリン(フェナントロリンともいう)と2-メチル-1,10-フェナンスロリンの逐次生成定数である。1,10-フェナンスロリンの構造を図示せよ。また1,10-フェナンスロリンを用いた場合、 K_3 値が K_2 値よりも大きくなっているのに対し、2-メチル-1,10-フェナンスロリンでは逆になっている。この違いを説明せよ。
- (5) 低スピン型をとることで知られている $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の日本語名称を記し、経口投与によるその毒性を同じ CN^- イオンを持つ NaCN と比較せよ。

	1, 10-phen	2-Me-1, 10-phen
$\log K_1$	5.85	4.2
$\log K_2$	5.30	3.7
$\log K_3$	9.15	2.9

B [無機材料] 設問すべてについて解答すること。

(ただし、図 1、2 は解答欄に概略転写し、必要に応じて転写した図に解答せよ。)

- I 図 1 に示した成分 A および B からなる 2 成分系相平衡状態図がある。2 成分間には分解溶融する化合物が 2 種類存在し、成分比で表わすと A:B=30:70 (これを A_3B_7 と表す) および A:B=10:90 (同様に A_1B_9 と表す) である。 A_3B_7 は温度 T_6 で、 A_1B_9 は温度 T_4 で各々分解溶融することが分かっている。 A_3B_7 を低温から加熱し、分解溶融が始まった直後の液相の組成は A:B=65:35 であった。同様に A_1B_9 を低温から加熱した場合のそれは A:B=35:65 であった。ところで、成分 A の融点は T_6 、成分 B の融点は T_1 である。さらに成分 A-B 間の共融組成は A:B=80:20 で、その温度が T_8 であるとき、この 2 成分系相平衡状態図を分かる範囲で正確に解答欄に示せ。尚、温度は解答欄の指定値を用い、各領域における相の名前も書き入れよ。
- II 作図した相図を基に、分解溶融化合物である A_3B_7 を、低温から加熱して温度を上昇させた場合に析出する相とその変化を、具体的な温度を低温から指定しつつ順に示せ。
- III 一方、2 成分系相平衡状態図における合致溶融化合物とはどのような化合物なのか、具体的な相平衡状態図を例示して説明せよ。前問同様に各領域の相名は記入のこと。
- IV 図 2 に示した成分 A、B、C から成る 3 成分相平衡状態図がある。成分 B と C の間には 2 成分のみからなる化合物が存在し、その組成比は B:C=75:25($B_{75}C_{25}$) である。この 3 成分相平衡状態図中に示した組成物 X が、十分に溶融した高温から冷却した場合の析出相の変化を、液相(L)から新しい相の析出ごとに順番に最終析出相まで記せ。
- V 初晶領域 B 中の化合物を完全に融解した状態から冷却する場合を考える。この冷却中、IV の B-C 系化合物($B_{75}C_{25}$)と液相の 2 相のみが存在する状態を経由する初晶領域 B 中の化合物の範囲(領域)を、解答欄に転写した 3 成分系相平衡状態図中に、斜線を引くなど分かるように図示せよ。

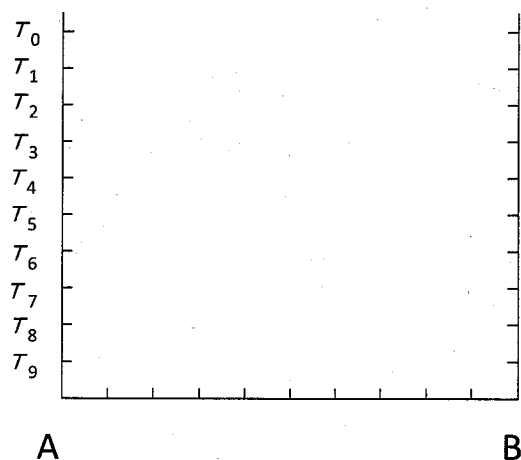


図 1

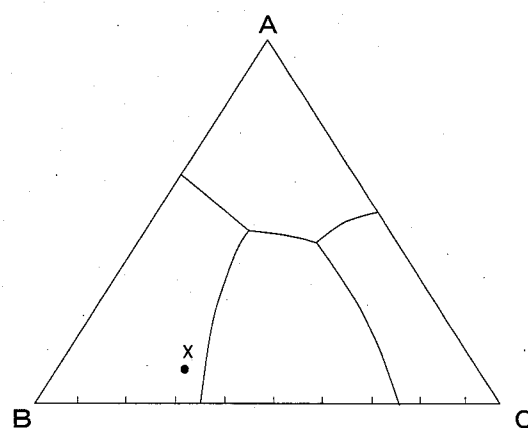


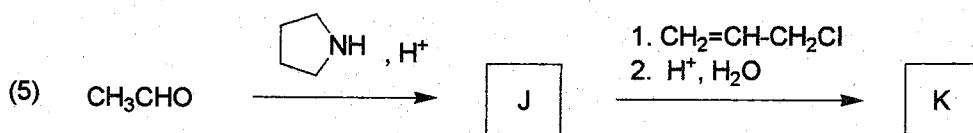
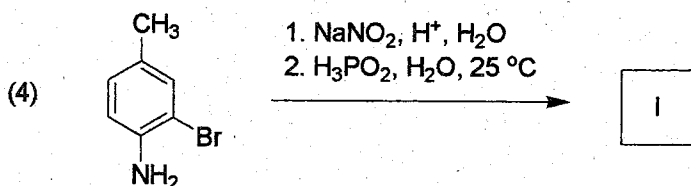
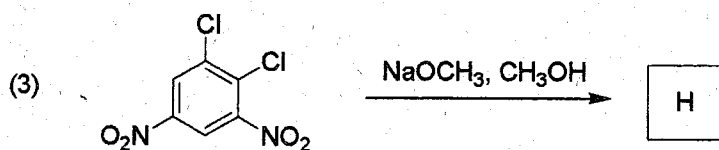
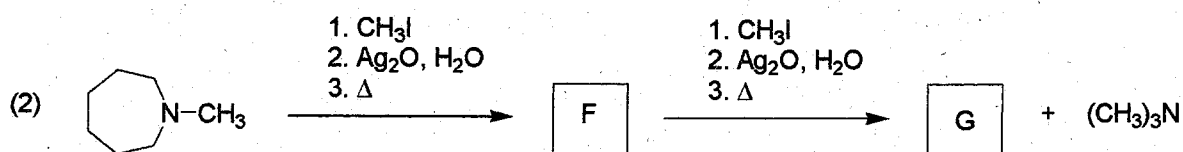
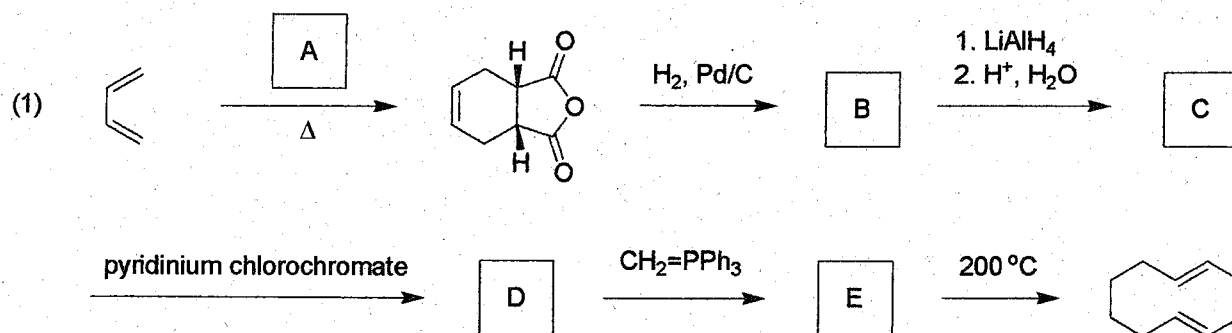
図 2

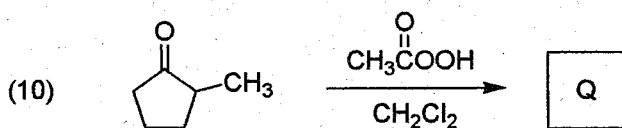
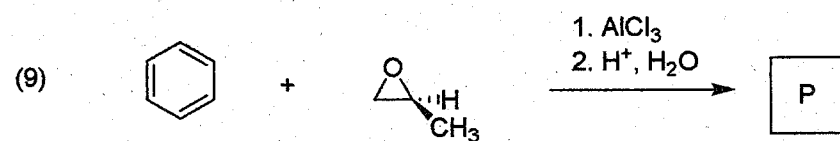
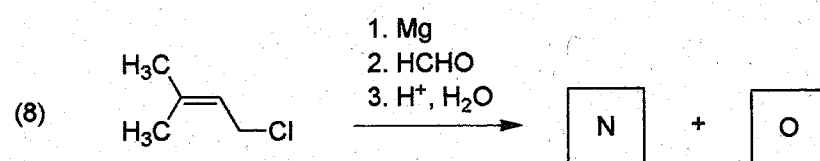
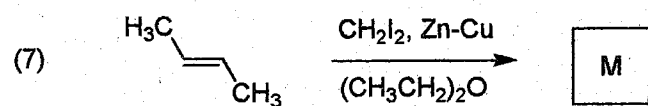
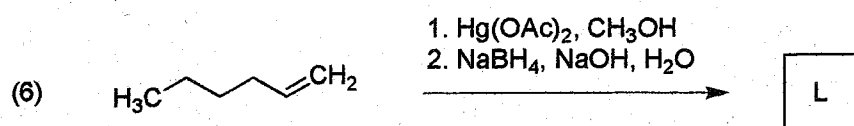
問題5 A[有機化学], B[高分子合成]

AまたはBの設問のどちらかを選択して解答し、解答用紙の選択記号欄に、選択したAまたはBの記号を記入すること。

A[有機化学] 設問すべてについて解答すること。

次の各反応式の空欄A～Qに当てはまる化合物の構造式を書け。なお、必要がある場合は立体化学が分かるように記載すること。

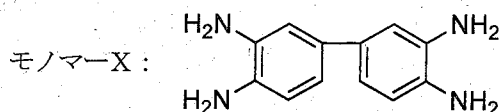




B[高分子合成] 設問すべてについて解答すること。

I 逐次重合に関する以下の文章を読み、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

重縮合による高分子合成は、エンジニアリングプラスチックに代表される重要な材料を与える。例えば、[ア]と[イ]との低温溶液重縮合では、アミドの一種であり商品名“Nomex”として知られる高分子を合成することができる。この際、^(い) 二官能性モノマーを等モル量反応させることが高分子量体を得るために重要である。ここで、[ア]の代わりに4-アミノベンジルアミンを用いると、^(ろ) モノマーの結合様式に規則性があるポリアミドが合成可能である。また、[ア]の代わりに以下に示すモノマーXを、[イ]の代わりに対応するカルボン酸を用いて高温溶液重縮合させると、^(は) 耐熱性に優れる芳香族複素環高分子が得られる。



- (1) 括弧の[ア]と[イ]に当てはまる化学式と名称を書け。
- (2) 下線(い)について、官能基AとBが縮合して重合が起こる場合、それぞれの初期官能基数が N_A と N_B であったとする(ただし、 $N_B > N_A$)。 N_A/N_B を r として、反応が進んで官能基Aの反応度が p となった時点で生成する高分子の数平均重合度 X_n を r と p で表す式を導出せよ。
- (3) 下線(ろ)に関連する次の問いに答えよ。
 - ① 4-アミノベンジルアミンには2つのアミノ基がある。これらの反応性の差異を議論せよ。
 - ② 単純に2つのモノマーを混合するだけでは、高い規則性は得ることができない。どのような工夫が必要か考察せよ。
- (4) 下線(は)について、この重合は2段階の反応からなっていると考えられる。中間にできる高分子、および最終的に得られる高分子の繰り返し単位に相当する化学式を書け。

II 連鎖重合に関する以下の文章を読み、次の(1)～(4)の問いについて答えよ。

ラジカル重合は、厳密な脱水条件を必要としないなど、工業的に利点の大きい高分子合成法である。^(い) ポリプロピレンの合成は困難であるなど弱点もあるが、非常に多くのビニルモノマーが重合可能である。例えば、スチレンと無水マレイン酸の共重合では、^(ろ) 交互性に富んだ高分子が得られる。一方、イオン重合は、環状モノマーの開環重合にも利用でき、主鎖にヘテロ元素を含む高分子が得られる。^(は) トリフルオロメタンスルホン酸メチルを開始剤とする2-メチル-2-オキサゾリンのカチオン重合は、リビング機構で進行し、分子量分布の狭い高分子が得られる。また、環状エーテルのカチオン重合挙動は、環サイズに依存する。^(こ) 3員環であるエチレンオキシドは副反応のため高重合体とならないのに対し、5員環であるテトラヒドロフランはリビング機構で重合する。

- (1) 下線(い)の理由を考察せよ。
- (2) 下線(ろ)について、交互性が高くなる理由を考察せよ。
- (3) 下線(は)に関連する次の問いに答えよ。

①リビング重合が可能な理由を，生長末端の構造をもとに議論せよ。

②得られる高分子の繰り返し単位に相当する化学式を書け。

(4) 下線 (に) について，理由を考察せよ。

問題6 A[高分子材料], B[生体高分子], C[生化学]

A, BまたはCの設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, BまたはCの記号を記入すること。

A [高分子材料] 設問 I から III の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。

- (1) ポリメタクリル酸メチル(PMMA)のタクチシチーを調べるのに, ^1H NMR スペクトルの観測が有力である。なぜなら, 主鎖メチレンプロトンや α -メチル基プロトンの信号がタクチシチーの違いをスペクトル上に反映するからである。このうち, 主鎖メチレンプロトンの信号の現れ方について, シンジオタクチックとアイソタクチックの場合でどのように異なるのかを, 二連子タクチシチー(メソとラセモ)を念頭に, その理由とともに簡潔に説明せよ。必要であれば図を書いて説明してもよい。
- (2) PMMA の三連子タクチシチーについて, 各々の分子構造式を書いて, ①アイソタクチック, ②ヘテロタクチック, ③シンジオタクチックの違いを示せ。
- (3) ある PMMA の ^1H NMR スペクトルを観測したところ, α -メチル基プロトンの信号は, アイソタクチック, ヘテロタクチック, シンジオタクチックに帰属される3本に分裂して現れ, それらの強度比は, 5:20:75であった。この数値から二連子タクチシチーの比率を求めよ。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 単分散ではあるが, 分子量が 1.0×10^5 , 2.0×10^5 , 3.0×10^5 と異なる高分子がある。これらをそれぞれ同じ重量だけ量り取り, 良く混合した。この混合物について, ①数平均分子量, ②重量平均分子量, ③分子量分布指数(=多分散度)をそれぞれ求めよ。
- (2) ウベローデ型粘度計を用いてポリスチレン溶液の粘度測定を行い, 粘度平均分子量を求める実験計画を立てたい。このとき, ①調製する溶液の濃度について注意すべき事柄などを簡潔に述べよ。また, ②粘度平均分子量の値を算出する際に用いる式を明記し, ③これを説明して, ④事前に調べておくべき数値は何かを答えよ。
- (3) ポリスチレンでできた容器に熱湯を入れてはいけない。①この理由を簡潔に述べよ。また, ②この理由となるポリスチレンの諸物性の温度変化を調べる方法を一つ挙げ, 着目する物性, 及びその測定原理を説明せよ。必要であれば図を書いて説明してもよい。

III 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

- (1) 低密度ポリエチレンと高密度ポリエチレンの違いについて, ①一次構造と②高次構造の双方の観点から簡潔に説明せよ。
- (2) あるポリエチレンの密度を測定したところ, $0.960 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ であった。この試料の結晶化度 [%] を求めよ。結晶相及び非晶相の密度はそれぞれ 1.004 , $0.830 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ とする。
- (3) ポリエチレンの結晶化度を決定する密度法以外の方法を二つ挙げ, それぞれの方法における結晶化度の算出方法について簡潔に説明せよ。必要であれば図を書いて説明してもよい。

B[生体高分子] 設問すべてについて解答すること。

I 天然ゴムについて次の問いに答えよ。

- (1) 天然ゴムの物質名(a)と構造式(b)を記せ。
- (2) 構造式(b)には構造異性体があり、その場合はゴムにはならない。その理由を60字以内で述べよ。
- (3) 天然ゴムはそのままでは粘弾性体である。これを弾性体にするための操作の名称(a)、添加物名(b)とその結果できる構造の名称(c)をそれぞれ記せ。

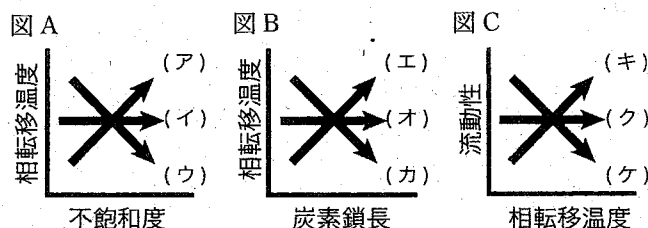
II タンパク質に関して次の問いについて答えよ。

ヒト由来の分子量が40,000のタンパク質A(等電点pIは6.0)の遺伝子を、タンパク質発現用の適当なプラスミドに入れ大腸菌で発現させた。大腸菌を破碎後、タンパク質Aの精製を試みたところ、分子量10,000、pIが9.5のタンパク質Bが混ざっていることがわかった。

- (1) この溶液をリン酸緩衝液(pH7.5)中NaClの濃度勾配を用いて陰イオン交換クロマトグラフィーで分離した。タンパク質A、Bがどのように分離されるかを図に示せ。またその根拠を60字以内で述べよ。
- (2) この溶液をリン酸緩衝液(pH7.5)中ゲル濾過クロマトグラフィーで分離した。タンパク質A、Bがどのように分離されるかを図に示せ。またその根拠を60字以内で述べよ。
- (3) この溶液をSDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動(PAGE)にかけた。どのようになるかを図に示せ。また、その根拠を60字以内で述べよ。
- (4) 精製したタンパク質Aのアミノ末端のアミノ酸を知る代表的な方法は何か。
- (5) タンパク質Aの遺伝子を動物細胞で発現させたところ、SDS-PAGEで目的の分子量より大きい所に幅広いバンドとなって現れた。この原因は何と考えられるか。

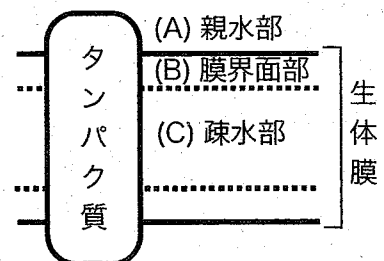
III 生体膜およびその中に組み込まれているタンパク質に関する問いについて答えよ。

- (1) 生体膜を形成するリン脂質分子の脂肪酸部分の分子構造と膜の流動性には相関性がある。ゲル-液晶相転移温度と脂肪酸部分の不飽和度(図A)、炭素鎖長(図B)との関係、および相転移温度と生体膜の流動性の関係(図C)で正しい相関を示しているものを(ア)から(ケ)のうちからそれぞれ示せ。ただし、単一成分のリン脂質で形成された膜とする。



- (2) 生体膜中に組み込まれているタンパク質(膜タンパク質)をその構造を保った状態で抽出(可溶化)するには、どのような物質を使えばよいか、一般的な物質の総称として答えよ。
- (3) 膜タンパク質の膜貫通部分によく見られる特徴的な高次構造を2つ挙げよ。
- (4) 右図は生体膜と膜タンパク質のモデル図である。膜を(A)親水部、(B)膜界面部、(C)疎水部の3つの部分に分けるとする。次の4種類のアミノ酸が(A) (B) (C)のどの領域に存在するか答えよ。

アミノ酸: Glu, Leu, Lys, Trp



C[生化学] 設問すべてについて解答すること。

I 以下の(1)～(3)の問いに答えよ。

(1) 文章の(ア)～(キ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

グルコース6-リン酸の大部分は(ア)を介してピルビン酸へと異化される。しかし細胞にとって必要な生成物を得るためにグルコース6-リン酸を利用する別の経路も存在する。

(イ)ではグルコース6-リン酸から6-ホスホグルコノ- δ -ラクトンが生成される過程でグルコース6-リン酸デヒドロゲナーゼ反応において(ウ)が生成される。ここで生成された(ウ)はグルタチオンレダクターゼの作用により(エ)を(オ)に再生する。(オ)は過酸化水素や最も毒性の強い(反応性の高い)(カ)などの活性酸素種による酸化損傷から細胞を防御することに役立っている。生体内の活性酸素種の生成が抗酸化機能を超えた状態を(キ)という。

(2) 過酸化水素は遷移金属イオンの存在下で(カ)を生成する。この反応の名称を答えよ(ク)。

(3) 生体内には抗酸化機能が備わっている。それに関連する物質と酵素をそれぞれ2つ(グルタチオンレダクターゼは除く)挙げよ(ケ、コ、サ、シ)。

II 以下の(1)と(2)の問いに答えよ。

(1) 文章の(ス)～(ツ)に当てはまる最も適切な言葉を記せ。

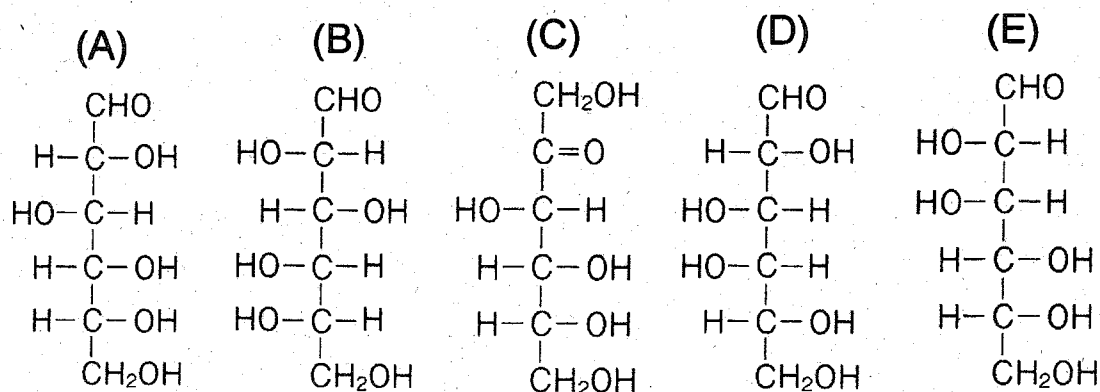
糖質の中で最も単純な単糖は二つ以上のヒドロキシ基とアルデヒド基またはケトン基をもっている。アルデヒド基をもつものを(ス)、ケトン基をもつものを(セ)という。2分子の単糖はグリコシド結合により二糖が形成される。このグリコシド結合は(ソ)によって容易に加水分解されるが(タ)では開裂されない。2つの単糖がグリコシド結合してできたスクロースは(チ)と(ツ)が結合してできた化合物である。

(2) ヘキソースの構造式を(A)～(E)に示した。

(テ) D型の糖を記号ですべて答えよ。

(ト) エナントマーの関係にある組み合わせを記号ですべて答えよ。

(ナ) エピマーの関係にある組み合わせを記号ですべて答えよ。



Ⅲ 酵素に関連する以下の語句を簡単に説明せよ。

- (1) 活性部位
- (2) 補助因子
- (3) アイソザイム

Ⅳ 尿素回路の生理的意義、尿素回路の反応が行われる器官、及びその反応は細胞内のどこ

(2箇所)で行われているのか述べよ。

- (1) 生理的意義
- (2) 尿素回路の反応が行われる器官
- (3) 細胞内のどこで尿素回路の反応が行われるのか

Ⅴ 生体膜の基本的な構造について述べよ。

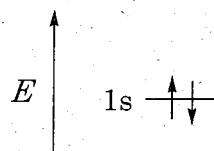
問題7 A[基礎物理化学], B[材料物理化学], C[高分子物理化学]

A, BまたはCの設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, BまたはCの記号を記入すること。

A[基礎物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 原子軌道に関する(1)～(3)の問いに答えよ。

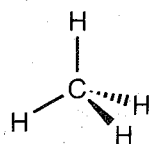
- (1) 主量子数 n が3のときに可能な方位量子数 l と磁気量子数 m の組み合わせ (l, m) を全て示せ。
- (2) 水素型原子では $2s$ 軌道と $2p$ 軌道のエネルギーは同じであるのに, 多電子原子ではこれらの軌道のエネルギーは異なる。その理由を述べよ。
- (3) C原子の基底状態の電子配置を, He原子の例にならって示せ。



(例) He 原子の電子配置

II 次の(1)～(5)に示した各分子の構造を, 孤立分子として, CH_4 の例にならって立体構造がわかるように図示せよ。また, カッコ内に示した各原子に対して, どのような混成軌道を考慮したかを記せ。

- (1) NH_3 (N)
- (2) BF_3 (B)
- (3) PCl_5 (P)
- (4) BeCl_2 (Be)
- (5) SF_6 (S)



(例) CH_4 の分子構造

III 次の(1)～(6)に示した化合物の組み合わせで, より強い酸はどちらかを答えよ。また, その酸性度の違いはどのような効果によるものか, 主な原因をそれぞれの組み合わせについて述べよ。

- (1) アンモニア (NH_3) とフッ化水素 (HF)
- (2) フッ化水素 (HF) とヨウ化水素 (HI)
- (3) 酢酸 (CH_3COOH) とメタノール (CH_3OH)
- (4) 酢酸 (CH_3COOH) とトリフルオロ酢酸 (CF_3COOH)
- (5) エタン (C_2H_6) とエチン (C_2H_2)
- (6) 1,3-シクロペンタジエン (C_5H_6) と 1,3,5-シクロヘプタトリエン (C_7H_8)

B [材料物理化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の文章を読み、(1) から (7) の問いについて答えよ。必要に応じて図、数式、記号を用いてよい。

半導体はエネルギーバンド構造の違いによって2種類に大別することができる。それぞれのバンドギャップ付近のバンド構造を、図1に模式的に示す。図の横軸は電子の波数 k を、縦軸はエネルギー E を示している。A のタイプの半導体では価電子帯の頂上と伝導帯の底が同じ波数にあり、B のタイプの半導体では両者は異なる波数にある。

- (1) A , B の特徴を有する半導体の名称を記せ。
- (2) 半導体のバンド間遷移による光吸収について考える。価電子帯にある波数ベクトル k_v 、エネルギー E_v の電子が光子を1個吸収して、伝導帯の波数ベクトル k_c 、エネルギー E_c の状態に遷移したとする。このとき、吸収された光子の波数ベクトルを k 、エネルギーを E と表す。電子と光子からなる系のエネルギー保存則と運動量保存則を、ここで与えた記号を用いて記せ。
- (3) A のタイプの半導体において、バンド間遷移にともなってバンドギャップエネルギーに相当するエネルギーの光子の吸収が起きる場合、遷移の前後で電子の波数ベクトルは不変である。このような遷移が可能である理由を、電子と光子の間の運動量保存則に基づいて説明せよ。
- (4) 図1に示すBのタイプの半導体のバンド構造を解答用紙に描き写し、そのバンドギャップの範囲を図1のAに示すバンド構造にならって矢印で示せ。
- (5) Bのタイプのバンド構造を有する半導体において、光の吸収により生じる価電子帯のa点から伝導帯のb点への遷移について考える。この場合、系のエネルギー保存と運動量保存がどのように成り立つかについて述べ、遷移の過程を説明せよ。
- (6) バンド構造にA、Bのような特徴を持つ半導体にはどのようなものがあるか。それぞれ一つずつ具体的に物質名を記せ。(元素記号を使って表記してもよい。)
- (7) 発光デバイス材料に適しているのはA、Bどちらのタイプの半導体であるかを、その理由とともに述べよ。

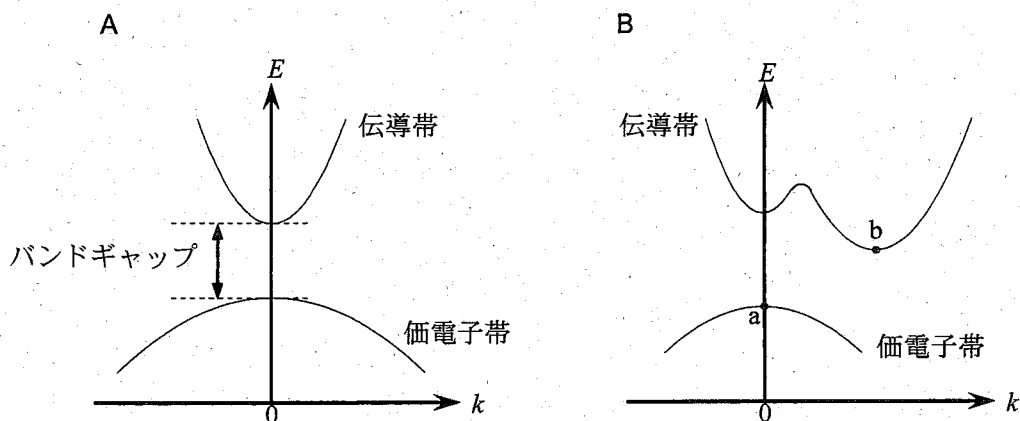
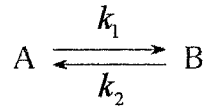


図1 半導体のエネルギーバンド構造の模式図

C[高分子物理化学] 設問すべてについて解答すること。

- I 下に示す、ある高分子のコンフォメーションの状態 A と状態 B の転移に関し、次の (1) ~ (2) の問いについて答えよ。



- (1) 平衡に達している高分子の状態 A の濃度が、 a (mol / L)、状態 B の濃度が b (mol / L) であるとする。時間 $t = 0$ において、ある刺激を加え、時間 t 後に、A 状態の濃度が x (mol / L) だけ減少したとした場合の、 x の時間依存性を示す式を求めよ。
- (2) 絶対温度 T_1 、及び T_2 において、高分子のコンフォメーション変化を行い、(1) で得られる式を解析した。 T_1 における速度定数 k_1 、 k_2 が、 $k_1(T_1)$ 、 $k_2(T_1)$ 、 T_2 における、 k_1 、 k_2 が、 $k_1(T_2)$ 、 $k_2(T_2)$ と、それぞれ得られた。これらの値を用いて、高分子のコンフォメーションの状態 A から状態 B への転移の活性化エネルギー及びエンタルピー変化を求める式を導け。ただし、活性化エネルギー及びエンタルピー変化はこの温度範囲で一定であると仮定する。

- II 溶質を透過させない半透膜で、ある溶質の理想水溶液相と水相を仕切ると、浸透圧 π が生じる。平衡状態では、(X) 成分 a の化学ポテンシャル が、溶質水溶液相と水相とで等しくなり、次の式 1 が成り立つ。

$$\mu_a^0(T, P + \pi) + RT \ln x_a = \mu_a^0(T, P) \quad (\text{式 1})$$

ここで x_a は成分 a のモル分率である。温度が一定であるとする、この式を変形した、

$$-RT \ln x_a = \int_P^{P+\pi} d\mu_a^0(T, P) \text{ は、} d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP \text{ の関係式から、成分 a の部分モル体積、}\bar{V}_a,$$

を用い $-RT \ln x_a = \bar{V}_a \pi$ となる。この式を変形すると、ファンツ・ホッフの式 $\pi = CRT$ (ここで、 C は溶質水溶液の容量モル濃度である) が得られる。以下 (1) ~ (4) の問いに答えよ。

- (1) 下線部 (X) に関して、この系で成分 a は何を示すのか答えよ。
- (2) 式 1 から、ファンツ・ホッフの式を導け。ただし用いた近似を明らかにすること。
- (3) 浸透圧のように、溶液中の溶質の分子数に依存する溶液の性質はなんと呼ばれるか答えよ。
また、浸透圧以外に、溶液中の溶質の分子数に依存する溶液の性質を一つ挙げよ。
- (4) 高分子の実在水溶液の浸透圧は、ファンツ・ホッフの式からずれる。高分子水溶液中の成分 a の化学ポテンシャルが、 $\mu_a^0(T, P + \pi) + RT \left[\ln v_a + \left(1 - \frac{1}{y} \right) v_b + \chi \cdot v_b^2 \right]$ で示されたとすると、分子量 M 、比容 V (mL / g) を有する高分子の濃度 c (g / mL) の水溶液の浸透圧を示す式を求めよ。ここで、 v_a 、 v_b はそれぞれ、成分 a 及び b の体積分率を、 χ は相互作用パラメータを示し、 y は高分子のセグメント数 (高分子と水の部分モル体積比) である。

問題 8 A[分析化学], B[無機構造解析], C[結晶物性]

A, B または C の設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択した A, B または C の記号を記入すること。

A[分析化学] 設問すべてについて解答すること。

I 次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

- (1) 1 mol dm^{-3} (以下 M とする) 亜硝酸水溶液の水素イオン濃度 $[\text{H}^+]$ を有効数字二桁で求めよ。なお亜硝酸の酸解離定数 (K_a) は 5.13×10^{-4} とする。また $(5.13)^{1/2} = 2.26$ である。
- (2) As_2S_3 (三硫化二ヒ素) の溶解度積は 1.1×10^{-33} である。水 100 mL 当たりの溶解度 (g / 100 mL) を有効数字二桁で求めよ。なお硫化物イオンの加水分解は起こらないものとする。また原子量は As: 75, S: 32 とする。
- (3) 0.10 M 硫酸銅と 0.10 M 硫酸亜鉛からなるダニエル電池において、回路を閉じて平衡に達した時の Cu^{2+} および Zn^{2+} の濃度を有効数字二桁で求めよ。なお温度は 25°C とし、標準酸化還元電位 $E^\circ_{\text{Cu(0)/Cu(II)}} = +0.34 \text{ V vs. SHE}$ 、 $E^\circ_{\text{Zn(0)/Zn(II)}} = -0.76 \text{ V}$ である。ただし $10^{0.3} = 2.0$ である。
- (4) 参照電極に求められる特性を記せ。
- (5) 参照電極の名称を一つ挙げ、その電位が固定される原理を、化学平衡式を用いて説明せよ。

II 次の (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

- (1) 濃度 C の化合物 A の蛍光光度測定を行った。吸光過程が Lambert-Beer の法則に従う場合、入射光 (励起光) 強度 I_0 と蛍光強度 F の関係を、 C を含む式で表せ。なお、式中に I_0, F, C 以外の記号を用いる場合は、記号の意味を明記すること。
- (2) 有機化合物である C_4H_{10} と $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ の質量分析を行った際、観測するマススペクトルから両者を見分ける方法を 2 種類述べよ。
- (3) エレクトロスプレーイオン化法 (ESI) は、比較的多価イオンが発生しやすいイオン化法である。質量分析において多価イオンが生成されることの利点を述べよ。
- (4) クロマトグラフィーにおいてピーク広がり指標である理論段高 H は、移動相線流速 u の関数として、一般的に $H = A + B/u + Cu$ の van Deemter 式により表される。
 - (i) 中空キャピラリーカラムを用いた場合の、理想的条件における van Deemter 式を記せ。
 - (ii) 理論段高が最も小さくなる流速を求めよ。
- (5) 陰イオン性界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) を用いるミセル動電クロマトグラフィーにより、ベンゼン (C_6H_6)、ナフタレン (C_{10}H_8)、アントラセン ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) の分離を行ったところ 3 つのピークが観測された (カラム入口に正の高電圧を印加)。
 - (i) 試料の溶出順序、および、その理由を記せ。
 - (ii) 同一条件でコロネン ($\text{C}_{24}\text{H}_{12}$) とオバレン ($\text{C}_{32}\text{H}_{14}$) の分離を試みたところ、アントラセンとほぼ同じ時間に 1 本のピークとして溶出された。どのような現象が起きているか述べよ。

B【無機構造解析】 下記の文章を読んで設問すべてについて解答すること。

BaTiO₃という化学組成をもつ(A)の結晶構造は(B)である。室温で正方晶系の(C)を示し、常圧で約(D)℃に加熱すると立方晶系に(E)する。正方晶系の構造では主として構成イオンの変位に起因する(F)をもち、外部電場の印加によってこれを(G)させることができる。このような性質をもつ物質は(H)と呼ばれ、(I)の研究対象のひとつである。立方晶系の高温相ではこのような性質を示さず、(J)と呼ばれる。

I 文章中のカッコ内にふさわしい単語をそれぞれ一つ選択せよ。

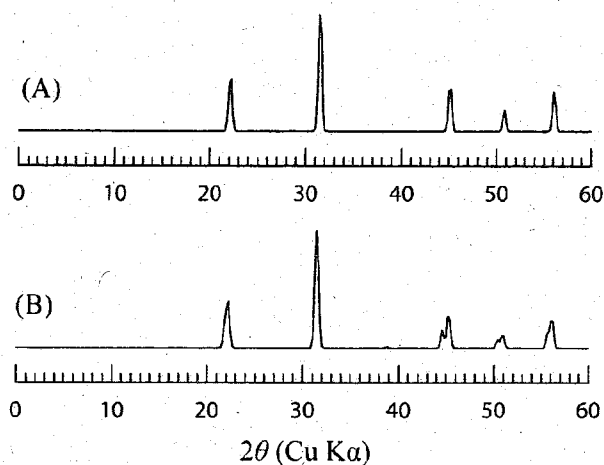
- (A) マロン酸タリウム、ギ酸タリウム、タンタル酸イリジウム、チタン酸バリウム
- (B) ルチル型、岩塩型、スピネル型、ペロブスカイト型、アパタイト型
- (C) 結晶性、適応性、反応性、対称性、感受性
- (D) 20、120、420、1220、2020
- (E) 熱分解、発熱、吸熱、昇華、相転移
- (F) 電気分解、双極性障害、スピングラス転移、自発分極
- (G) 縮退、分解、反転、蒸発、溶融
- (H) 反磁性体、フェリ磁性体、超伝導体、強誘電体、電気二重層コンデンサ
- (I) 構造材料セラミックス、伝統工芸セラミックス、電子材料セラミックス
- (J) 常誘電体、統合失調、反物質、不動態、反強誘電体

II 立方晶系 BaTiO₃の単位胞の構造を図示し、この構造中に含まれる対称要素を100字程度で説明せよ。

III BaTiO₃が温度の低下とともに立方晶系から正方晶系へ変化する時、どのような双晶を生じる可能性があるか、100字程度で述べよ。

【次ページに続く】

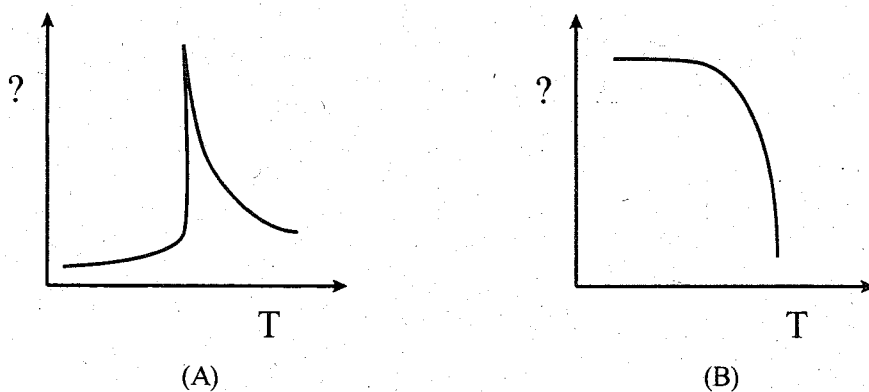
- IV 下の図は立方晶系と正方晶系の BaTiO_3 の粉末 X 線回折図形の模式図である。どちらがどの結晶系のものをかを推定し、その根拠について 100 字程度で述べよ。



- V BaTiO_3 のように ABO_3 型構造をとる元素 A と元素 B の組み合わせを考える際に、構成イオンの大きさに関連する許容因子 (tolerance factor) と、構成イオンの価数に関連する電気的中性条件 (electrical neutrality) が重要である。それぞれについて 100 字程度で説明せよ。

- VI BaTiO_3 に添加物として微量の La を加えた。この時に生じる種々の欠陥構造、Ti の原子価や物性の変化などについて想像されることを 100 字程度で記述せよ。

- VII 下の図は BaTiO_3 の物性の温度変化を示している。縦軸の物性として適当なものを答えよ。また、このような物性を利用したデバイスについて思いつくものを 100 字程度で述べよ。



C [結晶物性] 設問すべてについて解答すること。

I 次の回折実験に関する (1) ~ (5) の問いについて答えよ。

(1) 回折線の回折角は Bragg の条件によって与えられる。その条件式を、格子面間隔 d 、X線の波長 λ 、回折角 θ を用いて示せ。(2) 立方晶の格子面間隔 d を格子定数 a と面指数 hkl を用いて表せ。

(3) 純金属の BCC と FCC では、観察できる回折線が異なる。その理由は、両構造の結晶構造因子 F を計算すると説明できる。以下の説明における空欄 A および B に入る原子位置座標と空欄 C および D に入る数式をそれぞれ答えよ。

FCC 構造では、4 個の原子が $(0, 0, 0)$ 、(A), $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ および $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ の位置座標に、BCC 構造では 2 個の原子が $(0, 0, 0)$ および (B) に存在するので、結晶構造因子は、原子散乱因子を f とすると、それぞれ $F(fcc) = f($ C) および $F(bcc) = f($ D) となる。したがって、FCC では面指数 h, k, l がすべて奇数あるいは偶数の時にのみ結晶構造因子がゼロ以外の値をとり、それらの回折線が出現する。一方 BCC では、 $h+k+l$ が偶数となる組合せの時に結晶構造因子がゼロ以外の値となり、回折線が生じる。

(4) Co-K α X線を用いて、結晶構造が BCC, FCC のどちらかである金属元素単体試料で回折実験を行ったところ、回折角 $2\theta = 52.26^\circ$, 61.12° , 91.98° および 114.98° に回折線が生じた。

この金属試料の結晶構造を簡単な計算を行って推定せよ。なお、解答では推定した道筋も示すこと。

必要ならば、 $\sin 26.13^\circ = 0.4404$, $\sin 30.56^\circ = 0.5084$, $\sin 45.99^\circ = 0.7192$, $\sin 57.49^\circ = 0.8433$, $\sqrt{2} = 1.414$, $\sqrt{3} = 1.732$, $\sqrt{6} = 2.449$, $\sqrt{10} = 3.162$, $\sqrt{11} = 3.317$ を使用せよ。

(5) Co-K α X線のフィルターには、通常、純鉄(密度: 7.8 g/cm^3)の薄膜が用いられる。Co-K β X線の強度を K α 線の強度の $1/500$ にするのに必要な純鉄薄膜の厚さ $t(\mu\text{m})$ を、小数点第 1 位までで答えよ。必要であれば、 $\ln 10 = 2.303$ を使用せよ。なお、Co-K α 線および Co-K β 線に対する質量吸収係数は、それぞれ $57 \text{ cm}^2/\text{g}$, $342 \text{ cm}^2/\text{g}$ とする。また、フィルターを使用しないときの Co-K α 線と Co-K β 線の強度比は 5 : 1 である。

II 次の炭素鋼のマルテンサイト変態に関する (1) ~ (2) の問いについて答えよ。

(1) マルテンサイトの炭素量による組織形態、格子欠陥などの違いを簡単に説明せよ。

(2) 鋼のマルテンサイト変態の特徴をいくつか挙げて説明せよ。

問題9 A[高分子物性], B[無機材料物性], C[材料物理]

A, BまたはCの設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択したA, BまたはCの記号を記入すること。

A[高分子物性] 設問すべてについて解答すること。

I 次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

非晶性高分子の粘性率について, ドゥーリトル (Doolittle) の式 $\eta = A \exp(B/f)$ が広く成立することが知られている。ここで, $B \approx 1$, A は温度に依存しない定数, f はその系に含まれる自由体積分率で, 単位質量中に存在する自由体積を v_f , 比容を v とすると, $f = v_f/v$ である。いま, f の温度変化が任意の温度 T_0 を基準として, $f(T) = f(T_0) + \alpha_f(T - T_0)$ で与えられるとする。 α_f は熱膨張率に相当する定数である。

(1) T_0 を基準とした粘性率の温度変化 $\eta(T)$ は, 上式のドゥーリトル (Doolittle) の式から導かれる下記のWLF式で表される。この導出過程を示すとともに, C_1^0, C_2^0 を $f(T_0), \alpha_f$ で示せ。ここで, \log は常用対数 (底が10) である。 $\ln 10 = 2.303$ を使用しても良い。

$$\log \frac{\eta(T)}{\eta(T_0)} = - \frac{C_1^0(T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)} \quad (C_1^0, C_2^0 \text{は定数})$$

(2) 非晶性高分子に関して, 比容の温度変化を図示し, ガラス転移温度 T_g の位置を示せ。また, 比容は自由体積とそれ以外の体積からなるが, その名称 (二重下線部) と温度変化についても図とともに説明せよ。

II 次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

高分子の粘弾性は, フック弾性とニュートン粘性の両者を同時に示すような力学的挙動である。粘弾性を表すモデルとして, 弾性を弾性率 E のスプリング (ばね) で, また粘性を粘性率 η のダッシュポットで表すとき, 両者を (A) に組み合わせた①マクスウェル (Maxwell) モデル, (B) に組み合わせたフォークト (Voigt) モデルとがある。マクスウェルモデルは, ひずみ一定の下で応力が時間とともに (C) する現象, すなわち応力緩和を記述することができる。この応力緩和の遅速を特徴づけるのが緩和時間である。一方, フォークトモデルは, 応力一定の下でひずみが時間とともに (D) する現象, すなわち (E) を記述することができる。このひずみ変化の遅速を特徴づけるのが遅延時間である。

- (1) 文章中の (A) から (E) に当てはまる語句を記せ。
- (2) 下線①のマクスウェルモデルにおける応力 σ とひずみ γ の関係を与える基礎方程式を導出せよ。なお, 導出過程で用いる文字についても説明すること。
- (3) 一定ひずみ (γ_0) を与えた後の応力 σ の時間変化を表す式 $\sigma(t)$ を求め, それを図示せよ。なお, $t = 0$ で $\sigma = \sigma_0$ とする。

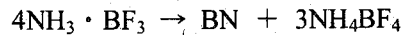
III 次の(1)～(3)の語句を簡潔に説明せよ。

- (1) Gough-Joule 効果 (ガフージュール効果)
- (2) チキソトロピー
- (3) ダイラタンシー

B [無機材料物性] 設問すべてについて解答すること。

I 下記の文章を読んで次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

代表的な窒化物セラミックスに窒化ホウ素 BN がある。BN は、(①) 構造、菱面体構造、(②) 構造、ウルツ鉱構造の 4 種類の結晶形を取ることが知られている。(①) 構造と菱面体構造は (A) 高密度、低密度、(②) 構造とウルツ鉱構造は (B) 高密度、低密度 である。製造では、ホウ素を窒素気流中で熱するか、または三フッ化ホウ素 BF_3 とアンモニアの付加化合物を窒素気流中で熱すると、無色の固体 BN が得られる。



これは無定形物質であるが、加熱して結晶化させると、(①) 構造の結晶が得られる。その構造は層状で黒鉛とよく似ている。異なる点は、(a) 無色であることと、電導性がないこと (常温の比抵抗率は $10^{13} \Omega \text{cm}$ 程度) である。この化合物では B も N も (③) 混成軌道をつくって、平面に広がる共有結合の網目をつくり、結合に加わらない窒素の (④) 電子が (⑤) となって網目の面と直角にホウ素に供与されて層と層の間に結合が出来たものである。(①) 構造の BN を $1,500^\circ\text{C}$ 以上、 $50,000$ 気圧で処理すると立方晶系に属する極めて硬い物質に変わる。この密度は 3.45 g cm^{-3} とダイヤモンドの値に近く、結晶構造も同じで格子定数もダイヤモンドのそれに近い。これはダイヤモンドの C の位置に B と N が交互に入ったものである。B も N も (⑥) 混成軌道を持ち、窒素の (⑤) がホウ素の空き軌道に供与された形で共有結合を生じている。BN 結合はすべて等価である。それゆえ、ダイヤモンドに次いで硬く、また熱伝導度も高い。この BN の熱伝導度 κ は他の窒化物セラミックス AlN , GaN , InN に比べても非常に大きい。(②) 構造の単結晶 BN の熱伝導度 κ は $1,300 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (室温) である。 AlN の熱伝導度 κ は BN に次いで高い値を取り、 GaN に関しては $130 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ (室温) と求められている。BN は基本的には絶縁体であるが、高圧フラックス法でドーピングが試みられ、n, p 型半導体が作られている。実用化には高圧法によらないエピタキシャル成長による材料開発が課題となっている。

(1) 空欄①～⑥に適切な語句を書き入れよ。また、(A), (B) ではそれぞれ適切な語句を 1 つ選び答えよ。

(2) 窒化ホウ素 BN が下線部(a)のような特徴を持つ理由を 100 字程度で答えよ。

(3) 直径 20 mm、長さ 35 mm の熱伝導性セラミックス BN (熱伝導度 $\kappa=1,300 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) の円柱面の一面を 100°C に、他の面を 25°C に保って定常熱量 Q を測定した。このときの定常熱量 Q (W) はいくらか。ただし、円柱側面は周囲から完全に断熱状態であるとする。

【次ページに続く】

II 下記の文章を読んで次の(1)～(2)の問いについて答えよ。

物体の寸法が十分に小さい場合や、物質内での温度伝達が速いために場所による温度差が見られず一様な温度状態で加熱・冷却が行われる場合、その温度変化は次式で表される。

$$C\rho V \frac{dT}{dt} = Q \quad \dots\dots\dots ①$$

ただし、 C は比熱容量、 ρ は密度、 V は体積、 Q は単位時間あたりに加えられる熱量である。今、周囲温度 T_∞ 、熱伝達率 α の気流中にある物質の温度変化を考える。このとき、ニュートンの冷却法則から

$$C\rho V \frac{dT}{dt} = \alpha A(T_\infty - T) \quad \dots\dots\dots ②$$

である。ただし、 A は物質の表面積である。

- (1) 初期条件 ($t=0$ で $T=T_0$) の場合、微分方程式 ② の解を求めよ。
- (2) 十分に細く同じ寸法のステンレス鋼 ($\rho=7.74 \text{ g/cm}^3$, $C=0.442 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$) とガラス ($\rho=2.19 \text{ g/cm}^3$, $C=0.740 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$) の棒がある。これらを高温流体にさらすとどちらが速く流体温度に近づくか、理由も含めて 100 字程度で説明せよ。ただし熱伝達率 α はどちらの場合も等しいとする。

III 下記の文章を読んで次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ はガーネット型構造をもつ複合酸化物であり、この他にもさまざまな種類のガーネット結晶が知られている。磁性を示すガーネット結晶には希土類鉄ガーネット $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ がある。希土類イオン R^{3+} の有効磁気モーメントを μ_R 、ボーア磁子を μ_B であらわすと、希土類鉄ガーネットの全磁気モーメントは $(3\mu_R - 5\mu_B)$ となることが理論的に予想される。

- (1) $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ガーネット結晶の Gd^{3+} イオンは f 電子を 7 個持ち、半閉殻構造を取る。基底状態の Gd^{3+} イオンの磁性はフント則とパウリの排他原理により決定される。 Gd^{3+} イオンの軌道角運動量の大きさ L 、スピン角運動量の大きさ S 、全角運動量の大きさ J をそれぞれ記せ。
- (2) 磁性イオン (軌道角運動量 L 、スピン角運動量 S) の平均的な磁気モーメントはベクトルとして $\vec{M} = -g\mu_B \vec{J}$ で与えられる。ここで g はランデ因子であり、 $|\vec{J}| = J = \sqrt{J(J+1)}$ となることから、有効磁気モーメントの大きさは $|\vec{M}| = g\mu_B \sqrt{J(J+1)}$ となる。これを用いて、 $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ガーネット結晶の全磁気モーメントの理論値を μ_B 単位で計算せよ。ただし、 $\sqrt{3} = 1.73$ 、 $\sqrt{5} = 2.24$ 、 $\sqrt{7} = 2.65$ を用いてもよい。
- (3) 希土類鉄ガーネットの磁気モーメントは極低温で $(3\mu_R - 5\mu_B)$ の値を示し、温度上昇と共に低下し温度 T_i でゼロとなる。そして反対方向に大きくなり、2 度目のゼロ交差点 (温度 T_c) 以降は常磁性となる。この 2 つのゼロ交差点 (温度 T_i および T_c) はそれぞれ何と呼ばれているかを記せ。

C[材料物理] 設問すべてについて解答すること。

I 結晶中の転位のうち刃状転位に関して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 刃状転位のまわりの弾性応力場の特徴について、らせん転位との違いが分かるように説明せよ。

(2) 刃状転位がもつ弾性応力場のうち、せん断応力成分 τ_{xy} は、転位線を z 軸、バーガース・ベクトル b の方向を x 軸とする直交座標系において、

$$\tau_{xy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

と表わされる。ここで、 G は剛性率、 ν はポアソン比である。このとき、刃状転位の自己エネルギーを求めよ。ただし、転位芯の半径を r_0 、転位間の平均距離を $2r_1$ とする。

(3) 刃状転位が 4×10^{-6} cmの間隔で並んで小傾角境界を形成しているとき、転位密度が 10^6 cm $^{-2}$ である結晶の単位体積あたりの歪エネルギーを計算せよ。ただし、すべての転位が刃状転位で小傾角境界を形成しており、 $G = 70$ GPa, $b = 0.2$ nm, $\nu = 0.3$ とする。なお、転位芯の半径 r_0 は b に等しいものとする。

II 面心立方結晶中の拡張転位に関して、次の(1)～(3)の問いについて答えよ。

(1) 面心立方結晶中の転位は拡張転位として存在することが知られている。拡張転位について具体的に説明せよ。

(2) 面心立方結晶(格子定数 a)において、(111)面上にバーガース・ベクトル $(a/2)[10\bar{1}]$ の転位と $(1\bar{1}1)$ 面上に $(a/2)[011]$ の転位がある。これらの転位がすべり面上の交線上で交わるとき、次式におけるX、YおよびZの転位のバーガース・ベクトルを求めよ。

$$(111) \text{ 面上} \quad (a/2)[10\bar{1}] \rightarrow (a/6)[11\bar{2}] + \boxed{\text{X}}$$

$$(1\bar{1}1) \text{ 面上} \quad (a/2)[011] \rightarrow (a/6)[112] + \boxed{\text{Y}}$$

$$\boxed{\text{X}} + \boxed{\text{Y}} \rightarrow \boxed{\text{Z}}$$

ここで、Zの転位はローマー・コットレルの不動転位と呼ばれるが、X、Yの部分転位に比べてエネルギー的に安定に存在する理由を説明せよ。

(3) 面心立方結晶における不動転位には、上記のローマー・コットレルの不動転位のほかに、フランクの部分転位がある。フランクの部分転位の形成過程を説明し、この転位が不動転位となる理由を述べよ。

問題 10 A [化学工学], B [無機材料プロセッシング], C [材料プロセス工学]

A, B または C の設問のいずれかを選択して解答し, 解答用紙の選択記号欄に, 選択した A, B または C の記号を記入すること。

A [化学工学] 設問すべてについて解答すること。

- I 管径 D [m], 管長 L [m], 管内面の粗さ ε [m] の管内にニュートン流体が流れている。管内摩擦に関する圧力損失 ΔP [Pa] は, 管径 D , 管長 L , 管内面の粗さ ε , 密度 ρ [kg/m³], 粘度 μ [Pa · s], 平均流速 u [m/s] に関するものとして次元解析を行い,
- (1) ΔP を求める実験式の実験式を作成せよ。
 - (2) このときの流動状態が層流のとき, 管内摩擦係数 f を求める式を示せ。
 - (3) 管内面の粗さ ε が大きいとき, 層流での管内摩擦係数 f を求める式はどのように変化するか。
- II プラントル数, ヌッセルト数, シュミット数およびシャーウッド数について, 相似性を考慮して説明せよ。
- III 流体にはいろいろなレオロジー特性を持つものがある。非ニュートン流体にはどのような種類のものがあるか。名称, 性質 (せん断速度と剪断応力の関係など), 代表的な物質等, 具体的に例を挙げて説明せよ。
- IV 管長 L , 内径 D の厚さが無視できる鋼管内を平均温度 t の流体が流れている。管外温度を T , 管内伝熱 (熱伝達) 係数を h_i , 管外伝熱 (熱伝達) 係数を h_o とするとき, 総括伝熱 (熱伝達) 係数 U と伝熱量 Q を表す式を導出せよ。ただし, $t > T$ とする。

B [無機材料プロセッシング] 下記の文章を読んで設問すべてについて解答すること。

セラミック産業の製造工程では、粉体の合成、成形、焼成の過程を経て材料を作製することが多い。
これらにあらわれる現象の基礎について述べた下記の文章で空欄に適切な語句もしくは式を入れよ。

I 均一核生成理論によって水蒸気からの水滴生成の現象を考察すると、核の生成前後の自由エネルギー変化 ΔG は、表面エネルギー γ と相変化の自由エネルギー変化 ΔG_v によりあらわされる。半径 r の核では、

$$\Delta G = \text{①}$$

蒸気圧 P 、飽和蒸気圧 P_0 とすると、分子の体積 v 、ボルツマン定数 k を用い、

$$\Delta G_v = \text{②}$$

$\Delta G < 0$ となる核生成には $P/P_0 > 1$ の ③ 状態が必要である。核は ④ r_0 より大きい半径のとき核生成がおこる。 r_0 は、 ΔG_v と γ により ⑤ であらわされる。

水から氷のように、相転移に伴い融液からその固体核が生成する均一核生成では、相転移の平衡温度（融点） T_0 と温度 T の差が重要である。まず、相転移熱 ΔH_v とエンタルピー変化 ΔS_v とすると、相変化の自由エネルギー変化 $\Delta G_v =$ ⑥ である。 $T = T_0$ のとき $\Delta G_v = 0$ であることから、 $\Delta T (=T - T_0)$ を含む式では $\Delta G_v =$ ⑦ となり、 $\Delta G < 0$ となるには温度 T が融点 T_0 より低い ⑧ 状態が必要であることがわかる。

このような理想的な均一核生成に対して、容器の壁や基板などから核が発生する場合を ⑨ といい、基板と核との間の ⑩ が核と蒸気とのそれより小さいため、核は均一核生成するよりも基板上に生成しやすくなる。核発生の現象はセラミックスプロセスでしばしば見られ、原料製造や製品の組織制御での制御因子となっている。

【次ページに続く】

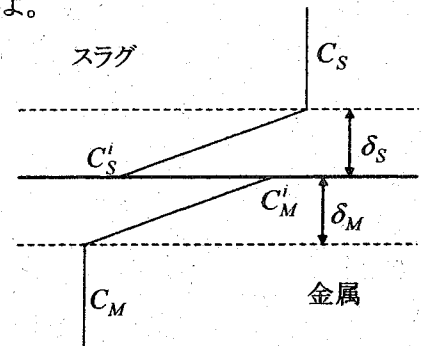
Ⅱ セラミックスの成形では、金属やプラスチックと異なり、粉末を成形し焼成に適した成形体とすることが必要である。陶磁器では古くから ⑪ が原料として用いられ、この特長は水を加えると成形でき、形状を保持するという ⑫ を示すことである。多くの先進セラミックス原料はこの性質を示さないため、成形・保形には有機バインダーや有機溶媒が使用される。成形法として、工業的にもっとも一般的なものは、型に成形用粉体を入れ圧縮する ⑬ であり、成形時の欠けやラミネーション、密度分布等がおこらないようにする必要がある。水を使う鋳込み成形法では、原料粉の水中の荷電がゼロとなる ⑭ に注意したり、分散剤を添加して粒子間の反発を高め流動性を失わないよう工夫がなされたのち石膏型に入れて成形する。

セラミックスでは焼結過程が重要であり、その最適化のため様々な工夫が必要となる。成形体を高温に加熱してゆくと、焼結は粒子間の ⑮、気孔の収縮、閉気孔の消滅や粒成長などの段階を経て進む。初期焼結過程ではその収縮速度論が詳しく研究されている。焼結のための物質移動機構として、蒸発凝縮機構、ガラス粉体の ⑯ 機構のほか、⑰ 機構、粒界拡散機構、表面拡散機構などがある。球状粒子から蒸気相を通して物質が移動する初期焼結モデルでは、平面と粒子表面の蒸気圧の差 ΔP は、表面エネルギー γ 、粒子半径 r とすると、 $\Delta P =$ ⑱ とあらわされ、この駆動力により凸部分から凹部分に物質が移動し粒子間の結合部が形成される。また、実際には焼結を促進する助剤が添加され、この選択が重要であるが、他成分を多く添加して液相を生成させる ⑲、また、成分間を反応させながら焼結させる ⑳ の手法もある。さらに、焼結工程は、熱エネルギーのコストがかかり CO_2 発生も多いため、セラミックス製造の環境負荷では問題となっている。様々な面からその低減、改善が検討されている。

C[材料プロセス工学] 設問すべてについて解答すること。

I スラグから熔融金属中へ不純物が溶解する場合について考える。図に示すように界面近傍にはスラグ相および金属相のどちら側にも境膜が形成され、除去速度は境膜内の物質移動が律速しているとする。ただし、化学反応速度は十分速いとする。以下の問いに答えよ。

(1) スラグ側の物質移動流束 N_S と金属側の物質移動流束 N_M を示せ。ただし、スラグ側と金属側の物質移動係数はそれぞれ k_S 、 k_M とする。なお、スラグ内のおよび金属内の不純物濃度分布は図に示したとおりである。



(2) スラグ中と金属中の拡散係数を D_S 、 D_M 、境膜厚さを δ_S 、 δ_M とすると、 k_S 、 k_M はどのように表されるか答えよ。

(3) 界面で平衡が成立していると仮定し、定常状態では $N_S = N_M$ となることから総括物質移動流束 N_{ov} の式を求めよ。ただし、平衡定数は K とする。

II 溶鋼のアルミニウム脱酸において、溶鋼中に微細な介在物が残留すると製品の疵や割れの原因となる。この介在物は密度が小さいため溶鋼中を浮上する。介在物の浮上現象について次元解析を行う。以下の問いに答えよ。

(1) 介在物の浮上速度に関与する物理量は浮上速度 u_f 、介在物の直径 d_p 、溶鋼と介在物の密度差 $\Delta\rho$ 、溶鋼の粘性係数 μ 、重力加速度 g がある。 π 定理により無次元数の個数を推定せよ。

(2) 重力に関する無次元数をフルード数 ($Fr = u_f / (gd_p)^{1/2}$) とし、重力加速度以外の物理量で次元解析を行い、他の無次元数を求めよ。また、その無次元数の名前を答えよ。

III 水素は溶銅中に溶解すると原子として存在する。いま、1473K、水素分圧 1atm で溶銅中の水素の平衡溶解量は 6ppm である。以下の問いに答えよ。

(1) 溶銅中への水素の溶解の化学反応式を書け。

(2) 1473K で水素分圧が 0.005atm のときの水素溶解量を求めよ。

(3) 金属中に溶解する 2 原子分子の気体に対して成り立つ法則を何と言うか答えよ。