平成23年度

修士論文要旨

(修士課程)

高知大学大学院
総合人間自然科学研究科
理学専攻

平成23年度　総合人間自然科学研究科理学専攻（修士課程）修士論文発表会　日程

コース	分野	日時	場所	発表者					
理学	数学	平成24年2月10日（金） 9時00分～11時30分	メディアの森6階 メディアホール	数学分野	梅木　晋吾	古味　怜	笹山　明伸	杉本　光	土屋　忠士
					土居　康男	野並　大志	堀川　純喜	山下　雄史	
				以上9名					
	物理科学	平成24年2月14日（火） 9時00分～14時45分	理学部2号館1階 共通講義室1	物理科学分野	稲垣　貴之	大金　優太	太田　浩平	沖殿　佳祐	木下　桂
					白﨑　恭子	高町　昌都	平井　大士	松本　有平	三鍋　登宏
				以上10名					
	生物科学	平成24年2月15日（水） 9時00分～17時00分	共通教育棟2号棟 2階221番教室	生物科学分野	鈴木　翔	山本　俊介	小島　春香	小田　紗歩里	劔物　健太
					世木田　和也	副島　美和	蜂谷　潤	原田　暢弥	廣田　愛実
					舟谷　亮二	細川　雅代	前田　将吾		
				以上13名					
	地球科学	平成24年2月17日（金） 13時00分～18時00分	共通教育棟1号棟 2階127番教室	地球科学分野	荒巻　朋恵	伊藤　寿恵	岡本　周子	佐藤　久晃	松井　一貴
					山崎　涼子	山田　悠人	米津　直人		
				以上8名					
応用理学	情報科学	平成24年2月14日（火） 13時10分～15時10分	情報科学棟1階 共通講義室4	情報科学分野	白川　洋介	白山　裕美子	田所　亮	寺田　翔太	徳永　勝也
				以上5名					
	応用化学	平成24年2月16日（木） 9時00分～15時05分	共通教育棟2号棟 1階212番教室	応用化学分野	青木　翔	飯田　祐己	石ヶ休　正樹	岡﨑　麻紗	岡田　真実
					川上　寛晃	川上　嘉英	高于　涵	小松　大介	笹倉　新葉
					高山　遼	中村　慎二郎	森髙　真弥	山内　智介	横山　宗佑
				以上15名					
	海洋生命・ 分子工学	平成24年2月13日（月） 9時00分～13時40分	メディアの森6階 メディアホール	海洋生命・ 分子工学分野	塩原　幹也	西岡　雅都	岡﨑　紀子	仮谷　典子	子安　由季
					永山　清隆	南　貴大	赤壁　麻依	南田　美佳	
				以上9名					
	災害科学	平成24年2月14日（火） 9時00分～12時00分	理学部1号館1階 101学生実験室	災害科学分野	岩﨑　達史	鵜沼　昂	兒玉　昌憲	田中　昭雄	濵田　一平
					堀場　晃平				
				以上6名					
連携分野	海底資源科学	平成24年2月17日（金） 13時00分～18時00分	共通教育棟1号棟 2階127番教室	海底資源科学分野	深瀬　裕彬	保坂　亮太			
				以上2名					
	植物分類・地理学	平成24年2月15日（水） 9時00分～17時00分	共通教育棟2号棟 2階221番教室	植物分類・地理学分野	和食　敦子				
				以上1名					

目　　次

目　　次

非退化な錐体の強凸性

理学コース　数学分野　　梅木　晋吾

V を実数体 $\mathbf{R}$ 上のベクトル空間とする．V の部分集合 C が有限個の元 $x_1, \ldots, x_s \in V$ により

$$C = \mathbf{R}_0 x_1 + \cdots + \mathbf{R}_0 x_s$$

となっているとき，これを**錐体**と呼び, $x_1, \ldots, x_s$ を C **の生成系**と呼ぶ．錐体 $C \subset V$ に対して $\boldsymbol{H}(C) := C + (-C)$ および $\boldsymbol{L}(C) := C \cap (-C)$ と定義する．錐体の次元を $\dim C := \dim_{\mathbf{R}} \boldsymbol{H}(C)$ で定義する．$\dim C = \dim_{\mathbf{R}} V$ すなわち $\boldsymbol{H}(C) = V$ であるとき C を**非退化な錐体**といい，$\boldsymbol{L}(C) = 0$ であるとき C を**強凸な錐体**という．

[問題] $\dim_{\mathbf{R}} V$=3 のとき，錐体 $C \subset V$ が非退化かつ強凸であるための必要十分条件は，C が V の 1 次独立な 3 つの元で生成されることである．
実際には, 例 (錐体 C が 4 個の元で生成されていて, そのうち 3 個が 1 次独立な時, 強凸かつ非退化な例と強凸でないかつ非退化な例) が存在する．

$\dim_{\mathbf{R}} V = 3$ のとき,
$\vec{v_1}, \vec{v_2}, \vec{v_3}$ を 1 次独立な V の元とする．
このとき, 生成系を一つ付け加えて強凸でない錐体になるための必要十分条件は何か考える．

定理 1

$\dim_{\mathbf{R}} V = 3$ のとき, $\vec{v_1}, \vec{v_2}, \vec{v_3}, \vec{v_4}$ を V の元とし, さらに $\vec{v_1}, \vec{v_2}, \vec{v_3}$ は 1 次独立であるとする．
このとき,$\vec{v_1}, \vec{v_2}, \vec{v_3}, \vec{v_4}$ で生成される錐体が強凸にならないための必要十分条件は
v_4 が $\vec{v_4} \in -\mathbf{R}_0 \vec{v_1} - \mathbf{R}_0 \vec{v_2} - \mathbf{R}_0 \vec{v_3}$ をみたすことである．

一般的に,$\dim_{\mathbf{R}} V = n$ のときも同じように言える．
これまでは,「(錐体 C の極小生成系の数)−(極小生成系に含まれる 1 次独立の数)= 1」の場合について考えてきた．
次に錐体 C の極小生成系の数と極小生成系に含まれる 1 次独立の数との差が m 個の場合について調べる．

定理 2

$\dim_{\mathbf{R}} V = n$ とし, $\vec{v_1}, \ldots, \vec{v_n}, \vec{w_1}, \ldots, \vec{w_m}$ を V の元とする. さらに次を仮定する．
$\vec{v_1}, \ldots, \vec{v_n}$ は 1 次独立である．
$\vec{v_1}, \ldots, \vec{v_n}, \vec{w_1}, \ldots, \vec{w_{m-1}}$ が強凸である．
このとき $\vec{v_1}, \ldots, \vec{v_n}, \vec{w_1}, \ldots, \vec{w_m}$ で生成される錐体が強凸にならないための必要十分条件は $\vec{w_m} \in -\mathbf{R}_0 \vec{v_1} - \cdots - \mathbf{R}_0 \vec{v_n} - \mathbf{R}_0 \vec{w_1} - \cdots - \mathbf{R}_0 \vec{w_{m-1}}$ をみたすことである．

MCMCアルゴリズムとベイズ推定への応用

理学コース　　数学分野　　古味　怜

MCMC アルゴリズム

定常分布を持つ既約かつ非周期なマルコフ連鎖を構成できると仮定する. 任意の初期分布で連鎖を走らせるならば, マルコフ連鎖の収束定理から時間 n での連鎖の分布は $n \to \infty$ のとき定常分布に収束する. これを利用し, 定常分布から乱数を近似的に発生させることができる.

ベイズ推定

母数 θ に対する y の密度を $p(y|\theta)$ と書く. データ y が観測された下での密度 $p(y|\theta)$ は θ の尤度関数と呼ばれる. ベイズ推定においては母数 θ も確率変数とみなす. データ y が観測される前に母数 θ が取る値の確率密度を $f(\theta)$(事前確率) とする. これをもとに, データ y が観測された後の母数 θ の分布を事後分布と呼び, $g(\theta|y)$ と書くことにする. ベイズの定理より以下の式が成り立つ.

$$g(\theta|y) = \frac{p(y|\theta)f(\theta)}{\int p(y|\theta)f(\theta)d\theta}$$

多くの場合, 正規化定数 $\int p(y|\theta)f(\theta)d\theta$ を計算することは困難である. そのため, MCMC アルゴリズムを用いて事後分布 $g(\theta|y)$ を求めることを考える. MCMC アルゴリズムの一種であるメトロポリスーヘイスティングアルゴリズムをここでは利用する.

メトロポリスーヘイスティングアルゴリズム

初期値 θ^0 からはじまり, θ^{t-1} が与えられているとき, θ^t のシュミレーションは以下の手順で行なう.

1. ある密度 $p(\theta^*|\theta^{t-1})$(提案分布) から候補値 θ^* をシュミレーションする.
2. $P = \min\{\frac{g(\theta^*|y)p(\theta^{t-1}|\theta^*)}{g(\theta^{t-1}|y)p(\theta^*|\theta^{t-1})}, 1\}$ を求める.
3. 一様分布 $U(0,1)$ から乱数 U をシュミレーションする.
4. $P \leq U$ ならば $\theta_i^t = \theta_i^*$ とし,$U < P$ ならば $\theta_i^t = \theta_i^{t-1}$ とする.

例　遺伝子連鎖モデル

197 匹の実験動物が次の頻度で 4 つのカテゴリに分布しているとする.

カテゴリ	1	2	3	4
頻度	125	18	20	34

また, 4 つのカテゴリの確率が次のベクトルで与えられているとする.

$$\left(\frac{1}{2}+\frac{\theta}{4}, \frac{1}{4}(1-\theta), \frac{1}{4}(1-\theta), \frac{\theta}{4}\right)$$

ただし, θ は $0 < \theta < 1$ で未知とする. 仮に, θ に一様事前分布を割り当てるとすると, θ の事後分布は以下で与えられる.

$$g(\theta|\mathbf{y}) \propto \left(\frac{1}{2}+\frac{\theta}{4}\right)^{125}\left(\frac{1}{4}(1-\theta)\right)^{18}\left(\frac{1}{4}(1-\theta)\right)^{20}\left(\frac{\theta}{4}\right)^{34}$$

ここで θ を $\eta = \log\frac{\theta}{1-\theta}$ に変換すると η の事後分布は以下で与えられる.

$$g(\eta|\mathbf{y}) \propto \left(2+\frac{e^\eta}{1+e^\eta}\right)^{125}\left(\frac{1}{1+\eta}\right)^{39}\left(\frac{e^\eta}{1+\eta}\right)^{35}$$

メトロポリスーヘイスティングアルゴリズムを用いて θ の 95% 区間推定を行なうと以下のようになった.

$$[0.5201835, 0.7190092]$$

２次元有理凸多角形の整数格子点列挙子

理学コース　数学分野　　笹山　明伸

定義　$\{\boldsymbol{v_1}, \boldsymbol{v_2}, \ldots, \boldsymbol{v_n}\} \subset \mathbb{R}^d$に対して

$$\mathcal{P} = \left\{ \lambda_1 \mathrm{v}_1 + \lambda_2 \mathrm{v}_2 + \cdots + \lambda_\mathrm{n} \mathrm{v}_\mathrm{n} : \begin{array}{l} \text{すべての } k = 1, 2, \ldots, n \text{ に対して,} \\ \lambda_k \geq 0, \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n = 1 \end{array} \right\}$$

となる$\mathcal{P}$を**凸多角形**という.

tを正の整数とし，任意の多面体$\mathcal{P}$に対して$t\mathcal{P}$は伸長多面体

$$\{(tx_1, tx_2, \ldots, tx_d) : (x_1, x_2, \ldots x_d) \in \mathcal{P}\}$$

とする．このとき$\mathcal{P} \subset \mathbb{R}^d$の第$t$伸長に対する格子点列挙子もしくは$\mathcal{P}$の**離散体積**を

$$L_{\mathcal{P}}(t) := \sharp(tP \cap \mathbb{Z}^d)$$

と表記する. $d(x, y)$はx, yの最大公約数とする．このとき次がいえる,

命題１
a, bを正の整数とし, $\Delta = (0,0), (a,0), (0,b)$を境界線上に含む最小の凸集合とするとき

$$L_\Delta(t) = \frac{ab}{2}t^2 + \frac{a + b + d(a,b)}{2}t + 1$$

が成り立つ.

命題２
$a_1, \ldots a_{n+1}, b_0, \ldots, b_n$を正の整数とし,$\tau = (0,0), (a_1, b_0), \ldots (a_{n+1}, b_n)$を境界線上に含む最小の凸集合とする．このとき

$$L_\tau(t) = \frac{a_n b_n + a_{n-1} b_{n-1} + \sum_{i=1}^{n-2}(a_i - a_{i+2}) b_i}{2} t^2 + \frac{a_1 + b_n + \sum_{i=1}^{n} d(a_i - a_{i+1}, b_{i-1} - b_i)}{2} t + 1$$

が成り立つ.

予想
a_1, a_2, b_1, b_2, n, sを正の整数とし, $\tau = (0,0), \left(\frac{a_2}{a_1}, 0\right), \left(0, \frac{b_2}{b_1}\right)$を境界線上に含む最小の凸集合とする.このとき$n = \min\left\{m : \frac{a_2}{a_1} m \in \mathbb{Z} \text{ かつ} \frac{b_2}{b_1} m \in \mathbb{Z}\right\}$で, tが正の有理数$t = \frac{s}{n}$である．このとき

$$L_\tau(s) = \left\lfloor \frac{\frac{a_2}{a_1}\frac{b_2}{b_1}}{2} s^2 + \frac{\frac{a_2}{a_1} + \frac{b_2}{b_1} + \frac{d(a,b)}{n}}{2} s + 1 \right\rfloor$$

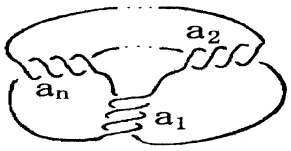
が成り立つ.

プレッツェル絡み目におけるゲーリッツ不変量

理学コース　数学分野　　杉本　光

ゲーリッツ不変量は絡み目の不変量になっており、絡み目の分類の役に立つ。2 橋絡み目におけるゲーリッツ不変量はすでに求められている。そこでその結果を応用してプレッツェル絡み目におけるゲーリッツ不変量を求めた。

定義 1 0 でない整数 $a_1, \cdots, a_n$ $\left(\sum_{i=1}^{n} |a_i| \neq n\right)$ に対し、以下のように示された図式を持つ絡み目をプレッツェル絡み目という。これを $P(a_1, \cdots, a_n)$ で表す。このとき $|a_i|$ は交差の数、a_i の正負はねじれの向きを表し、図の向きを正とする。



定義 2 白黒彩色図式の各黒領域を $X_1, \cdots, X_m$ とする。X_i と X_j の各交差点に符号 ± 1 を下に示されたようにつける。

このとき、$a_{ij} = \begin{cases} X_i \text{と } X_j \text{の符号和} & (i \neq j) \\ \sum_{j=1, j\neq i}^{m} (-a_{ij}) & (i = j) \end{cases}$ とする m 次対称整数行列 (a_{ij}) をゲーリッツ行列という。これを $\bar{G}$ と表す。

定義 3 以下の変形をして整数行列 A から整数行列 B が得られるならば、A と B は同値であるという。

1. A と A のある行 (または列) を -1 倍して得られる行列を交換
2. A と A の 2 つの行 (または列) を交換して得られる行列を交換
3. A と A のある行 (または列) の整数倍を他の行 (または列) に加えてできる行列を交換
4. A と $A \oplus (1)$ を交換

注意　絡み目 L のゲーリッツ行列 $\bar{G}$ から任意の 1 行 1 列を除いて得られた行列 G は、次の 2 条件のいずれかを満たす $(k_1) \oplus \cdots \oplus (k_d)$ に同値である。
条件 1 $d = 1, k_1 \geq 0$
条件 2 $d \geq 2$ で $1 \leq i \leq d$ のとき、$k_i \geq 0, k_i \neq 1$ であり、かつ $1 \leq i \leq d-1$ のとき k_{i+1} は k_i の整数倍である。

定義 4 整数列 $k_*(L) = (k_1, k_2, \cdots, k_d)$ を L **のゲーリッツ不変量**という。

定理　プレッツェル絡み目 $P(a_1, a_2, a_3)$ におけるゲーリッツ不変量は、数列の順序を無視すれば次のいずれかになる。

- $\left(\gcd(a_1, a_2, a_3), \dfrac{|\det G|}{\gcd(a_1, a_2, a_3)}\right)$
- $(|\det G|)$

さらに時間が余れば、最近の結果も発表する予定である。

第 I 部 An Extremal Doubly Even Self-Dual Code of Length 72 について

第 II 部 3 次形式の解と係数の関係

理学コース 数学分野　　土屋　忠士

"*code*" とは $\mathbb{F}_2$ の線形部分空間を指すことにする.

定義

C を code とする. そのとき, C が $self-dual$ であるとは $C = C^{\perp} := \{\ c' \mid < c, c' > = 0 \ \text{ for all } \ c \in C\ \}$ をみたすときである. ただし, $< c, c' >$ は C の内積であり

$$< c, c' > := \sum_{1 \le i \le n} c_i c'_i \quad c := (c_1, \cdots, c_n), c' = (c'_1, \cdots, c'_n)$$

で定義されている. 一方, 任意の元 $c \in C$ の重さが 4 の倍数ならば C は *doubly-even* とよばている. 重さを

$$\mathbf{wt}(c) := |\{\ i \mid c_i = 1\ \}|$$

で定義したときに

$$min\{\ \mathbf{wt}(c) \mid c \in C\ \} = d := 4[n/24] + 4$$

ならば C を *extremal* とよぶ.

Assumus-Mattoson の定理を用いることにより次の定理がえられる.

定理

$A_i\ (i = 1, \cdots, n)$ を集合とし, $\mu(A)$ を集合 A の元の個数とする. そのとき次を満たす A_i が存在する.

$$\begin{aligned} &\mu(A_i) = 11\ (1 \le i \le 78) \\ &\mu(A_i) = 1\text{or}3\ (\text{but } i \text{ not } j) \\ &\mu(\cup_{1 \le i \le 78} A_i) \le 67 \end{aligned} \tag{1}$$

定義

$\mathbb{M}_k$ を (1) を満たす $(A_1, \cdots, A_k)$ を元とする集合と定め, $\mathbb{S}_k$ を下の条件をみたす $(a_{ij})_{1 \le i,j \le k, i \ne j}$ を元とする集合と定める.

$$\mu(a_{i,j}) = 1or3,\ \mu(S_i^k) \le 11,\ \mu(\cup_{1 \le i \le k} S_i^k) \le 67 \tag{2}$$

$$S_i^k \cap S_j^k = a_{ij} \tag{3}$$

$$\mathbf{T}_k := \textstyle\sum_{1 \le i \le k} \mu(S_i^k) - \mu(\cup_{1 \le i \le k} S_i^k) \ge 11 \times k - 67 \tag{4}$$

ただし, S_i^k は $a_{ij}\ (1 \le j \le k, j \ne i)$ の j に対する全ての和集合である.

また, $\mathbb{M}_k = \phi \Longleftrightarrow \mathbb{S}_k = \phi$ である.

$\tilde{\mathbb{S}}_k$ を (2),(3) を満たす元 $(a_{ij})_{1 \le i,j \le k, i \ne j}$ からなる集合とし, また

$$\tilde{\mathbb{U}}_k := \{\ (a_{ij}) \in \tilde{\mathbb{S}}_k \mid (a_{ij})_{i,j \ne t} \in \mathbb{S}_{k-1}, {}^{\forall} t \in \{\ 1, \cdots, k\ \}\}$$

$$\mathbb{U}_k := \{\ (a_{ij}) \in \tilde{\mathbb{U}}_k \mid \mathbf{T}_k \ge 11 \times k - 67\ \}$$

と定める.

結果

もし $\tilde{\mathbb{U}}_k \ne \phi$ かつ $\mathbb{U}_k = \phi$ である k が存在したならば $\mathbb{M}_k = \phi$ となる最小の k は 78 未満であることが分かった. けれどもこの問題にはまだまだ多くの疑問点が残っている. たとえば $\tilde{\mathbb{U}}_k \ne \phi$ かつ $\mathbb{U}_k = \phi$ である k が存在するのか, 存在しないならば $\tilde{\mathbb{U}}_k$ が初めて空となる最小の k の値などが残っている. それについてこれからも考えていくつもりである.

有限群上のゼータ関数について

理学コース　　数学分野　　土居　康男

Gを有限群、χをGの既約指標とするとき、$Z_{G,\chi}(s)=\sum_{g\in G}\frac{\chi(g)}{|g|^s}$ をつくり、簡単な場合について計算して、そこに何か新しい事実なり公式が見出されないだろうか調べた結果を報告する。

有限群としては、対称群 ①S_3 ②S_4 ③S_5，交代群 ④ A_3 ⑤A_4 ⑥A_5, 二面体群 ⑦D_4 ⑧ D_6，⑨ 四元数群Q，⑩ 巡回群C_nのうちの n=3, 4, 5 などの簡単な場合を選び既約指標の表を利用して計算した。結果としては、調べた範囲において、「共通零点はない」ということがわかったのであるが，さらに一般的化できるかどうかについては，巡回群C_nの場合でも今のところできていなくて今後の課題である。ここでは，一つの例として，S_4の場合について以下に示しておく。

まず、S_4の既約指数の表は以下のようになる。(彌永昌吉、杉浦光夫：応用数学者のための代数学、p.190, ただし、引用に際して表形式を一部省略し修正した.）ここで，ρ_iは群Gの表現，χ_{ρ_i}は既約指標である.

	類	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
	代表元	(1)	(12)	(12) (34)	(123)	(1234)
	元の数	1	6	3	8	6
指標	χ_{ρ_1}	1	1	1	1	1
	χ_{ρ_2}	1	−1	1	1	−1
	χ_{ρ_3}	3	1	−1	0	−1
	χ_{ρ_4}	3	−1	−1	0	1
	χ_{ρ_5}	2	0	2	−1	0

ここで，$Z_{G,\chi}(s)=\zeta^{\rho}$と簡単に書くことにしておく.

$$\zeta^{\rho_1}=1+\frac{1\times6}{2^s}+\frac{1\times3}{2^s}+\frac{1\times8}{3^s}+\frac{1\times6}{4^s}=1+\frac{9}{2^s}+\frac{8}{3^s}+\frac{6}{4^s}$$

$$\zeta^{\rho_2}=1+\frac{(-1)\times6}{2^s}+\frac{1\times3}{2^s}+\frac{1\times8}{3^s}+\frac{(-1)\times6}{4^s}=1-\frac{3}{2^s}+\frac{8}{3^s}-\frac{1\times6}{4^s}$$

$$\zeta^{\rho_3}=3+\frac{1\times6}{2^s}+\frac{(-1)\times3}{2^s}+\frac{(-1)\times6}{4^s}=3+\frac{3}{2^s}-\frac{6}{4^s}$$

$$\zeta^{4}=3+\frac{(-1)\times6}{2^s}+\frac{(-1)\times3}{2^s}+\frac{1\times6}{4^s}=3-\frac{9}{2^s}+\frac{6}{4^s}$$

$$\zeta^{\rho_5}=2+\frac{2\times3}{2^s}+\frac{1\times6}{2^s}+\frac{(-1)\times8}{3^s}=2+\frac{6}{2^s}-\frac{8}{3^s}$$

これより

$\zeta^{\rho_1}=\zeta^{\rho_2}$ とすると　$\frac{1}{2^s}=-\frac{1}{4^s}$

$\zeta^{\rho_3}=\zeta^{\rho_4}$とすると　$\frac{1}{2^s}=\frac{1}{4^s}$　となり$\frac{1}{2^s}=0$　となって$\frac{1}{2^s}\neq0$に矛盾するので共通零点はないことがわかる。

戸田のα元と高位コホモロジー作用素

理学コース　数学分野　　野 並 大 志

pを奇素数とし，$q=2(p-1)$とおく．

mを3以上の奇数とし，$\alpha_k\colon S^{m+kq-1}\to S^m$ $(1\le k\le p-1)$を戸田のα元とする．またα_kの接着空間を$X_k=S^m\cup_{\alpha_k}e^{m+kq}$とする．

目的. $\widetilde{H}^m(X_k;\mathbb{Z}/p)$の任意の生成元$x_m$に対して$\Phi_k(x_m)$が$\widetilde{H}^{m+kq}(X_k;\mathbb{Z}/p)$の生成元となるコホモロジー作用素$\Phi_k$を求めたい．

例. (X_1の場合)

reduced power コホモロジー作用素$\mathcal{P}^1\colon\widetilde{H}^m(X_1;\mathbb{Z}/p)\to\widetilde{H}^{m+q}(X_1;\mathbb{Z}/p)$により，$\widetilde{H}^m(X_1;\mathbb{Z}/p)$の任意の生成元$x_m$に対して$\mathcal{P}^1x_m$は$\widetilde{H}^{m+q}(X_1;\mathbb{Z}/p)$の生成元となる．

X_k $(2\le k\le p-1)$において、一次コホモロジー作用素Φ_kで目的のものは存在しない．そこで高位コホモロジー作用素で目的のΦ_kを見つける．

K_i $(0\le i\le k)$を

$$K_i=\begin{cases}K(\mathbb{Z}/p,m), & i=0\\ K(\mathbb{Z}/p,m+iq+i-1)\times K(\mathbb{Z}/p,m+iq+i), & 1\le i\le k-1\\ K(\mathbb{Z}/p,m+(i+1)q+1), & i=k\end{cases}$$

と定め，$h_0\colon K_0\to K_1$, $h_i\colon K_i\to K_{i+1}$ $(1\le i\le k-2)$, $h_{k-1}\colon K_{k-1}\to K_k$を

$$h_0=\begin{pmatrix}\mathcal{P}^1\\ -Q_1\end{pmatrix},\ h_i=\begin{pmatrix}Q_1 & \mathcal{P}^1\\ 0 & -Q_1\end{pmatrix},\ h_{k-1}=\begin{pmatrix}Q_1 & \mathcal{P}^1\end{pmatrix}$$

と定める．ただし$Q_1=\mathcal{P}^1\beta-\beta\mathcal{P}^1$はMilnor元である．

このとき次が成り立つ．

定理 1. $2\le k\le p-1$とする．このとき，系列

$$K_0\xrightarrow{h_0}K_1\xrightarrow{h_1}K_2\xrightarrow{h_3}\cdots\xrightarrow{h_{k-1}}K_k$$

で生成される高位コホモロジー作用素Φ_kが存在する．

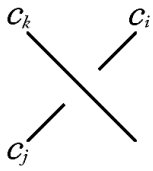
定理 2. 任意の生成元$x_m\in\widetilde{H}^m(X_k;\mathbb{Z}/p)$は定理1の高位コホモロジー作用素$\Phi_k$の定義域に入る．このとき$\Phi_k(x_m)$はただ一つの元からなり，その元は$\widetilde{H}^{m+kq}(X_k;\mathbb{Z}/p)$の生成元である．

$n \equiv \pm 2 \mod m$ のひねりトーラス結び目 $T(m,n,r,s)$ の p-coloring class

理学コース　数学分野　　堀川　純喜

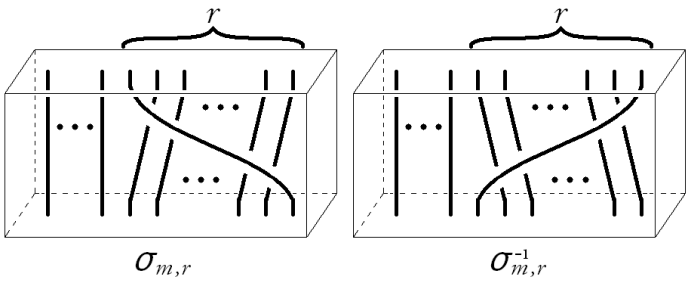
p-colorability, p-coloring class というものは結び目の不変量となり, 結び目の分類に役立つ. $n \equiv \pm 1 \mod m$ のひねりトーラス結び目の p-coloring class は [1] によって分かっているので, $n \equiv \pm 2 \mod m$ のひねりトーラス結び目の p-coloring class を調べた.

p を 3 以上の素数, K を S^3 内の結び目, $D(K)$ を S^2 内の K の正則射影図, $S(K) = \{s_1, s_2, \cdots, s_l : D(K)$ の弧$\}$ とする. $s_1, \cdots, s_l \in S(K)$ に対して, $c_1, \cdots, c_l \in \mathbb{Z}_p$ をそれぞれ対応させ, $D(K)$ の各交点に対して, $c_i + c_j - 2c_k \equiv 0 \mod p$ を満たすとき, $c_1, \cdots, c_l$ を p-coloring といい, K は p-coloring をもつという. ただし, 右図のように c_k が交点の上を通る弧, c_i, c_j が交点の下を通る弧に対応する. p-coloring $c_1, \cdots, c_l$ に対して, $c_i \not\equiv c_j \mod p$ を満たす $1 \leq i, j \leq l$ が存在するとき $c_1, \cdots, c_l$ は非自明であるという. K が非自明な p-coloring をもつとき, K は p-colorable であるという. 2 つの p-coloring $c_1, \cdots, c_l$ と $d_1, \cdots, d_l$ が, $1 \leq i, j \leq l$ に対して, $c_i \equiv c_j \mod p$ である必要十分条件が $d_i \equiv d_j \mod p$ であるとき, $c_1, \cdots, c_l$ と $d_1, \cdots, d_l$ は同じ p-coloring class であるという.

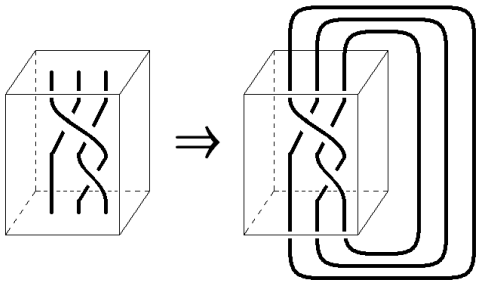


m, r を自然数, n を 0 でない整数, s を整数とする. ただし, m と n は互いに素, $r \leq m$ とする. S^3 内の I^3 内で右上図のような m 本の弧を $\sigma_{m,r}, \sigma_{m,r}^{-1}$ とする. $\sigma_{m,r}^{\pm 1}$ を k 個縦につなげた弧に対して, 右下図のようにして得られる結び目を $\mathrm{cl}\left(\sigma_{m,r}^{\pm k}\right)$ とする.

$\mathrm{cl}\left(\sigma_{m,m}^{n} \sigma_{m,r}^{rs}\right)$ によって得られる結び目をひねりトーラス結び目といい, $T(m,n,r,s)$ と表す.



定理 ([1]). $n \equiv \pm 1 \mod m$ のひねりトーラス結び目 $T(m,n,r,s)$ が p-colorable であるとき, $T(m,n,r,s)$ は非自明な p-coloring class をただ 1 つもつ.



主定理 . $n \equiv \pm 2 \mod m$ のひねりトーラス結び目 $T(m,n,r,s)$ が p-colorable であるとき, $T(m,n,r,s)$ は非自明な p-coloring class をただ 1 つもつ.

参考文献

[1] M. DeLong, M. Russell, J. Schrock, *Colorability and Determinants of $T(m,n,r,s)$ Twisted Torus Konts for $n \equiv \pm 1 \pmod m$*, pre-print, (2008).

分数階微分方程式の初期値問題

理学コース　数学分野　　山下　雄史

[1,2,3] を参考に次の分数階微分方程式の初期値問題について報告する．

$$\begin{cases} D_*^n y(x) = f(x, y(x)), & x \in (0,T)\,, \quad (1) \\ D^k y(0) = y_0^{(k)} \quad (k = 0, 1, \cdots, m-1). & \quad (2) \end{cases}$$

ここで，$m-1 < n \leq m$ $(n > 0, m \in \mathbb{N})$，$T > 0$，$y : [0,T] \to \mathbb{R}$ を未知関数，$y_0^{(k)} \in \mathbb{R}\,(k = 0, 1, \cdots, m-1)$ を初期値，$f : [0,T] \times \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ とする．D_*^n は n 階の Caputo derivative と呼ばれ，次で定義される．

$$D_*^n y(x) = D^n \left[y(x) - \sum_{k=0}^{m-1} \frac{y^{(k)}(0)}{k!} x^k \right], \quad D^n y(x) = D^m J^{m-n} y(x), \tag{3}$$

$$J^s y(x) = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^x (x-t)^{s-1} y(t)\, dt \quad (s > 0), \quad J^0 = I_0.$$

ここで，Γ はガンマ関数，I_0 は恒等作用素である．(3) の D^n は n 階の Riemann-Liouville derivative と呼ばれる．特に $n \in \mathbb{N}$ のときは，通常の整数階微分作用素と一致する $(D_*^n = D^n = \frac{d^n}{dx^n})$．以下では，$0 < n < 1$ $(m = 1)$ の場合について，1 階常微分方程式の場合 $(n = m = 1)$ との関連性を考えたい．

(1) で D_*^n を Riemann-Liouville derivative D^n に置き換えた方程式の初期値問題に対する解の存在と一意性が [2,3] で示されている．しかし，$x^{1-n} y(x)|_{x=0+} = y_0$ という (2) とは異なる初期条件下で，$x^{1-n} y \in C([0,T])$ を満たす解 $y \in C((0,T])$ が調べられている．

一方，(1) については，(2) の初期条件下で初期値問題が調べられている．[1,2] において，f が局所 Lipschitz 条件を満たす連続関数であるとき，時間局所解の存在と一意性，初期値とパラメータ n に対する解の連続依存性が示されている．実際，$y \in C([0,T])$ に対し，(1)-(2) は次の形の Volterra 型積分方程式

$$y(x) = y_0 + \frac{1}{\Gamma(n)} \int_0^x (x-t)^{n-1} f(t, y(t))\, dt$$

と同値であって，Mittag-Leffler function $E_n(z) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{z^j}{\Gamma(1+nj)}$ が $\mathbb{R}$ 上で一様収束することに注意すると，1 階常微分方程式に対する Picard-Lindelöf の定理と同様に逐次近似法などを用いて示される．また，f に更に適当な条件を課した場合に解が時間大域的に存在することもわかる．

なお，f が局所 Lipschitz 条件を満たさない連続関数であるとき，必ずしも解の一意性は成り立たないが，時間局所解の存在は従う．このことも 1 階常微分方程式に対する Peano の定理と類似しており，Schauder の不動点定理により示される．

参考文献

[1] K. Diethelm, Analysis of Fractional Differential Equations, J.Math.Anal. Appl.**265**,229-248 (2002)

[2] K. Diethelm, The Analysis of Fractional Differential Equations,Springer (2004)

[3] D. Delbosco, L.Rodino, Existence and uniqueness for a nonlinear fractional differential equation. J. Math. Anal. Appl. **204**, 609-625 (1996)

Co-NQR による反転対称性欠損 $CeCoGe_3$ の磁気秩序の圧力効果

理学コース　物理科学分野　　稲垣 貴之

$CeCoGe_3$ は c 軸方向に反転対称性を持たない $BaNiSn_3$ 型重い電子系である。結晶学的には Ce は単一サイトしかないが、常圧では複雑な磁気秩序を示す。T_{N1}～21K で反強磁性に転移し、さらに T_{N2}～11.5K と T_{N3}～7.5K で c 軸方向に異方的なステップ状の磁化の減少を伴った逐次転移を示す。また 5.5GPa 近傍の量子臨界点(QCP)近傍で超伝導(T_C≒0.6K)を示し、反転対称欠損型重い電子系超伝導として興味が持たれている。本研究は、最終的にはこの重い電子超伝導の解明を目指しているが、現段階では QCP に達する過程での複雑磁性の変遷を微視的に解明することを目的としている。今回は 1.52GPa までの各圧力下での NQR スペクトルの温度依存から得られた逐次転移の圧力依存を示す。測定に用いた試料は多結晶粉末試料である。

$CeCoGe_3$ の 12MPa と 1.52GPa の圧力下での、$3\nu_Q$-NQR ライン（5.3MHz）に対応するスペクトルの温度依存をそれぞれ図 1a 及び 図 1b に示す。スペクトルは常磁性領域の単一サイト NQR ラインからネール温度 T_{N1} を境に分裂する。6.5～8.5MHz 付近のスペクトルは磁気秩序に伴う内部磁場を受けたスペクトルであり、5.3MHz からのズレが内部磁場の大きさを表す。12MPa の圧力下では、基底状態で 4 種類の内部磁場を受けた Co サイトが存在する。しかし T～6K 以上で低周波数側のサテライトは徐々に減少し、T～10K 以上では 3 種類の Co サイトになる。これは常圧の変化と大差はなく、T_{N2}～10K、T_{N3}～6K の逐次転移を示唆している。一方、1.52GPa では 2 種類の内部磁場を受けた Co サイトによるスペクトルがほぼ同一の線形を保ったまま～17K まで続く。1.52GPa では、少なくとも T～17K 以下では逐次転移が起こらないことを示している。従って、これらの結果から逐次転移の出現は低圧力側に限定されることが解った。このことは溝尾による磁化測定の結果と一致しているが、G. Knevel らによる比熱測定からの予想とは一致していない。常圧下での中性子回折の結果は uudd 構造を基調とした僅かな変調を伴った磁気構造を示唆しているが、これと比較を行いつつ磁気構造の変化を議論する。

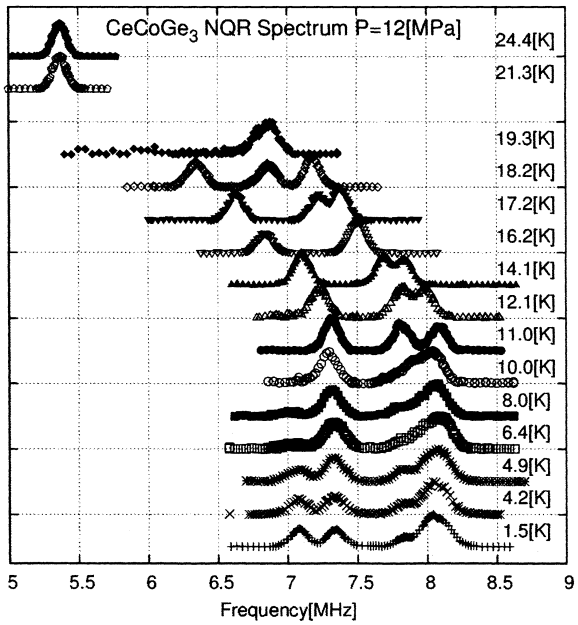


図 1.a

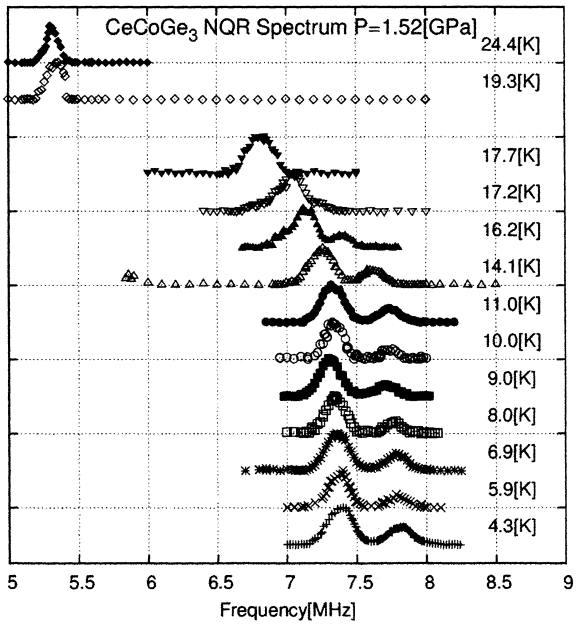


図 1.b

$CeRu_2Al_{10}$の希釈効果

理学コース　物理科学分野　　大金　優太

斜方晶 $YbFe_2Al_{10}$型 $CeRu_2Al_{10}$は近藤半導体であるにも関わらず，T_0～27 K で反強磁性転移を引き起こす[1]. Tanida らは Ce を非磁性元素 La で希釈した場合に T_0は単調に減少して滑らかに消失するが，Y で置換した場合，T_0は徐々に減少し 20 K 付近から突然消失することを報告した[2]. 続いて，Kobayashi らは Ce を Y とほぼ同じイオン半径の磁性元素 Gd で置換した場合の T_0の変化は，Y で置換した場合とほぼ同様であることを報告した[3]. これらの研究から，T_0における相転移に影響を与えるのは磁性ではなく格子体積であることが示唆される．そこで本研究の目的は T_0 での相転移にとって重要なパラメーターが格子体積なのかを調べることである．そのために本研究では格子体積が磁性に与える影響を系統的に調べるために，Ce サイトにイオン半径の異なる La, $La_{0.63}Y_{0.37}$,Y で Ce を希釈した系の研究を進めている．Ce サイトに非磁性元素(La, $La_{0.63}Y_{0.37}$,Y)を置換することで Ce の希釈効果と置換による格子体積の変化が引き起こす化学圧力効果を考慮しなければならない．イオン半径の大きさは，La > $La_{0.63}Y_{0.37}$~Ce > Y である．今回我々は $Ce_{1-x}R_xRu_2Al_{10}$(R = La, $La_{0.63}Y_{0.37}$,Y)の純良な単結晶を Al 自己フラックス法で育成し，それらの磁化率，電気抵抗の振る舞いを系統的に調べた。

Fig.1 は Ce を非磁性イオンで 30 %希釈した試料の電気抵抗と磁化率の温度依存性である．電気抵抗における高温の半導体的な上昇は La 置換と $La_{0.63}Y_{0.37}$ 置換ではほぼ同様であるが，Y 置換では大きくなっていることがわかる．磁化率は非磁性イオンの半径が小さくなるにつれて小さくなる．これは圧力により近藤温度が上昇してスピンが小さくなっているためと思われる。Fig.2 はすべての組成から作成した詳細な x－T 相図である．La 置換と $La_{0.63}Y_{0.37}$ 置換における T_0は x の増加に伴い単調に減少を示して x～0.7 で消失している．一方，Y 置換では x の増加に伴い T_0は緩やかに減少を示して x=0.4 と 0.5 の間で突然消失する．この振る舞いも圧力印加による T_0の変化と非常に良く似ている．これらの結果から，T_0は近藤温度が上昇することにより上昇し，またある体積以下で急激に消失する性質を持っていることがわかる．このことを理解するためには T_0における相転移は RKKY 相互作用というよりはむしろ本来相転移を抑制するはずの近藤温度であり，近藤一重項の形成による半導体ギャップが関係していることが推測される[4].

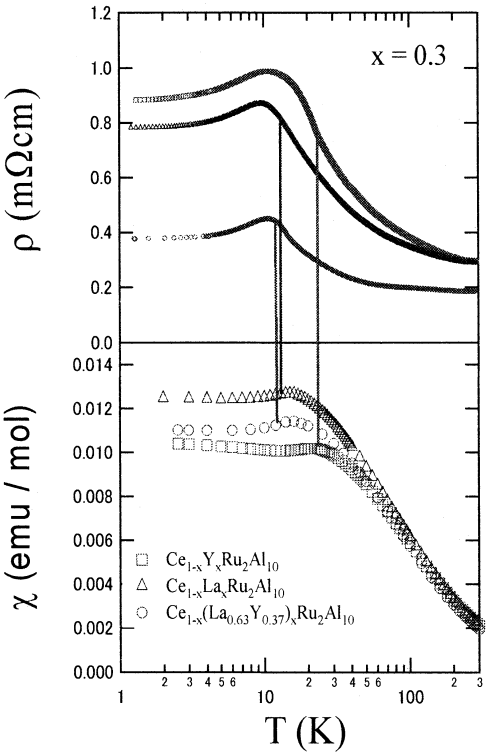


Fig.1 電気抵抗と磁化率の温度依存性

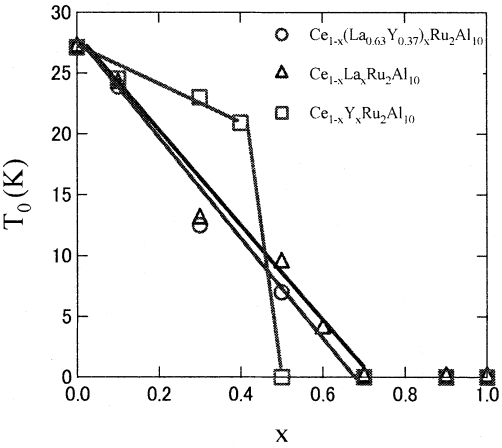


Fig.2. x－T 相図

参考文献
[1] T. Nishioka et al., J. Phys. Soc. Jpn. 78 (2009) 123705.
[2] H. Tanida et al., J. Phys. Soc. Jpn. 79 (2010) 043708.
[3] R. Kobayashi et al., ICHE 2010 proceedings.
[4] Y.Oogane et al., LT26 proceedings.

$NaTi_2(PO_4)_3$の新規固化プロセスの探索

理学コース　　物理科学分野　　太　田　浩　平

1.序論

電力貯蔵用の二次電池としてNaイオン伝導体を用いたNAS電池が知られている。NAS電池は液体ナトリウムと液体硫黄の電極、そしてそれを分離して保持する固体電解質から構成される。このNAS電池を実現するためには、よりNa^+伝導性が高く、より高硬度の固体電解質の開発が必要となる。

$NaTi_2(PO_4)_3$はNASICON型結晶構造を持つ化合物である。この構造はTiO_6八面体とPO_4四面体とが頂点共有した三次元ネットワーク型構造を形成し、この隙間にNaが分布している。このことから高いNa^+イオン伝導性を示すことで知られている。本研究では、$NaTi_2(PO_4)_3$を固相反応・水熱合成により合成し、有機・無機バインダーを加えディスク状に成形し、硬度の高い固化体を得るための条件について調べた。

2.実験

$NaTi_2(PO_4)_3$の合成は以下のように行なった。固相反応では出発物質として炭酸ナトリウム($NaCO_3$)粉末、二酸化チタン(TiO_2)粉末、リン酸水素二アンモニウム($(NH_4)_2HPO_4$)粉末をモル比で1:2:3になるように秤量し、ボールミルを用いて3h乾式混合を行なった。その後、1000℃で24h焼成を2回行なった。また、水熱合成では出発物質としてTiO_2ゲル、NaOH、H_3PO_4をテフロン内張りの容量29mlのミニオートクレーブに溶液の量を全容量の40%になるよう充填し、250℃で5h反応させた。自然冷却して吸引濾過した後、得られた粉末を24h自然乾燥させた。生成した試料はXRD測定により同定を行なった。

合成した$NaTi_2(PO_4)_3$粉末にそれぞれ有機バインダーとしてポリビニルアルコール(PVA)、無機バインダーとして水硬性アルミナを加えて、一軸加圧成形を行い13mmφのディスク状ペレットを作成した。ペレット両面に電極を付け、電圧、周波数、印加時間を変えながら交流を与え硬化させた。これらの試料の硬度の変化についてビッカース硬度測定を行なった。

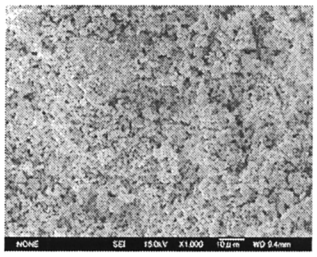
3.結果

固相反応および水熱合成により得られた試料はどちらの場合も$NaTi_2(PO_4)_3$の単一相であることが確認できた。これらの粉末を用いて作成したディスク状ペレットに交流を印加したところ、与える交流の周波数・電圧・印加時間によってビッカース硬度が制御できることがわかった。

有機バインダーを用いた場合、100kHzの交流を3h印加した時に最も高い硬度(VH=46.88)を示すことがわかった。その後、印加時間を延ばすと硬度の低下が見られた。この硬度の低下は、過剰に交流を印加するとPVAがダメージを受けるためだと考えられる。

無機バインダーを用いた場合、固相・水熱どちらの試料の場合でも交流を印加する時間によって硬度の変化が見られた。Fig.1に固相試料で作成した試料の(a)交流印加未処理、(b)交流印加2h処理の場合のペレットの断面のSEM写真を示す。交流の印加による降下した表面形状を確認できた。水熱試料を用いたものに800℃で3V、100kHzの交流を2h印加したときに最も高い硬度(VH=123.6)が得られた。

(a)



(b)

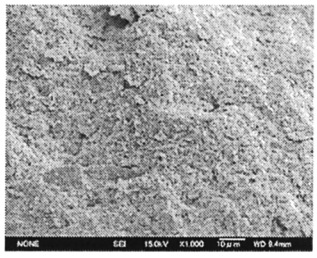


Fig.1　固相試料を用いた場合のペレット断面図のSEM写真
(a)交流印加未処理、(b)交流印加2h処理

高知大学方式 ^{3}He GM 冷凍機の性能向上

理学コース　物理科学分野　　沖 殿 佳 祐

我々の研究室では Ce や Yb を含む「重い電子系」の化合物について研究している．これらは 1 K 以下の極低温において様々な物性を持ち，相反する物理現象である磁性と超伝導が共存するなど新奇な振る舞いを示す．極低温環境を作るには様々な方法があるが，GM 冷凍機は比較的簡単に 4 K 程度の低温を実現できることが特徴である．その反面『1 K 以下の温度が実現できない』ことや『冷却ヘッドの温度振動が最低温度付近で非常に大きい』という欠点がある．そのため，1 K 以下の極低温における物性測定は不可能であった．我々は 2007 年度までに，^{3}He を用いた GM 冷凍機の開発をし，これらの問題を克服した．我々はこれまで高知大学方式 ^{3}He GM 冷凍機を物性測定のために開発を行ってきたが，他の冷却方式に比べて小型で簡易に極低温を得るというメリットがあるため，多岐にわたる工業的な応用物理に必要とされている．本研究の目的は高知大学方式 ^{3}He GM 冷凍機を THz の分野に適応できるように性能を向上させることである．まず THz 波を照射したときの基本機能の実現を目指し，次に STJ 向けに仕様変更するという基礎機能の追加に加え，将来製品化を目指した小型軽量化，メンテナンスの簡易化，製造コスト低減などを目標に開発を行った．

THz 検知器を組み込んだ高知大学方式 ^{3}He GM 冷凍機を製品化する場合は極低温状態で常時稼働させなければならないが，このシステムはワンショット方式であるため極低温の維持時間には制限があり，He のコンデンス量に依存する．これを解決するために 1 K pot への ^{4}He の導入ラインと減圧ラインを分離し，^{4}He の循環を行える構造にした．^{4}He の 1 K pot への導入と排出は平衡を保つ必要があるので，インピーダンスを用いて流量の調節を行った．これにより Fig.1 のように~ 1.8 K を維持することに成功した[1]．1 K pot の改良とインピーダンスの調節によりさらに低温を維持できる見込みがある．

また，温度振動逓減に関して現在の我々の方法では大規模なため一般的に使うには難がある．そこで冷却ヘッドに取り付けるだけで 4 K での温度振動を抑えられるアダプターの開発を行った．このアダプターには室温で高圧の ^{4}He を充填している．Fig.2 に室温での ^{4}He 充填圧力に対する温度振動と温度の関係について調べたものを示す[2]．室温で 90 atm の圧力で ^{4}He を封入すると約 4.5 K 以下で温度振動が 1 / 30 以下に逓減できる．これによりアダプターの開発に成功した．

本研究により高知大学方式 ^{3}He GM 冷凍機(Fig.3)を THz 型に適応することに成功し，基本性能に近い状態で THz 波を検知することができた．高知大学方式 ^{3}He GM 冷凍機の性能向上によりテラヘルツ産業や電波天文学を含む多く分野へ応用できる．講演では，上記の内容に加え，性能向上の詳細について報告する．

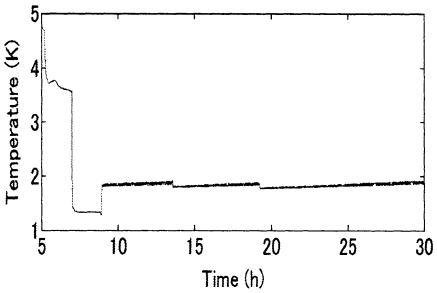


Fig.1 連続運転化による低温維持

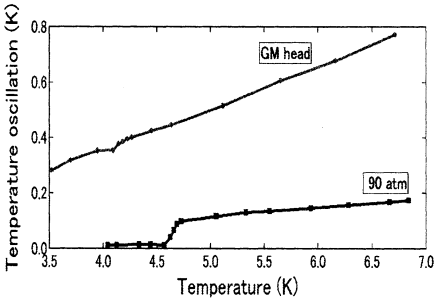


Fig.2 温度振動の温度依存性

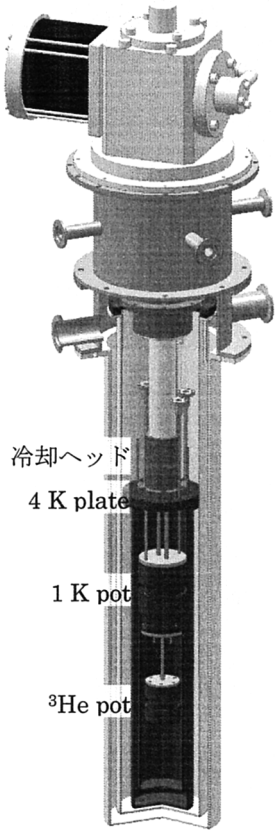


Fig3 THz 型高知大学方式 ^{3}He GM 冷凍機

[1] K. Okidono et al., J. Phys.: Conf. Ser. unpublished.
[2] K. Okidono et al., Meet. Abst. Phys. Soc. Jpn. 66 (2011) 658.

リン酸ニオブ系固溶体の合成と電気的特性

理学コース　　物理科学分野　　木　下　桂

【緒言】

イオン伝導体とはイオンをキャリアーとして電気伝導性を示す物質である。イオン伝導体のなかでも3 価、4 価といった多価イオン伝導体は優れた化学的安定性をもつ。その一方で、骨格構造をなすイオンとの静電相互作用は強く、可動イオンを動きやすくするために、より静電相互作用の強い（より価数の高い）イオンを骨格構造に導入する必要がある。$ZrNb(PO_4)_3$ はNASICON 型結晶構造の中に価数の高い Nb^{5+}を導入することにより、4 価の Zr^{4+}イオンが伝導可能となることが近年報告されている。本研究では $ZrNb(PO_4)_3$ と $TiNb(PO_4)_3$、およびこれらの固溶体を合成し、その結晶構造と電気的物性の関係を明らかにすることを目的とした。

【実験方法】

$ZrNb(PO_4)_3$ は酸化ジルコニウム、リン酸水素二アンモニウム、酸化ニオブ 、$TiNb(PO_4)_3$ は酸化チタン、リン酸水素二アンモニウム、酸化ニオブ を出発物質とした。それらを組成比で混合し、3 時間ボールミルで処理した。その後1000℃で12 時間焼成後、1250℃で12 時間焼成を2 回行った。また、固溶体 $Zr_{1-x}Ti_xNb(PO_4)_3$ は酸化ジルコニウム、酸化チタン、リン酸水素二アンモニウム、酸化ニオブを出発物質とし、Zr：Ti＝1-x：x（x=0.1～0.9）の比で混合し、3 時間ボールミルで処理後、1000℃で12 時間焼成後、1250℃で12 時間焼成を2 回行った。得られたサンプルをXRD で同定し、SEM-EDS によって形状観察と分析を行った。さらにXRD 測定結果から格子定数計算を行った。また、粉末試料を一軸加圧により、13 mmφのディスク状に成形し、高温焼成により焼結体とした。この焼結体について複素インピーダンス法を用いて電気伝導度測定を行った。

【結果と考察】

実験手順に示したとおり、1000℃以上の高温で繰り返し焼成を行うことにより、$ZrNb(PO_4)_3$、$TiNb(PO_4)_3$ の単一相、および固溶体 $Zr_{1-x}Ti_xNb(PO_4)_3$ を合成することができた。また、Zr：Ti＝1-x： x（x=0.1～0.9）の比で合成した試料はいずれも同様のXRD パターンを示した。

これらの試料のXRD 測定結果から六方晶として格子定数を計算した結果を**Fig.1** に示す。Ti の量x が増加するに従って、a 軸c 軸ともに減少することが分かった。これはZr よりもイオン半径が小さいTi が置換されることで、格子の大きさが小さくなったとみられる。これらの結果は固溶体の合成が成されたことを示す。

また、複素インピーダンス法を用いた電気伝導度測定の結果、固溶体は $ZrNb(PO_4)_3$ を上回る伝導度を得ることができた。このとき、**Fig.2** に示すように、固溶体 $Zr_{1-x}Ti_xNb(PO_4)_3$ の電気伝導度はTi の量x が増加するに従って、向上することが分かった。

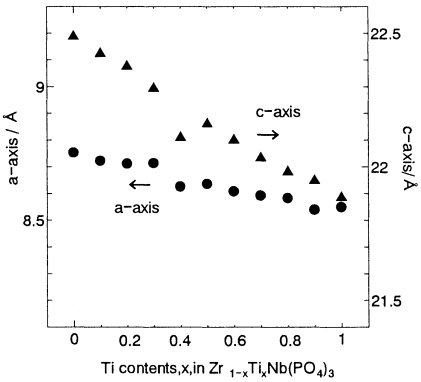


Fig.1 $Zr_{1-x}Ti_xNb(PO_4)_3$の格子定数

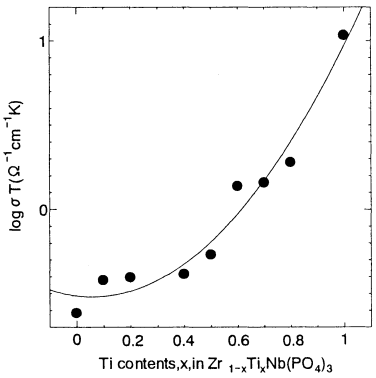


Fig.2 800℃での電気伝導度σのTi組成依存性

ボソン-フェルミオン混合系におけるボーズ・アインシュタイン凝縮

理学コース　物理科学分野　　白　崎　恭　子

1924年にボーズ-アインシュタイン凝縮（BEC）が理論的に予想されて以来，磁気捕獲やレーザー冷却の技術の発展により，1995年にアルカリ原子気体のBECがRb（Colorado大学），Na（MIT），Li（Rice大学）分子で実験的に初めて成功した．アルカリ原子気体には，外部磁場によるフェッシュバッハ共鳴を用いて原子間相互作用の大きさや符号，系の統計性（ボーズ系，フェルミ系，混合系），光格子により格子状態，トラップポテンシャルにより系の次元性等を自由に設定できるという特徴があり，理論と実験双方で興味が持たれている．

本研究では，ボーズ原子とフェルミ原子を同一トラップ上に捕獲したボソン-フェルミオン混合系におけるBECを考える．最終的な研究目標としては，ボソン-フェルミオン間相互作用を，その符号（引力または斥力）も含めて散乱長 a_{BF} を $-\infty$ から $+\infty$ まで変化させた時の相図（特にBEC領域）の変化を調べる．ただし，今回の研究では，研究目標の一部として引力的ボソン-フェルミオン相互作用の場合のBEC転移温度を調べる．ボソン-フェルミオン混合系では，$T \approx 0$ のとき，弱結合領域 (散乱長 $1/a_{BF} \to -\infty$) ではBECが起こるが，強結合領域 ($1/a_{BF} \to +\infty$) ではボソンとフェルミオンが結合した束縛フェルミオンが生じることによりBECは起こらないと予想できる．実際に混合系での実験も最近行われており，注目されている．本研究では，簡単のために系は一様無限系とし，ボソン-ボソン相互作用とフェルミオン-フェルミオン相互作用をゼロとして，ボソン-フェルミオン間の引力的相互作用のみを考慮する．このとき，弱結合領域では摂動論を用いることができるが，強結合領域では摂動論を用いることができず，非摂動論的手法が必要となる．今回の研究では，弱結合領域において，BEC転移温度の変化を調べた．具体的には，理想気体の場合のBEC転移温度は粒子密度の関数として表されるが，原子間相互作用がある場合には，粒子密度及び散乱長 a_{BF} への依存性により，BEC転移温度が理想気体の場合と比べどのように変化するかを調べた．

原子間相互作用がある場合のBEC転移温度は，ボソンの自己エネルギーから求める事ができる．ボソンの自己エネルギーのうち，直接項は運動量依存しないことからBEC転移温度に影響を与えず，交換項がBEC転移温度を変化させる．今回考えている系の交換項はフェルミオンのループを介したボソン-ボソン有効相互作用による交換エネルギーと見ることができる．ボソンの自己エネルギーからの寄与は，再定義した化学ポテンシャル，有効質量に含むことができ，これにより理想気体と同じ方法で，相互作用がある場合のBEC転移温度を近似的に求める事ができる．その結果，BEC転移温度は理想気体の場合と比べると a_{BF}^2 に比例して上がることが分かった．また，この系のボソン-ボソン有効相互作用は引力となったが，引力相互作用しているボソン多体系は，低温では自己崩壊によって系が不安定になるが，ある程度高温では，熱的圧力によりボソン同士が1カ所に集まり崩壊する働きを和らげることができる．従って，安定性の条件は熱的圧力及びボソン間の有効引力との競合から求められる．これらの結果を考慮して，ボソンとフェルミオンの各粒子密度と温度による相図の概略を求めた．

今後の課題として，今回求めた転移温度の変化，相図は非常に近似的な値であり，より正確な結果を求めるには，摂動論による a_{BF} の精密な power counting を行う必要がある．

二重ペロブスカイト酸化物 $LaKFeMoO_6$ の合成方法による磁性の変化

理学コース　物理科学分野　　高町　昌都

ペロブスカイト型構造($AB\,O_3$)をもつ遷移金属酸化物は、興味深い現象を示す強相関電子系の舞台のひとつとして研究が急速に発展してきた。その中でも A_2FeMoO_6(A=Ca,Sr,Ba)で表される系は、Bサイトに Fe^{3+} と Mo^{5+}の２つの磁性元素が交互に並んでいるダブルペロブスカイト型構造をもち、高い磁気転移温度 T_C~400K 付近(A=Sr の場合)をもつ強磁性体である。ここでは、Fe^{3+}の 3d 電子による磁気モーメントと Mo^{5+}の 4d 電子による磁気モーメントがフェリ磁性的に配列していると提案されている[1]。

本研究では A_2FeMoO_6 の A サイトに非磁性イオンの La^{3+}と K^{+}が 1:1 で入った $LaKFeMoO_6$ を取り扱う。この系の A サイトの平均価数は 2 価であり、平均イオンサイズも Sr^{2+}のそれと同程度になることから、Sr_2FeMoO_6 と同様に強磁性を示すことが期待される。実際そのような報告もある[2]が、高知大学の手島氏が作成した試料ではこの系は低温まで常磁性のままである[3]。両者とも、La_2CO_3,K_2CO_3,Fe_2O_3,MoO_3 を原材料にしており、混合物を水素・窒素混合ガス中において 900℃で 16 時間焼結するという同じ手法で作成されているにも関わらず、磁性の違いが生じている。この違いの原因を解明すべく様々に微細な条件を変化させて試料を作成し、磁性の変化を調べた。

まず、合成温度 900℃からの冷却過程に依存して磁性が変化するのではないかと考えた。900℃から徐冷して作成した試料(b(1))・急冷して作成した試料(b(2))・炉冷して作成した試料(b(3))を用意した。磁性を調べようとこれらの試料に市販の磁石を近づけると、試料 b(2)と b(3)は磁石に引き寄せられず室温で常磁性であった。一方、試料 b(1)は引き寄せられ室温で強磁性を示す。X 線回折実験よりこれらの試料を評価したところ、試料 b(2)・b(3)にはわずかに不純物が含まれているのに加え、試料 b(1)には $K_5La(MoO_4)_4$ という不純物相が多くの量含まれていた。このことから、$K_5La(MoO_4)_4$ が大きく出現すると、La,K の比もしくは Fe,Mo の比がずれることによって試料が強磁性になると思われる。

この結果をふまえると、不純物の少ない試料を作り磁性をみる必要がある。次に焼結温度と昇温速度を変化させた。800℃まで 5 時間で昇温して作成した試料(c(1))、900℃まで 5 時間半で昇温して作成した試料(c(2))、950℃まで 6 時間で昇温して作成した試料(c(3))を用意した。全ての試料で冷却方法は炉冷によった。X 線回折実験により相を評価したところ、試料 c(1)と c(3)は不純物相の出現はほぼ無くなった。一方、試料 c(2)には依然、試料 b(2)(3)と同じ不純物ピークが出現した(図 1)。900℃付近に不純物が安定に生成されやすい温度域があり、c(3)では比較的速い昇温速度でその温度域を通り抜けるため、不純物が少なくなっているものと考えられる。また、磁性を確認するため、市販の磁石を近づけたところ、試料 c(1)はわずかに磁石に引き寄せられ、試料 c(2)は引き寄せられず、試料 c(3)は強く引き寄せられた。また、零磁場中で 90K～300K 付近について電気抵抗測定を行った結果、試料 c(1)と試料 c(2)は半導体的振る舞いを示し、試料 c(3)は金属的振る舞いを示すことが分かった。焼結温度 900℃付近で何らかの要因で相が変化し、それを受けて物性が変化すると提案する。

900℃前後で変化する相の違いであるが、マクロな情報が得られる X 線回折実験においては、回折プロファイルはほとんど変わらず格子定数にも変化は無かった。平均構造は等しいと考えられる。次に、微視的な実験として各々の試料について 4.2K、零磁場中で NMR 測定を行った。この結果より、試料 c(1)は微視的には異なった相の混合のようにみなせ、局所的に強磁性と常磁性である部分を持っていると推定できる。

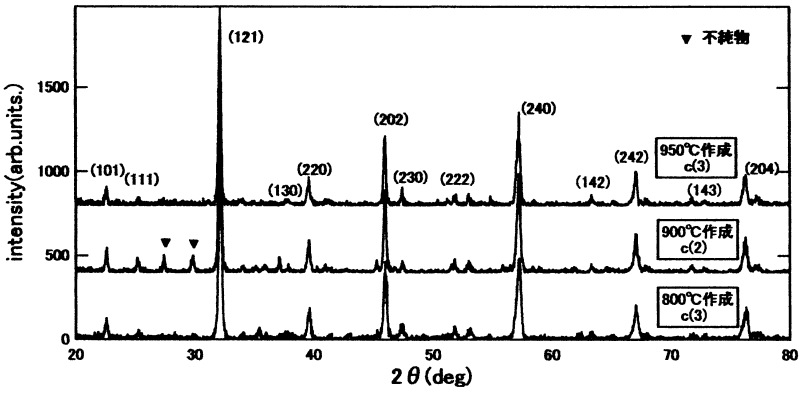


図 1　$LaKFeMoO_6$ の X 線回折図形

[1]K.-I.Kobayashi,*et al.*,Nature (London) 395,677(1998)
[2]G.Huo,*et al.*J.Alloys Compd.,428(1-2) (2007),L1-L3
[3]手島 功雄 修士論文 高知大学 2009

$CeRu_2Al_{10}$ の Ru サイト置換効果

理学コース　物理科学分野　　平井　大士

斜方晶 $YbFe_2Al_{10}$ 型 $CeRu_2Al_{10}$ は，Ce の濃度が希薄であるにもかかわらず T_0~27 K という高い温度で異常な転移を起こす[1]．この転移の起源の解明を目指しこれまでに我々は様々な研究を行なっている．本研究で我々は $CeRu_2Al_{10}$ の Ru サイトに注目し Ru サイトを様々な元素で置換する置換効果の研究を行った．置換に用いた元素は Fe, Mn, Co である．Fe 置換は Fe と Ru のイオン半径の違いから原子間距離の短縮が予想される．実際 $CeRu_2Al_{10}$ の関連物質である近藤半導体 $CeFe_2Al_{10}$ は比較的格子定数が小さく，これまでの研究で $CeRu_2Al_{10}$ の圧力印加 4 GPa 程が $CeFe_2Al_{10}$ に相当すると考えられている．また圧力印加で T_0 の異常が大きな影響を受け T_0 にとって格子定数が重要なパラメーターであることが示唆されている．しかし圧力下での測定は測定の困難性や精度の問題がある．そこで Ru を Fe で置換する化学圧力効果の測定により圧力下の測定を代用できるか検証が必要である．Mn, Co は Ru と比べ電子数の違いから置換によりそれぞれホールドープと電子ドープの効果が期待される．電子ドープについては小林らによって Rh 置換で進められていたがさらに研究[2]を進めこの結果も合わせて議論する．実験は Al 自己フラックス法によって育成した純良な単結晶試料を用いて電気抵抗率，磁化率，一部の組成では比熱を測定し詳細に振る舞いや T_0 の変化を調べた[3].

図 1 は $Ce(Ru_{1-x}Fe_x)_2Al_{10}$ の磁化率温度依存性である．x 増加で磁化率の最大値は系統的に減少し加圧と化学圧力効果で同様の効果が得られたといえる．さらに x=0~1 まで系統的な変化をしていることから $CeRu_2Al_{10}$ の磁化のブロードなピークは近藤温度に対応するものと考えられることが分かった．また T_0 は化学圧力効果によりわずかに上昇するもののほとんど変化はなく x=0.8 までに突如消滅する．磁化の最大値が減少することからモーメントの大きさは小さく変化していることが予想されるにもかかわらず T_0 がほとんど変わらないことや T_0 が徐々に低温に変化するのではなく急に消えることは通常の反強磁性転移とは考えにくい．また図 2 は $Ce(Ru_{1-x}T_x)_2Al_{10}$ (T=Rh, Co, Mn)の磁化率温度依存性である．Rh, Co 置換の電子ドープで磁化の最大値は急激に増大し逆に Mn 置換のホールドープでは磁化の最大値は減少し 10 %程の置換で磁化の山が消え電子とホールで大きく異なる振る舞いを見せることが分かった．また T_0 はともに低温側に変化することが分かった．これらの結果から $CeRu_2Al_{10}$ は原子間距離の短縮とホールドープで遍歴的，電子ドープで局在的な振る舞いへと変わる．しかし，局在するにもかかわらず T_0 が低温にシフトすることや加圧による T_0 の急な消失はこれまでの磁気秩序相ではなく新規秩序相の可能性を示唆していると考えられる．

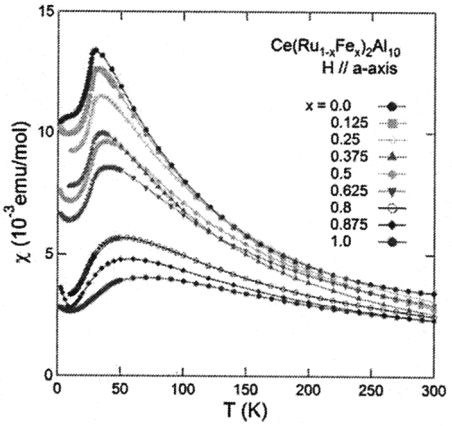


図 1: $Ce(Ru, Fe)_2Al_{10}$ の磁化率の温度依存性

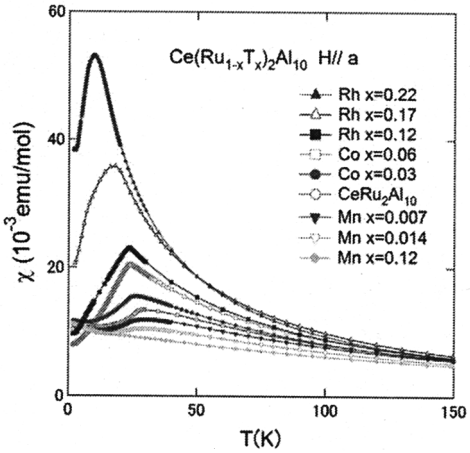


図 2: $Ce(Ru, T)_2Al_{10}$ の磁化率の温度依存性

参考文献
[1] T. Nishioka et al., J. Phys. Soc. Jpn. **78** (2009) 123705.
[2] 小林理気　高知大学院博士論文(2011)
[3] D. Hirai et al., J. Phys. Conf. Ser. **273** (2011) 012046

NASICON 型・$Sc_2(WO_4)_3$ 型のアルミニウムイオン伝導体の合成プロセスが電気的物性に及ぼす影響

理学コース　物理科学分野　松 本 有 平

＜緒言＞

3 価のイオン伝導体として、$A_2(WO_4)_3$ (A＝Sc,In,Y,Al)がよく知られている。$Al_2(WO_4)_3$ においてはより高い価数である W^{6+}イオンが格子を形成しているアニオンと強く結びつくことで、3 価の Al^{3+}イオンとアニオンの静電相互作用を減少させ Al^{3+}イオン伝導を可能にしている。また、$Na\text{-}O_6$ 八面体、$M\text{-}O_6$ 八面体、$P\text{-}O_4$ 四面体から成る 3 次元ネットワーク型の NASICON 型化合物はイオン伝導に適した結晶構造であることはよく知られている。

本研究では優れたアルミニウムイオン伝導体を得るために、これら 2 つの系の物質について研究を行なった。まず $Sc_2(WO_4)_3$ 系化合物の 1 つである $Al_2(MoO_4)_3$ に対して、固相反応法と水熱反応法を用いて合成プロセスが物性に及ぼす影響を調べた。また、NASICON 型構造において高価数イオンを導入した物質の 1 つである$(Al_xTi_{1-x})_{4/(4-x)}Nb(PO_4)_3$ に着目し、これを合成することにより、より高い電気伝導度を示す X の比率、結晶構造、電気的性質を明らかにすることを目的とした。

＜実験＞

$Al_2(MoO_4)_3$ の合成において水熱反応では、出発物質に Al 源として酢酸アルミニウムと硝酸アルミニウム水溶液、Mo 源として Mo 粉末とモリブデン酸を用い、モル比を変えて 250℃で 5 時間合成を行なった。また、エチレングリコールの添加も試みた。固相反応では、出発物質に水酸化アルミニウムと酸化モリブデンを用い、高温で焼成することにより試料を得た。次に$(Al_xTi_{1-x})_{4/(4-x)}Nb(PO_4)_3$ を合成するため、水酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ニオブ、りん酸水素二アンモニウムを出発物質とし、1100℃・24 時間で焼成を行なった。

生成した化合物は XRD 測定と SEM による形状観察を行なった。さらに RIETAN-FP を用いて結晶構造の解析を行なった。次に粉末試料を 13mmΦディスク状に一軸加圧成形し、1100℃・12 時間の焼成により焼結体とした。この焼結体について複素インピーダンス法を用いた電気伝導度測定を行った。

＜結果＞

$Al_2(MoO_4)_3$ の合成を目的として出発物質の混合比を変えながら水熱合成した試料は、全ての混合比において、酸化物の混合相を示した。そこでさらに電気炉による焼成を行なったところ、それぞれの出発物質において特定の Al と Mo の比において $Al_2(MoO_4)_3$ を得ることができた。水熱合成だけでは目的物質は得られなかったが、570~650℃・1 時間の焼成により $Al_2(MoO_4)_3$ を得ることができた。

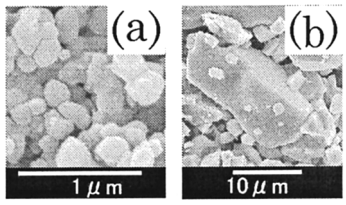


Fig.1 SEM photographs of $Al_2(MoO_4)_3$.

さらに、エチレングリコールを添加した水熱反応を行ったところ、650℃・1 時間の焼成により結晶性の良い微粒子を合成することができた。このエチレングリコールを加えた水熱合成試料(a)と固相反応から得られた試料(b)の SEM 写真を Fig.1 に示す。

また固相反応法により単一相 $TiNb(PO_4)_3$ と固溶体 $(Al_xTi_{1-x})_{4/(4-x)}Nb(PO_4)_3$ を合成することができた。$(Al_xTi_{1-x})_{4/(4-x)}Nb(PO_4)_3$ を用いて作成した焼結体の電気伝導度測定の結果を Fig.2 に示す。これより X＝0.2 の比において最も高い値を示すことがわかった。またこの構造には 3 種のカチオンサイトが存在するが、リートベルト法による結晶構造解析の結果、X＝0.2 を境界としてイオンのサイト占有に違いがあることがわかった。

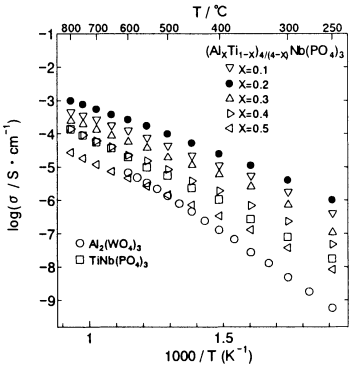


Fig.2 Arrhenius plots of the electric conductivity of $(Al_xTi_{1-x})_{4/(4-x)}Nb(PO_4)_3$.

線形シグマ模型によるカイラル対称性の回復における部分的構造

理学コース　物理科学分野　　三 鍋 登 宏

カイラル対称性の回復における部分的な構造について得られる知見を報告する。

量子色力学を用いて、強い相互作用する素粒子の振る舞いや対称性を調べようと様々な研究が行われているが、基礎理論である量子色力学を直接解いて、素粒子の世界が示す対称性の破れやその回復を見ることは限られた場合を除いて困難である。ここでは、量子色力学の有効模型のひとつである線形シグマ模型を用いることで、零温度の真空では破れているカイラル対称性の回復の様相を調べる。

外場のもとで線形応答理論を用い、カイラル極限で Goldstone の定理を満足するように有限温度でのメソン質量を評価する。そのためにはメソン対励起を取り込んだ偏極テンソル$\Pi(q^2)$を考慮することが必要である。結果としてパイ中間子（パイオン）とシグマ中間子（シグマメソン）の質量は、それぞれ

$$M_\pi^2 = \mu^2 + \frac{\lambda}{3}\varphi_0^2 \cdot \frac{\frac{\lambda}{3}\Pi_{10}^{(pol)}\left(M_\pi^2\right)}{1-\frac{\lambda}{3}\Pi_{10}^{(pol)}\left(M_\pi^2\right)} \qquad M_\sigma^2 = M^2 + \lambda\varphi_0^2 \cdot \frac{\frac{\lambda}{2}\Pi_{00}^{(pol)}\left(M_\sigma^2\right)\left(1+\frac{\lambda}{6}\overline{\Pi}_{11}\left(M_\sigma^2\right)\right)+\frac{\lambda}{6}\overline{\Pi}_{11}\left(M_\sigma^2\right)}{1-\frac{\lambda}{2}\Pi_{00}^{(pol)}\left(M_\sigma^2\right)\left(1+\frac{\lambda}{6}\overline{\Pi}_{11}\left(M_\sigma^2\right)\right)}$$

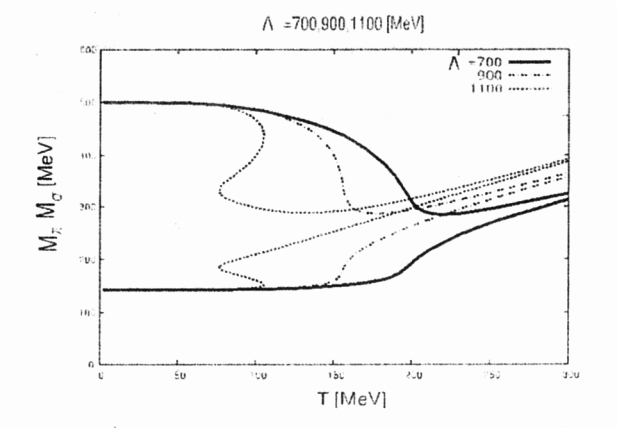
と得られる。メソン質量を評価する際に右辺の偏極テンソルに現れるメソン質量をカイラル極限

$$\Pi_{ij}\left(q^2 = M^2\right) \to \Pi_{ij}(0)$$

で置き換えた場合には、下の図に示すように、温度の上昇とともに滑らかな質量の変化が見られる。しかし、偏極テンソルを含めて自己無撞着に有限温度でのメソン質量を評価した場合には、どのような結果が得られるかは自明ではない。

偏極テンソルにおいて、近似をせずに上式を自己無撞着に解く場合には、メソン質量を与える解に分岐がみられることを示す。

このことから、相転移温度までにメソン質量の振る舞いに特異性が見られる可能性があることが示唆される。



横軸を温度、縦軸を質量として温度を変化させたときのメソンの質量をプロットした図。実線はカットオフパラメータを 700MeV にとり、２次相転移を示す場合。上がシグマメソン、下がパイオンの質量を表している。偏極テンソルに近似を施しているので、滑らかな振る舞いが得られている。

pH緩衝剤による海産緑藻バロニアの細胞壁構造の維持

理学コース　生物科学分野　　鈴木 翔

多層構造を成す海産緑藻の細胞壁を細胞から単離して蒸留水に浸けておくと2～数層に剥離する。このことは細胞壁が剥離しないようにその構造を維持する因子が海水中に含まれることを意味している。当研究室では様々な実験液に漬けた海産緑藻バロニア（*Valonia utricularis*）の細胞壁を超音波処理することにより，細胞壁の剥離しやすさを定量的に評価する実験系が確立されており，それを用いて，人工海水（ASW）にも細胞壁構造を維持する（剥離しにくくする）効果があり，ASW中に含まれる塩の種類や濃度によってその効果に違いがあること，さらにASW中に含まれるpH緩衝剤（Tris）だけの水溶液にも同様の効果があることがこれまで明らかになっている。本研究では，このような細胞壁の構造維持に働く因子を特定するため，Goodの緩衝剤やTrisと類似する構造を持つ低分子化合物の異なるpHにおける効果を調べた。

まず，いずれの緩衝剤や化合物を用いた場合でも，細胞壁の剥離しやすさは溶液のpHに依存することが明らかになった。すなわち全ての実験液において，細胞壁は酸性条件下で剥離しやすく，pH 7.0以下では全ての細胞壁が剥離したのに対して，高いpHでは剥離しにくくなり，pH 7.5を超えると剥離しない細胞壁が現れ始め，pH 11.0以上ではほとんどの細胞壁で剥離が起こらなかった。

同じpHの実験液に漬けた細胞壁を比べた場合，含まれる緩衝剤の濃度が低い場合よりも，濃度が高い場合の方が剥離した細胞壁の割合が小さくなったことから，本研究で用いられた緩衝剤には濃度依存的に細胞壁の構造を維持する効果があることが確認された。さらにTrisとMOPSを比較すると，Trisの効果はMOPSよりも強く，特にpH 8.2以上では後者の1.6～2.7倍の効果を示した。また，同濃度（20 mM）における様々な緩衝剤の効果を比較すると，Trisと構造の異なるGoodの緩衝剤（MOPS，MES，PIPESなど）やリン酸緩衝液は全てTrisに比べて効果が弱いこと，Trisの構造を含む緩衝剤（TES，BIS-TRISなど）はTrisと同様の強い効果を有することが明らかになった。さらにTrisと一部構造を共有する低分子化合物（AMP，t-ブチルアミンなど）にもTrisと同様の効果が認められた。

一方，細胞壁が剥離しやすい実験液に漬けた細胞壁は，その後に剥離しにくい実験液に移しても剥離しやすいままであったこと，剥離しやすくなった細胞壁では細胞壁の層の間隔が広がっていたことから，細胞壁の剥離は多層構造の層間の不可逆的な解離によって起こることが明らかになった。以上の結果から，海水に含まれる低分子物質が，弱アルカリ性の海水中における本藻の細胞壁の層間分離を防ぎ，その構造維持に関与する可能性が示唆された。

アシロ目魚類の系統学的研究

とくに *Tetragondacninae* の類縁関係の再検討

理学コース　　生物科学分野　　山 本 俊 介

アシロ目 (Order Ophidiiformes) は，卵生のアシロ亜目（アシロ科とカクレウオ科）と卵胎生のフサイタチウオ亜目（フサイタチウオ科とソコオクメウオ科）の 2 亜目 4 科で構成される。近年の分子系統解析により，本目の単系統性は支持されたが，所属は側棘鰭上目から棘鰭上目へと大きく変更された。アシロ科は 4 亜科 48 属約 222 種を含む本目最大の一群で，沿岸域から水深 8000m の深海域，淡水の洞窟など多様な環境に生息する．また，最多の種を含むアシロ科シオイタチウオ亜科は多系統群であることが以前より指摘され，本科内の類縁関係や共有派生形質は未解明である．また，*Tetragondacnus spilotus* は，2007 年にインド洋産の 1 標本に基づきカクレウオ科の新亜科 (*Tetragondacninae*) 新属新種として記載されたが，その内部形態は十分に調査されていなかった．本研究では，日本産アシロ目 4 科 14 属 14 種の形態形質を詳細に比較した（アシロ科 10 属 10 種と他 3 科各 1 種，さらに世界で 2 例目となる室戸沖産の *T. spilotus* ）．また，分岐学的解析に基づき本目内の類縁関係を推定し，*T. spilotus* の系統的位置を再検討することを目的とした．

本研究の分岐解析の結果，キンメダイ目を外群とし，21 個の派生形質から 1 本の最節約樹を得た（樹長 54，CI 値 0.67）．本分岐仮説はアシロ目内に 2 亜目を認める従来の分類体系を支持する：アシロ亜目のクレイドは主鰓蓋骨上方に骨要素 (opercular rib) がある，上鰓部の軟骨要素（iac）がある，鰾が第 2 腹椎骨から始まる，第 1–2 腹椎骨には肋骨または上肋骨が付着するという 4 個の共有派生形質をもつ；フサイタチウオ亜目のクレイドは卵胎生で，射出骨上方軟骨 (FDPR) がないという 2 個の共有派生形質をもつ．アシロ亜目内では，胸鰭軟条がない，眼下骨が肥大しないなど 4 個の固有派生形質をもつ *T. spilotus* が最初に分岐し，カクレウオ科とアシロ科 10 種のクレイドの姉妹群となる．さらに，後者はアシロ科 5 種を含むクレイド（後側頭骨が肥大するという共有派生形質をもつ），カクレウオ科と残りのアシロ科 5 種を含むクレイド（眼下骨が肥大せず，角舌骨と上舌骨が結合組織を介して接するという 2 個の共有派生形質をもつ）に 2 分岐する．本分岐仮説は形態形質に基づくアシロ科の既知の多系統仮説を支持すること，多くの固有派生形質をもつカクレウオ科がアシロ科内の派生的な一群となることを示し，既知の分子系統仮説ともほぼ一致した．また，本分岐仮説は，アシロ亜目カクレウオ科の一亜科とされた *T. spilotus* が，アシロ科の一亜科あるいはアシロ亜目の独立科となる可能が高いことを初めて示した．

サンゴ内共生褐虫藻と自由生活型褐虫藻の細胞表層微細構造の比較

理学コース　生物科学分野　　小島　春香

造礁サンゴは，多数の個虫（ポリプ）が共肉によって繋がる群体を形成し，体内に褐虫藻と呼ばれる渦鞭毛藻類（*Symbiodinium* spp.）を共生することで，生存のためのエネルギーを獲得し，サンゴ礁の生物多様性の維持に重要な役割を果たしている。しかしながら，褐虫藻の細胞表層部分の膜系構造の複雑さと固定の困難さから，サンゴ･褐虫藻共生系の確立・維持に関する微細形態学的な明確な報告がなく，未解明な部分が多い。本研究では，イシサンゴ目ヤサイサンゴ科に属するハナヤサイサンゴ（*Pocillopora damicornis* ）と宿主から単離培養した自由生活型褐虫藻（*Symbiodinium* sp.）を用いて，それぞれの細胞微細構造を超薄切片法によって明らかにし，それらの構造を比較することで共生成立と維持の機構を微細形態学的観点から解明することを目的とした。

ハナヤサイサンゴの組織の構造は一番外側から皮層，繊維構造からなる間充ゲル，そして胃層の 3 層からなり，中心部分には無構造の空隙が存在した。褐虫藻とサンゴ組織の微細構造を明確に区別するために，膜系をよく固定する過マンガン酸カリウム固定と高圧凍結置換固定を行った結果，サンゴ細胞および褐虫藻の膜系が明瞭に固定され，褐虫藻の存在場所が確実に胃層細胞内であることが明らかになった。共生状態にある褐虫藻は直径約 10 μm のほぼ球形を呈し，1 つの胃層細胞内に 1 個体または 3 個体までの複数の褐虫藻が存在した。また，褐虫藻を取り囲む連続する 2 枚の膜様構造（外側から膜様構造 1 ，膜様構造 2 ）が存在し，褐虫藻の原形質膜（pm）の内側には微小管に裏打ちされた複数のアンフィエスマ小胞（av）が分布した。膜様構造 1 と膜様構造 2 の間には，断片化した膜が多層積み重なったような構造が部分的に観察された。

自由生活型褐虫藻は，2 本の鞭毛を持つ遊走細胞と球形の不動細胞のステージが明暗周期に同調して交替する生活環を示した。遊走細胞の不動化により細胞外被構造が劇的に変化し，不動細胞内部に新しい遊走細胞を形成した。遊走細胞の細胞外被は，一番外側に pm，その直下に微小管によって裏打ちされた av が配列する構造を示した。さらに，av の内部には非常に薄いシート状の構造である鎧板が存在した。遊走細胞は，細胞外被を脱ぎ捨てる現象（ecdysis）によって不動化すると，遊走細胞の pm と av の外膜が崩壊し，隣り合う av の内膜が融合して新しい pm になった。それと同時に新しい pm の外側には，薄い 3 層の構造（pellicle I）である細胞外被が形成された。その後，pellicle I と pm の間に電子密度の低い層（pellicle II）が肥厚した。さらに pm の内側には，微小管によって裏打ちされた新しい av が発達し，鞭毛を有す新しい遊走細胞が形成された。

以上の結果から，サンゴ内共生褐虫藻と自由生活型褐虫藻の細胞表層構造を比較し，共生することによって起こる褐虫藻の細胞微細構造の変化について考察した。

黄緑藻フシナシミドロの細胞壁の力学的性質と透過性に関する研究

理学コース　生物科学分野　　小田　紗歩里

植物の細胞は機械的強度を有する細胞壁に隙間なく被われており，細胞壁の伸びやすさや強度などの力学的性質は細胞の成長・分化における形態形成を制御する主な要因の一つであると考えられている。細胞壁はセルロース微繊維などの骨格成分と，それと結合したり，その間隙を埋めるように存在するマトリックス成分から構成されており，それら細胞壁成分の間に生ずる相互作用が細胞壁の力学的性質を調節すると考えられている。一方，細胞壁の物質透過性は全透性に近く，選択的半透性を有する原形質膜に比べて様々な溶質や溶媒を透過することができるが，タンパク質や多糖類などの高分子物質の移動は，細胞壁の内部構造，特にマトリックス成分の性質や存在様式により左右されると考えられる。本研究では，このような植物の成長や物質輸送における細胞壁の役割を明らかにするために，先端成長を行うフシナシミドロ（*Vaucheria frigida*）の円筒形巨大細胞から単離した細胞壁を用いて，その力学的性質や物質透過性を制御する要因を調べた。

本藻では，単離細胞壁に人為的な内圧をかけ，細胞壁の伸長・破裂に要する圧力（破裂圧）やそのときの細胞壁伸長量に基づいて細胞壁の力学的性質を測定する実験法が確立しており，これまでの研究により細胞末端の先端成長部位の細胞壁が他の部位より伸びやすく，その伸びやすさはpH依存的であり，また，マトリックス成分を酵素的に除去すると細胞壁の強度が弱くなることが明らかになっている。本研究では，細胞壁の力学的性質を制御する他の要因を探索するために，アルカリ処理，Ca^{2+}キレート剤処理，熱処理の影響を調べ，その結果，これらの処理により伸長量あるいは破裂圧が減少することが確認された。さらに，endo-1,3-ß-glucanase で処理した細胞壁では破裂圧・伸長量の著しい減少，細胞円筒形部位の経線方向への細胞壁伸長，およびマトリックス成分の消失が観察されたことから，本藻細胞壁のマトリックス成分に含まれるß-1,3-glucanが細胞壁の強度維持にはたらいていることが示唆された。

一方，単離細胞壁に内圧をかけたときに細胞壁内部から外部に緩衝液が漏出する速度を調べることにより，細胞壁の透過性を測定する実験法を確立した。本研究では，この実験法を用いて，マトリックス成分を酵素的に除去した細胞壁の透過性が増大することを確認し，細胞壁の内部構造がその透過性に影響を及ぼすことが明らかになった。

日本産タナバタメギス属魚類の分類学的研究

理学コース　生物科学分野　　劔 物 健 太

タナバタメギス亜科のタナバタメギス属 (Genus *Pseudoplesiops* Bleeker, 1858) は約 10 種を含み，腹鰭軟条が糸状に伸張する，側線有孔鱗数が 1，側線縦列鱗数が 26–42，腰骨が発達し背側に向け幅が広くなることで特徴づけられる．日本では沖縄県西表島からタナバタメギス *Pseudoplesiops rosae* Schultz, 1943 1 種のみが報告され，それ以降は分類学的研究が行われておらず，知見に乏しい．2010 年 7 月に高知県宿毛市沖の島で行われた SCUBA 調査において，本属の 1 種が採集された．また，国立科学博物館と神奈川県立生命の星・地球博物館の所蔵標本に，琉球列島から得られた 2 種が確認された．本研究では，これらの標本を中心に日本産タナバタメギス属魚類の分類学的再検討を目的とした．

本研究の結果，日本産タナバタメギス属に *P. rosae* と 3 未記載種の合計 4 種を確認した．*Pseudoplesiops* sp. 1 は鹿児島県奄美大島，沖縄県石垣島および西表島から得られ，背鰭と臀鰭，腹鰭の鰭条数の組み合わせ，側線縦列鱗数，眼の周縁が暗褐色に縁取られることなどで *P. rosae* によく類似するが，背鰭前部鱗数が 6–7 と少ない，背鰭と臀鰭の鰭膜に切れ込みがない，液浸時の背鰭と臀鰭が一様に暗褐色であることで区別できる．日本初記録の報告でタナバタメギスの標準和名の基となった沖縄県西表島産の標本は，背鰭前部鱗数が 7，背鰭と臀鰭の鰭膜に切れ込みはなく，一様に暗色であることから，*P. rosae* の原記載には一致せず，明らかに *P.* sp. 1 である．したがって，タナバタメギスの和名は，*P.* sp. 1 に与えられたものと判断した．また，過去の報告で *P. rosae* と同定された個体のいくつかは，体色や鰭の形状などから，複数種を含むことが示唆された．*Pseudoplesiops* sp. 2 は沖縄県伊江島，石垣島および西表島で得られ，背鰭と臀鰭の鰭条数の組み合わせ，鱗の中央に円形刻がないことなどでインドネシア，パプアニューギニアおよびオーストラリア北部沿岸に分布する *P. annae* (Weber, 1913) に類似するが，腹鰭軟条数が 3，腹鰭に黒色斑がない，背鰭前部鱗域が頭部感覚管開孔部 PAR を越えないことなどで明瞭に区別できる．*Pseudoplesiops* sp. 3 は高知県宿毛市沖の島から得られ，背鰭と臀鰭，腹鰭の鰭条数の組み合わせ，側線縦列鱗数，背鰭前部鱗域が頭部感覚管開孔部 PAR の直前まで伸びることなどで，オーストラリア東部沿岸に分布する *P. howensis* Allen, 1987 に類似する．しかし，本種は前部側線鱗数が 6 と少なく，腹鰭軟条後端が肛門をわずかに越えることで *P. howensis* と識別できる．

里地里山の小規模草地が草原生植物の保全に果たす役割

理学コース　生物科学分野　　世木田　和也

日本の草地の多くは，採草，放牧，野火など人間の営みによって維持されてきた二次草地，いわゆる半自然草地であり，ススキ，ネザサ，シバなど在来のイネ科植物が優占する草本群落は，森林国であるわが国では希有な景観である。高知県は日本の中でも特に森林が広い面積を占めており，半自然草原は極めて少ない。しかも，半自然草原の面積は近年になって急激に減少しており，高知県に生育する草原生植物のおよそ3割が絶滅危惧種に指定されている。中山間地の棚田卓越地域には，田面と田面の間に広い法面があり，この管理労働の負担が水田維持を困難にしている要因である。しかしながら，このような管理労働で維持されている人為的な植生が成立している場所は，多様な構成種を含み，希少種や絶滅危惧種も含まれている豊かな植生が維持されてきた。このような法面は個々の面積規模は小さいものの，多様な草原生植物の生育地として重要な役割を担っていると考えられる。そこで本研究では，小規模草地がどの程度の草原生植物を保全することができるのかを明らかにすることを目的として，香美市土佐山田町宮ノ口と大豊町怒田地区において調査を行った。土佐山田町では，田植えから稲刈りまでに4，5回刈り取る畦畔(以下，畦畔)，年に一回刈り取る林縁(以下林縁)，3月の火入れのみのため池の法面(以下火入れ区)，3月に火入れを行って7月に一度刈り取りをする田んぼの法面(以下火入れ刈取区)を，大豊町では年に一回刈り取りを行う法面と放棄棚田を調査した。

土佐山田町宮ノ口の調査結果では，畦畔および火入れ刈取区において，林縁と火入れ区より総出現種数，草原生植物種数が多かった。一方で，総出現種数に対する草原生植物の割合は火入れ区で最も高かった。生活型組成を比較すると，林縁では一年草が見られず，畦畔では水湿植物が見られたほかは，各区の間に大きな相違はなかった。以上のことから，これらの小規模草地は，いずれの管理形態でも草原生植物の保全の場として機能するものの，夏期に刈り取りをしたほうが草原生植物の保全には適している可能性が高いと考えられた。

大豊町怒田の調査結果では，総出現種数，草原生植物種数ともに放棄棚田より法面のほうが多かった。放棄棚田のみで確認された草原生植物もあったが，多くが法面との共通種であり，法面にのみ出現した種が多かった。草原生植物の休眠型組成を見ると，放棄棚田において多くの重力散布の種が欠落していた。草原生植物の個体群の回復可能性は，種子供給源の有無に左右されることが指摘されており，種子散布能力の低い重力散布の種は新規参入の可能性が低いと考えられる。また，放棄棚田は平坦な地形で排水も不要な場所が多いので，もともと草地だった場所と比べると，刈り取りを継続しても保全できる草原生植物種数は少なくなると考えられた。

土佐山田町宮ノ口の調査結果と塩塚高原（徳島県と愛媛県の県境に広がる面積約47 haの半自然草地）の調査結果をもとに作成した種数面積曲線を比較したところ，両者の種数と面積の関係には大きな相違はなかった。また，総出現種数に対する草原生植物種数の割合にも大きな相違はなかったが，総出現種数に対する絶滅危惧種数の割合は，土佐山田町宮ノ口で約2%であったのに対し，塩塚高原では約12%と極めて多くの絶滅危惧種が生育していた。

以上の結果より，絶滅危惧種を保全するためにはより広い面積の草地が維持されることが望ましいことが明らかになった。しかし，草地として維持されてきた歴史や現在の管理方法に大きく影響を受けるものの，草原生植物の保全の場としては，小規模草地は広い半自然草地と同等の役割を果たすことができる可能性を持っていることが示唆された。

多核緑藻ホソバロニアのレンズ状細胞の形成位置を決定する要因

理学コース　生物科学分野　　副島　美和

ホソバロニア（*Valoniopsis pachynema*）はシオグサ目に属する熱帯性の海産の多核緑藻で，不規則に分岐した匍匐糸状の体制をもつ。細胞は円筒状を呈し，それぞれの枝細胞の間に隔壁がある。本種は、ミドリゲ目バロニア科に分類されているバロニア属の種に特有のレンズ状細胞形成による細胞分裂を行い，また，そのレンズ状細胞形成には微小管が関与することが示唆されている。本研究では，ホソバロニアのレンズ状細胞形成の過程を詳細に明らかにし，レンズ状細胞が形成される位置を決定する要因を細胞生理学的に研究した。

フィリピン・ルソン島北部で採集されたホソバロニアを単藻培養し，先端を含む種々の長さの細胞断片を実験材料とした。レンズ状細胞は長さ 14 mm 以上の細胞断片で形成され，また，レンズ状細胞の形成は先端から基端側へ 4-7 mm 離れた位置で起こった。以後，長さ 15 mm 以上の細胞断片を用いることにした。先端部を切除した細胞断片は，切断面のすぐ側面にレンズ状細胞を形成した。先端から 5mm 以内の位置で，糸で縛る（結索する）ことにより，原形質を分断した細胞断片は，必ず結索部の基端側にレンズ状細胞を形成した。しかし、先端から 5 ㎜以上離れた位置での結策処理はレンズ状細胞の形成を誘導しなかった。レンズ状細胞を形成していない約 15 mm の細胞断片を、均等な長さで 3 つに分断すると、先端を含まない中間部の分断片が最も早くレンズ状細胞を形成した。複数のレンズ状細胞が近接して形成される時，後から形成される細胞は先に形成された細胞よりも基端側に連続して形成された。1 個目のレンズ状細胞が形成された直後に 1 個目に形成されたレンズ状細胞の位置よりも先端側または基端側に結策処理を行うと、その後の形成されるレンズ状細胞は先に形成された細胞よりも基端側に連続して形成された。これらの実験より，細胞先端部は細胞分裂を阻害する作用をもち，その作用の大きさは細胞先端部から基端方向へ小さくなり，その結果，阻害作用が働かない位置でレンズ状細胞が形成されると推察された。また、細胞の結策処理はレンズ状細胞の形成を誘導するが，誘導の成立には先端からの距離が関係し，先端から基端側へレンズ状細胞の形成を促進する勾配の存在が示唆された。

レンズ状細胞の形成および形成位置の決定に微小管が関与するかどうかを調べるため，微小管破壊剤アミプロフォスメチル（APM）の効果を調べた。6-60 時間のAPM処理後にレンズ状細胞の形成を誘導するために細胞断片を結索した場合と，細胞断片を結索した後に 6-60 時間でAPMの処理を行った場合のどちらにおいても,レンズ状細胞の形成は起こらなかった。一方、10 分間の微小管破壊処理後に細胞を結策すると、結索部の基端側に葉緑体を含む細胞質が凝集したが，レンズ状細胞は形成されなかった。その代わり，隔壁のない枝が突出した。1 時間のAPM処理後に APM を含まない培地に戻して培養すると、複数のレンズ状細胞が形成されたが，それらのレンズ状細胞はランダムな位置に形成された。これらの結果は，微小管はホソバロニアのレンズ状細胞形成に不可欠であり，かつ，レンズ状細胞形成の位置決定に密接に関与することを示唆する。

海洋深層水排水を利用したアワビ生産とクロメ場育成

理学コース　生物科学分野　　蜂谷　潤

世界中で魚介類の養殖が迅速に発展する一方、養殖後の富栄養な排水について、環境への影響が指摘されている。近年では、栄養塩を吸収する海藻の役割が注目されている。また、魚や海藻の多段養殖を行うことで、海水の取水や海藻への栄養添加等のコストが削減できる上、高い生産量をあげることもできる。高知県室戸市では海洋深層水（以下、深層水）を利用し、アオノリの陸上養殖を行っている。現在、そのアオノリ養殖後の深層水排水は利用されず、海へ排水されている。そこで、本研究では、一度汲み上げられた海洋深層水をアオノリ養殖、アワビ養殖、クロメ場育成と多段に利用するシステムを提案し、実用化のための基礎研究を行った。本発表では栄養塩が及ぼすアワビへの影響及び、クロメ場育成の実施について報告する。

実験には殻長約 4.5cm のエゾアワビ用い、70cm×45cm×250cm の水槽に収容した。注水口と排水口は長径の両端に設け、水槽への注水量は 3L/min とした。水槽内には横 10cm 間隔に上下交互に仕切り板を入れ、一定の方向に海水が流れるようにした。アワビは 50 個体ずつ籠に入れ、仕切り板の間に差し込んだ。水槽でのアワビ収容個体数は 450 個体とした。海水温は、18±2℃となるように調整した。試験期間は 1 カ月とし、アワビ増重量を求めた。また、アワビ増重量に対する栄養塩の影響を調べるため、栄養塩溶出量が異なる人工飼料と生海藻飼料で飼育を行った。それぞれの水槽で、0、150、300、450 匹飼育後の海水を採水し、分析を行い、栄養塩を比較した。

クロメ場育成を行うため、まず、成熟したクロメ母藻体を野根漁港から 2005 年 11 月に採集した。採集した母藻体はスポアバック法により深層水が放流されている長さ 54m×幅 5m×深さ 2mのプールに投入された。プール内は外海と連絡水路で繋がっており、表層水が流入し、深層水と混合されている。プール内に形成されたクロメの現存量を 2010 年 6 月、2011 年 1 月、2011 年 6 月に調査した。また、プール内のクロメの季節変動を調査するため、2010 年 6 月から 2 カ月おきに 1 年間、コドラート（0.25m^2）調査した。また、プール内の水温と、栄養塩を測定した。

栄養塩とアワビ増重量の関係は、人工飼料の場合、飼育個体数の増加に伴い増重量は徐々に低下する傾向がみられたが、生海藻を餌とした場合では増重量の低下がみられなかった。450 匹飼育後の NH_4 蓄積量は、人工飼料と生海藻で大きな差がみられ、その値の平均はそれぞれ 12.8μmol/L、6.0μmol/L であった。これらの結果から、NH_4 の蓄積量がアワビの増重量に影響していることが考えられた。

クロメ場の現存量において、2010 年 6 月は 350 藻体で 10kg、その後、2011 年 1 月は 460 藻体で 17kg、2011 年 6 月は 780 藻体で 53kg と拡大していた。また、コドラート調査からプール内のクロメは、土佐湾のカジメと同様の成熟時期や生長様式であることがわかった。また、排水プールの水温は、室戸沿岸の表層海水温よりも低く、最高水温は 27.2℃、最低水温は 9.9℃だった。栄養塩については、NO_3 は最大 9.8μmol/L、PO_4 では最大 0.8μmol/L と、どちらも表層水より高い値を示した。過去に、深層水排水域にクロメを含む大型褐藻が繁茂した報告はなく、本研究で初めて確認された。

短期の温度ストレスに対するハナヤサイサンゴ（*Pocillopora damicornis*）の細胞微細構造変化

理学コース　生物科学分野　　原田　暢弥

多くの造礁サンゴは、ポリプと呼ばれるイソギンチャク型の個虫が共肉によって多数繋がる群体を形成し，褐虫藻と呼ばれる渦鞭毛藻類（*Symbiodinium* spp.）を細胞内に共生させている。サンゴと褐虫藻の共生関係は水温上昇などの環境ストレスによって崩壊し、サンゴ細胞が褐虫藻を消化または排出することが知られている。褐虫藻の消化または排出に関する形態学的および生理・生化学的な研究がなされてきているが、それらの先行研究の多くは数時間または数日間の環境ストレスに対するサンゴの影響を調べている（本研究では長期ストレス実験と定義)。しかし、ストレス直後からストレス後数分間でサンゴがどのような影響を受けるのかを明らかにした研究（本研究では短期ストレス実験と定義）はほとんどない。本研究の目的は、短期の温度ストレス実験により、ハナヤサイサンゴ（*Pocillopora damicornis*）における褐虫藻との共生関係の崩壊過程を微細形態学的に明らかにすることである。

サンゴに与える温度ストレスとして有効な温度を設定し、その温度ストレスに対する影響をもっとも反映するポリプの組織部位を特定するため、まず長期ストレス実験を行った。サンゴを採集した海水温に近い25℃をコントロールとし、19℃、21℃、25℃、29℃、31℃で 5 日間サンゴを培養し、固定・樹脂包埋後、ポリプの各組織部位の切片を観察し、褐虫藻の分布密度をコントロールと比較した。その結果、31℃で褐虫藻がもっとも顕著に減少し、また、褐虫藻の分布密度の変化がもっとも大きかったポリプの組織部位は触手であった。

短期のストレス実験では、培養温度を 25℃から 31℃へ変化させた後、数分間で、ポリプ内で褐虫藻が遊離し始めた。高温ストレスを与え始めた後 0 分（コントロール)、15 分、30 分、1 時間でサンゴを化学固定し、脱水・包埋し、触手の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察した。褐虫藻は胃層の細胞内にのみ共生しており、皮層細胞には存在しなかった。また、胃層には、褐虫藻を共生させていない細胞も多数存在した。褐虫藻をもたない胃層細胞と皮層細胞には、細胞質よりも電子密度の高い物質を含む小胞構造（本研究ではライソゾーム様構造と定義）が観察された。ライソゾーム様構造は細胞小器官を消化した産物と考えられる構造を内部に含んでいた。また、細胞質に空隙のある構造（本研究では細胞質の断片化と定義）も観察された。温度上昇後 15 分以降で、褐虫藻を含まない胃層の細胞では、ライソゾーム様構造が増加し、さらに肥大化したが、皮層細胞では増加、肥大化はみられなかった。また褐虫藻を含む胃層細胞においては、ライソゾーム様構造は全く観察されなかった。胃層の細胞では、温度上昇後 30 分以降で、細胞質が断片化する細胞数が顕著に増加したが、断片化する細胞の割合は褐虫藻を含まない胃層細胞の方が褐虫藻を含む胃層細胞よりも有意に大きかった。皮層細胞では、細胞質の断片化は促進されなかった。また、温度上昇後 30 分以降で、褐虫藻を含む胃層細胞と隣り合う細胞との接着面が減少し始め、細胞間隙が顕著に拡大した。このように、短期の高温ストレスは、褐虫藻それ自体に影響を及ぼさず、褐虫藻を含まない胃層細胞に大きな影響を及ぼした。

以上の結果から、ハナヤサイサンゴにおける初期の褐虫藻との共生関係の崩壊は、1）温度ストレスに対するサンゴの初期応答は褐虫藻を含まない胃層細胞の微細形態の変化で示される；2）微細形態の変化として、細胞内のライソゾーム様構造の増加と細胞質の断片化が進行する；3）細胞内消化と細胞質の断片化によって細胞機能を消失し、胃層細胞間の接着が失われる；4）褐虫藻をもたない細胞が崩壊することにより、褐虫藻をもつ細胞も胃層組織からから脱落し、褐虫藻はそのサンゴ細胞に包まれたまま体外へ排出される、という過程でおこることが示唆される。

ネズッポ亜目魚類における側線系とその神経支配

理学コース　　生物科学分野　　廣田愛実

側線系は魚類と両生類に特有な刺激受容器官である．ネズッポ亜目魚類は体に鱗がなく，側線系の形成に鱗および骨格系が関与しない点で一般的なスズキ目魚類とは異なる．本研究では知見の乏しいネズッポ亜目魚類の側線系とその神経支配を明らかにする目的で，２科（イナカヌメリ科とネズッポ科）７属 14 種を観察した．

２科ともに頭部の側線系に含まれる管の要素は等しかった．管器感丘も総数 16～22 個と変異の幅は狭かった．一部の属では前鰓蓋-下顎管が主鰓蓋骨上に伸長し，管器感丘を収めていた．これらの感丘は鰓蓋神経分枝で支配されていることから判断し，表在感丘が２次的に管器感丘に変化したと考えられた．ネズッポ科では属間・属内で管の配置がおおむね類似し，神経支配にもほとんど差異がなかった．

躯幹部の側線系は２科間で大きく異なっていた．イナカヌメリ科の側線は溝状であり，その溝に側線神経の末端枝（42 本）が伸びるため，側線上には表在感丘があると考えられた．ネズッポ科の側線は管状であり，22～33 個（尾鰭上をのぞくと 16～24 個）の管器感丘があった．イナカヌメリ科では中央側線神経が直接支配する感丘は尾鰭上の８個のみだった．躯幹部背側にあるすべて（42 個）の感丘（末端枝の数により計数）は，中央側線神経の前部から発し，後方に向かう神経枝によって支配を受けていた．一方，ネズッポ科では体の中央部から後部にある感丘は尾鰭上のそれと同様に中央側線神経によって直接支配されていた．中央側線神経の前部から２本の後方に向かう神経枝が発し，前方の枝は最前部のいくつかの感丘を支配した後，尾柄背側の感丘につながっていた．２本目の枝は前部数個の感丘を支配し，前方の枝と合流していた．イナカヌメリ科は原始的とされているので，ネズッポ科の管器感丘とその支配パターンは２次的に得られた可能性が高い．さらに，イナカヌメリ科の背側の感丘数（42 個）はスズキ目で一般的である約 50 と近似することから，ネズッポ科では感丘数の著しい減少が生じていると考えられた．しかし，イナカヌメリ科では腹側に沿う１本の感丘列があるなど，特異な状態も認められた．

繊毛虫コルポーダの脱シスト：
シスト壁は能動的な脱シスト液胞の膨張によって破壊される

理学コース 生物科学分野　　舟谷 亮二

休眠シスト形成は、細胞の形態が休眠型へと変化する過程であり、単細胞真核生物に広く見られる適応戦略である。特に、陸上に生息する種のシストは乾燥耐性をもち、一部は高温や低温に対する耐性をもつ（Taylor and Strickland, 1936; Maeda *et al.*, 2005; Müller *et al.*, 2010）。土壌性繊毛虫の *Colpoda cucullus* は栄養細胞の状態で対数的に増殖した後、休眠シストを形成する。*C. cucullus* の脱シストはムギ葉浸出液に細胞を懸濁することにより誘導される。

脱シストは休眠型細胞から増殖型細胞への形態形成プロセスであり、その最終段階は、シストから増殖型細胞の脱出である。これには２通りの様式が存在する。すなわち、シスト壁に存在する emergence pore と呼ばれる「脱出孔」を通って細胞が脱出する方法と(Beers, 1948)と、収縮胞に由来すると考えられる（Beers, 1966）巨大な液胞（脱シスト液胞）の膨張によって生じる膨圧によってシスト壁を破壊する（Beers, 1935）方法である。後者の場合、破裂したシスト壁からエンドシスト（Beers, 1945）と呼ばれる薄膜によって被われた運動性の細胞が出現する。最終的に、薄膜は酵素によって分解されると考えられている (Corliss and Esser, 1974) 。しかし、脱シスト液胞の膨張が、細胞内への水の受動的な拡散によってもたらされるのか否かという問題は明らかにされていない。*C. cucullus* の場合は、後者の方法で増殖型細胞がシストから脱出する。本研究では、*C. cucullus* において増殖型細胞がシストから脱出するまでの脱シストプロセスを詳細に観察・記載した。さらに、脱シスト液胞の膨張のしくみを明らかにすることを目的とした。

脱シスト過程で観察された主要イベントは以下の通りである。脱シスト誘導後 30~40 分後に細胞質に収縮胞が出現し、拍動を開始した。続いて、細胞がシスト壁内部で回転運動を開始すると、収縮胞の拍動が停止し、液胞が出現した。液胞は徐々に膨張して、最外シスト壁であるエクトシストの破裂をもたらした。これにより、薄膜（エンドシスト）に被われた細胞がエクトシストから脱出し、液胞は急速に収縮して消失した。そして、再び収縮胞が出現して拍動を開始した。この後、細胞を被うエンドシストが薄くなり、増殖型細胞がエンドシストを破って脱出して遊泳を開始した。

脱シスト誘導後に活動を開始した収縮胞の拍動頻度と外液ショ糖濃度の関係から、細胞の浸透圧は約 146 mM ショ糖と等張（浸透濃度：146 mOsm）であることがわかった。もし、受動拡散によって脱シスト液胞が膨張するのであれば、これ以上の外液ショ糖濃度では、液胞の膨張と増殖型細胞の脱出は起きないはずである。しかし、146 mM 以上のショ糖液中でも液胞の膨張と脱出がおきた。ATP 合成阻害剤存在下では、増殖型細胞の収縮胞の拍動は停止した後、収縮胞の体積と細胞の体積ともに増加し、最終的には細胞は破裂した。一方、脱シスト誘導シストでは、脱シスト液胞の膨張は濃度依存的に抑制され、シストの体積はほとんど変化しなかった。このとき、シスト壁の破裂は全く起きなかった。これらの結果から、脱シスト液胞の膨張には、水の受動拡散だけでなく、能動拡散も関与していることが示唆された。また、受動拡散のみでは、シスト壁を破裂させるだけの膨圧を発生させることはできないことが明らかになった。

湿地生絶滅危惧植物マルバノサワトウガラシの生態学的特性
－アゼナ，キカシグサとの比較研究－

理学コース　生物科学分野　　細川　雅代

水田は日本の国土面積の約7%を占める日本最大のウェットランドであり，多くの湿地生植物が生育している。しかしながら，近年，農業従事者の減少や減反政策により耕作放棄地が増加しており，また，農業方法の近代化により水田の環境が変化している。そのため，かつて水田内で普通にみられていた植物が絶滅危惧種として挙げられるようになった。マルバノサワトウガラシは環境省レッドリストで絶滅危惧Ⅱ類に選定されているほか，多くの県版レッドリストにおいても絶滅危惧種に指摘されており，全国的に希少な植物となっている。しかし，本種の研究例は少なく，詳しい生態学的特性も明らかにされていない。本研究では，マルバノサワトウガラシの発芽休眠特性と成長特性を明らかにするとともに，水田で普通にみられる種であるアゼナ，キカシグサの生態学的特性と比較することで本種の減少要因を推測した。

発芽休眠特性を調べた結果，マルバノサワトウガラシ種子は4～15℃・湿潤条件で休眠が解除されること，好気条件では発芽しにくいこと，30℃恒温に比べ，20/30℃交代温度で発芽率が上昇すること，4㎝よりも浅い冠水深度では発芽に負の影響を与えないこと，16カ月以上の長期の乾燥により発芽しなくなることが明らかとなった。また，屋外において埋土条件で保存した種子は3～5月に最も発芽率が上昇し，8～9月にかけて発芽率が下降したことから，水田の埋土種子も季節性を持った休眠・発芽の動態を示す可能性が高い。一方，キカシグサは一次休眠が浅く，暗条件ではマルバノサワトウガラシ同様3～5月に休眠解除され，7～9月に発芽しなくなるものの，明条件ではいずれの季節でも高い発芽率を示した。野外における観察で，1月に開花している個体が見られたことからも，キカシグサは条件さえ整えば，いつでも開花・結実し，種子散布が可能である。一方，マルバノサワトウガラシは休眠が解除される時期が田植えの時期と一致しており，発芽特性は稲作に同調しているといえる。

実生の成長実験の結果，マルバノサワトウガラシはアゼナに比べて大きくなり，特に光条件が好適であるとよく分岐し，開放花をつけた。しかし，被陰条件や抽水条件では伸長成長は良好であったものの，茎や葉は軟弱になり乾重量が減少した。また，多数の果実を生産したが，1果実あたりの種子数はアゼナと比較して少なかった。一方でアゼナはマルバノサワトウガラシに比べ草丈も地上部乾重量も小さく，被陰条件かつ抽水条件で乾重量が小さかった。加えて，好適な光条件下でも開放花はほとんど着けず果実数も少なかった。しかし，1果実あたりの種子数が多く，総生産種子数はマルバノサワトウガラシより多かった。

マルバノサワトウガラシは地上部乾重量のうち繁殖器官への投資率が約18%であり，1個体あたりの平均種子数は1648粒であった。一方，アゼナは繁殖器官への投資率は約11%であったが，1個体あたりの平均種子数は2406粒であり，マルバノサワトウガラシは投資率に対する生産種子数が少なかった。今回の研究結果からだけでは，マルバノサワトウガラシが減少している直接的な要因は特定できなかった。しかし，マルバノサワトウガラシはアゼナに比べて種子生産数が少なく，キカシグサより繁殖期間が短いこと，暗条件・低酸素条件で発芽良好なために埋土中に発芽して埋土種子を残しにくいことが，減少の一因だと考えられた。

短期の温度ストレスに対するクシハダミドリイシ（*Acropora hyacinthus*）の細胞微細構造変化

理学コース　生物科学分野　　前田　将吾

多くの造礁サンゴは，ポリプと呼ばれるイソギンチャク型の個虫が共肉によって多数繋がる群体を形成し，褐虫藻と呼ばれる渦鞭毛藻類（*Symbiodinium* spp.）を細胞内に共生させている。近年，白化や病気によりサンゴの減少が大きな問題となっており，サンゴと褐虫藻の共生関係は高水温，紫外線，細菌による攻撃などの様々な環境ストレスにより崩壊し，サンゴは共生する褐虫藻を排出，または消化することが知られている。先行研究によれば，ストレスによるサンゴ組織中の褐虫藻密度は，サンゴ群体全体もしくはポリプの褐虫藻数やクロロフィル量を測定しているが，ポリプの組織部位別に褐虫藻の分布密度の違いや変化を調べた例は少ない。また，短期の温度ストレスに対するサンゴの影響を調べた先行研究の多くは，数時間，もしくは数日間のストレスを与えている。しかし，ストレス後数分で，もしくは実際に褐虫藻が排出され始める時点でポリプの細胞微細構造変化を観察した例はほとんどない。

本研究では，クシハダミドリイシのポリプの各部位における褐虫藻の分布密度を明らかにし，褐虫藻密度の最も高い組織部位において，短期の温度ストレスに対する細胞微細構造変化を明らかにすることを目的とした。

横浪半島沿岸から採集した本種群体を 1 週間 25℃の水槽で馴化させ，定法に従って固定・包埋した。ポリプ全体を約 600 枚の連続切片にし，光学顕微鏡観察によってポリプを立体構築した。ポリプは異なる 7 つの組織部位に分けた。褐虫藻は胃層にのみ共生しており，皮層と間充ゲルには存在しなかった。ポリプ各部位の褐虫藻の分布密度は，触手，体壁，口道，底盤，隔膜，口盤，隔膜糸の順に低くなった。触手は褐虫藻の分布密度が最も高く，各部位と比較して有意差が見られたので，以下の実験では，触手の微細構造に及ぼす温度ストレスの影響を調べた。

野外から採集されたサンゴ群体の断片を用い，培養温度を 25℃から 31℃へ上昇させて温度ストレスを与えた。高温ストレス開始後数分間で，ポリプの口から褐虫藻が遊離し始めた。高温ストレスを与え始めた後 0 分（コントロール），10 分，22 分，1 時間でサンゴを化学固定し，脱水・包埋し，触手の超薄切片を透過型電子顕微鏡で観察した。触手の胃層において，サンゴ細胞内に電子密度のない球形の構造（本研究では小胞と定義）と細胞質の内容物が疎に分布する電子密度の低い領域（本研究では低電子密度領域と定義）が観察された。22 分では，低電子密度領域の拡大と小胞の肥大が見られた。1 時間では，肥大化した小胞同士が融合し，大きな小胞に発達した。しかし，皮層と褐虫藻の細胞微細構造に変化は見られなかった。

小胞の割合と大きさを測定した結果，時間経過とともに，胃層でのみ増加し，胃層においてストレス開始後 22 分と 1 時間でコントロールとの間で有意差があった。小胞の増加は特に胃腔側のサンゴ細胞の方が顕著であった。一方，胃層に分布する褐虫藻の密度は，温度ストレスを与えた時間に従って減少し，ストレス開始後 1 時間でコントロールとの間に有意差がみられた。褐虫藻の分布密度の減少も胃腔側のサンゴ細胞で顕著であった。

以上の結果から，短期の温度ストレスに対する本種の細胞微細構造変化は，胃層の胃腔側のサンゴ細胞において，低電子密度領域の拡大と小胞の肥大化によって細胞が崩壊し，細胞内の褐虫藻が遊離し，その結果，褐虫藻が胃腔内に脱落してポリプの口から排出されることが示唆された。

土佐湾における懸濁態有機物と炭素・窒素同位体比の季節変動

理学コース　地球科学分野　　荒　巻　朋　恵

【はじめに】

これまでに四国沖の表層堆積物および海洋コアを用いて、アルケノンや有機炭素同位体比などの手法を使って古海洋変動の復元が行われてきた（Ikehara et al., 2009）。しかしながら、土佐湾および四国沖黒潮流域では、現在の懸濁態有機物の存在量や有機炭素同位体比の季節変動などの報告例はない。海底堆積物中に保存されている有機物の起源と沈積プロセスをより正確に理解するためには、地域的な懸濁態有機物の量的および質的な季節変動の実態とその変動要因を明らかにする必要がある。そのため本研究では、土佐湾における海水中の懸濁態有機物を定期的に採集し、それらの量や炭素・窒素同位体比の季節変動を明らかにし、変動要因について考察を行った。

【試料と分析法】

2011年1月から12月までの1年間を調査期間とし、毎月土佐湾の3地点（Stn. 14, 21, 26）での定点観測を行うとともにCTD付き多層採水器にて海水を採取した。Stn. 14は仁淀川河口沖の水深20m, Stn. 21と26はさらに沖合の水深70mと195mの地点である。海水は冷蔵保管した後、燃焼済みガラスフィルター（GF/F）を用いて3～20L濾過された。濾過後、フィルター上の懸濁態粒子状有機物（0.7μm-1mm）から塩酸蒸気により炭酸塩を除去した後、元素分析計-連続フロー質量分析計（EA-IRMS）を用いて、有機炭素量（POC）、窒素量（PN）、有機炭素同位体比（$\delta^{13}C_{POC}$）、窒素同位体比（$\delta^{15}N$）を分析した。また、フィルター上の粒子を走査型電子顕微鏡にて観察した。

【結果と考察】

懸濁態粒子の全重量は0.02 mg/L～8.82 mg/Lであり、9月に最大，1月に最小を示した。PNは0.004 μg/Lから1.76μg/Lの範囲で、POCは0.029μg/Lから11.368μg/Lまでの範囲でそれぞれ変動し、1月に最大、5月に最小を示した。C/N比は5.2から10.4の範囲で変動した。$\delta^{15}N$は-0.3‰から7.9‰の範囲で、$\delta^{13}C_{POC}$は-28.6‰から-18.1‰の範囲でそれぞれ変動した。Stn. 26の表層では5月にPOCとPNがともに最も高くなる。$\delta^{15}N$は2月に低く、3月から8月まで高くなり9月に低くなった。$\delta^{13}C_{POC}$は1～3月では-20‰から-26‰であり10月までに-28‰まで低下した。$\delta^{13}C_{POC}$値から陸起源有機物の混入率を算出することで海洋起源POCの存在量を求めた結果、土佐湾内で生産されたPOCは1～9月にかけて増加し，10～12月に減少することが分かった。電子顕微鏡観察からは、それらの主たる構成粒子は珪藻であると推定された。土佐湾では夏季の成層期でも海洋起源POCが減少せず高いまま維持されていることから、仁淀川から流入する栄養塩により夏季の成層期でも生物生産が維持されていると考えられる。また、各Stnの$\delta^{13}C_{POC}$の平均値はStn. 14および21に比べStn. 26の有機物の方が有意に低くなった。これは、黒潮流軸が室戸岬や足摺岬へ接近することに伴って土佐湾内で発達する左遷還流によって、より分解が進んだ低い$\delta^{13}C$値をもつ堆積有機物が巻き上げられて海水中に懸濁しているためだと考えられる。その証拠に、Stn. 26のフィルター上には非生物源粒子が一定量捕集されていることが電子顕微鏡観察から判明した。本研究によって、土佐湾の懸濁態有機物の有機炭素同位体比は河川の影響と黒潮の流入による海洋構造の変動の影響を受けていることが分かった。

鮮新統穴内層産 *Glycymeris* 属 *Veletuceta* 亜属種群の分類学的検討

理学コース　　地球科学分野　　伊藤寿恵

日本近海の *Veletuceta* 亜属は漸新世に出現し，現在に至るまで生息している．この *Veletuceta* 亜属は *Glycymeris*（タマキガイ）属の中でも，平滑な靭帯面を主な特徴とする種群である．本亜属最古の種は *Glycymeris cisshuensis* であり，*G. vestita*（タマキガイ）および *G. albolineata*（ベンケイガイ）の祖先種であると考えられている（Matsukuma, 1986）．最近の調査の結果，室戸半島西岸に分布する鮮新統穴内層下部から *Veletuceta* 亜属の標本が新たに多数得られた．そこで本研究では，殻形態の分類学的検討により，*Veletuceta* 亜属のより詳細な進化史を明らかにすることを目的とした．

観察と計測を行った *G. albolineata* は，現生個体群，下総層群藪層産および上泉層産（更新世中期）個体群，掛川層群大日層産（前期更新世，2.1-2.2Ma）個体群，唐の浜層群登層産および穴内層産（後期鮮新世）個体群である．*G. vestita* については，現生個体群，上総層群長浜層産（更新世中期）個体群，*G. fulgurata* については現生個体群を，*G. cisshuensis* については，東棚倉層群久保田層（後期中新世）個体群，北朝鮮咸鏡北道吉州郡英北面金松洞産（前期中新世）完模式標本，芦屋層群（後期漸新世）標本，そして，唐の浜層群穴内層下部産（後期鮮新世，約 3.1 Ma）個体群を，扱った．

本亜属の種群は，殻表面に刻点を持つグループと持たないグループに区分することができる．刻点を持たない種では，穴内層産下部から産出した標本が，現生種 *G. fulgurata* に同定できることが明らかになった．現生種 *G. fulgurata* と *G. vestita* との関係はこれまで不明確であったが，最大殻高の違いによって区別するのが適当であることが分かった．3.1-2.4Ma の浅海域の化石記録を残す穴内層に *G. vestita* の形態的特徴をもつ個体群が見つからない一方で，*G. fulgurata* が 3.1Ma 層準に多産することを考えると，*G. vestita* は更新世になって *G. fulgurata* から派生したことが推定できる．

次に，刻点を持つ，鮮新世および前期更新世 *G. albolineata* 個体群について述べる．前期更新世の掛川層群産個体群は現生個体群に比べて格段に変異に富み，形態的に特徴のある様々なタイプが存在することが分かった．掛川層群産および鮮新世唐の浜層群産個体群は現生個体群に比べ，殻の膨らみが有意に大きい．一方，中期更新世の下総層群藪層産および上泉層産個体群と現生種の殻形態の標準偏差に有意な差は認められない．殻内面の特徴に関しても，同様の結果が得られた．すなわち，掛川層群産および唐の浜層群個体群は現生個体群に比べ，靭帯面が有意に大きい．一方，中期更新世の下総層群藪層産および上泉層産個体群と現生個体群の間には有意な差は認められない．このことから，更新世前期に出現したさまざまな形態の *G. albolineata* の中の 1 つのタイプが現在まで続いていることが推定できる．

東南極リュツォ・ホルム湾沖における最終氷期以降の生物生産量変動

理学コース　地球科学分野　　岡本　周子

【はじめに】

南極 Vostok 氷床コアの解析によって，過去 70 万年間に大気中の二酸化炭素濃度が約 90ppm の振幅で変動していたことが明らかとなった(Barnola *et al.*, 1987 ; Jouzel *et al.*, 1987)．それらの変動は氷期－間氷期サイクルと密接に関わっている．その原因及びプロセスは依然未解明であるが，南大洋の表層水塊や海氷・氷山分布，棚氷の拡大・縮小，生物生産などのサブシステムが重要視されている．その中でも南大洋における生物ポンプが氷期にどのようになっていたのかという問題は重要であり，現在までに様々な古海洋プロキシーを用いて推定されているが，海域や手法によってその変動パターンは異なっている．これまでの南大洋における古海洋学的研究によると，現在の極前線よりも北の表層水域においては氷期に生物生産量が増大し，逆に，極前線よりも南側の表層水域では氷期に生物生産量が減少していたということが知られている(Francois *et al.*, 1997)．しかし，極前線の南側の古海洋記録は限られており，その詳細は依然不透明である．このような背景の下，南極表層水域における生物生産量変動を明らかにし，表層環境変動との関係について考察を行った．

【試料および分析方法】

本研究では，白鳳丸 KH-07-4 Leg.3 航海において南大洋インド洋セクターから採取されたピストンコア(LHB-3PC: 66°S, 40°E　水深 4469m)および KH-10-7 航海において採取されたピストンコア(LHB-4bPC: 62°S, 40°E 水深 5127m)を使用した．両コアともに珪藻遺骸を多く含むシルト質粘土から構成されており，複数のタービダイト層が挟在する．両コアから約 1cm おきに採取した堆積物を乾燥・粉末化した後，炭酸塩除去を行った．炭酸塩除去した堆積物中の有機炭素量（OC)，窒素量(TN)，有機炭素同位体比($\delta^{13}C_{org}$)，窒素同位体比($\delta^{15}N$)を元素分析計オンライン質量分析計（EA/IRMS）にて測定した．

【結果と考察】

LHB-3PC のタービダイトを除いた堆積物中の$\delta^{13}C_{org}$は約-26 ‰～-20‰，$\delta^{15}N$ は約 1～7‰の範囲で変動し，LHB-4bPC 中の$\delta^{13}C_{org}$は約-30‰～-18‰，$\delta^{15}N$ は約 2～8‰の範囲で変動することが分かった．東南極 Breid 湾のセディメントトラップ実験によると，夏季ブルーム初期の沈降粒子の$\delta^{13}C_{org}$は植物プランクトンの早い成長速度を反映して相対的に重い値(約-23‰)を示すが，ブルーム後期では軽い値(約-26‰)にシフトすることが報告されている（Handa *et al.*, 1992)．本研究でも$\delta^{13}C_{org}$は生物源オパール量(B-K. Khim, 私信)が高い時に約-23‰～-20‰と重い値を示し，生物生産が高かったことを示唆している．コア間での比較を行った結果，両コア地点とも最終融氷期に生物生産が高くなることが分かった．しかし一方で，LHB-4bPC 地点は氷期でも数千年の周期で生物生産が高くなることも分かった．LHB-3PC では$\delta^{13}C_{org}$と$\delta^{15}N$ の相関がみられなかったのに対し，LHB-4bPC では$\delta^{13}C_{org}$が重い値の時，$\delta^{15}N$ は軽い値を取るという逆相関がみられた．この軽い$\delta^{15}N$ はその時代に湧昇流が強化されたことを示唆している．これらのプロキシー変動より，低緯度側に位置する LHB-4bPC 地点の生物生産は主に湧昇流(Anderson *et al.*, 2009)や Weddell Gyre などの表層循環による栄養塩の供給が大きく関与していることが考えられ，それよりも南極大陸側に位置する LHB-3PC 地点では融氷に伴う成層化や氷期に堆積した風成塵の供給によって生物生産が影響を及ぼされていると考えられる．本研究から得られた結果より，南極前線よりも南側の南極表層水の生物生産量は数千年スケールで変動しており，最終融氷期や氷期の一時期でも生物生産量が高くなることが明らかとなった．これは，南大洋における湧昇流の強弱や生物ポンプの駆動効率と大気 CO_2 濃度変動の関係を考える上で重要な基礎データになるであろう．

マンガンクラストの主要構成元素(Fe,Mn)の鉱物・化学形態と含有有用金属元素(Co)の濃集

理学コース　地球科学分野　　佐　藤　久　晃

マンガンクラスト(以下，クラスト)は非常に遅い速度(数mm/m.y.)で成長している．成長方向に平行な断面を顕微鏡下で観察するとμm～数十μmスケールの柱状，または層状の成長構造が見られる．この構造は，クラストの構成粒子である鉄・マンガン酸化物の不均質性や，クラストの成長に伴って取り込まれる堆積物粒子(砕屑物，生物遺骸等)の混入等によるものと考えられる．また，クラストは微量金属元素(Co，Ni，Cu，Ti，Mo，V，Pt，REE等)を取りこんでいるが，この金属元素がどのような化学形態でクラスト内に存在しているかは十分に分かっていない．Koschinsky and Halbach(1995)によると，鉄酸化物とマンガン酸化物の粒子がそれぞれ特定の金属を濃集して結合し,マンガン鉱物のvernaditeを生成するとされている.その中でMn酸化物(Mn^{4+})とFe酸化物(Fe^{3+})が一定の割合で変動していると考えられているが、その粒子は0.01 μm程度と非常に小さいために効果的な実証方法がない.

クラスト内での金属元素の存在状態や化学形態が解明されれば，クラストの成因環境や分布が明らかになるとともに，資源量評価や資源探査・採掘への貢献が期待できる．そこで本研究では，クラスト内部の微細成長構造と主成分・副成分金属元素の関連性を明らかにすることを目的として，μmスケールでの組成分析を統計的に処理した．分析は高知大学海洋コア総合研究センターの電子線マイクロアナライザー(EPMA)と高知大学理学部のエネルギー分散型X線分光器(EDS)を用いて行い，主成分金属元素(Mn，Fe)と副成分金属元素(Co)との相関関係や組成変動の要因を考察した．分析箇所は亀裂や砕屑物粒子が比較的少ないクラスト内部の柱状構造に沿って直線的で長い箇所(直線距離で約2mm～3mm,年代で約50～100万年間)において線分析，また，その線に沿うような形で定量分析を行った．MnとFeの関係性の有無が水深、海域、またはその他の環境に依存するかを検証するために、小笠原海台と拓洋第５海山(小笠原海台から東南東へ約1000km離れた遠洋の海山)の試料を用いた。

その結果，小笠原海台の水深約1000mの試料では主成分のMnとFeには逆相関関係が見られた一方で，拓洋第５海山の水深約3000mの試料においては一部を除いてMnとFeの間に逆相関関係は見られない．浅い水深の1000mの試料では逆相関関係が見られたことから、MnとFeの相関関係は主に水深に依存する可能性が高い.この要因として,海水準や水深1000m付近の酸素極小層が変動し,酸化還元環境が変化したことが可能性の一つとして挙げられる．小笠原海台、拓洋第５海山のどちらの試料においても副成分元素のCoはMnと正の相関関係が見られたことから,鉄酸化物ではなく,マンガン酸化物がCoの金属イオンを選択的に濃集すると同時に、Coを含まないFe酸化物が希釈していると考えられる．　浅い水深ではMnとFeはそれぞれ40%～60%と15%～25%、深い水深ではそれぞれ10%～40%と5%～30%の間で変動し、vernaditeとFe，Siを含む砕屑物起源の粒子を端成分として，マンガンクラストの主要元素（Mn,Fe,Si）が変動していると考えられる.

斜長石のカソードルミネッセンス像に記録された マグマ溜りプロセス - 小豆島・田ノ浦複合岩体の例 -

理学コース　地球科学分野　　松井一貴

香川県小豆島の田ノ浦半島には花崗岩類，ハンレイ岩 - 閃緑岩層状岩体，および多様な岩脈類で構成される田ノ浦複合岩体が分布している．ハンレイ岩 - 閃緑岩層状岩体は厚さ数 cm～数 m のハンレイ岩層と閃緑岩層の互層からなり，成層構造の成因は Aggrading magma chamber floor model (Wiebe and Collins, 1998)で説明できる(Ishihara et al.,2003)．本研究では，このモデルにおけるハンレイ岩と閃緑岩の形成プロセスの差異や，同層状岩体と他の岩型の関係が，斜長石にどのように記録されているかを明らかにするため，カソードルミネッセンス(CL)像及び CL スペクトルの解析を行った．CL とは電子線照射によって励起状態になった物質中の電子が基底状態に戻る際の発光現象である．CL の発光色や発光強度は物質中の構造欠陥や不純物元素(微量元素)の種類や量を鋭敏に反映する．

上記の層状岩体を構成するハンレイ岩，および閃緑岩中の苦鉄質包有岩(MME)に含まれる斜長石のカラーCL像は，コアでは淡青～淡黄緑色，リムでは暗紫色を示す．一方，閃緑岩中の斜長石は全体的に黄緑色を示し，内部には暗紫色のパッチが点在する組織を示す．これに加えて，鉱物粒間や角閃石に伴われて青色のコアを持つ0.数㎜程度の斜長石がしばしば認められる．両者とも暗紫色のリムを有し，内部とリムの境界は弱い融食形を示す．

ハンレイ岩，MME，および閃緑岩中の青色発光を示す斜長石コアのCLスペクトルは類似しており，波形分離を行った結果，2.7eVと3.0eV付近に比較的強い発光ピークを示す成分が見出された(図1)．2.7eV付近のピークはAl-O$^-$-Al欠陥に起因すると考えられる．一般に，アルミノケイ酸塩ではAl-O$^-$-Al欠陥は高温状態から急冷されることで形成されやすい(Lee and Stebbins, 2000; Dubinsky, and Stebbins, 2006)．また，3.0eV付近のピークはTi^{4+}によるものと考えられる．アルカリ長石ではTi^{4+}に起因するピークの強度とTi含有量は正の相関を示しており(Lee et al., 2007)，斜長石でも同様の関係を示すと考えられる．また，斜長石のTi含有量は高温環境下で結晶化したものほど高い傾向を示す(Smith and Brown, 1988).

これらのことから，閃緑岩中の青色発光を示す斜長石のコアは高温状態から急冷される環境下で結晶化したものであると推定できる．そして，これらはハンレイ岩マグマが閃緑岩マグマと混合する過程で，ハンレイ岩マグマ中の斜長石が閃緑岩マグマに取り込まれた捕獲結晶である可能性が高いと考えられる．このような捕獲結晶の存在は，従来のように全岩化学組成に基づいてマグマの成因や組成変化を論じることの危険性を示唆する．

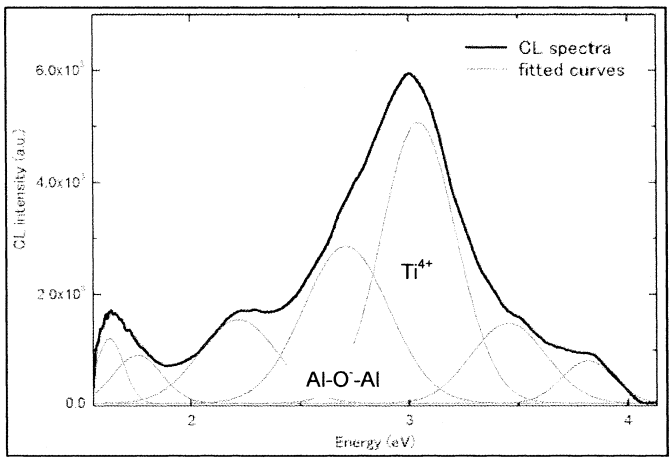


図1　青色コア(閃緑岩中斜長石)の CL スペクトルから分離された波形

東部南海トラフ海域におけるメタンハイドレート・コアの堆積層解析

理学コース　地球科学分野　　山崎涼子

本研究では2004年にJOIDES Resolution号において第二渥美海丘で掘削された基礎試錐「東海沖～熊野灘」コア2本(α1,α2)と、2011年にちきゅうで掘削された第一回海洋産出試験事前調査井のコア1本(β)を使用した。採取されたコアは、メタンハイドレートの生成環境の解明や、生産手法に関わる基礎物性の測定に広く利用されている。本研究はメタンハイドレートが生成される場の周辺の海洋地質学的背景や基礎的な堆積物情報を得ることを目的とした。

サンプリングは10ccキューブを用いて、約20cm間隔で行った。サンプルは真空凍結乾燥後、63μmのメッシュで水洗いし、粗粒堆積物を分離した。洗浄後のサンプルから堆積物の観察を行い、浮遊性有孔虫 *Globorotalia infrata* を数10個体ずつ(～40個)を拾い出し、酸素同位体比測定用試料とした。また、真空凍結乾燥の前後と洗浄後に秤量し、含水率や乾燥密度などの堆積物の個別物性データも得た。

α1及びα2サイトでは、コンポジット・コア長325mについて400サンプルの酸素同位体比測定を実施した。その結果、ほぼ5周期の酸素同位体比カーブが明らかになった。得られた酸素同位体比カーブ及び火山灰データをもとに、推定された堆積年代は320mbsf付近で72万年前、コア最上部には欠落が想定され、22万年程度と見積もられることから、コア全体の平均堆積速度は0.64m/kyであった。

標準的同位体比カーブ(LR04)と対比することで、年代を決定できるコントロール・ポイントを設定し、年代が特定できた区間ごとの平均堆積速度を算出した。これによると、110mbsf付近を境界に堆積速度が急変したことを示していた。この境界付近では、同位体比カーブには明瞭な時間的ギャップが見られず、堆積速度だけが大きく変化している。変化している位置より下位では堆積物の回収率が悪く、急変点を正確に特定できないが、110mbsf付近(100-120m)であると推定される。この付近を境に上位では急激に速度が遅くなり、その傾向はコアトップまで継続している。一般的に正常な堆積物では、堆積速度の急変は堆積環境の大きな変化を意味することが多い。しかし、ここでは岩相が砂を多く含む砂泥互層から、一気に泥勝ちの地層に変化していること、回収率もこの付近の層準から変化していることを考えると、何らかの構造的変化が考えられた。実際にこの周辺海域では地滑り地形が確認されており、ここも地滑り堆積物の存在が示唆されている。このコアでは、堆積速度の急変点とコア観察による地滑り面がほぼ一致すること、また年代的ギャップが見られないことから、地滑りが同じ層理面で起き、同層準の堆積物が滑ってきたと考えられる。

βサイトでは、コア長150mについて200サンプルの酸素同位体比測定を実施した。酸素同位体比カーブをもとに得られた堆積年代は150mbsf付近で66万年前、コア最上部にはαサイトと同じく欠落が想定され、25万年程度と見積もられることから、コア全体の平均堆積速度は0.36m/kyであった。αサイトと同様に堆積速度の急変点が92m付近に見られ、コア観察から得られた地滑り面と一致している。その地滑り面から上部と下部に分けると、それぞれの堆積速度はαサイトとほぼ一致している。

結論

αサイトに関してはメタンハイドレート胚胎層直上部までの酸素同位体比層序を確立し、コアの年代が明らかになった。年代が確定したことで海底面下320mの堆積物の平均堆積速度が明らかになったが、110mbsf付近に堆積速度の急変点があり、同海域で問題になっている地滑り面と一致することがわかった。β2サイトも同様に海底面下150mまでの平均堆積速度から、92mbsf付近に堆積速度の急変点が確認された。αサイトとは18mの深度差がみられた。こちらも、想定されていた地滑り面と一致し、同一層準滑りと断定された。

今回の研究により、はじめてメタンハイドレート胚胎層までの年代・堆積速度が明らかになった。また、地震探査とコア観察で見られた地滑り面を、堆積速度の急変点で証明し、堆積物の移動過程を推定した。

二枚貝殻の酸素同位体比分析による水温年較差の推定：鮮新世穴内層の例

理学コース　地球科学分野　　山田　悠人

高知県室戸半島西岸に分布する唐の浜層群穴内層には，古土佐湾の環境が詳細に記録されている．この穴内層下部から温暖種を多く含み，*Bathytormus foveolatus* と *Callista chinensis* を中心とする貝類群集が産出する．その生息環境は群集構成種より，外洋に面した水深20m程度の温暖な浅海域と推定できる．北ほか(2009)によると，この産出層準は約 3.1－3.0Ma に相当する．二枚貝は殻を付加成長させることから，殻形成時の海水情報(特に水温など)を殻に記録していると考えられているため，本研究では，この群集の化石及び，土佐湾産の現生二枚貝の酸素同位体比測定を行った．

酸素同位体比測定の試料として，化石標本では *Bathytormus foveolatus*，*Callista chinensis*，*Meretrix lamarckii*，*Glycymeris albolineata*，*Glycymeris fulgurata*，*Anadara* sp. の 6 種，現生標本では，土佐湾の *Amusium japonicum japonicum*，*Callista chinensis* の 2 種を用いた．この 7 種において殻表面観察から，成長が停滞し形成されたと推定される段差・凹みが確認できた．これを成長輪と呼ぶ．その後，各個体ともハンディルーターで殻頂部から腹縁部にかけて連続的に削り，粉末試料を得た．測定は高知大学海洋コア総合研究センターの安定同位体分析システム MAT253 で行った．

その結果，すべての個体で成長輪の形成と連動する同位体比の変動が認められた．*B. foveolatus* は低水温の冬季付近で成長が停滞し，*C. chinensis*，*G. albolineata*，*G. fulgurata* は高水温の夏季付近で成長が停滞していることがわかった．また，*M. lamarckii* は冬季付近と夏季付近で成長が停滞していることがわかった．また，δ180 の重いピークから軽いピークまで間の変動に注目すると，一時的に同位体比が重くなるパターンを示す個体が現生と化石両方にみられた．現生，化石どちらも生息水深を考えると，酸素同位体比変動が淡水の影響を受けるとは考えづらく，冬季から夏季にかけて，水温が一時的に下がる現象があると考えられる．2010 年の土佐湾の水温データ(以下土佐湾水温データ)からも，水深20m付近で七月に水温が下がっている．これは梅雨の時期と重なっており，その影響である可能性がある．つまり，3.1－3.0Ma の土佐湾には梅雨が存在していた可能性が考えられる．

次に，変動幅に注目してみると，*M. lamarckii* の 3.97‰が最大で，以下順に *G. albolineata* の 3.06‰，*C. chinensis* の 2.57‰，*B. foveolatus* の 2.05‰，*G. fulgurata* の 1.97‰，*Anadara* sp. の 1.40‰と，同層準からの産出にも関わらず，大きく異なることが明らかとなった．この要因としては，（1）個々の標本が記録している年が異なるため，年ごとの変動を表している，（2）異なる生息場の二枚貝が暴風時の水流により移動して化石化した，（3）個々の種が殻を形成する季節が種ごとに異なるため，等が考えられる．（1）については，複数個体の分析により，その妥当性を判定することができる．（2）については，1‰の変動はおよそ 4℃の水温変化を示すことから，水深 100m 以上の大規模な移動を想定する必要があるため，（2）の可能性は低い．今のところ，変動幅の違いが顕著であることから，(3)の可能性が高いと考えている．

さらに，*M. lamarckii* の変動幅が 3.97‰であることから水温換算すると，16℃程度の水温年較差があったことが示唆される．土佐湾水温データより，水深20m付近における水温年較差は13℃程度であるため，3.1－3.0Ma の土佐湾において現在と同等かそれ以上の水温年較差があったことが明らかとなった．

天皇海山列北部から採取された海洋コアの古海洋学的研究

理学コース　地球科学分野　　米　津　直　人

【目的】

北西太平洋は，海洋生物による海洋表面の二酸化炭素分圧を下げる効果が最も高い海域の一つである．特に，二酸化炭素濃度が 100 ppm 近く低下していた氷期には，ダストによる鉄の供給によって海洋表層の生物生産が増加したという説（Morley *et al.*, 1987）や，逆に，opal を指標として生物生産が低下をした説（Narita *et al.*, 2002 など）があり，未だはっきりした結論には至っていない．そこで，本研究では北西太平洋の天皇海山列北部で採取された海洋コアを用いて古環境復元を行い，その検証を行うことを目的とした．

【試料と分析】

学術調査船「白鳳丸」による KH-10-2 次航海において，天皇海山列北部（47° 39.48N, 169° 15.48E, 水深 2,197 m）から海洋コア試料 CR-25（マルチプルコア：28 ㎝，ピストンコア：1250 ㎝）が採取された．コア試料の岩相は，860 cm を境に，上部ユニットと下部ユニットに分けられる．上部ユニットは，Ice Rafted Debris（以下，IRD）が多く産出し，diatom bearing silt to clay と foraminifer bearing silt to clay の互層よりなる．下部ユニットは IRD をほとんど含まない diatom ooze からなる．上部ユニットには，肉眼観察により 3 枚のテフラが確認され，上位から T-1（108-111 cm），T-2（250-257 cm），T-3（330-332 cm）とした．本コアから浮遊性有孔虫 *N. pachyderma* および *G. bulloides* と底生有孔虫 *Uvigerina* spp.を拾いだし，安定同位体比質量分析計（MAT253）で酸素・炭素同位体比を測定した．また，堆積物中の＞250 ㎛の陸源砕屑粒子を IRD とみなしてカウントし，1g 中の粒子数とフラックス（grain cm^{-2} kyr^{-1}）を求めた．

【結果と考察】

●年代モデルは，放散虫生層序（上栗，私信）から上部と下部ユニット境界を含む上部ユニットの 7 層準で年代が決定され，上部と下部ユニット境界は 2.7 Ma であった．さらに最上部から 400 ㎝で，底生有孔虫（*Uvigerina* spp.）の酸素同位体比と酸素同位体標準カーブ（LR04）との対比が可能であり，計 14 点のコントロールポイントが得られた．コアトップは約 120 ka（MIS 5e），約 400 ㎝は約 630 ka（MIS 16）に対比された．テフラ層厚を除いて計算された 0—400 ㎝の堆積速度は，0—76 ㎝で 1.2 ㎝/kyr，76—189 ㎝で 2.8 ㎝/kyr，189—330 ㎝で 0.45 ㎝/kyr であり，平均堆積速度は 1.1 ㎝/kyr であった．特に，76—189 ㎝（MIS 7 に相当）で相対的に高い値を示した．また，マルチプルコアは LGM まで到達していると考えられる．

●3 層のテフラ，T-1，T-2，T-3 の堆積年代は上記の年代モデルからそれぞれ 220，300，500 ka と推定された．火山ガラスの主要化学組成および屈折率に基づき，町田，新井（2003）や本海域近傍で報告された ODP Leg.145 (Cao *et al.* 1995）と比較したが，対比されるテフラはみいだされなかったため，未記載のテフラである可能性がある．

●本海域への IRD の供給は，上記の年代モデルから，約 2.7Ma 前以降に始まったことが明らかとなった．年代が詳細に決定した上部 400 ㎝における IRD フラックスは，MIS7 にピークがみられ，最大約 800（grain cm^{-2} kyr^{-1}）を示した．また，氷期-間氷期サイクルとの明瞭な関係はみられず，過去の報告例（John and Krissek, 1999 ほか）と整合的である．北西太平洋における氷山の給源とされるクリル - カムチャッカ弧（Krissek, 1999）に近い Site 882 において確認された MIS 6，および 8 におけるピークは本コアでは確認されなった．そのため，約 300 ㎞南方に位置する本研究サイトには，MIS 6 と 8 に放出された氷山は到達していないが，MIS 7 では同様に到達していたと考えられる．

●氷期から間氷期への移行期，すなわち間氷期前期にかけて $\Delta\delta^{18}O$（*Uvigerina* spp. − *G. bulloides*）が縮小することから，湧昇が強まった可能性が示唆され，海洋表層の生物生産も大きく変化したと考えられる．

辺彩色完全グラフの2頂点の次数和を指定した異色全域木

応用理学コース　情報科学分野　　白川　洋介

数学の一分野であるグラフ理論は，頂点の集合とそれらをつなぐ線の集合からなる”グラフ”と呼ばれる構造の性質について研究する学問である．頂点と頂点をつなぐ線を辺と呼ぶ．グラフ理論は、ネットワーク理論やアルゴリズムとデータ構造など、情報科学分野で広く応用されている．身近なものには鉄道路線図がある．鉄道路線図は，駅を頂点，駅と駅をつなぐ路線を辺とみなせばグラフの一種である．鉄道路線図では，駅と駅の間の距離や配置，線路の曲がり具合などは，実際のそれを正確に反映していない．利用者にとっては駅と駅の「つながり方」，つまり，駅（頂点）がどの路線（辺）で結ばれているかが重要であるため，線路が実際にどのような曲線を描いているかといった幾何的情報は捨象されている．

このように,「つながり方」に着目して抽象化された「点とそれをむすぶ線」の概念がグラフであり，グラフが持つ様々な性質を探求するのがグラフ理論である．つながり方だけではなく,「どちらからどちらへ向かってつながっているか」をも問題にする場合は，辺に矢印をつける．そのようなグラフを有向グラフと呼び，矢印のないグラフを無向グラフと呼ぶ．本研究では無向グラフのみを扱う．

グラフ理論の一分野として，グラフ着色分野がある．これは，ある条件を満たすようにグラフの頂点や辺に色を塗ることができるかを調べたり，既に頂点や辺に色が塗られたグラフが与えられた時に，どのような構造が潜んでいるのかを調べる研究分野である．前者は,「どのような地図も隣国どうしの色が異なるように４色で塗り分けることが出来る」という四色定理が有名である．後者は,「６人いれば互いに知り合いの３人組か，互いに知り合いではない３人組のどちらかが存在する」というラムゼー定理が有名である．ラムゼー定理は,「６頂点の完全グラフにおいて，それらの１５本の辺が赤と青で塗り分けられているときに，どこかに赤い三角形か青い三角形のどちらかが存在する」と言い換えることが出来る．ここで，完全グラフとは，全ての２頂点間を辺でつないだグラフのことである．

ラムゼー定理は３本とも色が同じ三角形の存在を示す定理である．一方，全ての辺の色が異なる部分構造の存在に関する研究がある．全ての辺の色が異なる辺着色グラフのことを異色グラフと呼ぶ．1996年にBrualdiとHollingsworthは,「$2n-1$色で辺彩色された$2n$個の頂点の完全グラフは，n個の辺素な異色全域木に分解できる」と予想した．本稿ではこの予想をBH予想と呼ぶ．辺彩色とは，同じ頂点から出る辺の色が全て異なるように辺に着色することである．グラフ同士が辺素であるとは，それらのグラフが共通の辺をもたないということである．異色全域木とは，基のグラフの全ての頂点を持ち、全ての辺の色が異なる木のことである．これまでに，異色全域木に関する様々な研究が行われている．

辺彩色された完全グラフに異色全域木が存在することは，異色全域starが存在することから明らかである．ここで，starとは，中心となる１つの頂点から他の全ての頂点へ辺が１本ずつ出ているだけのグラフである．辺彩色の定義より，辺彩色された完全グラフには任意の頂点を中心点とする異色全域starが存在する．しかし異色全域starは，BH予想において分解される異色全域木の候補には成り得ない．なぜなら，異色全域starを候補に選んでしまえば，その中心点xに接続する全ての辺をその異色全域starが使いきってしまい，分解される他の異色全域木はその中心点xをつなぐ辺を持てないからである．

したがって，BH予想において分解されるそれぞれの異色全域木の最大次数には制限がある．そこで，次数を制限した異色全域木の存在を示すことはBH予想の解決にとって重要であろう．同研究室の永田，周は任意の１点xと任意の整数$k(1 \leq k \leq n-3$又は$k=n-1)$に対し，xの次数がkとなる異色全域木の存在を示した．本研究はその結果を利用して，任意の２頂点の次数の和を指定できることを示した．すなわち，Gを辺彩色完全グラフ$K_n(n \geq 4)$とする．x_1, x_2をGの２つの頂点とする．kを，$2 \leq k \leq n-2$又は$k=n$を満たす整数とする．このとき，Gにはx_1, x_2の次数の和がkとなる異色全域木が存在することを証明した．

複数のプレゼンテーション・リハーサル結果を比較検討するためのデータ閲覧方法

応用理学コース　情報科学分野　　白山 裕美子

近年，大学などの教育機関や企業における知的生産の場では，仲間内によるフィードバックを得て，発表者の知識を洗練化したり，発表スキルの向上を図ることを目的として，プレゼンテーション・リハーサルが行われることが多い．それに伴い，各コミュニティーには，発表スライドやレビュアからの指摘，議論結果など，多様なデータが作成・蓄積される傾向にある．本研究では，このデータをプレゼンテーション・データとよぶ．

発表者の知識の洗練化や，メンバ間の知識の共有や継承を行うには，プレゼンテーション・データを適切に学習リソースとして有効活用することが望ましい．しかし，発表者はスライドを作成する際に，自身の行った前回のリハーサルに関するデータのみを参照するなど，蓄積されたデータのごく一部を参照するに留まることが多い．また，連続した複数回のリハーサルを単位とする活用を想定していないため，最終的なプレゼンテーションがどのような経緯で完成に至ったかなどを参考にできないのが現状である．

本研究では，これらの問題を解決するために，複数のプレゼンテーション・データをユーザのニーズに応じた視点で比較して見比べることで，発表者の知識状態の変遷や，他者との違いを確認させることが有効ではないかと考えた．そこで本研究では，同一の発表者による複数回のプレゼンテーション・データを関連づけて管理し，発表者の活用目的に応じてデータを横断的に比較・検討できるデータ閲覧方法の提案を行った．

さらに，本研究では，提案した方法にもとづき，ユーザの利用目的に応じたの多様な視点から，プレゼンテーション・データを比較・検討を可能とする「プレゼンテーション・データ閲覧システム」の設計と試作を行った．本システムのインタフェースには，左側に文字情報によるプレゼンテーション・データの概要，右側にリハーサル実施時期を表した年表，各プレゼンテーションにおけるスライド画像の列やスライド切り替えタイミングなどを図的に表現する複数の情報提示パターンを定義し，左右の情報の組み合わせにより1つのプレゼンテーション・データをレコード表現する方式を考案した．本表現を用いることで，ユーザは発表者名や発表目的などのキーワードをもとに検索を行い，その結果を各々の差異を認識し易い状態で複数並べて比較することが可能となった．また，インタフェース上に提示する各レコードには，文脈的に予測されるユーザのニーズに対応するためのリンクを埋め込むことで，マウスクリックにより複数の視点を行き来しながら横断的なデータブラウジングを可能とするナビゲーション機能もあわせて実装した．

以上より，本研究では，従来の一般的なデータベースに見られる一覧性を主としたデータ参照方法に比べ，蓄積されたデータをより有効に活用できる方法を実現できた．これにより，初学者に対するプレゼンテーション教育に関して，スライド作成における典型的な作例やリハーサルを通じた改善方法などの例示による支援の可能性を示すことができた．

学習活動促進のための学習目標アウェアネスを提示するウェブ調べ学習環境の構築

応用理学コース　情報科学分野　　田所 亮

学習中に知識や理解不足から生じる行き詰まりを解決するためには，教材や文献などを参考にその問題への知識や理解を深めようとする調べ学習がよく行われる．その中でもウェブ上のリソースを参考に行う調べ学習を本研究ではウェブ調べ学習と呼ぶ．本研究ではウェブ調べ学習を補助するツールとしてソーシャルブックマークに着目している．ソーシャルブックマークとはユーザが興味・関心を持ったウェブページをウェブ上にブックマークするウェブサービスである．複数のユーザのブックマークが集まることで集合知が形成され，今話題となっているページを得ることや自分と似た嗜好を持つユーザをお気に入りにしてそのユーザのブックマークも取得し有用なページを得ることができる．ソーシャルブックマークを用いることで日常的に興味・関心のある情報を取得でき，またウェブ調べ学習で知り得たページをブックマークとして整理できる．しかし一般的なソーシャルブックマークはウェブ調べ学習のために開発されたツールではないためウェブ調べ学習にそのまま利用すると以下の2つの問題が生じる．問題点(1)：ブックマークすることしかできないため知識の定着が期待できない．ウェブ調べ学習で知り得た情報への知識や理解を深めるには行き詰まりを解決した手順を振り返らせ，まとめさせることが重要であるが，他のツールを利用しない限り難しい．問題点(2)：学習目標を意識していないブックマークが存在する．本研究において学習目標とは学習目的を達成するための具体的な目標であり，例えば“ウェブアプリケーションを作る”という学習目的を持った学習者に“Cookieの取得方法が分からない”という行き詰まりが生じた場合，学習者はそれを解決するため“Cookieの取得方法を知りたい”という学習目標をもつ．ブックマークはこのような学習目標を基に行われたウェブ調べ学習中に登録されるものだけではない．友人やTwitterから知り得た情報で“何かに役立つかもしれない”という思いからブックマークされるものもある．このようなブックマークには学習目標が意識されておらず何に役立つ情報なのかがはっきりしていないため，それが明らかにならない限り活用されない．

これらの問題を解決するため，本研究では以下の2つの提案を行う．提案(1)：逆引きリファレンス作成環境を提供する．逆引きリファレンスとは目的からそれを達成するための方法や手段を探す辞典である．学習者には学習目標を表す文を逆引きリファレンス項目の見出しとして登録させ，参考になったブックマークや引用を整理させ，学習目標を達成する方法をまとめさせる．ウェブ調べ学習により知り得た知識をまとめさせることで学習内容の深い理解が期待でき，問題点(1)を解決する．提案(2)：学習目標アウェアネス提示ツールを提供する．学習者のブックマーク履歴から現在の学習目標や学習者に潜在する学習目標を推測し，推測した学習目標とともにそれに関連するブックマークを学習者に提示する．現在の学習目標を提示する目的は学習目標を持っているにも関わらずブックマークするだけでまとめが書かれていない状況を防ぐことであり，これにより提案(1)の環境の利用を促す．潜在的な学習目標を提示する目的は問題点(2)のような学習目標を意識していないブックマークが“何に役立つ”情報なのかを意識させることであり，ブックマークを振り返るきっかけを与え学習活動を促す．

本論文では主に提案(2)のアウェアネスを提示する手法とそれを実装したツールについて述べる．提示する学習目標とそれに関連するブックマークを算出するアルゴリズムや提示を行うタイミングなどアウェアネス提示に関する手法やそれを実装した本ツールの構成，また本ツールの評価実験とその考察について述べる．

評価実験は本ツールを情報系の学生と教員合わせて10名に利用してもらい行った．評価実験の目的は提案(1)の逆引きリファレンス作成環境の利用を促進できるかどうかと問題点(2)のようなブックマークを振り返るきっかけを与え学習活動を促すことができるかどうかを検証することである．実験期間中アウェアネス提示を受けた被験者は4名おり，ブックマークの再訪問や逆引きリファレンス項目作成がアウェアネス提示をきっかけに行われる事例が確認できた．また，アウェアネス提示を受けなかった被験者に比べると継続的に逆引きリファレンス項目作成やブックマーク登録が行われた．以上により本研究で提案するアウェアネス提示を行うことで提案(1)の逆引きリファレンス作成環境の利用の促進や問題点(2)のようなブックマークを振り返るきっかけを与え学習活動を促すことができると考えられる．

VLSI と SiP レイアウト設計における自動配置配線の研究

応用理学コース　　情報科学分野　　寺　田　翔　太

近年，高性能で安価な電子機器が市場で求められ，そのコア部品である VLSI や SiP の高性能化技術が望まれている．VLSI（Very Large Scale Integration）とは，トランジスタ素子をチップ上に数億程度まで集積した電子回路のことで，多機能・高性能のための製造微細化技術が重要である．SiP(System in a Package)とは，システムレベルを構成する多数の VLSI チップを 1 つにした実装部品のことで，多数のチップ配線を配置し性能保証する技術が重要である．

VLSI と SiP には，個別の設計課題がある．VLSI の設計課題としては，信号品質保証問題が挙げられる．VLSI の製造微細化技術にともない，信号配線間の近接による信号干渉（クロストーク）が原因となり性能保証ができなくなっている．また SiP の設計課題としては，自動配線技術が上げられる．SiP では異なる特性の VLSI を実装に伴う電気特性の考慮が不可欠で，従来は人手で設計しているが，チップ集積数の増大で配線数が増え今後は人手配線が困難と予想されている．

これらの設計課題に対する従来技術と問題点は，次のとおりである．まず VLSI のクロストークの回避技術では，その原因が配線形状であることから配線設計の修正技術が中心で，配線間隔を広げることや，シールド配線の挿入などがある．しかし高密度な配線ではこれらの領域確保ができず，また配線経路変更で新たに信号遅延を生じる課題が残る．次に SiP 自動配線技術では，BGA（Ball-Grid-Array）や CSP（Chip-Scale-Package）など構造に特化した手法が中心で，電気的影響を考慮した配線手法は提案されていない．

本論文は，これら VLSI のクロストーク回避技術の課題と SiP 自動配線の電気的影響を反映する自動配線手法について提案するものである．提案するロストーク回避技術は，配置レベルからの改善手法で，まず配線形状推定とクロストーク評価関数を新たに導入し，これらにより配置改善する．本手法を適用した実回路（8 ビット CPU）では，約 75%の並走距離を回避することが判明している．またこれらをより効率よくおこなうための ECO（一部改善法）法も提案し，処理時間の短縮が図れることを明らかにした．提案する SiP 自動配線技術は，配置手法をベースとした配線手法で，確率論的配置手法に基づき配線長や配線交差，配線相互のスペーシングなどの評価関数で電気的制約が反映できる配線手法である．いくつかの SiP 配線例で実験したところ，他の配線手法では得られない配線相互の制約を反映した配線形状を作り出すことが判明した．

なお残された課題としては，VLSI クロストーク回避配置手法では，更なる実験による検証の実施と，SiP 配線手法では，より実用的な SiP 回路で多層配線による評価を行うことである．

以上，本研究により，VLSI 製造及び SiP 製造において高性能化，低コスト化が期待でき，近年の設計技術の 1 つが解決されたと考えられる．

プレゼンテーション・リハーサルにおけるレビュアの指摘を収集・整理・検討するための議論支援システム

応用理学コース　情報科学分野　　徳永 勝也

近年，コンピュータを用いたプレゼンテーションは，他者に対する情報伝達の手段として，社会において幅広く実施されている．また，大学などの高等教育機関では，プレゼンテーションを通じたコミュニケーション能力の訓練を目的として，発表練習としてプレゼンテーション・リハーサルを実施する場合も多い．プレゼンテーション・リハーサルは，仲間内による批評・批判を通じた能力向上を図るという点において，ピアレビューとよばれる作業の一種である．リハーサルでは，聴衆であるレビュアは発表に対する評価を行い，発表後にそれらの意見にもとづいた議論を通じて，プレゼンタの知識の改善を行う．このように，議論はプレゼンタにとって，レビュアからの指摘を受けることで自身の知識の問題点を認識し，それらの検討を通じて問題点に対する改善案を得るための重要な過程である．しかし，実際にはレビュアが発表の問題点に気づかず指摘を得られない，指摘された問題の原因を特定できないなどの理由から，その問題に対する改善案を得られないまま検討を終えてしまう場合があり，リハーサルの効果を十分に得られないことも多い．

本研究では，先に挙げた問題を解決するため，レビュアの指摘を効果的に収集・整理・検討する議論支援方法を提案した．通常の議論ではレビュアが指摘する毎に指摘の検討を行うが，本支援方法では，まず，発表に関する情報を必要に応じて各レビュアに与え，より詳しい指摘を各レビュアごとにすべて書き出させ，収集する．次に収集された指摘を各指摘が指す原因の箇所ごとに分類・整理することで検討箇所を特定する．そして，検討箇所ごとに発表に関する情報を参照しながら検討を行う．この検討を全ての検討箇所に対して行うことにより，参加者が感じた問題点をすべて網羅した上で，適切な改善方法を議論から得られる．

本研究では以上の方法を実現する為の議論支援システムの開発を行った．本システムは,プレゼンタのPCの画面をスクリーンに投影し，参加者全員がノート型PCを用いてLAN環境に接続しながら，以下の３つの過程を経て議論を進行させるための支援環境である．

(1) 指摘の収集：収集には，先行研究として筆者の所属する研究室で開発されているレビュー支援システムを用いる．本システムでは，LAN環境を利用して，発表の様子を撮影したムービや使用したスライド画像などの情報を活用し，レビュアに指摘をコメント文として作成させ，それらを収集・蓄積する．

(2) 知識の整理：各レビュアは，レビュー支援システムで得た情報を読み込んだ本システムのサーバシステムにクライアントアプリケーションからログインすることで，自らが作成したコメントと発表に関する情報を取得する．プレゼンタも同様にサーバにログインし，取得したスライド画像を用いてプレゼンテーション構造を作成する．プレゼンテーション構造は各スライドに上位構造として役割レベルや全体レベルを関連づけ，発表全体の構成を階層的に表現したものである．これに各レビュアがコメントをマッピングすることで，同一箇所へのコメントがまとめられ，検討箇所ごとに整理される．

(3) 改善案の検討：この段階では，全体構成の確認やコメントの分布を把握するために，プレゼンテーション構造を主とした画面と，検討箇所に関するスライドや時間などの検討に必要な情報を表示する2つの画面を切り替えながら検討作業を行う．検討作業中は，全てのクライアントの画面を同期することにより，各レビュアが自身のクライアントで情報を表示させると同時に，プレゼンタの画面を投影したスクリーンにも情報を表示させ，参加者全員が同じ情報を参照しながら議論を進めることができる．

本システムを用いて，学会発表を控えた院生のリハーサルにおける運用実験を行ったところ，50件のコメントが収集され，議論を通じて34件の改善案が得られた．今回の運用実験では，50件あったコメントを30件の検討箇所に整理し，すべての検討箇所に対して検討を行うことにより29件の具体的な改善案としてまとめることができた．これにより従来の議論方法で起こっていた，指摘の原因となる箇所が特定できず改善案を得られないまま検討が終わってしまうという問題を解決できていることが確認できた．また，検討にリソースを与えてやることにより，指摘の段階で気付けなかった5件の問題点にも気付き，改善案を得ることができた．以上のことから，本システムを用いることで，収集された指摘を効果的に利用してリハーサルの有効性を高められることが確認できた．

各種非水溶媒－水混合溶媒における有機ハロゲン化物のソルボリシス反応に及ぼす塩効果

応用理学コース　応用化学分野　青木　翔

【序論】

ソルボリシス反応における塩効果を説明するための研究が多くなされてきたが，濃厚塩(>1.0 mol dm^{-3})の効果は定量的かつ包括的には説明できていない。当研究室では，これまで MeOH－水，アセトン－水，1,4-ジオキサン－水，MeCN－水，DMF－水およびスルホラン－水、DMA－水混合溶媒中においてハロゲン化アルキル(RX)等のソルボリシス反応に及ぼす濃厚塩効果を研究してきた。S_N1 基質に及ぼす金属イオン効果を，アルカリ金属またはアルカリ土類金属イオン(M^+, M^{2+})と基質から生じるハロゲン化物イオン(X^-)間の化学的相互作用に基づいて説明してきた。有機溶媒や高濃度の塩の混合により孤立した水分子が生じ，それらはバルク水としての性質を失い，エーテルのように振舞うといった変化が起こると示唆されてきた。つまり、高濃度の塩等が存在することで水の構造性が破壊され，水の性質が変化し，「二水素エーテル」のようになっており，金属陽イオンと陰イオン間でクーロン相互作用以上の相互作用が起こると考えられる。本研究では，75 vol% DMSO-H_2O 混合溶媒中におけるアルカリ金属及びアルカリ土類金属過塩素酸塩，特に $Mg(ClO_4)_2$ を追加したときの典型的な S_N1 基質、S_N2 基質及び S_N1－S_N2 中間的基質について検討した。

【結果と考察】

典型的な S_N1 基質，1-adamantyl bromide に金属過塩素酸塩を添加すると濃度の増加に伴い疑一時速度反応定数(k /s^{-1})は指数関数的に増加した。金属イオンの効果は Na^+＜Li^+＜Mg^+＜Ba^+の順に大きくなった。典型的な S_N2 基質に関しては過塩素酸塩を添加すると，逆に反応速度が減少した。Fig. 1 に示すようにカルボカチオンの安定性と金属塩効果との間に相関関係が得られた。金属イオンは基質から脱離したハロゲンと相互作用をし，カルボカチオン生成に寄与する。従って，より S_N1 性の高い基質のほうが金属塩効果は大きい。1-adamantyl bromide や 2-adamantyl bromide はその構造から S_N2 反応は起こらず，完全に S_N1 反応のみで進行する。従って金属塩効果はもっとも大きいと考えられ，実験結果はその予想を裏付けた。

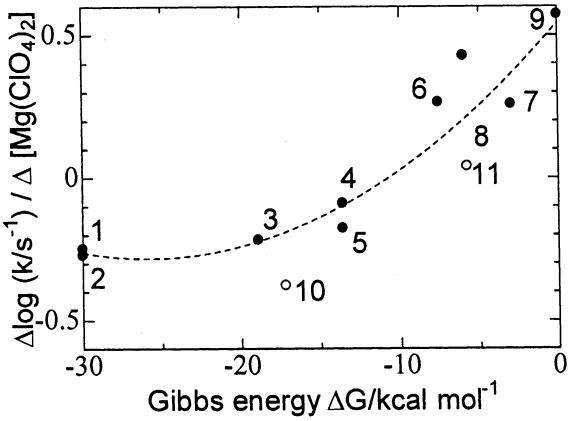


Fig. 1 The relation between the salt effects of $Mg(ClO_4)_2$ in 75% (v/v) DMSO-H_2O and the stabilities of carbocations. The stability of 1-adamantyl cation is taken as the standard value (ΔG = 0). Open and solid symbols represent aliphatic and benzyl compounds, respectively.

(1) hexyl-1-ylium, (2) butan-1-ylium, (3) butan-2-ylium
(4) cyclohexylylium, (5) cyclopentylium
(6) adamantan-2-ylium, (7) norbornan-2-ylium
(8) 2-metylpropan-2-ylium (chloride), (9) adamantan-1-ylium
(10) 4-nitro benzylium, (11) benzylium

金属過塩素酸塩添加により水溶媒の活量が減少するにも関わらず，ソルボリシス反応速度は増加する。これは濃厚塩共存により溶媒構造が変化し，その構造変化した溶媒中において基質からのハロゲン化物イオン(X^-)と金属イオン(M^+, M^{2+})間の直接的な相互作用によって安定なアダマンチルカチオンが生成するためであると結論された。

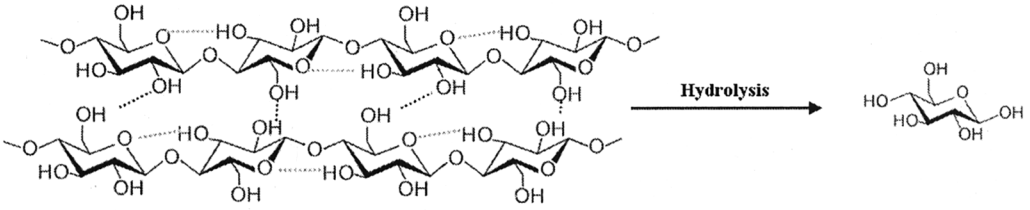
水蒸気法によるセルロースの加水分解

応用理学コース　応用化学分野　　飯田　祐己

1. 緒言

化石資源に代わるエネルギー供給源として，再生可能であるバイオマス資源が注目されている．その中でも最も豊富に存在するセルロースは，グルコースへの効率的な変換が求められている．しかしセルロースは，分子内及び分子間に多くの水素結合を形成することで，結晶性が高く緻密な繊維構造を持ち，化学的に非常に安定である．それ故，実用化に至る加水分解法は未だ確立していない．

気相の水分子は，液相の水クラスターよりセルロース固体内部のグリコシド結合にアクセスしやすく加水分解が促進されると期待し，本研究では水蒸気による新たなセルロース糖化法の開発を目的とした．また，この反応にギ酸を添加し，水蒸気法におけるギ酸の触媒効果を検討した．



2．結果と考察

セルロースの加水分解は密閉したオートクレーブにて行った．水熱法，水蒸気法及びギ酸を添加した水蒸気法の結果を Fig. 1 に示す．高温高圧の水（水熱）中でのグルコースの生成は 190 °C から始まり，最大収率は 210 °C 時の 11 C-%であった．一方，水蒸気中では，より低温の 170 °C からグルコースが生成し始め，最大収率もより低温の 200 °C 時の 18 C-%と向上した．次に，ギ酸を添加した水蒸気中では，グルコースの生成はさらに低温の 160 °C から始まり，最大収率もより低温の 190 °C時で 17 C-%得られた．これらの結果より，セルロースの加水分解は水蒸気によって促進され，ギ酸を添加することによってさらに促進されることが分かった．

セルロースの各加水分解においてグルコース収率が 20 C-%を超えなかったのは，グルコースの過分解が進行するためであった．そこで，グルコースを高収率・高選択的に得るために，生成したグルコースを途中で系外に取り出し，再度反応を行うことを検討した．各反応はグルコースの選択率が最も高かった条件で行った（Fig.2）．210 °C の水熱法では合計 22 C-%のグルコースが得られたのに対し，180 °C の水蒸気法では合計 40 C-%と大幅に増加した．また，ギ酸を添加した水蒸気法においては，さらに低温の 170 °C で合計 41 C-%の収率でグルコースが得られた．これらの結果から，より低温条件での反応がグルコースの脱水反応などの過分解を抑制したため，グルコースの収率が向上したと考えられる．

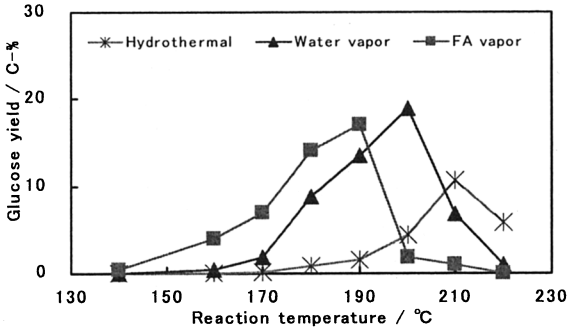


Fig. 1 Glucose yields by hydrothermal method (×), water vapor method (▲), and water vapor method with formic acid

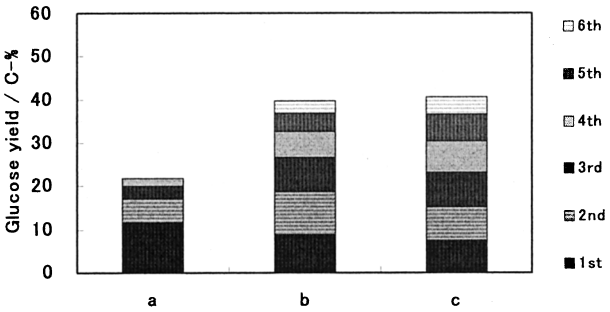


Fig. 2 Total glucose yields by hydrothermal method at 210 °C (a), water vapor method at 180 °C (b), and water vapor method with formic acid at 170 °C (c)

トリスチオラトコバルト(Ⅲ)錯体を用いた硫黄架橋多核錯体の合成と立体化学

応用理学コース　応用化学分野　　石ヶ休　正樹

1. 緒言

これまでに，L－システイン(L-H_2cys)などの含硫黄アミノ酸配位子をもつ[CoN_3S_3]型トリスチオラトコバルト(Ⅲ)錯体と Co(Ⅱ)イオンや種々の Co(Ⅲ)錯体との反応で，二核あるいは三核錯体が合成され，Δ_{LLL}-[Co(L-cys)$_3$]ユニットの絶対配置に注目した多核錯体の研究が行われてきた。

本研究では，L－システイン誘導体のL－システインエチルエステル(L-HcysEt)およびL－システインメチルエステル(L-HcysMe)を用いて合成した[CoN_3S_3]型錯体とAg(Ⅰ)イオンや Co(Ⅱ)イオン，Co(Ⅲ)錯体との反応を行い，生成した硫黄架橋多核錯体の構造とスペクトル特性について比較，検討した。

2. 結果と考察

[Co(L-cysEt)$_3$]は，[$CoCl_2(en)_2$]NO_3にL-HcysEtを3当量加え，pH7(**E-1**)もしくは8(**E-2**)に調整しながら，40℃で 30 分間撹拌することにより合成した。[Co(L-cysMe)$_3$]も同様の方法で pH6.4(**M-1**)に調整しながら反応することにより得た。得られた単核錯体は，[Co(L-cys)$_3$]$^{3-}$の UV/Vis 吸収，IR 吸収スペクトルと類似したスペクトル挙動を示したことから，fac(S)異性体を生成していることがわかった。

次に，得られた**E-1**，**E-2**，**M-1**と硝酸銀を2:3の割合で反応させることにより，青緑色粉末(**EA-1**，**EA-2**，**MA-1**)を得た。これらの錯体は単核錯体とは異なり水によく溶けること，ICP 分析より Co:Ag の比が 2:3 であることから，コバルトと銀イオンを含む多核錯体が生成していると考えた。UV/Vis 吸収スペクトルが，既報の[Ag_3{Co(L-cys)$_3$}$_2$]$^{3-}$と全領域にわたってよく対応していることから，同様の五核錯体を形成していると考えた(図 1)。CD スペクトルから，[Ag_3{Co(L-cysMe)$_3$}$_2$]$^{3+}$(**MA-1**)と[Ag_3{Co(L-cysEt)$_3$}$_2$]$^{3+}$(**EA-1**)は，$\Delta_{LLL}\Delta_{LLL}$体，[Ag_3{Co(L-cysEt)$_3$}$_2$]$^{3+}$(**EA-2**)は，$\Lambda_{LLL}\Lambda_{LLL}$体であると帰属した。

また，**E-1**，**E-2**，**M-1**とコバルト(Ⅱ)イオンを 2:1 の割合で反応させ，SP-Sephadex C-25 カラムを用いて分離した。UV/Vis 吸収スペクトルが，[Co{Co(L-cys)$_3$}$_2$]$^{3-}$と全領域にわたってよく対応していたことから，目的の三核錯体[Co{Co(L-cysEt)$_3$}$_2$]$^{3+}$(**EC-1**，**EC-2**)，[Co{Co(L-cysMe)$_3$}$_2$]$^{3+}$ (**MC-1**)が生成していると考えた(図 2)。さらに，**E-1**，**E-2**，**M-1**とコバルト(Ⅲ)錯体を 2:1 の割合で反応させることによっても，**EC-1**，**EC-2**，**MC-1** が生成した。これらの，CD スペクトルから，**EC-1**，**EC-2** では，$\Delta_{LLL}\Delta_{LLL}$，$\Delta_{LLL}\Lambda_{LLL}$，$\Lambda_{LLL}\Lambda_{LLL}$体，**MC-1** では，$\Delta_{LLL}\Delta_{LLL}$，$\Delta_{LLL}\Lambda_{LLL}$体が生成することを確認した。

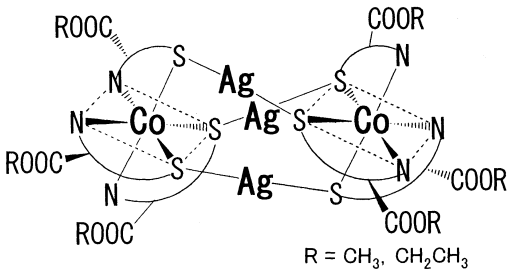


図 1. $\Delta_{LLL}\Delta_{LLL}$-[Ag_3{Co(L)$_3$}$_2$]$^{3+}$の構造(L=L-cysMe, L-cysEt)

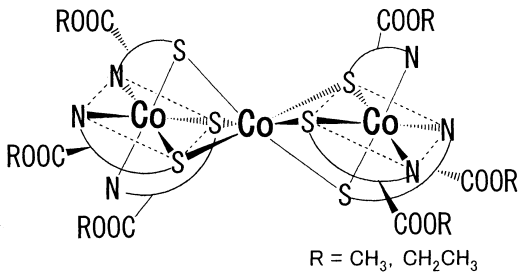


図 2. $\Delta_{LLL}\Delta_{LLL}$-[Co{Co(L)$_3$}$_2$]$^{3+}$の構造(L=L-cysMe, L-cysEt)

一連の反応において，得られた異性体の生成比は異なっていた。これらの結果は，[Co(L-cys)$_3$]$^{3-}$を用いた多核化反応とは異なっており，COO^-基と COOR 基では多核錯体の絶対配置に与える影響に違いがあると考えられた。

異性体を有するモノチオラトコバルト(Ⅲ)錯体を用いた硫黄架橋多核錯体の合成と立体化学

応用理学コース　応用化学分野　　岡﨑 麻紗

1. 緒言

当研究室では，これまでにモノチオラトコバルト(Ⅲ)錯体と硝酸銀を 2:1 または 1:1 で反応することにより硫黄架橋多核錯体を合成し，そのスペクトル特性についての検討を行ってきた。今回は，四座配位子トリエチレンテトラミン(trien)と二座配位子 2-メルカプト酢酸(H_2ma)または 2-メルカプトプロピオン酸(2-H_2mp)からなる[Co(L)(trien)]NO_3(L=ma or 2-mp)と硝酸銀を反応することにより得られる硫黄架橋多核錯体の構造とスペクトル特性について検討した。

2. 実験

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$，trien と H_2ma または 2-H_2mp を用いて Co(Ⅲ)錯体を合成し，イオン交換カラムにより 5 つの異性体を分離した(図 1)。得られた単核錯体の水溶液に硝酸銀を加え，遮光下 40℃で 4 時間撹拌することで多核錯体を合成した。

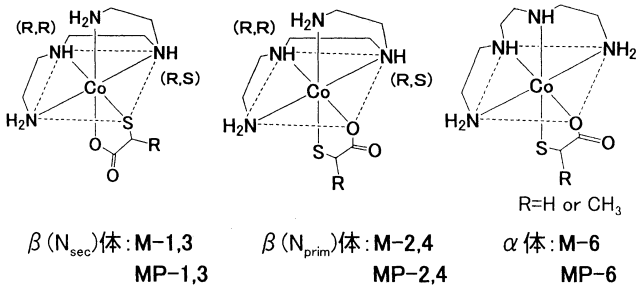


図 1. 単核錯体[Co(L)(trien)]$^+$(L=ma or 2-mp)の構造

3. 結果と考察

[Co(L)(trien)]$^+$(L=ma or 2-mp)錯体の異性体(**M-1,2,6**, **MP-1,2,6**)と硝酸銀をそれぞれ 1:1 で反応することで多核錯体を合成した。生成物の UV-Vis 吸収スペクトルは， d-d 吸収帯と電荷移動吸収帯が単核錯体よりも長波長シフトし，d-d 吸収帯はシャープになる傾向を示した。^{13}C NMR スペクトル，ICP 分析の結果(Co:Ag=1:1)も考慮して，tren(トリス(2-アミノエチル)アミン)錯体と同様な 12 核錯体[Ag_6{Co(L)(trien)}$_6$]$^{12+}$が生成していると考えられる。

単核錯体(**M-1,2,6**, **MP-1,2,6**)と硝酸銀を 2:1 で反応することにより得られた生成物の UV-Vis 吸収スペクトルは，全領域にわたって類似していたが，β(N_{prim})体からの生成物では 370-360nm 付近に肩吸収が観測された。^{13}C NMR スペクトルでは，trien 部分のケミカルシフト値は単核錯体とほぼ同様であったが，チオラト配位子の硫黄原子に隣接するメチレンまたはメチン炭素原子のケミカルシフト値は単核錯体と比べ 0.5-1.9ppm ほど低磁場シフトした。これらのことから，単核ユニット[Co(L)(trien)]$^+$の立体構造を保持したまま多核化反応が進行していると考えられる。構造を決定するために，**M-1** と **MP-1** からの生成物である **TM-1** と **TMP-1** について単結晶 X 線構造解析を行ったところ，2 つの単核ユニットの硫黄原子で銀イオンと橋かけした三核錯体[Ag{Co(L)(trien)}$_2$]$^{3+}$であることが確認できた(図 2)。

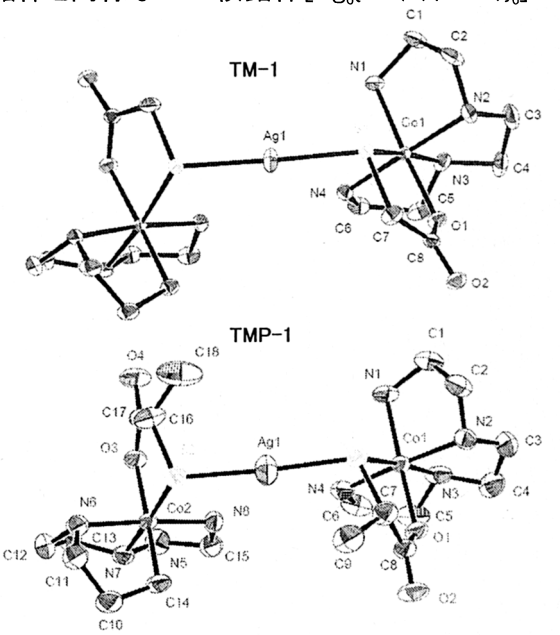


図 2.[Ag{Co(L)(trien)}$_2$]$^{3+}$の構造

UV-Vis 吸収や ^{13}C NMR スペクトルを比較すると，単核錯体では異性体特有のスペクトルが観測されたのに対して，3 核錯体と 12 核錯体では異性体どうしのスペクトルが類似し，チオラト硫黄原子の架橋によって異性体間で見られる性質の違いが小さくなることがわかった。

貴金属微粒子とスルホ基を持つ二元機能触媒の調製とその触媒特性

応用理学コース　応用化学分野　岡田真実

緒言　持続可能な社会を実現するためには，再生可能なバイオマスを石油の代替資源として用いることが重要である．また，グルコン酸は医薬品の原料として使用されている工業的に重要な物質であり，現在は，デンプン等の多糖類を酵素法や硫酸法によりグルコースへ，さらに酵素法や貴金属触媒を用いてグルコン酸へ変換するという2段階反応で合成されている．この方法は高コスト，装置腐食，多段階反応等の欠点がある．そこで本研究では，活性炭に酸性活性点であるスルホ基と，酸化活性点である白金および金微粒子を担持した触媒を調製し，その触媒を用いて1段の反応によりデンプンをグルコン酸へ直接変換することを目的とした．さらに，セロビオースやセルロースなどの多糖やオリゴ糖からの変換も検討した．

実験方法　スルホン化活性炭(AC-SO_3H)は活性炭(AC)を濃硫酸処理した後温水で洗浄，続いてスルホ基の溶出を防ぐために水熱処理を行い，再び温水で洗浄して調製した．担持白金触媒 Pt/AC は H_2PtCl_6 を用いた含浸法により調製した．Pt/AC-SO_3H は Pt/AC を AC-SO_3H と同様にスルホン化処理して調製した．担持金触媒 Au/AC と Au/AC-SO_3H は，AC と AC-SO_3H から $HAuCl_4$ を用いたゾル固定化法によりそれぞれ調製した．触媒反応はバッチ式のテフロン内張りオートクレーブに入れ，常圧，空気中下で密閉し，120°C で反応を行った．

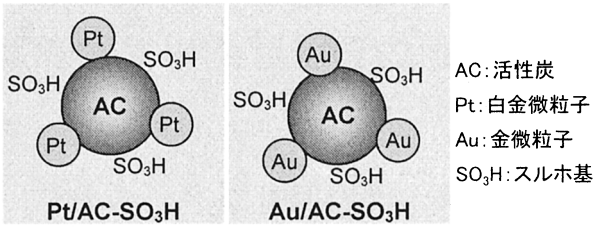


Figure 2 白金および金の二元機能触媒の構造図

結果と考察

各触媒を用いてデンプンの反応を行った結果を Figure 1 に示す．グラフの高さは水溶性有機化合物の全炭素量(TOC)を表している．AC では多くの有機化合物が活性炭表面に吸着されて TOC 値が低下したのに対し，AC-SO_3H ではグルコースが高収率(75 %)で得られた．また，Pt/AC と Pt/AC-SO_3H，Au/AC と Au/AC-SO_3H でもスルホン化した Au/AC-SO_3H や Pt/AC-SO_3H の方が加水分解生成物の収率は高く，スルホ基によって加水分解が進んだことが分かる．そして，Au/AC-SO_3H と Pt/AC-SO_3H はグルコン酸収率がそれぞれ 44 %, 61 %と高い値を示し，Au と Pt 微粒子により酸化が促進されたことが分かった．以上から，調製した触媒が加水分解能と酸化能を併せ持つことが分かり，特に Au/AC-SO_3H はグルコン酸の直接合成に優れた触媒特性を示した．

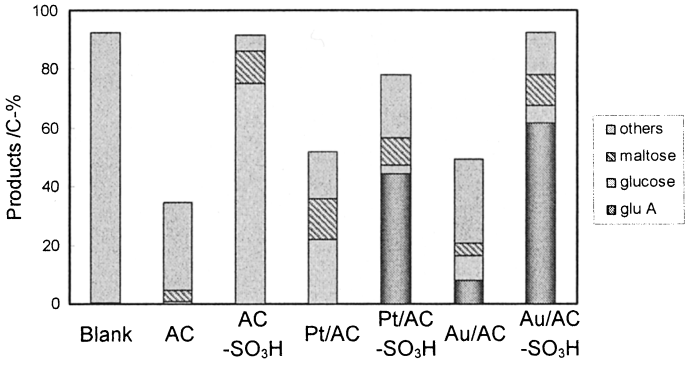


Fig.1 Starch reactions at 120°C for 24 h.

酸塩基指示薬を用いた天然水中における炭酸系成分分析法の開発

応用理学コース　応用化学分野　　川上　寛晃

【緒言】

天然水中の炭酸成分分析のためには、天然水の塩酸による滴定と滴定中の pH モニタリングが必要である。pH 測定法には電極法と比色法があげられる。比色法では、酸塩基指示薬を試水に添加し、任意の 2 波長（λ_1,λ_2）における吸光度比 R を計測し、この R とモル吸光係数比 e_1、e_2、e_3 及び酸解離定数 pK を用いて以下の式より pH を算出する。

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K - \log(e_2) + \log\left(\frac{R - e_1}{1 - R\frac{e_3}{e_2}}\right)$$

$$R = {}_{\lambda 1}A / {}_{\lambda 2}A$$

$$e_1 = {}_{\lambda 1}\varepsilon_{\mathrm{HI}} / {}_{\lambda 2}\varepsilon_{\mathrm{HI}} \qquad e_2 = {}_{\lambda 1}\varepsilon_{\mathrm{I}} / {}_{\lambda 2}\varepsilon_{\mathrm{HI}}$$

$$e_3 = {}_{\lambda 2}\varepsilon_{\mathrm{I}} / {}_{\lambda 2}\varepsilon_{\mathrm{HI}} \qquad e_3/e_2 = {}_{\lambda 2}\varepsilon_{\mathrm{I}} / {}_{\lambda 2}\varepsilon_{\mathrm{I}}$$

本研究では、比色指示薬のモル吸光係数比、e_1、e_2、e_3 と、酸解離定数 pK について、温度依存性と圧力依存性を調べた。温度依存性については、スルホフタル酸系指示薬（ブロモチモールブルーBTB、ブロモフェノールブルーBPB、フェノールレッド PR、チモールブルーTB、クレゾールレッド CR、メタクレゾールパープル m-CP、ブロモクレゾールグリーン BCG）、比較対象の指示薬として（ニュートラルレッド NR、メチルオレンジ MO）を取り上げ、圧力依存性については、BPB、BCG、BTB、PR、m-CP、CR を用いて調べた。

【結果】

一例としては、BTB の pH1.68、6.86、7.41、12.00 のスペクトルを示した。変色領域である pH6.86 と pH7.41 では明確な温度・圧力依存性が確認された。その結果、pH 変化に伴う等吸収点（499nm）とは異なる 535nm 付近では、温度・圧力依存性による影響が表れなかった。他の比色指示薬でも pH 変化に伴う等吸収点よりも高波長側に、温度・圧力依存性が表れない波長が確認された。これは、スルホフタル酸系指示薬の圧力傾向であると推測される。

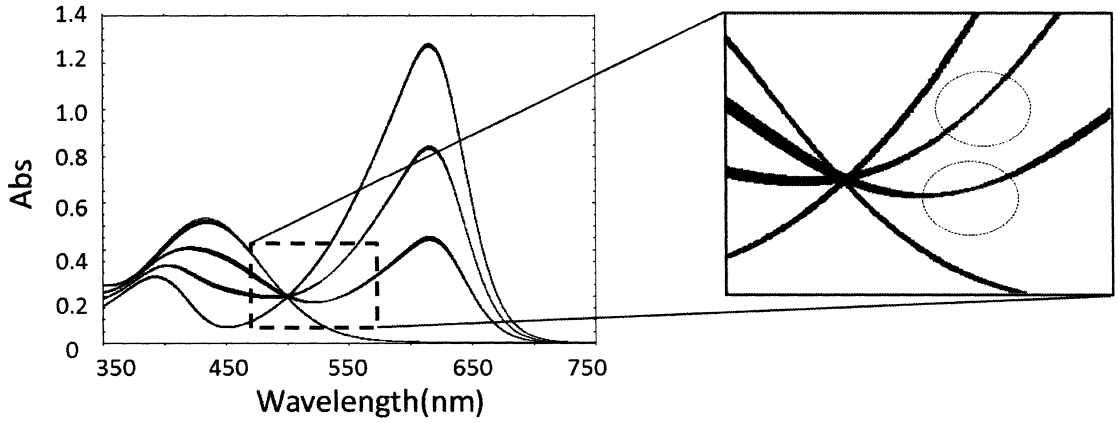


図 1：BTB の各 pH における圧力依存性

天然水の炭酸成分の測定に適している指示薬は、高 pH 領域では、圧力依存性の理論値との誤差が最少だったのは、m－CP であった。温度依存性では、BTB が理論値との誤差が最少であった。低 pH 領域では、BCG が圧力・温度どちらも依存性も誤差が少なく測定に最適だと判断した。

Wittig 反応における *E-Z* 選択性発現機構の解明

応用理学コース 応用化学分野 川上嘉英

1. 緒言

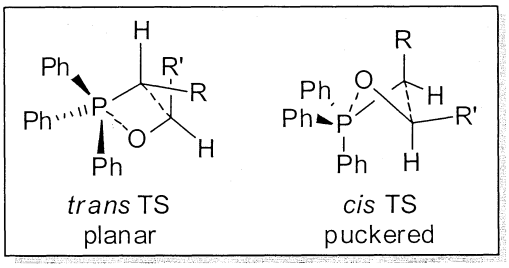
炭素 - 炭素二重結合を形成する代表的な反応には、a) Wittig 反応、b) Peterson 反応、c) Julia-Lythgoe/ Julia-Kocienski オレフィン化反応、d) metathesis の四つがある。中でも Wittig 反応は、発見から 60 年近く経った現在でも非常に有用な反応として幅広く使われているだけでなく、その関連反応や応用例が数多く報告されている。しかしながら、その反応機構の詳細は完全には明らかにされていない。そこで、実験と理論計算の 2 つの手法を用いて、Wittig 反応における選択性発現メカニズムおよび反応機構の解明を目的として研究を行った。

2. 実験及び理論計算

通常、イリドの安定性によって *E-Z* 選択性は異なり、安定イリドを用いた場合は *E* 体のアルケンが、不安定イリドを用いた場合は *Z* 体のアルケンが主生成物として得られることが多い。しかし、イリド置換基によっては *E-Z* 選択性が変化することが知られている。そこで、安定性の異なる種々のイリドを合成し、フェニルアセトアルデヒド (4) との Wittig 反応について検討した。また、同様の反応に対し分子軌道計算プログラム Gaussian 09 を用いて B3LYP/6-31+G(d) レベルでの理論計算を行った。

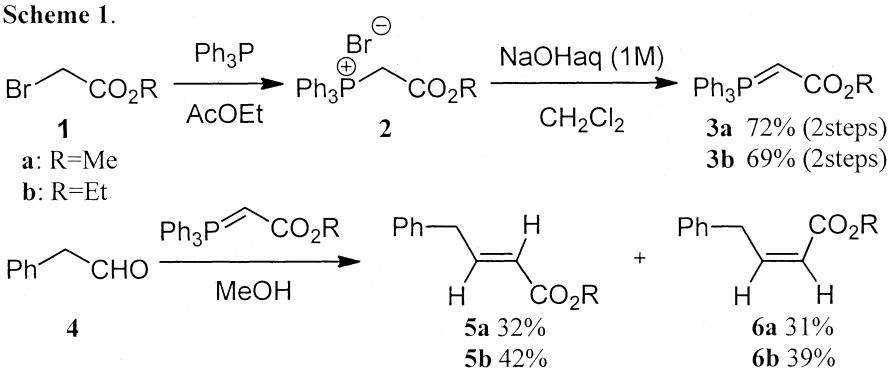
3. 結果と考察

安定イリドとして $Ph_3P{=}CHCO_2R$ (R = Me, Et)を用いた場合、R = Me では *E*/ *Z* = 54 : 46、R = Et では *E*/ *Z* = 51 : 49 となり、*E* 体生成の優位性はわずかであり、またアルキル鎖の長さを変えても選択性に大きな変化は起こらないことが明らかとなった。これらの結果は、現在最も広く受け入れられている遷移状態モデルである Vedejs モデルによって説明することができる。つまり、立体障害の相互作用により遷移状態のエネルギーが決まり、そのエネルギー差から *E-Z* 選択性が発現する。メチル基からエチル基への一炭素伸長では立体障害の差異は小さく、したがって遷移状態エネルギーにも大きな違いが見られず選択性の違いもわずかであったと考えられる。



Vedejs model

Scheme 1.



Saccharization of carrageenan by hydrothermal method

応用理学コース 応用化学分野　　高于涵

Currently researchers around the world have been investigating into different methods to produce sustainable fuels such as ethanol and biodiesels. They are usually using raw materials such as corn and soya beans. But the first generation biofuels have some land and life circle problem, so that research into the second generation biofuels offers the prospect of dealing with some of these concerns. In the second generation biofuels, the sea algae have attracted our attention. This is due to the fact that sea algae can survive in the toughest of conditions with extremely fast growth rate, and mass cultivation of sea algae can improve the nutritional index in the sea's environment. Sea algae contains quite a few polysaccharides, proteins, and residual low-molecular -weight compounds. Carrageenan is a family of polysaccharides extracted from red sea algal.

Carrageenan represents a class of sulfated galactans exhibiting a wide spectrum of chemical structures. They are share a common galactan backbone of alternating 3-linked-β-D galactopyranose (G) and 4-linked- -D-galactopyranose (D). They are classified according to the number and position of sulfate ester groups and by the presence or absence of a 3,6-anhydro bridge on the 1,4-linked unit. Usual methods for the decomposition of the carrageenan generally involve acid hydrolysis and alkaline treatment.

In this study, the conventional and microwave hydrothermal method was used to saccharize carrageenan in distilled water. Carrageenan is hydrolyzed to galactose, and then the as-prepared galactose is turned into ethanol by the fermentation using yeast. When the hydrothermal reaction proceeds, SO_4^{2-} ions are released in the solution. The fermentation requires the higher concentration (10-20%) of galactose without SO_4^{2-} ions. In this study, the effect of reaction condition, such as the reaction temperature, reaction time and carrageenan amount on the concentration of galactose was investigated in details, and the ion exchange method was proposed to remove SO_4^{2-} ions.

A mixture of carrageenan with different weights and 5mL distilled water was placed in a Teflon lined reactor and was heated in an electric oven or a microwave oven. In the conventional hydrothermal treatment, the best reaction condition for the concentration of galactose was 413 K, 4 h with 1500mg of carrageenan I. For the 540mg carrageenan II, the best reaction condition is 413K, 8h. In the microwave hydrothermal treatment, for the carrageenan I and carrageenan II, the reaction at 473K for 40min and 50min was best, respectively. We found that ion-exchanging resin was effective to remove SO_4^{2-} ions. The SO_4^{2-} ions were completely removed by repeated ion exchange with the ion-exchanging resin.

サレン配位子を有する金属錯体の電気化学的酸化還元反応に関する研究

応用理学コース　応用化学分野　　小松　大介

Introduction

シッフ塩基配位子であるサレン配位子を有する金属サレン錯体は，金属酵素や金属プロテインのモデル化合物として，昔からかなり研究されている。サレン配位子は，様々な誘導体を比較的容易に合成することができるため，光学活性部位を導入した金属サレン錯体を触媒として用いた不斉合成反応に関する研究[1,2]が，活発に行われてきた。加えて，電気化学的な触媒として用いた有機ハロゲン化物の脱ハロゲン化反応[3]に関する研究についても行われてきた。これまで，様々なサレン配位子を有する金属錯体に関する研究は，そのような触媒特性を調査するために行われたものが多く，電気化学的酸化還元挙動に関する基礎的な研究は，非常に報告例が少ない。そのため，本研究では，様々なサレン配位子を有する鉄，コバルト，ニッケル錯体の電気化学的酸化還元挙動を詳細に調べ，それらの特性を比較検討した。さらに，様々な電気化学的手法を駆使して，Co(II)salen(**Fig. 1**)の詳細な電気化学的酸化還元反応メカニズムの解析を行った。今回は, Co(II)salen の詳細な電気化学的酸化還元反応メカニズムの解析について報告する。

Results and Discussion

0.1 M *n*-Bu_4NPF_6 を含む CH_3CN 中における Co(II)salen のサイクリックボルタモグラムにおいて，Co(II/I)と Co(II/III)の可逆な酸化還元波が-1710 mV と-190 mV に現れた。そして，それぞれの酸化還元電流値に着目すると，Co(II/III)の電流値が Co(II/I)のそれより小さくなっていた(**Fig. 2**)。理論的には，電流値は同じ値を示さなければならない。そこで，それぞれの酸化還元電流値が異なる原因を追究するために, 回転ディスク電極(RDE)を用いるボルタンメトリーや高感度な測定を行うことができるフーリエ変換交流(FT-AC)ボルタンメトリーを行った。しかし，それらの結果も同様に，Co(II/III)の電流値が小さくなった。さらに，バルク電解によるクーロン数測定を行ったところ，Co(II/III)における反応電子数は，約 0.5-0.7 という結果が得られた。これらの結果から，**Scheme 1** のような反応メカニズムに基づいたシミュレーションのデータと，測定データとのフィッティングを行ったところ，全てのボルタモグラムにおいて非常に良い一致が見られた。したがって，Co(II/I)に対する酸化還元反応では, 単純な一電子反応が起こるのに対し, Co(II/III)に対する酸化還元反応では，酸化された Co(III)salen と Co(II)salen が，反応途中に二量体を形成すると示唆された。

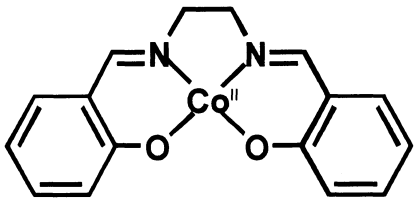


Fig. 1　Structure of Co(II)salen.

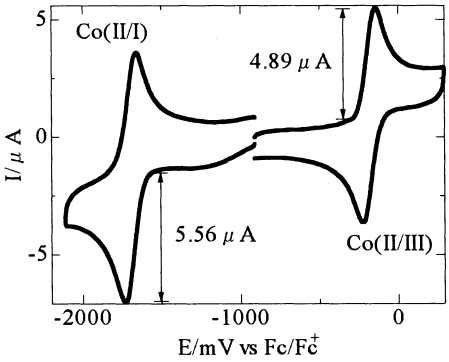


Fig. 2　A cyclic voltammogram of 0.25 mM Co(II)salen in CH_3CN containing 0.1 M *n*-Bu_4NPF_6.

$$\mathbf{Co(II)L + e^- \rightleftarrows Co(I)L}$$

$$\mathbf{Co(II)L \rightleftarrows Co(III)L + e^-}$$

$$\mathbf{Co(II)L + Co(III)L \rightleftarrows Co(II)L\text{-}Co(III)L}$$

Scheme 1　Proposed redox mechanism for Co (II)salen complex (L = salen).

Reference

[1] T. Katsuki, et al., *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990) 7345-7348.

[2] E. N. Jacobsen, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990) 2801-2803.

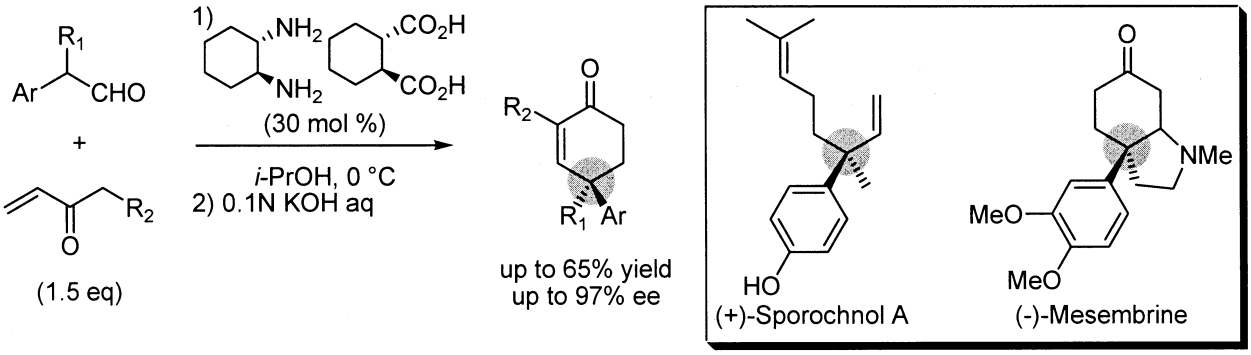
[3] T. Fukuda, et al., *Tetrahedron*, **21** (1997) 7201-7208.

新規有機不斉触媒反応の開発とそれを基盤とする光学活性天然物の合成研究

応用理学コース 応用化学分野 笹倉新葉

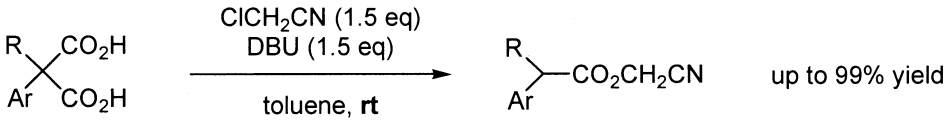
1. キラルジアミン触媒を用いた不斉ロビンソン環化反応；生理活性天然物合成への応用

ロビンソン環化反応は、カルボニル化合物と α, β-不飽和ケトンを、酸または塩基触媒を用いて対応するシクロヘキセノン誘導体へと変換する有用な反応である。この反応は、縮環した 6 員環構造をもつステロイドやテルペノイドなどの医薬品材料の合成で汎用される。最近、この反応系に対して、アミノ酸、あるいはその誘導体を有機不斉触媒として用いる研究が活発に展開されている。本研究では、キラルジアミン系有機触媒を用い、4 位に第 4 級不斉炭素中心を有するシクロヘキセノン誘導体を、高エナンチオ選択的に合成する方法を開発した。また、本反応を利用して、(+)-Sporochnol A 及び (-)-Mesembrine の不斉全合成を達成した。



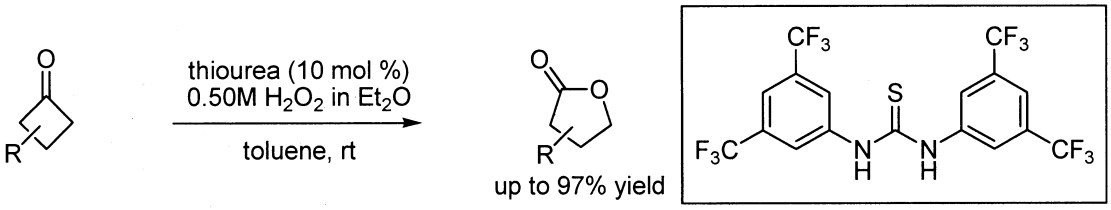
2. $ClCH_2CN$ / DBU を用いるアリールマロン酸類の脱炭酸 / シアノメチルエステル化

マロン酸エステル合成は、C-C 結合形成反応を介してカルボン酸の炭素鎖を伸長する最も基本的な手法のひとつである。これは通常、マロン酸エステルのアルキル化、加水分解、脱炭酸の 3 ステップで行われる。ここで問題となるのは、最終段階における脱炭酸であり、通常、高温での加熱条件を必要とする。本研究において、種々のアリールマロン酸が、クロロアセトニトリル、DBU で処理すると、室温での脱炭酸をともない、対応するシアノメチルエステルを高収率で与えることを見つけた。



3. 過酸化水素/チオ尿素触媒を活用したシクロブタノン類の新規 Baeyer-Villiger 酸化

Baeyer-Villiger 酸化は、過酸を用いてケトンを対応するエステルやラクトンへと変換する有用な反応である。本研究では、種々のシクロブタノン類に対し、チオ尿素触媒と過酸化水素を用い、望む Baeyer-Villiger 酸化を円滑に進行させ、望む γ-ラクトン化合物を高収率で得る手法を開発した。



糖類の加水分解及び脱水反応に及ぼす金属イオンの効果

応用理学コース　応用化学分野　　高山遼

緒言

これまでに当研究室では，水，水ーエタノール混合溶媒の構造性に及ぼす各種の酸及び塩の影響を検討してきた。水溶液中での糖類 glucronolactone (GL)と glucuronic acid (GA)間の平衡反応について，高濃度の共存塩によって，反応速度に違いが出るかどうかについて検討を行った結果，金属イオン添加によって反応速度が変化することがわかってきた。これは，高濃度の塩の存在下では水の構造が破壊され，水溶媒の性質が“プロトン性”から“非プロトン性”へと変化し，そのような溶媒中では糖のカルボン酸またはカルボン酸イオンと金属イオン間に化学的相互作用が働きやすくなるためであると考えられる。

本研究では糖の水溶液，または有機溶媒との混合溶媒に金属塩を溶解させ，旋光度変化を測定することにより，「金属イオンと糖間の化学的相互作用」を加水分解速度の変化に基づいて考察した。また，カルボキシル基と金属イオン間の相互作用によって pH が変化すると考えられるため，pH 変化に基づく検討を行った。

結果と考察

水溶液中では NaCl，$CaCl_2$，$BaCl_2$ などの塩濃度を増加すると，GA から GL，逆に，GL から GA のそれぞれにおいて，平衡に達するまでの反応速度が増加した（**Fig. 1**）。これは塩濃度を増加させることによって水の構造性が壊され，非水溶媒に近くなり，反応が進行しやすくなったためであると考えられる。これまでに，ヒドロキシル基やカルボキシル基と金属イオンとの相互作用が起こりうることが知られている。

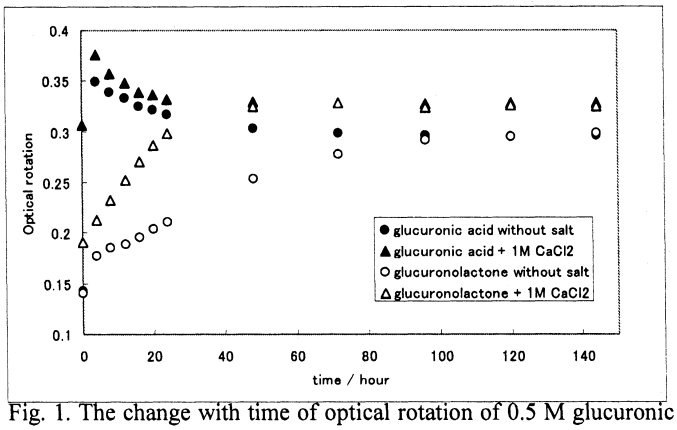
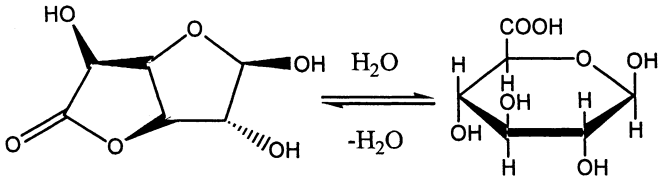


Fig. 1. The change with time of optical rotation of 0.5 M glucuronic acid and glucuronolactone solutions containing various concentrations of $CaCl_2$ at 50℃:
(●) 0 M for glucuronic acid; (▲) 1.0 M for glucuronic acid;
(○) 0 M for glucuronolactone; (△) 1.0 M for glucuronolactone.

エタノールー水混合溶媒については，エタノールの濃度を高めることにより，GL から GA への加水分解の反応速度定数は減少し，逆に脱水反応である GA から GL への反応速度定数は増加した。これは GL と GA の加水分解反応（**Scheme 1**）の平衡が，GL 側へ移ったことによると考えられ，さらに金属塩を加えると水溶液中と同様の反応速度の増加が見られた。

glucuronic acid または glucuronolactone 水溶液に金属塩を添加すると，いずれにおいても pH の低下が見られた。これは糖のカルボキシル基と金属塩との相互作用によりプロトンが放出されたためであると考えられ，pH の低下が反応速度の増加に影響していると考えられる。



Scheme 1. Equilibrium between glucuronolactone and glucuronic acid.

スルホ基を有する新規炭素系触媒の開発

応用理学コース　応用化学分野　中村　慎二郎

1. 緒言

現在，市販の酸触媒用イオン交換樹脂は，熱安定性が十分とは言えず，高温高圧中で利用できる固体酸触媒の開発が求められている．当研究室では，スルホン化活性炭（AC-SO_3H）が，水熱条件下における多糖類の加水分解反応において高い触媒活性を示すことを報告した[1)]．

本研究では，さらに高い触媒活性および，熱安定性をもつ固体酸触媒の開発を目指して，フェノール樹脂を焼成後，スルホン化した触媒(Fig. 1)(PBS-400-SO_3H)，AC-SO_3H(Fig. 2)，市販の Amberlyst 15，およびそれを焼成後にスルホン化した触媒(Fig. 3)(A15-400-SO_3H)の触媒特性，および，固体酸としての触媒活性の評価を行った．

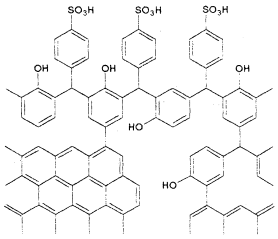


Fig. 1. PBS-400-SO_3H のイメージ図

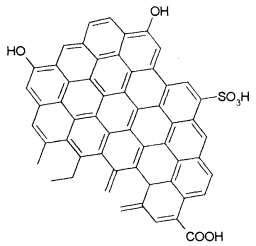


Fig. 2. AC-SO_3H のイメージ図

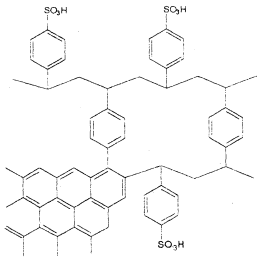


Fig. 3. A15-400-SO_3H のイメージ図

2. 結果・考察

フェノールとベンズアルデヒドを NaOH 存在下で加熱してフェノール樹脂を合成し，それを 400 ℃ で焼成後，濃硫酸処理によってスルホン化し，水熱洗浄して，PBS-400-SO_3H を得た．また，Amberlyst 15 を 400 ℃ で焼成後，濃硫酸処理によってスルホン化し，水熱洗浄して，A15-400-SO_3H を得た．

Table 1.に各触媒の触媒特性を示した． NaCl を用いた滴定は触媒表面に存在するスルホ基量，臭化テトラブチルアンモニウム(TBA-Br)を用いた滴定はマルトース分子がアクセス可能なスルホ基量を示している．NaCl 滴定から，重量あたり最もスルホ基が付加しているのは Amberlyst 15 であるが，TBA-Br の滴定結果から，マルトースがアクセスできるスルホ基は PBS-400-SO_3H や，A15-400-SO_3H のほうが多いことがわかった．A15-400-SO_3H は，二糖の加水分解に対して，市販の Amberlyst 15 や AC-SO_3H よりも明らかに高い触媒活性を示した．しかし，糖の重合度の高いデンプン対する触媒活性は．AC-SO_3H と同程度であるため，デンプンの加水分解において，触媒活性と有効なスルホ基量に比例関係はなく，酸強度や酸密度，吸着サイトなども関与していると考えられる．また，今回調製した PBS-400-SO_3H は，マルトース，デンプンの加水分解において非常に高い触媒活性を示した．

Table 1.各触媒の糖類の加水分解における触媒活性，各滴定法によって求めた酸性サイト

	グルコース収率(C-%)		酸性サイト /mmol・g^{-1}	
	マルトース	デンプン	NaCl	TBA-Br
PBS-400-SO_3H	96	63	2.8	2.9
AC-SO_3H	35	37	0.4	0.4
Amberlyst 15	40	4	3.4	1.4
A-400-SO_3H	85	42	1.8	1.8

糖類の加水分解条件：触媒 50mg, 9000 ppm 糖溶液 5 mL，分解温度 120 ℃，分解時間 6 h

酸性サイト測定条件：0.1 M NaCl または TBA-Br 溶液 20 mL，触媒 20mg, 0.01 M NaOH 滴定

1) A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Green Chem., 10, 1033 (2008); A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Top. Catal., 52, 801, (2009).

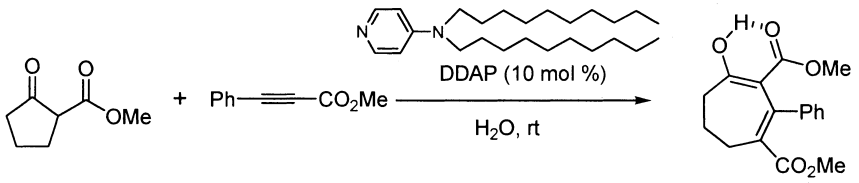
DMAP 関連有機触媒を用いる Michael 付加反応の研究

応用理学コース　応用化学分野　森髙真弥

近年、環境調和型有機合成プロセスの観点から、有機触媒を用いた不斉合成反応の開発が活発に行われている。本研究では、4-ジメチルアミノピリジン（DMAP）に代表される有機塩基触媒の有用性に着目し、新規 DMAP 関連有機触媒の開発、および DMAP 関連誘導体とチオ尿素触媒を組み合わせた新規触媒システムの開発による（不斉）Michael 付加反応への適用を検討した。

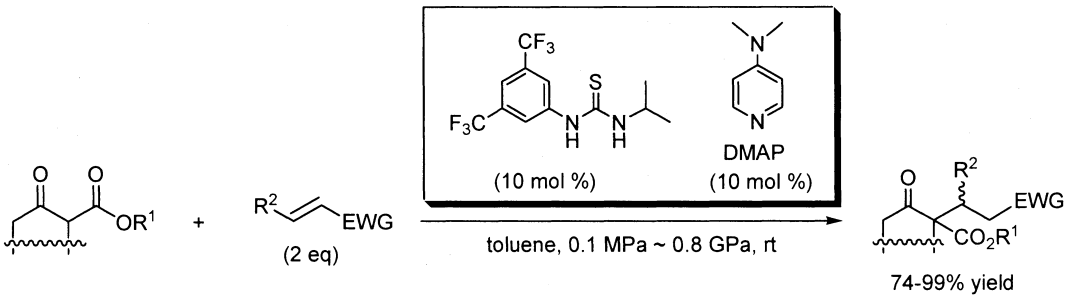
1. DDAP 関連有機触媒を用いる水中での Michael 付加反応

当研究室で開発した DDAP 触媒を用いて、水中での Michael 付加反応に対する基質一般性を検討した。その結果、種々の Michael ドナーおよびアクセプターに対して、本システムが有効にはたらくことが分かった。特に興味深いことに、シクロペンタノン-2-カルボン酸メチルとフェニルプロピオル酸メチルとの反応では、Michael 付加反応後、環拡大を起こしたと思われる 7 員環性化合物が生成することが分かった。



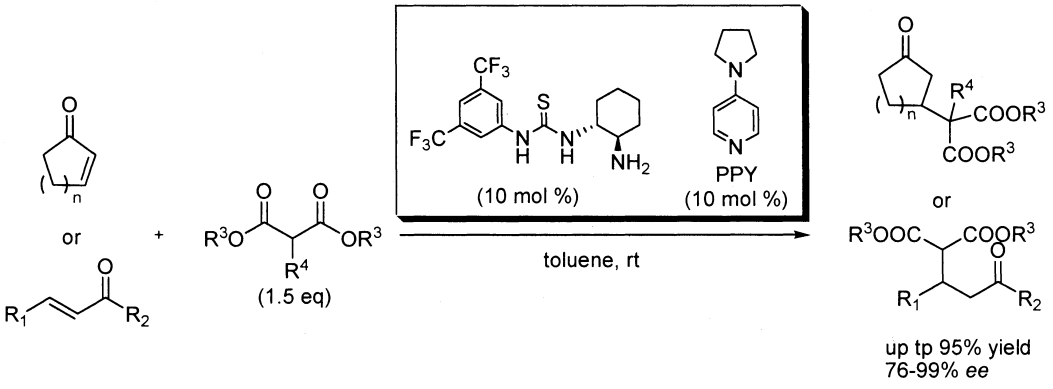
2. DMAP/チオ尿素新規触媒システムを用いた β-ケトエステル類の Michael 付加反応

DMAP を用いた新規触媒システム開発の研究の一環として、DMAP とチオ尿素を組み合わせた二重触媒を検討したところ、β-ケトエステル類の Michael 付加反応がスムーズに進行することが分かった。



3. PPY/キラルチオ尿素新規触媒システムを用いた不斉 Michael 付加反応

2 に示した知見をもとに、チオ尿素触媒を光学活性体とすると、マロン酸エステル類の不斉 Michael 付加反応が優れた不斉選択性で進行することを見つけた。



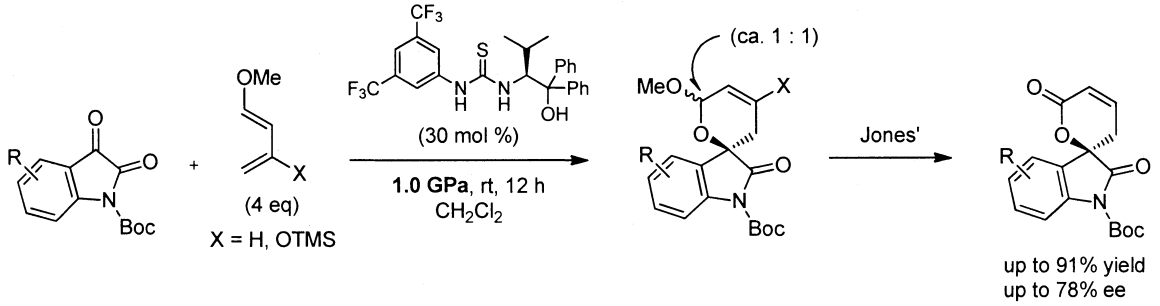
チオ尿素系有機不斉触媒／高圧反応を利用する不斉 Diels–Alder 反応の研究

応用理学コース 応用化学分野 山内智介

近年、環境調和型有機合成プロセスの観点から、有機不斉触媒を活用した合成研究が盛んに行われている。本研究では、チオ尿素タイプの有機不斉触媒を開発し、その水素結合形成能を利用して、不斉 Diels–Alder 反応への適用を検討した。

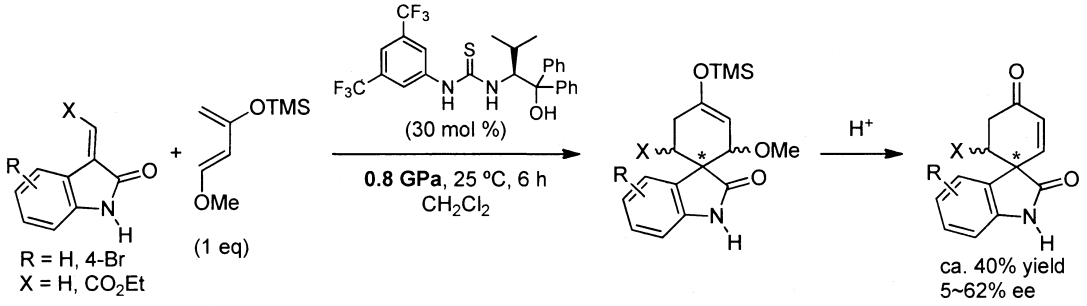
1. キラルチオ尿素系有機触媒を用いるイサチン類の高圧不斉ヘテロ Diels–Alder 反応

オキシインドール環の 3 位にヒドロキシ基を含む第四級不斉炭素中心を有する化合物は、多くの天然物や医薬品材料にみられ、その合成法の開発は盛んに研究されている。それを大別すると、次の二種に集約される。①イサチン類に対する不斉アルキル化、②3 位に置換基を有するオキシインドール類の不斉ヒドロキシ化。本研究では、全く新規なルートとして、有機触媒反応を利用したイサチン類のヘテロ Diels–Alder (HDA)反応に着目し、キラルチオ尿素触媒／高圧反応を利用した反応系の開発を検討した。種々の触媒をスクリーニングした結果、L-バリンから誘導したキラルチオ尿素触媒を用いたとき、不斉 HDA 反応がきれいに進行し、目的とするオキシインドール誘導体が高収率、高エナンチオ選択的に得られることを見つけた。



2. キラルチオ尿素系有機触媒を用いる活性メチレン化合物の不斉 Diels–Alder 反応

次に、1 の応用として、活性メチレン化合物の不斉 Diels–Alder 反応に対するキラルチオ尿素系触媒／高圧反応の適用を検討した。具体的には、L-バリンから誘導したキラルチオ尿素触媒存在下、ジエノフィルとして 3-メチレンオキシインドール類を、ジエンとして Danishefsky ジエンを用い、0.8 GPa の高圧条件下で検討した。その結果、化学収率・不斉収率では改善点を残すものの、目的とするスピロ置換型シクロヘキセノン誘導体を光学活性体として得ることに成功した。



新規ポリオキソメタレート錯体の合成および電気化学的酸化還元挙動の解析

応用理学コース　応用化学分野　　横山 宗佑

【緒 言】様々な溶媒中の酸性条件下において，MoO_4^{2-}やWO_4^{2-}などのイオンが縮重合することによって生成する無機高分子錯体を，ポリオキソメタレート錯体(POM)と呼ぶ。POM は，これまで長期にわたって，合成や構造解析などの基礎的な研究から，触媒化学や分析化学などの幅広い分野における応用的な研究まで進められてきた。しかし，現在も不明な部分が数多くあり，特に POM の生成反応メカニズムや酸化還元反応メカニズムを解明することは，POM の研究分野における１つの大きな課題である。

これまで，多くの POM は，水溶媒中において合成されてきたが，近年，SO_4^{2-}イオン等を含む POM が，水－有機混合溶媒中において特異的に生成することがわかった。POM は様々な性質を持つため，高機能性物質として注目されており，特に POM の酸化還元挙動は非常に興味深い。通常，中性溶液中において，多段階の一電子酸化還元波が観測される。その溶液に酸を添加すると，プロトネーションを伴い，酸化還元電位が正側へシフトし，二電子酸化還元波となる。これまで，この酸化還元反応メカニズムの詳細は不明であったが，最近，当研究室では，アセトニトリル中の Keggin 型$[XVM_{11}O_{40}]^{4-}$ (X = P, As; M = Mo, W)に含まれるバナジウム部位に関する酸化還元反応メカニズムを解明した。このように，種々のメカニズムを解明することにより，POM に関して，学術的にも応用的にも重要な知見を得ることができる。

以上の背景のもと，本研究では，中心にバナジウムを含む４つのKeggin型$[V(V_xM_{12-x})O_{40}]^{(3+x)-}$ (M = Mo, W; x = 0, 1)について，電気化学的手法と分光学的手法を併用し，電気化学的酸化還元反応メカニズムの解明を試みた。さらに，水－有機混合溶媒中における新規バナジウム置換モリブド硫酸錯体と新規タングストピロリン酸錯体の合成研究も行った。今回は$[V(VM_{11})O_{40}]^{4-}$の電気化学的酸化還元反応メカニズムの解析に関する結果を報告する。

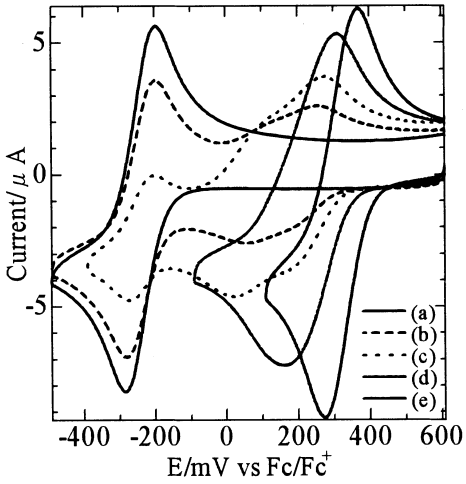


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 0.5 mM $[V(VW_{11})O_{40}]^{4-}$ in CH_3CN containing 0.1 M $(n\text{-}Bu_4N)ClO_4$ and various concentrations of CF_3SO_3H. $[CF_3SO_3H]$/mM = (a) 0; (b) 0.2; (c) 0.4; (d) 1.0; (e) 5.0. Scan rate=100 mV/s.

【結果と考察】支持電解質として$(n\text{-}Bu_4N)ClO_4$を含むアセトニトリル中における$[V(VW_{11})O_{40}]^{4-}$のサイクリックボルタモグラム(CV)を測定した（Fig. 1)。その結果，酸を添加する前は，-300 mV(vs. Fc/Fc^+)に還元波が現れた(Fig. 1(a))。EPR 測定から，この還元波は V(V/IV)に由来することが分かった。この溶液に酸を添加すると，元の-300 mV の還元電流値は減少し，正電位側に２つの新たな還元波が現れた(Fig. 1(b, c))。さらに酸を添加すると，２つの還元波が重なり１つの還元波となった(Fig. 1(e))。その後，さらに酸を添加すると，波形は変化せずに，酸濃度に応じて正電位側へシフトした。酸存在下における電解後の EPR や電解前の NMR 測定などの結果から提案した反応メカニズムを基にして CV のシミュレーションを行った。その結果，$[V(VW_{11})O_{40}]^{4-}$において，シミュレーションの結果と測定した CV とが一致した。$[V(VMo_{11})O_{40}]^{4-}$についても同様な実験を行い，電気化学的酸化還元反応メカニズムを解明した。

出芽ホヤの加齢関連遺伝子群と遺伝子再活性化機構の探索

応用理学コース　海洋生命・分子工学分野　　塩原 幹也

ミサキマメイタボヤは脊索動物門尾索動物亜門に属しており，表皮・囲鰓腔上皮・間充織細胞で構成する体壁が膨出して芽体を形成する，囲鰓腔壁出芽と呼ばれる無性生殖で増殖する．興味深いことに，ホヤ個体の寿命は 4-5 ヶ月だが，出芽した個体が同様の寿命を持ちつつ出芽するので，無性株としては既に 40 年以上生存し続けている．最近の研究は，ミトコンドリア呼吸鎖遺伝子群やポリコーム遺伝子が，加齢に伴い発現を低下し，出芽と共に再活性化されることを示した．しかし，加齢に伴って発現が変化する遺伝子は他にも多数存在すると予想される．これまでに，サブトラクション法を用いて加齢関連遺伝子群の探索が試みられ，*chytochromeP450* などが予備的に報告されている．本研究は，この予備的実験を引き継いで，出芽ホヤの加齢関連遺伝子を網羅的に探索することを第 1 の目的とした．第 2 に，加齢関連遺伝子の再活性化を調節する仕組みを探ることを目的とした．

サブトラクションの結果，MAPK（extracellular signal-regulated kinase，以後 ERK と省略），レチノイド X 受容体（RXR）などが加齢関連遺伝子の候補として新たに加わった．半定量的 PCR により，*PmERK* と *PmRXR* の遺伝子発現は，加齢個体で減少していることが分かった．*In situ* hybridization の結果は，*PmERK* の発現が芽体と若齢個体の表皮と囲鰓腔上皮でみられるが，加齢個体で発現が弱くなることを示した．*PmRXR* は，若齢個体の表皮，囲鰓腔上皮，間充織細胞で発現するが，加齢個体では殆ど発現がみられなかった．また，*PmP450* は加齢の進行に伴って表皮・間充織細胞で発現の減少が見られ，加齢個体では発現を検出できなかった．これらの結果は，*PmERK* と *PmRXR* が加齢に伴い発現を減少させる遺伝子であることを示すと同時に，若返り関連遺伝子であることを示唆している．

次に，*PmERK* と *PmRXR* を再活性化する仕組みについて調べた．ミサキマメイタボヤの芽体では，*PmERK* がレチノイン酸（RA）によって発現誘導を受けることが示唆されていた．本研究では，RA の複数の異性体を用いて上記の予備実験を検証し，*PmRXR* については初めて実験を行った．芽体を all-*trans* RA，13-*cis* RA，9-*cis* RA で処理すると *PmERK* の発現が増強した．all-*trans* RA と 13-*cis* RA は，過去の予備実験同様，表皮に強いシグナルが検出された．*PmRXR* は all-*trans* RA と 13-*cis* RA の処理で表皮・囲鰓腔上皮・間充織細胞に強いシグナルを検出した．9-*cis* RA 処理の場合，DMSO 処理の場合よりもシグナルが弱くなった．この結果は，9-*cis* RA が *PmRXR* の発現を抑制している可能性を示唆している．関連して，RXR とヘテロダイマーを形成する RAR への RA の効果を調べた．*PmRXR* と異なり，*PmRAR* は all-*trans* RA により誘導されるが，13-*cis* RA と 9-*cis* RA は発現に影響を与えなかった．

これらの結果より，*PmERK* と *PmRXR* は個体の加齢とともに発現が抑制される遺伝子であること，どちらの遺伝子も RA によって調節を受けることが明らかとなった．

カタユウレイボヤにおける遺伝子機能阻害法の開発

応用理学コース　海洋生命・分子工学分野　　西岡　雅都

本研究では，カタユウレイボヤ（*Ciona intestinalis*）における遺伝子機能阻害法の確立を目指した．カタユウレイボヤは，単純ではあるが脊索動物の体の特徴を備えている．そのため，この動物における分子発生学研究はますます重要になったが，研究の推進には簡便で効率のよい遺伝子機能阻害法の確立が求められている．MicroRNA（miRNA）は標的 mRNA の配列に相補的に結合することで mRNA の翻訳を抑制する．現在，多くの動物で microRNA を利用した遺伝子機能阻害法が普及している．ホヤにおいても miRNA を利用した阻害法の開発が試みられた．その阻害法では U6 snRNA プロモーターを利用して short hairpin RNA（shRNA）をホヤ胚の細胞内で発現させる．この shRNA は miRNA の生合成における中間体である precursor-miRNA（pre-miRNA）に相当する．しかし，shRNA を発現させる方法では，ホヤの遺伝子に対して十分な阻害効果が得られていない．一般に，生体内で miRNA が合成される際には，一次転写産物として約 1 kb ほどの primary-miRNA（pri-miRNA）が合成され，それがプロセッシングを受けて pre-miRNA を生じる．このプロセッシングの過程は，さまざまな調節を受けており，pre-miRNA 生産のための重要なステップと考えられる．そこで，私は，この過程が効率のよい miRNA 発現に必要であるのかも知れないと考え，ホヤゲノムから発見された pri-miRNA の配列を利用し，ホヤの細胞内でプロセッシングさせることで miRNA を効率よく発現させることを試みた．本研究では，神経と筋肉で発現する遺伝子のイントロン中に存在する miR-124 の pri-miRNA（pri-miR-124）を利用した．Pri-miR-124 を含むイントロンは EGFP のイントロン領域に挿入した．これにより，スプライシングによって pri-miRNA が切り出され，その一方で EGFP が緑色蛍光を発してくれることを期待した．実際にこの仕組みがホヤ胚で機能するか確かめるために，脊索で発現する *Ci-FoxA* のエンハンサー領域の下流に pri-miR-124 を含むイントロンを持つ EGFP をつなげたプラスミドを作製し，このプラスミドをエレクトロポレーションによりカタユウレイボヤ胚に導入した．しかしながら，脊索での特異的な緑色蛍光は確認されなかった．次に，メラニン色素の合成経路を構成する *Tyrosinase* 遺伝子を標的とした阻害実験を行った．この実験では，*Tyrosinase* のエンハンサーを使用して pri-miRNA を色素細胞特異的に発現させることを試みた．その結果，眼点付近の細胞で蛍光が検出され，期待通り *Tyrosinase* 発現部位でスプライシングが起きていることが明らかになった．しかし，色素細胞が欠損したホヤは得られなかった．

テトラヒメナ(*Tetrahymena pyriformis*)のアルギニンキナーゼは ミリストイル化によって繊毛膜に結合する

応用理学コース　海洋生命・分子工学分野　岡崎紀子

アルギニンキナーゼ（AK）は，細胞内において ATP のリン酸基をアルギニンに転移させ，ADP とアルギニンリン酸を生成する反応を可逆的に触媒する酵素である。AK は細胞内でのエネルギーの代謝に深く関与している酵素であり，原生生物から無脊椎動物において広く分布している。

AK は通常，分子量 40 kDa の単量体の酵素として機能している。しかし，遺伝子の重複と融合による 80 kDa の 2 ドメイン構造を持つ AK が存在することも報告されている。2 ドメイン型 AK は刺胞動物や軟体動物において発見されている。刺胞動物ヨロイイソギンチャクの 2 ドメイン型 AK は，切り離された各ドメインのリコンビナント酵素のそれぞれで活性が見られ，ドメイン間の相互作用もあるとされている。一方，軟体動物カイコウシロウリガイ AK では，2 ドメイン型の状態では各ドメインそれぞれに活性があるにも関わらず，切り離されたドメイン 1 には活性がなく，ドメイン 2 にのみ活性が確認されている。

本研究で用いた原生生物のテトラヒメナ（*Tetrahymena pyriformis*）には，40 kDa の AK（AKI）と 2 ドメイン型の AK（AKII）の両方の存在が確認されており，繊毛運動に関与することが指摘されている。また，本研究室のこれまでの研究において，AKI は繊毛に，AKII は細胞質に局在することが分かっている。このうち，AKI は N 末端に N-ミリストイルトランスフェラーゼ（NMT）の認識配列を持つことから，ミリストイル化により生じたミリストイル基を介して繊毛の膜に結合，安定化していると考えられる。

本研究では，AKI 並びに AKII のリコンビナント酵素を作成するとともに，AKII の各ドメインを切り離したドメイン 1 部分のみ（AKII D1），ドメイン 2 部分のみ（AKII D2）のリコンビナント酵素を作成した。また，AKI の N 末端の NMT 認識配列を欠損させた 2 種類の変異体も作成し，これら 6 種類のリコンビナント酵素の酵素機能の解明を行った。

AKII の切り離された各ドメインのリコンビナント酵素は，それぞれのドメインに活性が見られ，ドメイン間に相互作用があることも確認された。これは，刺胞動物ヨロイイソギンチャクの 2 ドメイン型 AK と同様の結果であった。基質結合時の相乗効果は，軟体動物カイコウシロウリガイの 2 ドメイン型 AK 同様，テトラヒメナ 2 ドメイン型 AK においても確認されたが，一方，ヨロイイソギンチャクにおいては確認されていない。

AKI と AKII の酵素機能は，触媒効率 $k_{cat}/K_d^{Arg} \cdot K_m^{ATP}$ 値の比較で，AKI（219 $mM^{-2} \cdot s^{-1}$）が AKII（145 $mM^{-2} \cdot s^{-1}$）よりも約 1.5 倍程度高いことから，AKI の方がより効率的な酵素であると考えられた。つまり，AKI と AKII は，局在する場所に応じたそれぞれの酵素機能を持つと言える。AKI の 2 種類の変異体に関しては，欠損による酵素機能への影響はほとんど見られなかった。

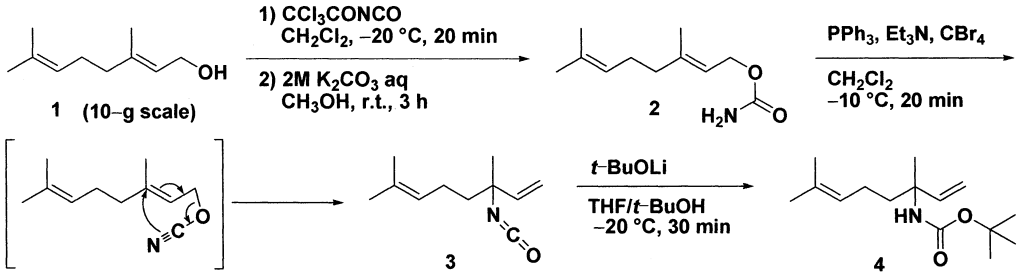
また，ミリストイル化のメカニズムと AKI との関係を解明するため，テトラヒメナの NMT（TpNMT）とシロイヌナズナの NMT（AtNMT）のリコンビナント酵素を使用した NMT の酵素機能の解析を行った。TpNMT の酵素機能と AKI のミリストイル化のメカニズムについては，現在検討中である。

転位反応を用いた1,2-ジアミノ骨格の合成

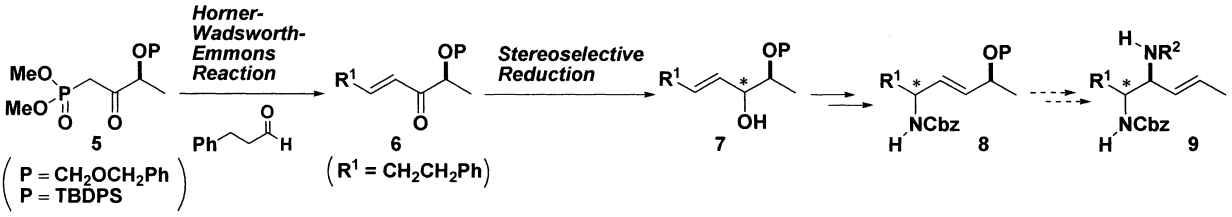
応用理学コース　海洋生命・分子工学分野　仮谷　典子

アリルアルコールから調製されるカルバメートを脱水するとアリルシアナートが発生する。このアリルシアナートは室温以下で[3.3]シグマトロピー転位によりアリルイソシアナートへと異性化する。アリルシアナートからアリルイソシアナートへの転位反応は協奏的な反応であり，高い立体選択性で不斉を転写できる。また，立体的に混んだ基質でも反応が進行するので，炭素－窒素結合を持つ四級不斉炭素中心を容易に構築できる。本研究では，アリルシアナートの転位反応をグラムスケールで行うために必要な反応条件の探索を行った。また，アリルシアナートの転位反応を活用した1,2-ジアミノ骨格構築法の開発を行った。

ゲラニオールをモデル化合物とし，10 g スケールでの反応を行った。ゲラニオール**1**から誘導したカルバメート**2**を脱水し，生じたイソシアナート**3**を*n*-ブチルリチウムと*t*-ブタノールから調製したリチウム*t*-ブトキシドを用いてBoc化し，Bocカルバメート**4**を得た。



L-乳酸メチルエステルから誘導したホスホナート**5**とアルデヒドとのHorner-Wadsworth-Emmons 反応を行った。得られたα,β-不飽和ケトン**6**を立体選択的に還元することでアンチ体あるいはシン体のアリルアルコール**7**を得た。次に，アリルシアナートの転位反応を2回行って1,2-ジアミノ骨格の合成を検討した。アリルアルコール**7**をカルバメートに変換し，さらに脱水して生じたイソシアナートをベンジルアルコールと反応させることでCbzカルバメート**8**を得た。アリルアルコール**8**の脱保護と2回目の転位によりジアミノ化合物**9**を合成する計画である。

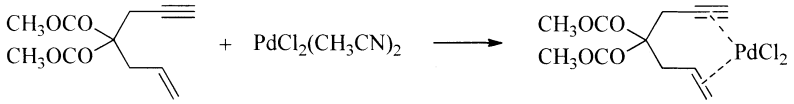


パラジウム化合物を用いたエンイン化合物の新規反応系の開発

応用理学コース　海洋生命・分子工学分野　子安　由季

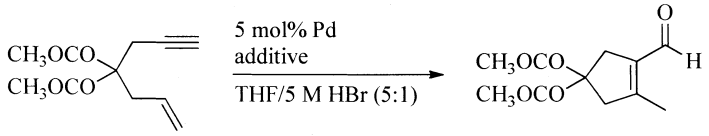
エンイン化合物は遷移金属化合物存在下，条件に応じて様々な環状化合物へと変換されるが，環化様式の多様性に加え，求核剤や酸化剤共存下での官能基化との組み合わせによっていっそう多様性は増大する。実際これまでに多くの反応が報告されているものの，この多様性が十分に活かされておらず，未開拓の領域も多く残されている。環化生成物は基質や触媒をはじめとした反応条件に依存するため，論理的な反応設計は困難であり，エンインと金属の溶液中での挙動を理解することが，反応制御さらには新反応系開発の鍵となる。本研究は，関連研究において主流となっているパラジウムに着目し，エンイン類との挙動を明らかにするとともに，新たな反応系の確立を目指した。

マロン酸由来のエンイン **1** を標準基質として，パラジウム化合物との混合物を，各種 1D 及び 2D NMR 測定に加えて重水素化基質を用いた実験，温度可変測定と組み合わせることで，エンイン－パラジウム錯体の挙動を解析した。スペクトルを詳細に分析した結果，系内には2種類の異性体が存在し,いずれの異性体においてもアルキンとアルケンが共にパラジウムに対してπ配位していることがわかった。



1

エンイン **1** を用いたパラジウム触媒による酸化的環化反応の検討の結果，酸化剤として1当量のナフトキノン(NQ)を用いて，テトラヒドロフラン－5 M 臭化水素酸(5:1)混合溶媒中 25 °C で 3 時間反応させることで,新しいタイプの酸化的環化生成物としてα,β不飽和アルデヒド **2** を高収率で得られることを見出した。共触媒として 5 mol%のフタロシアニン鉄(FePc),10 mol%の NQ を用いることで空気中の酸素を酸化剤とした3種混合触媒による酸化的環化も実現した。キノンの酸化剤としての機能に加えパラジウムに対する配位子としての機能も利用することが，本反応系確立の鍵である。



1　　**2**
90–94%

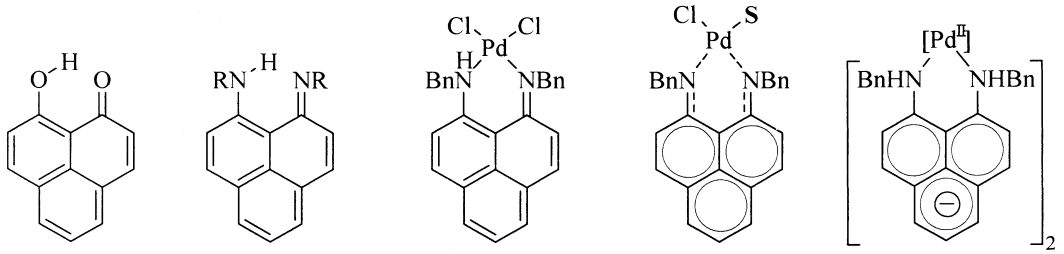
additive: NQ (1.0 eq) or NQ (10 mol%)/FePc (5 mol%)

9-ヒドロキシ-1-フェナレノン由来窒素化合物を配位子とする金属錯体の合成およびその応用

応用理学コース 海洋生命·分子工学分野 永山 清隆

β ジケチミン類を配位子とする金属錯体は，近年窒素，水素等の単純分子の活性化やオレフィン類の多量化の触媒等興味深い機能が報告されており，関心が高まっている。このような β ジケチミナト錯体の特徴を活かしつつ，より高機能な錯体の創出を目指して，9-ヒドロキシ-1-フェナレノン(**1**)由来の β ジケチミン類 **2**(R_2iPhamH)に着目した。フェナレン骨格をもつ β ジケチミン類は高度に広がった共役 π 電子系を持ち，特異な酸化・還元特性を示すため，より柔軟な電子移動が可能となり，金属錯体においてより高度な機能あるいは新たな機能の発現が期待できる。本研究は，9-ヒドロキシ-1-フェナレノン由来ジケチミンを配位子とした金属錯体ライブラリーの構築と，触媒を中心とした各種機能開発を目的とする。

ベンジルアミンと **1** から得られる β ジケチミン Bn_2iPhamH を用いて，各種金属化合物との錯形成挙動を調査するとともに，得られた錯体について構造解析を行った。いくつかの金属化合物において，TLC および ^{1}H NMR 分析によって錯形成挙動が確認できた。その中で，塩化パラジウムを用いた場合に，ジクロロメタン/アセトニトリル(3：1)混合溶媒中 25 ℃で 18 時間撹拌することで単離·構造解析可能な錯体を得ることができた。解析の結果 β ジケチミンが中性配位子として sp^2 窒素および sp^3 窒素で配位する非対称パラジウム錯体 **3** であった。この錯体は塩基で処理して脱 HCl することで対称性を持つジケチミナト錯体 **4** に，H_2 あるいは DIBAL-H 等の還元剤で処理することにより，窒素原子がプロトン化されたフェナレニルアニオン構造を持つジアミン錯体 **5** に変換される。ジケチミンを用いたパラジウム錯体の合成法を確立し三種類の配位様式を持つ錯体を確認した。また，予備的ではあるがパラジウム錯体を用いた触媒反応の検討を開始し，機能開発に向けた基盤を整えることができた。

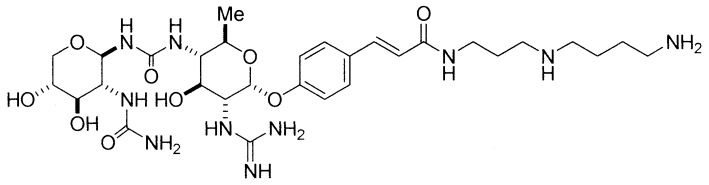


1 **2** (R_2iPhamH) **3** $PdCl_2(Bn_2iPhamH)$ **4** $PdCl(Bn_2iPham)$ **5** $Pd(Bn_2iPhamH_2)_2$

無保護糖を用いたウレアグリコシドの合成研究

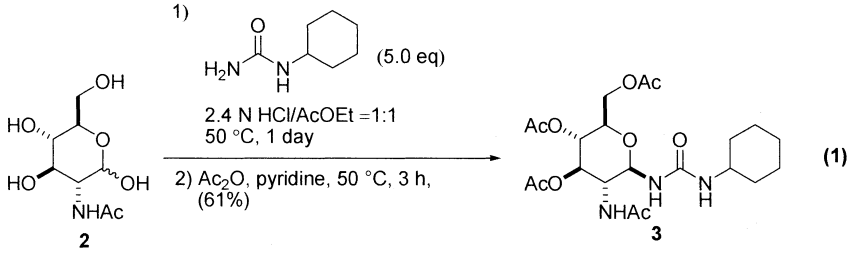
応用理学コース　海洋生命・分子工学分野　南　貴大

グリコシンナスペリミシンDは2つの糖を連結するウレアグリコシド結合をもつ天然物である。このウレアグリコシド結合の効率的な合成法の開発を目指して，無保護糖を用い，水溶液中での反応によるウレアグリコシドの合成を検討した。

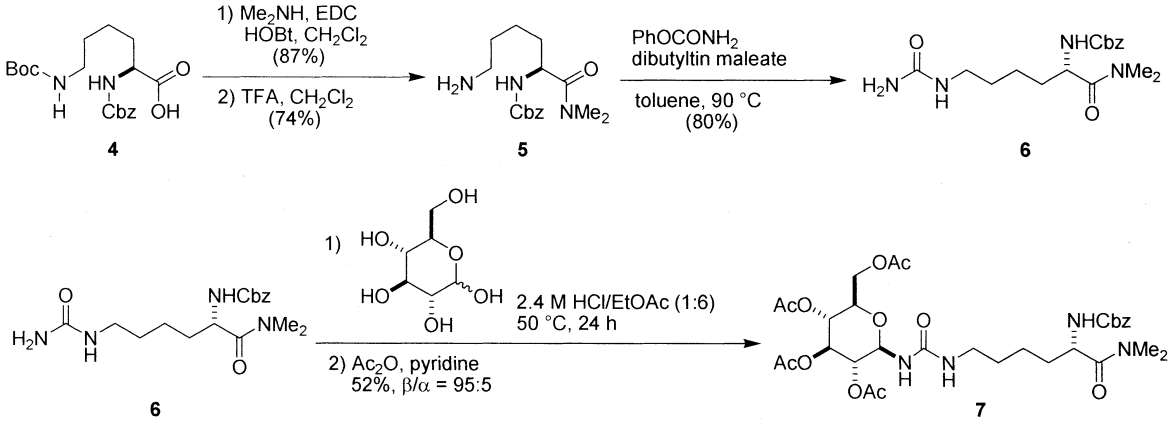


Glycocinnasperimicin D (1)

N-アセチルグルコサミンとシクロヘキシルウレアとの反応を，酢酸エチルと塩酸の混合溶媒中で検討した。この結果，目的とするシクロヘキシルウレアグリコシドが生成することを見いだした(**eq 1**)。またこの反応ではβ体を選択的に与えることを確認した。



この反応を展開し，L-リジンから誘導した**4**をアミド体**5**へと誘導し，最後にウレア基を導入した。ウレア**6**とグルコースの反応を行い，糖アミノ酸複合体**7**の合成に成功した。(**Scheme 1**)。



Scheme 1

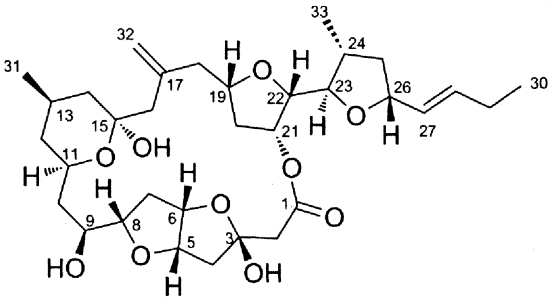
海洋性渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp.から新規マクロリド Iriomoteolide-13a の構造

応用理学コース 海洋生命・分子工学分野 赤壁麻依

海洋性渦鞭毛藻*Amphidinium* sp.からこれまでに、特異な化学構造をもつ二次代謝産物が数多く単離されている。本研究では、西表島・南風見田浜(はえみだ)で採取した*Amphidinium* sp.の培養藻体の抽出物より単離した新規マクロリド化合物iriomoteolide-13a(**1**)の構造解析について報告する。

渦鞭毛藻*Amphidinium* sp.を、2%PES含有滅菌海水中、23℃、16時間明期、8時間暗期の条件で培養を行った。350L培養で得られた藻体をtoluene/MeOH (1:3) 混合溶媒で抽出し、抽出物のtoluene可溶画分について、シリカゲルならびにC_{18}カラム、C_{18} HPLCを用いた分離精製することにより、既知マクロリドiriomoteolide-1a、3aとともに、化合物**1**を含めて数種の新規ポリケチド化合物を単離した。

化合物**1**は光学活性な無色固体として得られ、高分解能ESIMSより分子式が$C_{33}H_{50}O_{10}$であることが明らかとなった。^{13}C NMRスペクトルからはエステルカルボニル炭素1個を含む四級炭素4個、メチン炭素14個、メチレン炭素12個、メチル炭素3個からなる33個の炭素シグナルが観察された。分子式と^{13}C NMRデータを考え合わせ、6個の環を含むことが推定された。2次元NMRを含むスペクトルデータの詳細な解析に基づいて構造解析を行った結果、化合物**1**は、ヘキサヒドロフロ[3, 2-*b*]フラン環、テトラヒドロピラン環、2個のテトラヒドロフラン環、3個のC_1分岐、2個のヘミアセタール水酸基を含む水酸基3個から構成される新規22員環マクロリドであることが明らかとなった。



1

化合物**1**の立体化学については、^{1}H-^{1}H結合定数、NOESY、ROESYスペクトルデータに基づく配座解析により推定した。すなわち、ヘキサヒドロフロ[3, 2-*b*]フラン環部において、H-5/H-6、H-5/H-8、H-2a/H-9のROESY相関より、H-5、H-6、H-8、3-OHはいずれもβ配置であることがわかった。同様にして、テトロヒドピラン環上、2個のテトラヒドロフラン環上の置換基の立体化学を明らかにした。これらの環と環との立体化学の関連性は、主に*J*-Based Configuration Analysisを用いたC–C結合回転を詳細に解析することで明らかにした。すなわち、C-8ーC-11部分において、C-8–C-9結合は*threo*、C-9/C-11間は*syn*配置であり、C-22–C-23結合は*erythro*であることがわかった。さらに、C-15ーC-19部分は、ROESYスペクトルデータに基づいた空間配座を詳細に解析することで、C-15とC-19の相対立体配置を図に示すように推定し、全体として化合物１の相対立体配置を帰属した。絶対立体配置については現在検討中である。

Iriomoteolide-13a(**1**)は、*Amphidinium*属渦鞭毛藻の代謝産物としては初めての22員環マクロリドであり、22員環ラクトン構造をもつ天然分子は、放線菌や植物の代謝産物として数例が知られているのみである。化合物１はヒト上皮がんKB細胞に対してIC_{50} 0.5 μg/mLの殺細胞活性を示した。

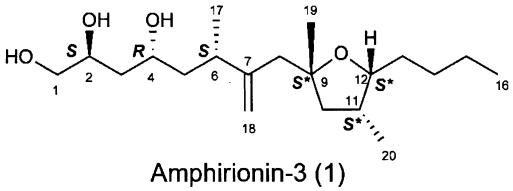
海洋産 *Amphidinium* 属渦鞭毛藻からの新規ポリケチドの構造研究

応用理学コース　海洋生命・分子工学分野　　氏名　南　田　美　佳

海洋性渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp.からはユニークな二次代謝産物が数多く単離されており、腫瘍細胞に対して顕著な細胞毒性を示す化合物が多く見出されている。本研究では、沖縄県西表島で採取した *Amphidinium* sp. KCA09056 株ならびに *Amphidinium* sp. KCA09051 株の培養藻体の抽出物から単離した新規ポリケチド化合物の構造解析を行った。

沖縄県・西表島において採取・分離した渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. KCA09056 株を、2%PES 含有滅菌海水中、23°C で 16 時間明期、8 時間暗期下で撹拌培養を行った。150 L 培養した藻体を遠心分離によって収穫し、得られた培養藻体(10.47 g)をトルエン/メタノール(1:3)の混合溶媒にて抽出し、抽出物のトルエン可溶画分をシリカゲルならびに C_{18} カラムクロマトグラフィー、C_{18} HPLC にて分離精製し、新規直鎖状ポリケチド化合物 Amphirionin-3 (**1**)を乾燥重量から 0.005%の収率で単離した。

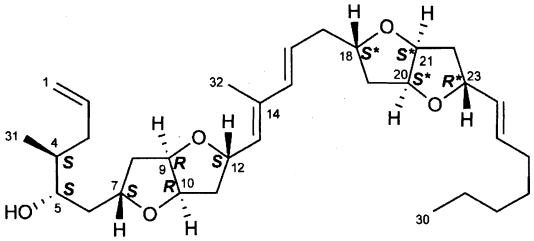
化合物 **1** は、無色の光学活性な油状物質として得られ、高分解能 ESIMS より分子式が $C_{20}H_{38}O_4$ であることが明らかとなった。1 次元 NMR、2 次元 NMR、高分解能 ESIMS を用いて詳細な解析を行い、化合物 **1** の平面構造は、THF 環、3 個の C_1 分岐、3 個の水酸基を有する新規鎖状ポリケチド化合物であると帰属した。相対立体配置は、^{13}C NMR データならびに ^{1}H NMR の化学シフト位より C2/C4 anti、C4/C6 syn であることが推定され、1,2,4-***O***-tribenzoate 体の CD スペクトルより 4 位は *R* 配置であったことから、2*S*, 4*R*, 6*S* 配置であると帰属した。一方、THF 環部位の相対立体配置は、NOESY スペクトルデータの解析から 9-CH_3/11-CH_3 anti、H11/H12 syn であることがわかった。化合物 **1** の可能な 2 個のジアステレオマー(2*S*, 4*R*, 6*S*, 9*R*, 11*R*, 12*R* 体、ならびに 2*S*, 4*R*, 6*S*, 9*S*, 11*S*, 12*S* 体)の旋光度理論値と、天然物の実測旋光度を比較することで絶対立体配置を検討することとした。現在 DFT 計算を検討中である。



Amphirionin-3 (1)

Amphirionin-2 (**2**)は、渦鞭毛藻 *Amphidinium* sp. KCA09051 株の培養藻体抽出物より単離した新規ポリケチド化合物であり、光学活性な無色油状物質として得られ、高分解能 ESIMS から $C_{32}H_{50}O_5$ の分子式が明らかとなった。化合物 **2** は、NMR データから分子内に 4 個の二重結合、2 個の C_1 分岐、水酸基ならびに 2 個のヘキサヒドロフロ[3,2-*b*]フラン環部を有するユニークな化学構造である。これまでの研究で 4 位から 12 位、および 18 位から 23 位の相対立体配置が推定されているが、絶対立体配置を含む完全構造の帰属はなされていない。本研究では、化合物 **2** の絶対立体配置の解析を行った。

5 位の水酸基を MTPA エステル化し、改良 Mosher 法を適用することで 5 位の絶対立体配置は *S* であると帰属した。よって、4*S*, 5*S*, 7*S*, 9*R*, 10*R*, 12*S* 配置であることがわかった。全絶対立体配置は、可能な 2 種のジアステレオマー(4*S*, 5*S*, 7*S*, 9*R*, 10*R*, 12*S*, 18*S*, 20*S*, 21*S*, 23*R* 体、ならびに 4*S*, 5*S*, 7*S*, 9*R*,10*R*, 12*S*, 18*R*, 20*R*, 21*R*, 23*S* 体)について DFT 計算を行うことで、天然物との旋光度の比較により帰属できると考えられ、現在 DFT 計算を検討中である。



Amphirionin-2 (2)

移動マイクロバーストのスケーリング則の構築

応用理学コース　災害科学分野　　岩　崎　達　史

移動マイクロバーストは環境場の気流に乗って移動する積乱雲から生じる下降噴流であり，非対称な発散性の突風災害をもたらす．実際に観測・調査されたマイクロバーストはほとんどが移動マイクロバーストであるにも関わらず，実験的な研究は静止マイクロバーストを対象としたものが多く，数少ない移動マイクロバーストについての研究は重力流的な性質をもたないものであった．このため，実験結果と実現象を比較するための相似則も移動マイクロバーストについては確立されていなかった．本研究は，静止マイクロバーストのスケーリング則に補正を加えることによって移動マイクロバーストにも適用できる汎用性の高いスケーリング則を構築することを目的とし，異なる水平一般流中で密度比を広範囲に変化させて再現した移動マイクロバーストの特性の変化を把握するとともに，移流効果を含めた新たな補正式を提案し，その検証を行うものである．

実験には回流水槽を用い，循環流により水平一般流を，水中に沈めたタンク内からのトレーサー粒子と食塩水またはリン酸二水素カリウム水溶液の混合液の下降により下降噴流を，それぞれ模擬した．水平一般流の流速は U_c=2.84 ~13.5mm/s の 3 パターン，下降流の密度比は$\Delta\rho/\rho$=0.005～0.05 の 6 パターン変化させた．レーザーシート光をタンク直下の流れ場中心軸上の鉛直断面に照射し，高速度カメラにより撮影して速度場の DPIV 計測を行なった．タンクからの下降流塊の等価球半径を R_0=16.8mm とし，静止マイクロバーストにおける特性時間 T_0，特性速度 V_0 を用いて移動マイクロバーストの無次元時間 T/T_0，無次元最大水平速度 U_{max}/V_0，無次元吹き出し移動速度 U_f/V_0，無次元吹き出し高さ h_f/R_0 などを評価した．

実験の結果，①移流効果により下流側吹き出しが強化され流れ方向に非対称となり，水平一般流の増加とともに下流側 U_{max}/V_0，U_f/V_0，h_f/R_0 は増加し，最大で静止マイクロバーストに比べ，20~30%増加した．②下降流塊が地面に衝突する距離 X/R_0 は水平一般流の増加とともに増加し，U_{max} に到達する時刻も短くなった．③しかし，密度比の増加とともに①②の変化は小さくなった．これらの結果に基づき，密度比と移流効果を含めた補正項を次のように定義した．

$$T_c = R_0 / U_c \qquad U_c{}^* = C_1 g \frac{\Delta\rho}{\rho} T_c \qquad T^* = T - C_2 T_c \qquad h_f{}^* = h_f - C_3 T^* U_c{}^*$$

T_c は水平一般流により水平方向に等価球半径分移動する時間スケール，U_c*は下降流塊が重力沈降する間に水平一般流によって下流側に流される速度，T は最大水平流速が計測された時刻，h_f*は移流効果を含めた吹き出し高さを示している．また C_1~C_3 は実験定数である．補正した結果は静止マイクロバーストのスケーリング則と良く一致することから，計測値に移流効果の補正を加える事で，静止マイクロバーストの代表スケールを用いて実際の移動マイクロバーストの特性とも比較評価できることがわかった．

四国における停滞性線状降水帯の発生環境場に関する研究

応用理学コース　災害科学分野　　鵜沼 昂

豪雨は組織化した積乱雲群によってもたらされる．日本の豪雨は停滞したメソスケールの線状降水帯の下で発生することが多い (小倉 1991；吉崎・加藤 2007)．高知市において 1998 年 9 月 24 − 25 日に発生し大規模な水害を引き起こした豪雨 (高知豪雨) もこの一例である．この高知豪雨は南西−北東の走向をもった線状降水帯によって生じていた．高知市周辺には南西−北東の走向をもつ線状降水帯によって豪雨が生じたという報告が昔からある (松尾 1977；二宮 1977)．近年においても，高知豪雨と似た降水パターンを持つ豪雨について，いくつかの事例解析や再現実験がなされてきた (清水・鎌倉 2006；三井ほか 2007；荒木ほか 2008；水野ほか 2009)．しかし，その統計的な調査は行われてこなかった．

四国における停滞性の線状降水帯の発生・維持メカニズムは，主に地形の影響 (清水・鎌倉 2006；三井ほか 2007) や降水系発生時の地表付近にみられるコールドプールの影響 (荒木ほか 2008；水野ほか 2009) が示唆されてきた．地形の影響については，清水・鎌倉 (2006) や三井ほか (2007) が調査しているが，横浪半島以外にどの付近の地形が重要であるか明らかになっていない．コールドプールの影響について，四国以外では津口・榊原 (2005) や，Yoshihara *et al.* (2003) が地表付近のコールドプールと地表付近の風または下層風の鉛直シアーについて考察したものがあるが，四国ではこれらのような議論を行った研究は無い．

本研究では四国における停滞性の線状降水帯の発生環境場を解明すること目的として以下の 2 つのことを行った．第一に，統計解析によって四国に豪雨をもたらす線状降水帯の特徴を明らかにした．第二として，統計解析及び先行研究で示された，典型的な線状降水帯について，気象数値予報モデル WRF を用いた高解像度数値シミュレーションを用いて再現実験を行い，得られたデータから典型的な線状降水帯の発生・維持メカニズムを明らかにした．

2005 − 2009 年の 5 年間の気象庁降雨レーダーの降水強度データ及び，気象庁メソ数値予報モデルの高知市上空 850 hPa 面における風データを用いて，閾値を 30 mm/h とした四国地方における降水の風向別頻度分布を作成した．次にその頻度が高い地域において 30 mm/h 以上の降水が 2 時間以上持続する降水系のうち線状を成すものを停滞性の線状降水帯として抽出した．その結果, 低気圧や前線の影響下において，S 或いは SW 風時に特定の場所に高頻度で発生する，南西−北東或いは西南西−東北東の走向をもつ 3 本のラインを抽出した．このうち南西−北東の走向をもつものは，窪川−高知−繁藤ラインと佐喜浜−日和佐ラインでそれぞれ 14 例と 9 例みられた．また西南西−東北東の走向をもつものは，安芸−魚梁瀬ラインで 6 例みられた．その他台風に伴う SE 風時に現れやすい，南−北の走向をもって室戸岬から北に伸びるラインを 3 例抽出した．S 及び SW の風向場における線状降水帯発生時の総観場は，低気圧或いは前線がほとんどを占めていた．発生時期は，梅雨期の前後に当たる 5，8，及び 9 月に多く，1，12 月の冬季を除く全ての月に発生していた．

次に，統計解析で得られた，窪川−高知−繁藤ライン (2006 年 5 月 19 日及び 2008 年 5 月 13 日) について高解像度数値シミュレーションを行い，停滞性の線状降水帯を再現することに成功した．そこでまず，停滞性の線状降水帯に対して，四国のどの付近の地形が影響しているのかを明らかにするために，地形に関する感度実験を行った．その結果，特に四国南西部の地形が線状降水帯を発生させていることが明らかになった．次に，地表付近のコールドプールの影響を定量的に見積もるために，コールドプール (C) と鉛直シアー (ΔU) の関係を，降水系に直交する方向に関して調査した．その結果，高度 2.5 km と地上間の鉛直シアー (以下，下層風の鉛直シアーとする) において，$C \sim \Delta U$ の状態の時のみ線状降水帯は停滞していた．このときの降水系に直交する方向の鉛直分布では，コールドプールによる負の渦度循環と下層風の鉛直シアーによる正の渦度循環が釣り合っていた．このことから，停滞性の線状降水帯においても Rotunno *et al.* (1988) の理論におけるスコールラインが最も発達しやすい状態と整合的な結果が得られた．従って，四国南西部の地形の形状及び，コールドプールと下層風の鉛直シアーが釣り合うような状態が線状降水帯を発生・維持させる必要条件として示唆された．

土佐湾蟹ヶ池における津波堆積物の分布様式

応用理学コース　災害科学分野　　兒　玉　昌　憲

過去の南海地震の履歴を明らかにするため、南海トラフ沿いの沿岸湖沼で津波堆積物の研究が行われてきた。過去の地震の発生様式を推定するためには、それぞれの湖沼において過去の津波の発生時期と規模を解明することが不可欠である。発生時期についてはこれまである程度の結果がえられているが、規模については具体的な評価方法が確立されていない。本研究の調査地である蟹ヶ池では過去 2000 年間の履歴が明らかにされており、1707 年宝永津波を含む 5 層の津波堆積物が確認されている。本研究では、蟹ヶ池における津波堆積物を面的に観察することによって、それぞれの特徴をまとめ分布様式を明らかにし、それらの違いを定量的に評価することを試みた。

蟹ヶ池は、南海トラフに面した土佐湾の湾奥、高知県土佐市宇佐町に位置する。湖畔に四国八十八カ所 36 番札場青龍寺があり、過去 300 年間の津波襲来記録が残っている。歴史記録にこの近辺の高潮による被害記録はない。近年まで自然保護の指定を受けていたことから池の堆積物の保存状態は良い。

本研究では新たに長さ約 5m のコア試料 KNG10-4～KNG10-12 の 9 本について帯磁率測定、目視記載を行い、過去のデータとあわせて、17 本の試料の対比を行った。また、各イベントの境界、重量、砂の含有率を求めるため KNG09-5、KNG10-3、KNG10-6 の粒度分析を行った。これらの試料は約 4000 年間の堆積記録を保持していることが分かっているが、今回は約 300 年前～2000 年前までの津波堆積物について検討を行った。これらの試料で津波堆積物を正確に認定するため、それぞれの特徴を明らかにした。5 層の津波堆積物をイベントⅠ～Ⅴとし、その特徴を以下にまとめた。

Ⅰ：層厚 40～80 ㎝。粒径が中粒砂～粗粒砂、数㎝～40cm の数枚の砂層を含む。砂層の一部に径 2～3cm の礫を含むものもある。陸側の試料では砂層よりも厚い砂混じりのシルト層を含む。特徴的に高い帯磁率を示す。下位のⅡ層を削り込み、その境界が不明瞭になることがある。

Ⅱ：層厚 10～25 ㎝。5～10cm の中粒砂の砂層を含む。下部に植物（ハス）密集層。

Ⅲ：層厚 10～25 ㎝。粘土層を挟む 2～3cm の薄い砂層数枚によって構成される。海側の試料では厚さ 5cm 程度の砂層を含む。下部に薄い植物（ハス）の密集層。

Ⅳ：層厚 5～10 ㎝。下が灰色、上が白色の 2 枚の粘土層。海側では粘土層の下位に薄い砂層を含む。

Ⅴ：層厚 50～110 ㎝。粒径が粗粒砂～極粗粒砂、10～50cm の淘汰の良い無構造な砂層を含む。砂層は主なもので 2 枚、海岸の円礫だけでなく陸起源の角礫も含む。下位の堆積物を大きく削り込んで堆積している。

各イベントによって運び込まれた一平方メートルあたりの砂(250μm<ϕ)の重量を求めた。その結果、イベントⅠは 150～350 kg/m^2、イベントⅡは 10～30 kg/m^2、イベントⅢは 10～45 kg/m^2、イベントⅣは 0～1 kg/m^2、イベントⅤは 350～450 kg/m^{2}であった。

以上の結果から、各イベントを比較すると、砂層の粒径の違いとともに、下位の堆積物の削り込みや礫種からも規模の違いが推定できる。層厚、砂の重量から、宝永地震に相当するイベントⅠと 2000 年前のイベントⅤは他のイベントと比較して多くの砕屑物を運び込んでいることがわかり、特にイベントⅤはイベントⅠと比べて層厚で 1.3 倍、重量で 1.6 倍となる。

秩父累帯北帯の付加体地すべり発生を規制する因子～高知県いの町打木地すべりの例～

応用理学コース　災害科学分野　　田中　昭雄

秩父累帯北帯で発生した地すべりは玄武岩をすべり面とすることが知られている。高知県いの町の打木地すべりもそのひとつである。打木地すべりでは，変成チャート・結晶質石灰岩・変成砂岩は剪断強度が大きく，地すべりの発生を妨げるが，苦鉄質千枚岩と泥質千枚岩はすべり面の形成が可能である(山田ほか，2004)。実際に，ほとんどすべり面が苦鉄質千枚岩に形成された。苦鉄質千枚岩の原岩は，多量の玄武岩火山岩片をハイアロクラスタイト基質に含むハイアロクラスティックブレッチャー(梅木・榊原，1998)である。地質図作成と空中写真判読の結果，打木地すべり移動体の上部～中央部の両側部の輪郭構造は，地すべりの発生を妨げる岩相を分断する北北東－南南西の断層と苦鉄質千枚岩によって規制され，移動体の下部では，すべり面が発達する苦鉄質千枚岩が谷壁斜面の中腹に露出している。地すべりの頭部は尾根の裂け目である線状凹地に規制されている。打木地すべりは，付加体地すべりの特徴(横山，2010)－尾根の破壊が前兆現象となり，末端が離水しているにもかかわらず，いつまでも停止しない－を示す。打木地すべりは，移動体内部も北北東－南南西断層によって分断され，領域毎に構成岩相や苦鉄質千枚岩の深度が異なっている。その結果，すべり面の深度は西で深く東で浅くなっているが，移動体は一体として滑動している。片理もすべり面も最大傾斜方向は南東であるので，すべり面は断層を介してステップしながら連続しているものと思われる。打木地すべりは，移動体の両側部を規制している断層に移動方向が規制され，片理の最大傾斜方向とは斜交する南南西に移動した。

Bv5-1 ボーリングの半割研磨コアを用いて，全長 3m の苦鉄質千枚岩の破砕構造を観察した。苦鉄質千枚岩は全体が破砕されて角礫状を呈し，その中に 5 枚の粘土優勢層が形成されている。粘土優勢層は，大部分が径 5mm 以下の角礫と，50%以上の粘土基質とからなる。層境界はシャープではない。粘土基質には微小剪断面が低角度で発達し，それとほぼ平行に角礫が形態定向配列をしている。孔内傾斜計で変位が確認された粘土優勢層は最下位に位置するのもので，層厚 30cm 程度である。

なぜ，苦鉄質千枚岩にすべり面が醸成されたか。それには苦鉄質千枚岩の岩石構造と，構成鉱物である方解石の組織および地下水との反応が関係していることが明らかになった。

苦鉄質千枚岩中の火山岩片は扁平で形態定向配列を示し，その方向はハイアロクラスタイト基質中の緑泥石の形態定向配列による連続面構造や，隔間面構造と平行である。また，火山岩片には気孔を埋める杏仁状方解石や方解石脈が多く，火山岩の石基やハイアロクラスタイト基質には変成鉱物として晶出した方解石が多数含まれていて，方解石の含有量が 50%を越える岩石もある。杏仁状方解石や方解石脈は変形しており，変形度が上がるに連れて，双晶タイプ(Burkhard, 1993)がタイプⅡからⅣまで変化し，次第に強い波動消光を示す結晶が現れ，最終的には動的再結晶作用で生じた細粒結晶粒群に変化する。初生の杏仁状方解石は単結晶からなる球体を呈するが，変形度の上昇に伴って，細粒再結晶方解石からなる歪シャドーを伴うようになり，さらには全体が細粒再結晶方解石からなる扁平レンズに変化する。

これらの火山岩片の境界や連続面構造，隔間面構造，細粒再結晶方解石群に沿って，移動体中の苦鉄質千枚岩は容易に破断した。地すべり移動体中では，角礫中の方解石含有量は非地すべり地の苦鉄質千枚岩のそれと比較して著しく減少している。さらに粘土優勢層の粘土基質は緑泥石のみで，方解石は鏡下で確認されない。方解石の消滅は X 線回折でも確認されている。動的再結晶作用で細粒化し表面積が大きくなった方解石は，地下水との反応が促進されて溶融が進行し，強度低下した苦鉄質千枚岩に選択的にすべり面が醸成されたと結論した。

スーパーセル模擬装置で再現された多重竜巻の構造

応用理学コース　災害科学分野　　濱　田　一　平

多重竜巻は，主渦の中に小規模で強い回転を持つ吸い込み渦を複数伴う竜巻のことであり，アメリカではフジタスケールF3以上の大きな被害をもたらすとされている．多重竜巻は，内部にメソサイクロンを伴う積乱雲の一種であるスーパーセルの下層で発生することが多い．多重竜巻については，被害調査やドップラーレーダーによる観測事例はあるが極めて少なく，その構造についての定量的結果が十分に蓄積されていない．一方，室内実験で再現された多重竜巻についても，実験条件により吸い込み渦の数を変化させるなどの定性的観察が多く，構造を明らかにするのに充分な定量データは得られていない．本研究は，スーパーセル下層の流れ場を模擬することで再現した多重竜巻の主渦や吸い込み渦の定量計測をおこない，その特性を統計的に明らかにすることを目的とするものである．

実験には，スーパーセル模擬装置（直径 D=900mm）を用いた．これは，48 枚の案内羽根とファンによりメソサイクロンを，ガストジェネレーターからのドライアイスミストにより RFD の流れを，それぞれ再現するものである．本装置で多重竜巻が再現されるスワール比 S=0.65, 床面から案内羽下端までの無次元高度 h/D=0.02 に固定した条件で実験を複数回おこない，高速度カメラにより 150・250fps で可視化観察するとともに，レーザーシート光で投影した高さ Z の異なる水平 5 断面を 1000fps で撮影し，DPIV 解析をおこなった．

再現された多重竜巻には 2 つの形態的特徴がみられた．1 つは，主渦が上層ほど径の拡大するすり鉢状構造をしており，吸い込み渦がそれに沿って外側に傾いていること．もう 1 つは，高さ $Z/D>0.11$ で吸い込み渦が回転方向とは反対方向に湾曲することである．これらは竜巻状渦のみの再現を目的とした従来の実験では見られず，スーパーセルの流れを模擬した本実験において初めて確認された多重竜巻本来の特徴である．同時に存在する吸い込み渦の数は時間とともに 2 から 4 程度に増減したが，2 つ，3 つの場合はそれぞれ 50% 弱の頻度でみられたのに対し，4 つの場合はごくまれであった．その個数により，吸い込み渦の速度や径などの特性の違いは見られなかったので，それらの区別なく各断面それぞれ 5 回以上の実験から得られた 30 個の吸い込み渦を抽出し，平均的な特性を調べた．その結果，以下のことがわかった．1．主渦の半径に対する吸い込み渦の半径 R_s/R_m は，高度によらず0.20程度であった．2．主渦中心軸から吸い込み渦までの距離 l_s は，下層で l_s/R_m~0.70, 上層で l_s/R_m~0.75 となり，可視化で確認されたすり鉢状構造に対応していた．3．最下層における主渦に対する吸い込み渦の最大接線速度は，$V_{\theta s(\max)}/V_{\theta m(\max)}$~0.6 であり，吸い込み渦の通過に伴い最大風速が 1.6 倍に増加していた．また最大で $V_{\theta s(\max)}/V_{\theta m(\max)}$ ~0.9 と最大風速が 1.9 倍となる場合も見られた．4．吸い込み渦の移動速度 $U_s/V_{\theta m(\max)}$ は 0.5～0.7 であり，レーダー観測事例の結果とほぼ一致していた．

台風に伴って発生する竜巻の環境パラメータ

応用理学コース　災害科学分野　　堀　場　晃　平

日本で竜巻をもたらす環境場として主要なものに台風があげられる。竜巻は台風の暴風域が接近する前に発生し、台風に対する警戒前に被害をもたらすことが多い。したがって、そのような領域で竜巻が発生しやすいことを示す環境パラメータを提示することができれば台風に伴う竜巻注意情報の予測精度向上が期待できる。

本研究では、①台風と竜巻の位置関係について明らかにする、②竜巻注意情報で従来使用されている環境パラメータが台風に伴って竜巻をもたらすような積乱雲の発達しやすさを示すものとして妥当であるか検証する、とともに新たな環境パラメータを提案することを目的として解析を行った。

①1961 年～2011 年の 51 年間のうち、台風の中心と竜巻発生地点の緯度経度が共に明記されていた 41 個の台風に伴う 74 個の竜巻について、気象庁「竜巻等の突風データベース」、台風経路図、デジタル台風、レーダーエコー図、赤外画像を用いて解析を行った。

解析の結果、台風に伴って発生した竜巻はさらに約 7 割が r/R=0.8~1.2 のアウターレインバンドに集中しており、台風前面の進行方向に向いて右側象限に集中していることがわかった。すなわち、アウターレインバンドにおいて竜巻を引き起こすようなミニスーパーセルなどの積乱雲が発達しやすい環境パラメータを明らかにする必要がある。

②そこで、スーパーセルの代表的な発達指標である有効対流位置エネルギー*CAPE* とストームに相対的なヘリシティ *SRH*、*CAPE* と *SRH* の積である *EHI* を調べた。また、新たにアウターレインバンドの下層収束線における水平シアーに伴う鉛直渦度ω_zがスーパーセル発生に寄与する可能性を期待し、*CAPE* との積である複合パラメータ *CAPE*・ω_zを定義した。解析には、2006～2011 年の間に日本に接近した台風 23 個のうちアウターレインバンドが日本本土にかかる 38 事例について、気象庁数値予報モデルの指定気圧面データ（MSM-P）を用いて調べた。これらのパラメータについて台風周辺における分布を調べたところ、TD0613 周辺のパラメータ分布について *CAPE* が台風中心でほぼ中立であり、アウターレインバンド付近で大きいことを示していた。しかし、*SRH* は *CAPE* とは逆相関にあるような分布を示すことが多く、地表面摩擦の大きな内陸部や暴風域で大きな値をとるため、アウターレインバンドにおけるスーパーセルの発達しやすさを表現できていなかった。このため *EHI* も内陸を含むやや広範囲に値の大きな領域が分布しており、アウターレインバンドと十分に対応していなかった。一方、ω_zは台風の中心付近や海岸線付近で大きな値が分布しており、*CAPE*・ω_zはアウターレインバンドのみで大きな値を示していた。これらを統計的に評価するため、竜巻の発生有無に関わらず、竜巻発生頻度が高い進行方向に向いて左 25°から右 65°のアウターレインバンドの領域における最高値と、アウターレインバンド以外の高い値をとる領域について比較し、箱ひげ図にまとめたところ、他の指標に比べて *CAPE*・ω_zがアウターレインバンドを最も有効に表す指標であることがわかった。

南海トラフ前弧斜面の掘削孔で検出された高濃度メタンハイドレートの含有率推定

連携分野コース　海底資源科学分野　　深瀬　裕彬

南海トラフ・紀伊半島沖熊野灘には掘削によって到達可能な深度にプレート境界断層及び巨大分岐断層が存在する。この海域において沈み込み帯浅部から深部までの複数地点で掘削を行い、試料回収と長期孔内計測により、断層の地震性滑りと非地震性滑りを決定づける条件を明らかにすることを目的として南海トラフ地震発生帯掘削計画（NanTroSEIZE）が進んでいる。2008年、NanTroSEIZE IODP第316次研究航海でC0008A・C孔（33° 12.8229′ N,136° 43.5997′ E,水深2,751.0m,A・C間の距離～200m)が掘削された。これらの孔は付加体前縁部、分岐断層出口の下盤側の斜面堆積層から構成される。それぞれ海底下約270から190mまでライザーレス掘削を行い、コア採取及び孔内温度計測が行なわれた。

採取された堆積物中の間隙水の地球化学分析データ（塩素濃度）や温度計測値は、海底下100-120mのあたりで顕著な負の異常を示した。これはこの区間にメタンハイドレートが豊富に存在することを示す。本研究では塩素濃度(Cl)異常と間隙率からメタンハイドレートの含有率を計算し、C0008A孔では4%、C0008C孔では最大40%と見積もられた。また、同じ地点で観測された孔内温度が最大-1℃の異常を示した。これをメタンハイドレートが分解しときに吸収される潜熱と仮定し、メタンハイドレート含有率を推定した。その結果はA孔でわずか2%、C孔ではさらに少なかった。両者の違いは、測定深度が異なることから、メタンハイドレートの存在が局所的であることが原因の1つと考えられる。以上の結果を反射法地震探査断面図上にプロットし、メタンハイドレートの分布と地質構造の関係を明確にすることを試みた。メタンハイドレートの生成・分解といった挙動を規制する地質学的な要因は、基盤の隆起および沈降、地層水の流動など多岐にわたると考えられる。Cl異常から計算した含有率は、C0008C孔付近に高濃度のメタンハイドレートが存在することを示す。掘削試料や地震探査断面解析から、C0008付近には約150万年前に、陸側の付加体が隆起した際の地すべり堆積物が存在する。付加体が隆起した際にメタンハイドレートが分解してできたガスが分岐断層から透水性の高い地すべり堆積層に移動し、C0008C孔の高濃度ゾーンを形成したというモデルを提案する。

スラブプルフォースの詳細なモデルを用いたプレートの絶対運動の計算

連携分野コース　海底資源科学分野　　保　坂　亮　太

プレート運動の原動力は，プレートの沈み込みの力(スラブプルフォース)が支配的であると考えられている(Forsyth and Uyeda,1975). Solomon and Sleep,1974は海溝に隣接するプレートにおいて，海溝の両端の点の位置(エンドポイント)を求めることができれば，このスラブプルフォースによるプレートの回転運動のオイラー極を決められることを示し，Gordon et al,1978は，この方法により太平洋プレートのオイラー極を求めた．この方法ではエンドポイント間に働くスラブプルフォースがすべて一様なものと仮定している．しかし，プレート境界の形状や特徴といった要素は，プレート運動に影響するだろう．例えば太平洋プレートにおいて，ニューヘブリデス海溝やニューブリテン海溝等ではスラブが太平洋側に沈み込んでいて，太平洋プレートを引き込んでいない海溝が存在する．また，プレートを引き込んでいる海溝においてもスラブの長さ，厚さ，密度，沈み込み角といった要素によって，スラブプルフォースに違いが出ると考えられるため，Gordon et al,1978の方法は修正が必要である．また，Peterson and Seno,1984ではプレート年代を考慮してオイラー極を求めているが，他の要素は十分に考慮されているとは言えない．

本研究では，スラブプルフォースをより現実的にモデル化してプレート運動に寄与する要素を検討した．より詳細な要素を考慮できるように，詳細世界地形図から全ての海溝をデジタイズして角距離0.2度の細かいセクションに分割し，高精度のプレート境界モデルを作成した．そして，これら微小海溝要素のトルクの合力としてのオイラー極の計算法を開発した．そこから求めたオイラー極と現在のプレート運動の標準モデルであるHS3-NUVEL-1A(Gripp and Gordon,2002)やGPS観測(Sella et al,2002)によるプレート絶対運動のオイラー極と比較することによってプレート運動の原動力を再考する．

プレートの年代が増すとプレートが厚くなり，より大きなスラブプルフォースが生じると考えて，プレートの年代による重みを含めてオイラー極を計算した．その結果，重みを含めて計算したオイラー極は重みを含めずに計算したオイラー極よりもHS3-NUVEL-1AやGPS観測によって決められたプレート運動のオイラー極に近い位置に求められ，決定されたオイラー極の位置の誤差も減少した．このことから，プレート年代はプレート運動の運動方向に寄与していると考えるのが自然である．

沈み込んだスラブの長さや沈み込み角要素のモデル化の精度の問題と，固体地球に対する海溝自身の固有運動の補正の問題については今後更なる考慮が必要である．しかし，後者に関しては今回の様にスラブプルフォースを適正に与えればプレート運動の方向をより正確に推定できるという結果から，短い時間では海溝の位置は固体地球に対してほとんど動かないと推定できるだろう．

西日本に生育する二倍体タンポポの形態および遺伝的変異性の解析

理学コース　植物分類・地理学分野　和食　敦子

タンポポ属（*Taraxacum* Weber ex Wigg.）には、染色体数が二倍体（2n=16）で有性生殖を行う二倍体タンポポと、倍数体で無融合生殖を行う倍数体タンポポがある。隠岐の島を除く日本の低地に生育する二倍体タンポポは、東北南部～九州北部に分布し、北東から南西に向かって頭花が小さくなる地理的な形態変異の傾向がある（芹沢 2007）。隠岐の島固有種であるオキタンポポ以外の二倍体タンポポは集団間で形態が連続するため、ニホンタンポポ（*T. platycarpum* Dahlst.）1種にまとめる見解もあるが（芹沢 2007）、地域の型を認めた場合にはカントウタンポポ、シナノタンポポ、トウカイタンポポ、セイタカタンポポ、カンサイタンポポが認識され、西日本は頭花の小さいカンサイタンポポの分布域とされる。しかし、タンポポ調査・西日本 2010 の網羅的な分布調査により、カンサイタンポポが連続的に分布するのは淡路島を中心とする東瀬戸内地域までで、それ以西の地域では頭花の大きい二倍体タンポポ集団が点々と分布することが明らかになった（タンポポ調査・西日本 2010 実行委員会 2011）。そこで、本研究では頭花の形態および遺伝的な変異性により、東瀬戸内地域から西に生育する二倍体タンポポの実体を明らかにすることを目的とした。

材料は東瀬戸内地域以西に分布する二倍体タンポポ 14 集団を用いた。野外で頭花を採集し、液浸標本にして持ち帰り、総苞長、角状突起長、最外外片長、総苞比（外片長/内片長）、総苞外片縦横比（幅/長さ）、小花数の6形質を計測して比較した。アロザイム酵素多型解析では葉から抽出した 15 酵素を用いて、既存の二倍体タンポポとの遺伝的距離および遺伝的同一度を算出した。

形態解析の結果、東瀬戸内地域以西の二倍体タンポポは、総苞比と角状突起長から3グループに分けられた。総苞比 0.35～0.60、角状突起長 0～2 mm の集団はカンサイタンポポの形態の変異の幅に含まれ、総苞比 0.45～0.70、角状突起長 0.5～3 mm の集団はセイタカタンポポと、総苞比 0.55～0.80 で角状突起長 1～5 mm の集団はトウカイタンポポのそれぞれ変異の幅に含まれた。アロザイム酵素多型解析で得られた遺伝的同一度は、形態解析の結果をほぼ支持するものであった。樹形図から、東瀬戸内地域以西の 14 集団には遺伝的なまとまりがなかった。

次に、各集団の生育地の観察から、城趾、土や芝生の持込など土地が改変された場所に生育していたことや、聞き取り調査を行なった集団では農地整備後にタンポポ属植物が増えたという証言があることなどから、各集団は人為的な要因により別の地域から移入した可能性が高いと考えられた。加えて、同じ分類群に同定された集団は、必ずしも近い距離にまとまって分布していなかった。

従って、不連続に分布する東瀬戸内地域以西の二倍体タンポポの各集団は既存の分類群カンサイタンポポ、セイタカタンポポ、トウカイタンポポであり、それらが不規則に分布することより、自然分布域から人為的な要因によって複数の場所から移入した集団であることが示唆された。