ISSN 1880-0483

SCIENCE JOURNAL

SCIENCE JOURNAL OF KANAGAWA UNIVERSITY

KANAGAWA UNIVERSITY

神奈川大学理学誌

Vol.28 2017
Number 2

Special Number: Papers in Memory of the 30th Anniversary, Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

神奈川大学総合理学研究所
Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

Science Journal of Kanagawa University

Vol. 28　No.2

Special Number: Papers in Memory of the 30th Anniversary,
Research Institute for Integrated Science,
Kanagawa University

目　　次

巻頭言

川本　達也：30 周年記念号の発刊によせて …… 133

数理・物理学科

阿部　吉広：数理論理と日常感覚 …… 135

伊藤　　博：四元数環と関連するあるテータ関数の保型因子について …… 139

小関　祥康：ねじれクリスタリンガロア表現の充満忠実性定理 …… 143

加藤　憲一：待ち行列理論の確率論と確率過程論への応用 －図書館を例に － …… 147

酒井　政美：平面における距離に依存するいろいろな図形について
－ 幾何学における距離空間の導入として － …… 149

長　　宗雄：高校の微分・積分からの展開 …… 153

堀口　正之：柔構造モデリングとベイズ統計による解析手法 …… 157

本間　正明：ある入学試験問題と離散力学系 …… 163

粕谷　伸太：Qボール暗黒物質 …… 167

川東　　健：関数型プログラミングによる格子系シミュレーションの実装 …… 171

木村　　敬：高校と大学初年次の物理教育 (力学・電磁気学) のつながりに関する一考察 …… 175

知久　哲彦：マクスウェルーボルツマン分布則のミクロカノニカル集団を用いた導出とその
教育的効果 …… 177

中田　穣治：教職課程で学ぶ「力学 I 」の解釈と最先端分野の研究への橋渡し …… 181

長澤　倫康：宇宙生成確率の時空次元数依存性 …… 187

長澤　倫康：地学におけるコリオリ力 …… 191

星野　　靖：もう一歩先を目指した大学の物理学実験 …… 195

水野　智久：シリコンのための炭素活用術：Si バンド構造変調技術 …… 199

情報科学科

海谷　治彦：教職課程におけるオペレーティングシステムとウェブアプリケーション教育 …… 203

木下　佳樹：帰納的定義、構造帰納法、再帰的定義 …… 205

桑原　恒夫：初学者にとってのＣ言語の学習の困難さの定量的分析 …… 209

桑原　恒夫：ユーザビリティ技術の教育のための授業設計とその評価 …… 213

後藤　智範：パターン照合アルゴリズムの GPU 上での並列化の予備的評価実験
－ GPU の情報検索、自然言語解析への応用の可能性 － …… 217

張　　善俊：MRA 画像からの血管抽出および３次元化システム …… 223

永松　礼夫：コンピュータネットワークと応用の教育 －小規模で改造容易なサーバによる実習 － …… 227

永松　礼夫：カルノー図による論理回路設計課題のための出題パターンの自動生成ができる学習補助
ツールの作成 …… 229

中山　　堯：人工知能入門の変遷と不変 …… 231

ボサール・アントワーヌ：On Unicode and Chinese Characters …… 235

松尾　和人：楕円曲線上の離散対数問題に対する Bit Coincidence Mining アルゴリズムについて …… 239

森本　貴之：知識の構造化と利用に向けて …… 243

渡辺　　毅：Active Learning by Knowledge-Constructive Jigsaw Applied to English for
Science and Technology …… 247

化学科

天野　　力：希ガスクラスターの構造とギブズ自由エネルギー …… 251

上村　大輔、阿部　孝宏、内藤　隆之：パリトキシンの SDS-PAGE 解析 …… 257

加部　義夫：反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (1) …… 261

加部　義夫：反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (2) …… 267

加部　義夫：反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (3) …… 271

河合　明雄：リン中心ラジカルの N- ビニルピロリドンへの付加反応速度定数に対するパルス ESR 法
を用いた研究 …… 277

川本　達也：研究成果の「無機化学Ⅱ」（教職課程の教科に関する科目）的解釈 …… 281

木原　伸浩：有機反応における金属イオンの役割をどのように教えるか …… 285

菅原　　正：学際的研究成果を「化学概論」（教職課程の教科に関する科目）の内容に活かす …… 289

鈴木健太郎：マクロレベルの変化を示す柔らかい分子集合体 …… 293

力石　紀子：湘南ひらつかキャンパスにおける X 線を用いた構造解析の測定、解析環境について
－ 化学特別講義の１トピックとして － …… 299

辻　　勇人：有機化学における基本原理とアナロジーの理解 …… 303

西本　右子：研究成果の「分析化学Ⅱ」（教職課程の教科に関する科目）的解釈 …… 307

平田　善則：研究成果と「物理化学Ⅲ（反応論）」の学修課題の関連 …… 309

堀　久男：分析化学から環境化学へ橋渡しする学生実験テーマの策定：排ガス中の窒素酸化物（NO_x）の吸光光度定量 …… 313

松永　諭：学生実験におけるキレート滴定 ― 身近なミネラルウォーターを題材として ― …… 317

松原　世明：分子のエネルギーの揺らぎに関する一つの考察 …… 321

山口　和夫：2- ニトロベンジルアルコール誘導体を用いた光応答性材料の開発 …… 325

生物科学科

安達　健：中心体の個数と繊毛の本数を決める分子機構 …… 329

安積　良隆：顕微鏡の発達と高等植物における減数分裂期染色体に関する研究の進歩 …… 333

井上　和仁：光合成細菌の研究と科学教育への活用 …… 337

岩崎　貴也：日本海要素植物の起源に関する植物地理学と分子系統地理学からのアプローチの接点 …… 341

大平　剛：高等学校「基礎生物」に利用可能な教材「ホルモンの働きを簡単に観察する方法」の開発 …… 347

小笠原　強：ニジマスから教壇へ …… 349

金沢　謙一：生物科学科この 10 年の教育についての雑感 …… 353

小谷　享：An Overview on the Structural and Functional Characteristics of MAP2/MAP4/τ Superfamily Proteins …… 355

鈴木　季直：植物器官の成熟に伴う色素成分変化と有色体形態形成 …… 361

鈴木　祥弘：高等学校教育課程での探求活動教育の基盤形成を目指した「天然プランクトン群集の多様度計測」実習 …… 367

豊泉　龍児：両生類の脳と行動の左右非対称性研究 ― その小史と展望 ― …… 371

豊泉　龍児：動物学の基礎を大学初年次で学ぶということについて …… 377

日野　昌也：生物科学科における観察実習の変遷と文部省版「自然の観察」が求めたもの …… 383

藤田　深里：脈管発生研究のモデル生物：ゼブラフィッシュとメダカ …… 389

Science Journal of Kanagawa University 投稿規定 …… 393

Author Index …… 397

編集後記 …… 398

Science Journal of Kanagawa University **28**(2) ：133 (2017)

■巻頭言■

30 周年記念号の発刊によせて

川本達也

神奈川大学総合理学研究所　所長

On the Occasion of Publication of the 30th Anniversary Special Issue

Tatsuya Kawamoto

Director of the Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

昨年度、総合理学研究所は前身である知識情報研究所の開設（1986 年 4 月）から 30 周年を迎えました。その間、「理学」に関する学問領域の発展に寄与するとした総合理学研究所の役割を着実に果たしてきました。また、総合理学研究所の機関誌である「Science Journal of Kanagawa University」は、2005 年の研究所報告書（年報）からの改編を経て学術雑誌としての体裁を整え、2007 年度には電子化により研究所のホームページからの閲覧が可能となり、さらに 2010 年度には神奈川大学図書館からも閲覧できるようになりました。このような「Science Journal of Kanagawa University」の充実は総合理学研究所の発展の証でもあります。そして今回、横浜地区でその日を迎えることが決定的な 40 周年に向けて歩みだした総合理学研究所のさらなる躍進を期し、すべての所員が個々の研究報告あるいは教育研究を著した論文を一冊にまとめた特集号を「総合理学研究所開設 30 周年記念論文集」として出版する運びとなりました。

学校法人として 2028 年に創立 100 周年を迎える本校は、その将来像として「教育と研究との融和による 21 世紀における『真の実学』を実現し、地域社会そして地球規模の課題を解決する学園を目指す」と謳っています。この目標を達成するためには、「理学」の力は欠かせないものであり、その発展に寄与する総合理学研究所の役割は益々重要となってきます。その新たな歩みを祈念して、ほぼすべての所員が単著で著した論文をまとめた本記念号は、編集長である私の予想をはるかに超える読み応えのあるものになりました。本記念号が多くの皆様にご愛読いただけることを願ってやみません。

最後に、ご寄稿いただいたすべての所員の皆様に改めて感謝申し上げるとともに総合理学研究所の発展に引き続きご尽力いただきますようお願い申し上げます。なお、本記念号は教職課程の授業担当者として必要とされる条件（単著論文が一編以上）に適うものであり、教職課程再課程認定審査の合格に資するものでもあります。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：135-137 (2017)

■原著（短報）■

数理論理と日常感覚

阿部吉弘 [1, 2]

Mathematical Logic and Everyday Sense

Yoshihiro Abe[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Sciences, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: abey0001@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Most students have little knowledge of Mathematical Logic when they enter university. The truth value of the formula $P \to Q$ erades many students. We propose a method to help them understand the reason why $P \to Q$ is true whenever P is false.
Keywords: mathematical logic, truth value, well-order, recursion

はじめに

数学の基礎を確かなものにしている点で、数理論理学の必要性が否定されることはないと思うが、数学研究においては片隅に置かれている。理由の一つは、代数・幾何・解析などの数学とは扱う問題と手法があまりに違うことである。これは高校数学にも反映され、大学入学時点での学生の知識は、「必要・十分条件、命題の逆・裏・対偶」等、非常に限られたものしかない。

数理・物理学科の 1 年後期に開設されている「集合論」の授業で、学生が戸惑う点を挙げ、その克服法を探る。

条件文の真偽

条件文とは「··· ならば、··· である」という形の文である。

(1) 平塚キャンパスが晴れているならば、横浜キャンパスも晴れている。

(2) $x > 3$ ならば、$x^2 > 9$ である。

などの例がある。数学の命題 (真偽の定まる主張) のほとんどは、この形をしている。数理論理学では

$$P \to Q$$

という式（論理式とい）で表され、「P ならば Q」などと読む。

さて、上記の (2) が正しいことには異論がないであろう。そこで、$x = 2$ の場合を考えてみると

(3) $2 > 3$ ならば $2^2 > 9$ である

となる。この命題は正しいだろうか。

標準的な論理システムである命題論理では、(3) は「真」である。一般に、「$P \to Q$」が正しくない（偽である）のは、P が真で Q が偽のときに限り、(3) のような P が偽の場合は、「$P \to Q$」は真である。真理値表は次のようになる。

P	Q	$P \to Q$
真	真	真
真	偽	偽
偽	真	真
偽	偽	真

このことに触れた授業終了後には、質問に来る学生が必ずいる。特に、P と Q が両方共正しくない、つまり

偽 → 偽

が正しいということが、なかなか腑に落ちないのは無理からぬことである。そもそも実生活で、誤った仮定をして考えるのはナンセンスである。

教えた手前、そうも言っていられないので、次のように説得を試みる。“「P ならば Q」が正しくないのは、「P なのに Q ではない」、つまり、P が真で Q が偽の場合である。”[1] この第一の説明で帰ってくれる学生がほとんどだが、納得してもらえないこともある。

負の数同士の掛け算

なかなか納得できないという状況は、多くの学生が過去に経験していると思われる。中学 1 年生で

負の数 × 負の数 = 正の数

と習うが、教科書の説明もなにか回りくどく、今ひと

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

うちに、いつの間にか違和感がなくなったというのが、多くの学生の現実であろう。しかし、$P \to Q$ の場合は、慣れて当たり前になるとは期待できそうもない。

数理論理学を学んだ者には、P が偽の時 $P \to Q$ が真なことは当然である。数理論理のシステムには、構文論（シンタクス）と意味論（セマンティクス）があり、命題の真偽を扱うのは後者である。構文論では、定められた公理系と推論規則で、どんな論理式が得られるか（証明可能か）を論じる。両者は、

$$\text{証明可能} \iff \text{恒真}$$

という関係で結ばれている（恒真というのは、どんな場合も正しい、$P \to Q$ ならば, P、Q の真偽によらず真である、ということ）。実際、この関係が成り立たなければ、論理システムの資格がない。

命題論理の構文論では、$P \to (\neg P \to Q)$ という論理式が証明可能である（$\neg P$ は P の否定）。これは、$P \wedge \neg P \to Q$ が証明可能（$\wedge$ は、「かつ」）なことと同じで、「矛盾（誤った仮定）からは、何でも導ける」ことになる。だから意味論で、P が「偽」のときは、$P \to Q$ は「真」と定めているのである。この第二の説明で納得してくれなければ、もう謝るしかない。

負の数同士の掛け算が正の数になるのも、実は同じ事情で、正の数で成り立つ法則を実数全体で成り立たせる為には、「正の数 $\times$ 負の数 $=$ 負の数」、「負の数 $\times$ 負の数 $=$ 正の数」と決めなければ、うまくいかないのである。これは、代数学の初歩をきちんと学んで初めて理解できる。

感覚からの乖離

ここまで述べてきたように、$P \to Q$ の真偽について完全に納得するには、命題論理をきちんと学び、システムの整合性という観点に立つことが必要である。とはいえ、本学で数理論理学の授業を開設することは、現実的ではない。次善の策は、正負の数の計算を例に挙げ、構文論と意味論の概要だけ（上記の程度）知って、P が偽のとき $P \to Q$ を真とするには、「それなりの」理由があるという理解でよしとすることである。

もちろん、数理論理が初めから日常感覚とずれているわけではない。次の表は、論理式 $P \vee Q$ の真理値表で、この論理式は「P または Q」と読む。

P	Q	$P \vee Q$
真	真	真
真	偽	真
偽	真	真
偽	偽	偽

$P \vee Q$ が真なのは、「P が真か、Q が真」のときで、これに疑問をもつ学生は皆無である。

数理論理学は、日常の思考様式を記号化した論理式を扱う学問である。たとえば、$P \vee Q$ は「P または Q」と完全に一致しているし、$P \to Q$ も第一の説明で納得する学生がほとんどだから、「P ならば Q」とそれほどずれてはいない。

しかし、論理式を考察の対象として扱っているうちに、思わぬ領界にわれわれは踏み込んでしまう。「数学では答えが 1 つに決まる」という大方の認識に反し、「整数の計算（算数）ができるような体系には、P も $\neg P$ も証明できない命題 P がある」（不完全性定理）[2] や、「実数がどのくらいあるか（実数の濃度）は決定できない」（連続体仮説の独立性）[3] など、我々の日常感覚とは懸け離れた事実が多く知られている。

中学校で方程式を習うと、それまでの鶴亀算等と別れ、単純な式変形を行って容易に問題が解けるようになる。それ以降、大学での微分方程式に至るまで、一旦現象を式で表せたら、一々意味を考えながら計算はしない。式変形が実際に何をすることに対応しているのか説明を求められたら、どんな場合にも答えられる自信はない。それでも、解という形で最終的には現実との対比ができる点が安心である。

数理論理学は思考という抽象的な対象を扱うので、いつしか、とんでもない世界に移ってしまうのかもしれない。

証明の仕方

数理論理学を専門としない大多数の学生にとって、数理論理学の初歩を学ぶことの効用も挙げておく。第 2 節で

$$P \wedge \neg P \to Q$$

が証明可能なので、「誤った仮定からは、何でも導ける」ことを指摘した。

試験で証明問題を出すと、「証明したい式から始めて、明らかに正しい式が導けたので証明ができた」とする解答が目につく。命題論理における上記の事実を知っていれば、このような誤りを犯す可能性は低くなるだろう。

また、詳しくは述べないが、高校で習う「数学的帰納法」の妥当性も、「整列順序」を学ぶことにより、どんな自然数の集合も最小元をもつことから、容易に理解できるであろう。

おわりに

数理論理学の謎めいた面は、数学を裏で支えている論理が、日常の思考様式と異なっていることの現れのよ

うに思われる。人類 700 (800) 万年と言われるが、学問が成立してからは、僅か数千年。思考様式は、日常生活を円滑に営む為の適応を遂げてきたのではないか。そう考えると、数学に限らず、勉強はやはり難しいとなる。これをむしろ、勉学に苦労している学生の励ましに使いたい。

文献

1) 田中尚夫 (1997) *計算論理入門*．裳華房，東京．
2) 菊池　誠 (2014) *不完全性定理*．共立出版，東京．
3) 新井敏康 (2011) *数学基礎論*．岩波書店，東京．

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：139-141 (2017)

■報告書■

四元数環と関連するあるテータ関数の保型因子について

伊藤　博[1, 2]

On the Automorphic Factor of a Theta Function Associated with a Quaternion Algebra

Hiroshi Ito[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Sciences, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: itouh023@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We shall study the transformation formula of a theta function arising from an investigation of a quaternion algebra. The automorphic factor of the theta function will be expressed in terms of a certain kind of Gauss sum, and a reciprocity formula of the Gauss sum will be given.

Keywords: theta function, Gauss sum, quadratic residue symbol.

はじめに

上半平面のテータ関数

$$\theta(z)=\sum_{m=-\infty}^{\infty} e^{\pi i m^2 z} \quad (z\in\mathbb{C},\ \mathrm{Im}(z)>0)$$

について、その cusp における極限値

$$(1)\ \lim_{t\to+0}\theta\left(\frac{2b}{a}+it\right) \quad (a,b\in\mathbb{Z},\ (a,b)=1)$$

はガウス和 $|a|^{-1}\sum_{r \bmod a} e^{2\pi i r^2 b/a}$ 、したがって簡単な因子を除けば平方剰余記号の値 $\left(\frac{b}{a'}\right)$ ($a=2^j a'$, $(a', 2)=1$) である。また、テータ関数は $SL(2,\mathbb{Z})$ の元 σ で、2 を法とする適当な合同条件を満たすものに関する保型性を有している。したがって、極限値 (1) は $\theta(z)$ の保型性に見合った性質をもつことになるが、この性質が平方剰余の相互法則である[1,2]。テータ関数と平方剰余相互法則とのこのような関係は、一般の代数体 K について認識されており[1,3]、さらに K が $\mathbb{Q}$ または虚 2 次体の場合には、テータ関数の対数とデデキント和の関連も調べられている[4-6]。

Kubota[3] は、ある意味で $\theta(z)$ と同様な素性を持つと見られるテータ関数で、四元数環の元を成分とする行列に関する保型性を持つものを考察して、その cusp における極限値は「四元数環の平方剰余記号とでもいうべきものを定めている」が、これが「どの程度の意味をもつものかはまだよくわからない」と記している（Kubota[3] § 1.7)。

本稿では、上記の問題に対する理解を深めるために、特別な四元数体

$$A=\mathbb{Q}+\mathbb{Q}i+\mathbb{Q}j+\mathbb{Q}ij$$
$$(i^2=j^2=-1,\ ij=-ji)$$

に関係する場合について、問題の極限値がどのようなガウス和であるかを明らかにし、またこのガウス和が満たす相互法則を定式化してみる。

テータ関数

まず、Kubota[3] の論文中の §1.7 で考察されているテータ関数を、上記の四元数体 A の場合に書き下す。$k=ij$ とし、

$$\mathbb{D}=\mathbb{R}+\mathbb{R}i+\mathbb{R}j+\mathbb{R}ij,$$
$$\mathfrak{O}=\mathbb{Z}+\mathbb{Z}i+\mathbb{Z}j+\mathbb{Z}ij$$

とおく。$\mathbb{D}$ の元

$$x=x_1+x_2i+x_3j+x_4k\ \ (x_i\in\mathbb{R})$$

に対して、

$$x^\star=x_1-x_2i-x_3j-x_4k,$$
$${}^t x=x_1+x_2i+x_3j-x_4k,$$
$$|x|^2=xx^\star,\quad \mathrm{tr}(x)=x+x^\star$$

として、実 4 次元の空間

$$\mathbb{H}_q=\{u=X+yk\in\mathbb{D}\,|\,{}^tX=X,\ y>0\}$$

上の関数 $\vartheta(u)$ を次で定義する：

$$\vartheta(u)=\sum_{\mu\in\mathfrak{O}}\exp\left[\pi i\left\{\frac{1}{2}\mathrm{tr}(X\,\mu\,{}^t\mu)+i|\mu|^2 y\right\}\right].$$

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

右辺の収束性は

$$|\mu|^2 = n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2$$
$$(\mu = n_1 + n_2 i + n_3 j + n_4 k,\ n_i \in \mathbb{Z})$$

からわかる。このテータ関数は、

$$g'(u) = S_1 l(X) + iS_0 y \quad (u = X + yk \in \mathbb{H}_q)$$

で定義される $\mathbb{H}_q$ の4次 Siegel 上半平面 $\mathfrak{H}_4$ への埋め込み g' による $\mathfrak{H}_4$上のテータ関数

$$\vartheta(Z) = \sum_{\vec{n}\in\mathbb{Z}^4} \exp(\pi i\, {}^t\vec{n} Z \vec{n})$$

の引き戻しである。但し、

$$S_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad S_0 = I$$

で（I は4次単位行列)、$x \in \mathbb{D}$ について、 $l(x) \in M_4(\mathbb{R})$ を次で定める：

$$x(1, i, j, k) = (1, i, j, k) l(x).$$

いま、$\mathbb{D}$の元を成分とする2次正方行列

$$\omega = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{pmatrix} \text{で,}$$

$$\begin{pmatrix} {}^t x_{11} & {}^t x_{21} \\ {}^t x_{12} & {}^t x_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$$

をみたすもの全体がなす群を G として、次の図式を考える。

$$\begin{array}{ccc} G & \overset{\iota}{\longrightarrow} & Sp(4.\mathbb{R}) \\ \iota' \downarrow & & \downarrow g \\ \mathbb{H}_q & \underset{g'}{\longrightarrow} & \mathfrak{H}_4 \end{array}$$

ここで、まず $Sp(4.\mathbb{R})$ の元 $\sigma = \begin{pmatrix} A & B \\ C & D \end{pmatrix}$ と $\mathfrak{H}_4$ の元 Z に対して、

$$\sigma \cdot Z = (AZ + B)(CZ + D)^{-1}$$

として、 $g(\sigma) = \sigma \cdot iI$ とおく。また、G の元

$\omega = \begin{pmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{pmatrix}$ と $\mathbb{H}_q$ の元 u に対して、

$$\omega \cdot u = (x_{11}u + x_{12})(x_{21}u + x_{22})^{-1}$$

とおいて、$\iota'(\omega) = \omega \cdot k$ とする。さらに、

$$\iota(\omega) = \begin{pmatrix} S_1 l(x_{11}) S_1^{-1} & S_1 l(x_{12}) \\ l(x_{21}) S_1^{-1} & l(x_{22}) \end{pmatrix}$$

とする。このとき、Kubota[3] で説明されているように、上の図式は可換となる。さらに、$Sp(4, \mathbb{Z})$ の元

$\sigma = \begin{pmatrix} AB \\ CD \end{pmatrix}$ で、${}^tAB$ および ${}^tCD$ の対角成分がすべて偶数であるようなものに対して、

$$\vartheta(\sigma \cdot Z) = c_\sigma \sqrt{\det(CZ + D)}\, \vartheta(Z), \quad |c_\sigma| = 1$$

の形の変換公式が成り立つ。いま G の元

$\sigma = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}$ で、

$$\alpha, \beta, \gamma, \delta \in \mathfrak{O},\ \alpha\beta \equiv \gamma\delta \equiv 0 \,(\mathrm{mod}\, 2)$$

なるもの全体がなす群を Γ とすれば、上述のことから、Γ の元 $\sigma = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}$ に対して、

$$(2) \quad \vartheta(\sigma \cdot u) = c_\sigma |\gamma u + \delta|^2\, \vartheta(u) \quad (u \in \mathbb{H}_q)$$

の形の変換公式が成り立つことが導かれる。この c_σ が、我々の研究対象である保型因子である。式 (2) より、

$$c_{\sigma\sigma'} = c_\sigma c_{\sigma'} \quad (\sigma, \sigma' \in \Gamma)$$

がわかる。

ガウス和

テータ関数の極限値を考察することにより、c_σ のガウス和による表示を求めてみる。まず、Poisson の和公式を用いた計算より、

$$(3) \quad \lim_{y\to+0} y^2\, \vartheta(2X + ky) = \frac{1}{|\alpha|^4} G_0(X)$$

がわかる。但し、$X = \beta\alpha^{-1}$ $(\alpha, \beta \in \mathfrak{O},\ \alpha\mathfrak{O} + \beta\mathfrak{O} = \mathfrak{O})$, ${}^tX = X$ とし、このような X に対して、

$$G_0(X) = \sum_{\nu \in \mathfrak{O}/\alpha\mathfrak{O}} e^{\pi i \mathrm{tr}(X\nu {}^t\nu)}$$

とおく（$\mathfrak{O}/\alpha\mathfrak{O}$ は $\mathfrak{O}$ の部分加群 $\alpha\mathfrak{O}$ に関する剰余類の集合)。

式 (2) で $u = ky\,(y > 0)$ とおき、$y \to +0$ とすることにより、 c_σ を計算する。まず、

$$\sigma \cdot ky = \beta\delta^{-1} + ky\{(\gamma ky + \delta)\delta^\star\}^{-1}$$

と若干の評価により、

$$\lim_{y\to+0} \frac{y^2}{|\delta|^4} \vartheta(\sigma \cdot ky) = \lim_{y\to+0} \frac{y^2}{|\delta|^4} \vartheta\left(2(2^{-1}\beta\delta^{-1}) + k\frac{y}{|\delta|^2}\right).$$

いま、例えば $\sigma \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ (mode2) なら、$2^{-1}\beta\delta^{-1}$ の“分母”は δ ゆえ、(3) より、上の極限値は $\frac{1}{|\delta|^4} G_0(2^{-1}\beta\delta^{-1})$ に等しい。よって、

$$\lim_{y\to+0} y^2 \vartheta(\sigma \cdot ky) = G_0(2^{-1}\beta\delta^{-1})$$

で、(2) よりこれは $c_\sigma |\delta|^2 \lim_{y\to+0} y^2 \vartheta(ky)$ に等しい。ところで、$\tau = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ について $c_\tau = 1$ であることが容易にわかり、これから

$$\lim_{y\to+0} y^2 \vartheta(ky) = \lim_{y\to+0} \vartheta\left(\frac{k}{y}\right) = 1$$

を知る。ゆえに、

$$c_\sigma = |\delta|^{-2} G_0(2^{-1}\beta\delta^{-1})$$

となる。合同条件 $\sigma \equiv \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ (mode2) を満たさない $\sigma \in \Gamma$ についても、c_σ に対するほぼ同様な式を示すことができる。

ガウス和 $G_0(X)$ が満たす相互法則についても考察しておく。式 (2) で $\sigma = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$ とすると、

$$\vartheta(-u^{-1}) = |u|^2 \vartheta(u).$$

ここで、$X = \beta\alpha^{-1}\,(\alpha, \beta \in \mathfrak{O},\ \alpha\mathfrak{O} + \beta\mathfrak{O} = \mathfrak{O})$ で ${}^tX = X$ なる X をとり、上で $u = 2X + ky\,(y > 0)$ とした式を作って両辺の $y \to +0$ での極限値を比べる。まず左辺については、

$$-u^{-1} = -(4|X|^2 + y^2)^{-1} \cdot 2X^\star + k(4|X|^2 + y^2)^{-1} y.$$

を用いた若干の評価をすると、

$$\lim_{y \to +0} \left(\frac{y}{4|X|^2}\right)^2 \vartheta(-u^{-1}) = \lim_{t \to +0} t^2 \vartheta(-2(4X)^{-1} + kt)$$

で、いま簡単のため $(|\alpha|^2, 2) = 1$ とすれば $(4X)^{-1} = \alpha(4\beta)^{-1}$ の”分母”は 4β ゆえ、上の極限値は $\dfrac{1}{|4\beta|^4} G_0(-\alpha(4\beta)^{-1})$ に等しいことが (3) からわかる。また、右辺については、

$$\lim_{y \to +0} \left(\frac{y}{4|X|^2}\right)^2 |u|^2 \vartheta(u)$$

$$= \left(\frac{1}{4|X|^2}\right)^2 |2X|^2 \lim_{y \to +0} y^2 \vartheta(2X + ky)$$

$$= \frac{1}{4|X|^2} \cdot \frac{1}{|\alpha|^4} G_0(X)$$

$$= \frac{1}{4|\alpha\beta|^2} G_0(\beta\alpha^{-1}).$$

である。ゆえに、相互法則

$$\frac{1}{|\alpha|^2} G_0(\beta\alpha^{-1}) = \frac{1}{4^3|\beta|^2} G_0(-\alpha(4\beta)^{-1}) \qquad ((|\alpha|^2, 2) = 1)$$

を得る。

おわりに

冒頭に記したように、c_σ の四元数環の整数論との関連における意味はまだ解明されていない。Kubota[7] と照らし合せると、準同型 $\Gamma \ni \sigma \mapsto c_\sigma \in \mathbb{C}^\times$ の核が合同部分群であるかなどという疑問も自然に湧いてくる。

文献

1) Hecke E (1981) *Lectures on the Theory of Numbers.* Springer, New York.
2) Kubota T (1970) On a classical theta function. *Nagoya Math. J.* **37**: 183-189.
3) 久保田富雄 (1999) *数論論説.* 牧野書店，東京.
4) Ito H (1990) Dedekind sums and quadratic residue symbols. *Nagoya Math. J.* **118:** 35-43.
5) Ito H (1991) Dedekind sums and quadratic residue symbols of imaginary quadratic fields. *J. Math. Soc. Japan* **43**: 447-456.
6) Sczech R (1986) Dedekind sums and power residue symbols. *Compo. Math.* **59**: 89-112.
7) Kubota T (1996) Ein arithmetischer Satz *über eine* Matrizengruppe. *J. Reine Angew. Math.* **222**: 55-57.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：143-145 (2017)

■原著（短報）■

ねじれクリスタリンガロア表現の充満忠実性定理

小関祥康 [1, 2]

Full Faithfulness Theorem for Torsion Crystalline Galois Representations

Yoshiyasu Ozeki[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Sciences, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: ft101992yp@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In this note, we announce some results on restriction functors for (torsion) crystalline representations, which provide an easy way to interpret (torsion) crystalline representations.

Keywords: Galois representations, crystalline representations.

はじめに

本稿では、様々な応用において重要な役割を果たすガロア表現であるクリスタリン表現およびねじれクリスタリン表現が、簡単な線形データで区別することが可能であることを主張する定理について述べる (定理 5、6、7)。

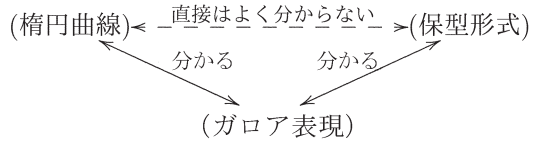
ガロア表現とはガロア群が作用する加群のことであり、近代数論では特に重要視されている。例えば、高木貞治らの貢献により築かれた代数体及び局所体のアーベル拡大を記述する理論である類体論は、現在では非可換類体論 (Langlands 予想) とよばれる保型表現とガロア表現の対応の一部として捉えることができる。ガロア表現が数論に大きく貢献しているということをより分かりやすく表している例としては、Fermat 予想の証明が挙げられるだろう。1995 年に Wiles とその弟子の Taylor によって証明が与えられたその予想は次のものである。

定理 1 (Fermat 予想)**.** 3 以上の自然数 n に対して、

$$x^n + y^n = z^n$$

を満たす自然数 x、y、z は存在しない。

この予想は主張の読み取りやすさに反した難題であり、問題提起から解決までの間に実に 350 年もの年月を要している。ガロア表現がこの Fermat 予想とどのようにつながっているかということを、解決につながる終盤の流れとともに説明しよう。まず 1980 年代前半に Fray が「Fermat 予想がもしも正しいならば変わった性質を持つ楕円曲線が構成できる。これは志村・谷山予想（後述）に矛盾するのではないか」ということを述べた。その後すぐに Ribet が志村・谷山予想と確かに矛盾するということを示し、したがって Fermat 予想の証明は志村・谷山予想に帰着された。そして Wiles と Taylor はその志村・谷山予想を特定の条件下で示したのである。ここで志村・谷山予想とは、楕円曲線 (代数的対象) と保型形式 (解析的対象) という一見何の関連性も見えないものたちの間に良い対応が存在することを述べた予想である。Wiles と Taylor が示したのはその特別な場合であるが (Fermat 予想の証明にはそれで十分であった)、一般の場合も Breuil-Conrad-Diamond-Taylor により、今となっては解決している。この志村・谷山予想の証明において、ガロア表現が中心的な役割を果たしている。楕円曲線と保型形式の対応を直接数学的に考察することは難しいが、それらをつなぐ懸け橋としてガロア表現が用いられた。



このように、異なる数学的対象を結びつけ考察する道具としてガロア表現は重要な役割を果たすことがある。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

記号と設定

ここでは主定理を述べる際に必要な記号を導入する。

基礎体に関する設定

p を素数とする。K を完全体 k を剰余体として持つ混標数 $(0,p)$ の完備離散付値体とし、その絶対分岐指数を e とする。$\overline{K}$、$\overline{k}$ をそれぞれ K、k の代数閉包とする。v_p を $\overline{K}$ 上の p 進指数付値で $v_p(p)=1$ を満たすものとする。e の定義から $v_p(K^\times)=e^{-1}\mathbb{Z}$ が成り立つ。π を K の素元とし、$E(u)$ を π の Frac $W(k)$ 上の最小多項式とする。G を K の絶対ガロア群とする。

多項式 $f(u)$

$\mathbb{Z}_p$ 係数の多項式 $f(u)$ を $f(u)=u^p+\sum_{i=1}^{p-1}a_iu^i$、$a_i\equiv 0 \bmod p$ $(1\le i<p)$ なるものとする。$W(\overline{k})$ を $\overline{k}$ の Witt ベクトル環とすると、$\mathbb{Z}_p\subset W(\overline{k})$ であることに注意する。$f(u)=\prod_{i=1}^{n}f_i(u)$ を $f(u)$ の $W(\overline{k})[u]$ の中での既約分解で $f_1(u),\dots,f_m(u)$ は次数 e 以下、$f_{m+1}(u),\dots,f_n(u)$ は次数 $e+1$ 以上となるものとする。$\prod_{i=1}^{m}f_i(u)$ の次数を n_f とする。例えば $f(u)=u^p$ であれば $n_f=p$ となる。

体 K_∞

系 $(\pi_n)_{n\ge 0}$ を $\pi_0=\pi$、$f(\pi_{n+1})=\pi_n$ $(n\ge 0)$ を満たすものとしてとる。$K_\infty=\bigcup_{n\ge 0}K(\pi_n)$ とおくと、K_∞/K は APF 拡大と呼ばれる体拡大となっており、ガロア表現と非常に相性が良いということが知られている。$G_\infty\subset G$ を K_∞ の絶対ガロア群とする。

表現の圏

$r\ge 0$ を 0 以上の整数とし、以下の圏を考える。

- $\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G)$: G の $\mathbb{Z}_p$ 表現の成す圏。
- $\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$: G_∞ の $\mathbb{Z}_p$ 表現の成す圏。
- $\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathbb{Q}_p}(G)$: Hodge-Tate 重み 0 以上 r 以下の G のクリスタリン $\mathbb{Q}_p$ 表現の成す圏。
- $\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)$: Hodge-Tate 重み 0 以上 r 以下の G のねじれクリスタリン $\mathbb{Z}_p$ 表現の成す圏。

興味深いガロア表現の多くは上の圏の中に現れる。その例をいくつか述べる。

例 2 $(r=0$ のとき$)$. $\mathrm{Rep}^{0,\mathrm{cris}}_{\mathbb{Q}_p}(G)$ は G の不分岐 $\mathbb{Q}_p$ 表現全体からなる圏と一致する。また、$\mathrm{Rep}^{0,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)$ は G の不分岐ねじれ $\mathbb{Z}_p$ 表現全体からなる圏と一致する。

例 3 $(r=1$ のとき$)$. $\mathrm{Rep}^{1,\mathrm{cris}}_{\mathbb{Q}_p}(G)$ は K の整数環 $\mathcal{O}_K$ 上の p 可除群 H に付随する p 進 Tate 加群 $V_p(H)$ の形をした表現全体からなる圏と一致する。また、$\mathrm{Rep}^{1,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)$ は p 冪で消える $\mathcal{O}_K$ 上の有限平坦群スキーム H からくる表現 $H(\overline{K})$ の形をした表現全体からなる圏と一致する。特に、$A_{/K}$ を K 上良い還元を持つアーベル多様体としたとき、その p 進 Tate 加群 $V_p(A)$ は $\mathrm{Rep}^{1,\mathrm{cris}}_{\mathbb{Q}_p}(G)$ の対象であり、A の p^n 等分点全体のなす表現 $A[p^n]$ は $\mathrm{Rep}^{1,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)$ の対象である。

例 4 $X_{/K}$ を K 上良い還元を持つ固有で滑らかな多様体とし、$V=H^r_{\text{ét}}(X_{\overline{K}},\mathbb{Q}_p)^\vee$ をその r 次エタールコホモロジーの双対とする。このとき、V は圏 $\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathbb{Q}_p}(G)$ の対象となる。T を、$H^r_{\text{ét}}(X_{\overline{K}},\mathbb{Z}_p)^\vee$ をそのねじれ部分全体で割ったものとしたとき、任意の自然数 n に対して T/p^nT は圏 $\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)$ の対象となる。

このほか、多くの (ヒルベルト) 保型形式からもクリスタリン表現やねじれクリスタリン表現が構成できることが知られているが、ここでは省略する。

制限関手

ガロア群の作用を G から G_∞ に制限することにより得られる自然な関手 $\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G)\to\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$ を考えると、これは二つの関手 $\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathbb{Q}_p}(G)\to\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$ および $\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)\to\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$ を導く。以下、これらの関手を制限関手と呼ぶことにする。

主定理

まず、次の三つの条件を考える。

(条件 1) 任意の整数 $n\ge 0$ に対して、$f^{(n+1)}(u)/f^{(n)}(u)$ は $E(u)$ の冪ではない。

(条件 2) 任意の整数 $n\ge 0$ に対して、$f^{(n)}(\pi)\neq 0$。

(条件 3) 付録参照。

定義から (条件 2) $\Rightarrow$ (条件 1) が成り立つことがすぐに確認できる。(条件 3) は技術的な条件である上に主張を述べるためには多少の準備を要するため、ここでは詳細に触れず、付録で述べることとする。

クリスタリン表現について次が成り立つことが知られていた。

定理 5 [1,2] $v_p(a_1)>r$ と (条件 1) を仮定する。このとき、制限関手

$$\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathbb{Q}_p}(G)\to\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$$

は充満忠実。

この定理は $f(u)=u^p$ の時に Breuil により予想され Kisin により証明された[2]。一般の $f(u)$ への拡張は Cais と Liu による[1]。

定理 5 のねじれクリスタリン表現類似を述べる次の主張が本稿の主定理となる。

定理 6 [3,4] $v_p(a_1)>r$, $v_p(a_i)>1$ $(1\le i<p)$ と (条件 2) および (条件 3) を仮定する。さらに $e(r-1)<n_f(p-1)/p$ を満たすならば、制限関手

$$\mathrm{Rep}^{r,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)\to\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$$

は充満忠実。

(条件 3) は一般には確認することが難しい (が、常に成り立つであろうと期待している)。しかし、$r=1$ のときはその条件を取り外すことができ、かつ (条件 2) を (条件 1) に緩めることができる。

定理 7 [4]　$v_p(a_i)>1$ $(1\leq i<p)$ と (条件 1) を仮定する。このとき、制限関手

$$\mathrm{Rep}^{1,\mathrm{cris}}_{\mathrm{tor}}(G)\to \mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$$

は充満忠実。

上記の定理 6、7 は、$f(u)=u^p$ のときは Breuil をはじめとして、Abrashikin、Kim、Lau、Liu や私[3] により証明された。その拡張としての一般の $f(u)$ の場合は、プレプリント[4] の中で示している。さらに“$e(r-1)<n_f(p-1)/p$”という条件は、少なくとも $f(u)=u^p$ のときは「最適」であることが確認されている。実際、もしも“$e(r-1)\geq n_f(p-1)/p$”としてしまうと、不等号が等号の場合も含めて、充満忠実性が成り立たない反例が構成できる[3]。

定理 5、6、7 の意義

先の定理 5、6、7 は「クリスタリン表現の圏やねじれクリスタリン表現の圏の圏としての性質は、圏 $\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$ の中で保たれる」ということを意味している。一方で、K_∞/K が APF 拡大であるという事実から、この圏 $\mathrm{Rep}_{\mathbb{Z}_p}(G_\infty)$ は、非常に簡単な線形データ“エタール φ 加群”による解釈をもつことが 1980 年代の Fontaine の研究により知られていた。したがって、定理 5、6、7 の意味するところを大雑把に述べると「クリスタリン表現やねじれクリスタリン表現という有用だが考察が難しいガロア表現が、簡単な線形データであるエタール φ 加群を用いて分類できる」ということになる。(実際の定理 5、6、7 の証明では、エタール φ 加群よりも詳細に様々な性質を調べることが可能な Kisin 加群を用いて議論が行われる。) 例えば Kisin はこういった性質を用いることで有限平坦群スキームのモジュライを考察している。

おわりに

定理 6、7 はねじれクリスタリン表現の分岐とも深い関わりがあると考えられている。実際「ねじれクリスタリン表現の分岐が分かれば定理 6、7 のような充満忠実性定理が得られる」ことはすぐにわかるのだが、その逆も考察できるのではと考えている。そこから期待される面白い応用の一つとして、表現の分岐が分かれば特定の性質を持つ多様体の非存在性を示すことができるということが挙げられる。例えば「有理数体上定義されたアーベル多様体で至る所良い還元を持つものは存在しない」という Fontaine による定理は、ねじれクリスタリン表現の分岐を計算することで得られた非存在性定理として有名である。定理 6、7 やそれらの証明技法を用いて表現の分岐を計算し、特定の多様体の非存在性について考察していくことを今後の課題として考えていきたい。

文献

1) Cais B and Liu T (2016) On F-crystalline representation. *Doc. Math.* **21**: 223-270.
2) Kisin M (2006) Crystalline representations and F-crystals. Algebraic geometry and number theory. In: *Progr. Math. 253*. Ginzburg V. ed., Birkhäuser Boston, Boston, MA. pp. 459-496.
3) Ozeki Y (2017) On Galois equivariance of homomorphisms between torsion crystalline representation. *Nagoya Mathematical Journal*. in press.
4) Ozeki Y (2017) Lattices in crystalline representations and Kisin modules associated with iterate extensions. in preparation.

付録

(条件 3) の定義

定理 6 において説明なしに用いた (条件 3) について、その定義を述べる。$\mathcal{O}_{\overline{K}}$ を $\overline{K}$ の整数環、$R:=\varprojlim_{n\geq 0}\mathcal{O}_{\overline{K}}/p\mathcal{O}_{\overline{K}}$ を p 乗写像 $\mathcal{O}_{\overline{K}}/p\mathcal{O}_{\overline{K}}\to\mathcal{O}_{\overline{K}}/p\mathcal{O}_{\overline{K}}$ たちからなる射影系の射影極限とする。R は $\overline{k}$ を剰余体として持つ標数 p の完備付値環としての構造を持つ。R への自然な G 作用と p 乗フロベニウス $\varphi\colon R\to R$、$\varphi(x)=x^p$ $(x\in R)$ は、R 係数の Witt ベクトル環 $W(R)$ への自然な G 作用とフロベニウス $\varphi\colon W(R)\to W(R)$ を導く。法 p 還元写像 $W(R)\to R$ の (集合としての) 切断 $\{\cdot\}_f\colon R\hookrightarrow W(R)$ で $\varphi(\{x\}_f)=f(\{x\}_f)$ $(x\in R)$ を満たすものがただ一つ存在する。今、$\underline{\pi}:=(\pi_n \bmod p\mathcal{O}_{\overline{K}})_{n\geq 0}\in R$ とおいたとき、(条件 3) を次で定義する：

(条件 3) 任意の $g\in G$ に対して、$g(\{\underline{\pi}\}_f)$ は $W(R)$ において $\{\underline{\pi}\}_f$ で割れる。

$f(u)=u^p$ の場合や $K_{\underline{\pi}}/K$ がガロア拡大となる場合にはこの条件は成立することが確認されている。一般の $f(u)$ に対しても常に成り立つと期待されるがまだ証明はなされていない。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：147-148 (2017)

■教育論文■

待ち行列理論の確率論と確率過程論への応用 －図書館を例に－

加藤憲一[1, 2]

Application of Queueing Theory for Probability Theory and Stochastic Processes

Ken'ichi Katou[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kkatou@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: "Probability theory I" and "Probability theory II" are aimed to learn the concept and fundamental properties of probability. "Stochastic processes" also teaches basic methods for modeling and analyzing natural and social phenomena using the concept of stochastic processes. In this paper, I introduce my research results related to the theory of probabilities and stochastic processes.

Keywords: probability theory, stochastic processes, queueing theory, library system

はじめに

本稿の著者は現所属先において教職課程「教科に関する科目」の「確率と統計」に関連する講義として「確率論Ⅰ」、「確率論Ⅱ」、「確率過程論」等を担当している。確率の概念は、不確定な現象を含む社会現象や自然現象のモデル化や分析に幅広く応用されている。例えばヒト、モノ、データ（これらをまとめて客と呼ぶ）の滞留現象を表現した待ち行列モデルなどが挙げられる。

待ち行列モデルは古くは電話交換機の評価の手法として提案され、滞留現象のモデル化と解析の手法として発展してきた。滞留は日常生活でごく身近に観察される現象であり、確率に関する興味深い応用事例として教育現場での活用も期待できる[1)]。本稿では確率モデルないしは待ち行列モデルの適用例として図書館を取り上げ、モデル化や分析に関する過去の教育、研究事例[2, 3)]を紹介する。

移動集密書庫の待ち行列モデル

はじめに著者らが研究している図書館の移動集密書庫の待ち行列モデルの解析事例を紹介する。

移動集密書庫とは図書館等で資料の収蔵に用いられるシステムである。複数の書庫がレール上に設置されており、利用者が資料ないしそれが収蔵された書庫を指定すると、書庫がレール上を移動することで通路を確保し、利用者は資料にアクセスすることができる。移動集密書庫は１つの書庫に対して１通路が対応する固定式の書庫に比べ同一面積でより多くの書庫を配置できる利点がある。一方で利用の際には少数の通路を利用者が占有するため、後続の利用者が即時にサービスを受けることができない、待ち状況が生じる可能性がある。

著者はこれまで移動集密書庫に対しいくつかの待ち行列モデルを提案し、解析を試みている[2)]。その結果の一部を紹介する。利用者（以後、客と呼ぶ）は開区間 $(0, l)$ 上の１点をサービス位置として要求する。客のサービスを行うサーバは開区間上を客の要求する位置まで移動してサービスを行う。客はサービスを受ける間はサーバを占有し、終了後は開放して退去する。このモデルではサーバは集密書庫における通路に、客が要求するサービス位置はアクセスする資料を収蔵している書庫に対応している。サーバは複数個持つことができる。ただしサーバの移動は開区間上の順序関係を変更することができない制約を持つとする。例えば２個のサーバ（サーバ1,2）を持つモデルにおいて、時刻 t でのサーバの位置を $x_1(t), x_2(t)$ とおくと、$0 < x_1(t) < x_2(t) < l$ の関係を常に満たす。この順序制約から客の要求サービス位置によっては待機状態のサーバがいてもそのサーバが要求位置まで動けず、待ち状況が生じる。客が到着したときにサーバが全て稼働中である、あるい

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

はサーバの順序制約により即時にサービスを受けられない場合は退去、まないし待ち行列で待つなどが考えられるが、ここでは客はサービスを受けずに退去すると仮定する。

解析にあたりいくつかの仮定をおいた。客の要求サービス位置は (0, l) 一様分布に従うとする。サーバを 2 個持ち、客のサービス時間を率 μ の指数分布に従うとする。客の到着過程を率 λ のポアソン過程とする。2 個のサーバがともにアイドル状態のとき客が (0, l/2) のサービス位置を要求したときはサーバ 1 が、それ以外の位置のときはサーバ 2 がサービスを行う。このシステムの状態は 3 種類に分類できる。すなわち (i) システムに客がいない状態、(ii) サーバ 1 が位置 $x \in (0, l)$ でサービスを行い、サーバ 2 が待機状態であるとき、(ii)’ サーバ 2 が位置 $y \in (0, l)$ でサービスを行い、サーバ 1 が待機状態であるとき、(iii) サーバ 1,2 がそれぞれ位置 $x, y \in$でサービスを行っている状態である。待ち行列の挙動はこれら 4 種類の状態間を推移する連続時間連続状態のマルコフ過程で記述できる。(i) の平衡状態確率を f_0、(ii),(ii)’,(iii) の平衡状態における確率密度をそれぞれ $f_1(x), f_2(y), f_3(x,y)$ とおくと、平衡方程式を解くことで以下の定常状態確率を得る。

$$f_0 = \left[(1+\rho)^2 + (2+\rho)\log\frac{\left(1+\frac{1}{2}\rho\right)^2}{1+\rho} \right]^{-1},$$

$$f_1(x) = \begin{cases} l^{-1}C_1\left[\dfrac{(2+\rho)l}{l+\rho(l-x)} + \log\dfrac{l+\rho x}{l+\rho(l-x)} + C_2\right], \\ 0 < x \le \dfrac{1}{2}l, \\ -l^{-1}C_1\left[\dfrac{(2+\rho)l}{l+\rho(l-x)} + \log\dfrac{l+\rho x}{l+\rho(l-x)} - C_2\right], \\ \dfrac{1}{2}l < x \le l, \end{cases}$$

$$f_2(y) = f_1(l-y), 0 < y < l,$$

$$f_3(x,y) = l^{-1}\rho\{f_1(x) + f_2(y)\}, 0 < x < y < l.$$

ここで $\rho = \frac{\lambda}{2\mu}, C_1 = \frac{\rho}{2+\rho}f_0, C_2 = 2 + \rho + \log(1+\rho).$

資料の貸出モデル

教育的な側面も考慮したテーマとして卒業研究の事例 [3] を紹介する。図書館に収蔵されている資料を館外に貸し出すとき、その資料が一定期間に何回貸し出されているかの確率分布を考えたい。ここで 1 つの資料に注目する。この資料は貸し出し可能期間と貸し出し不能期間を交互に繰り返す。それぞれの期間が独立で 2 種類の確率分布に従うと仮定すると、資料の利用可、不可の時間経過は再生過程として扱うことができる。貸し出しされるまでの期間の確率分布を F、返却されるまでの期間の確率分布を G とおくと、t 期間における貸し出し回数 $N(t)$ の補分布は

$$\mathrm{P}(N(t) > n) = (H^{n*} * F)(t) \qquad (1)$$

である。

ここで * はたたみこみを表し、$H = F * G$、H^{n*} は H の n 重たたみこみとする。式 (1) から任意の期間について貸し出し回数分布を導出できる。ただしたたみこみの計算は一般に煩雑で、数式として陽な形が得られるものは再生性を利用できる分布に限られる。例えば貸し出しまでの期間を率 λ の指数分布、貸し出し期間を一定 としたとき、式 (1) はガンマ分布 の分布関数 を用いて

$$\mathrm{P}(N(t) > n) = \Gamma_{n+1}(t - nd)$$

を得る。資料の利用頻度に関しては実データを用いた研究がなされており、所蔵してから日数を経過するにつれ貸し出し頻度は急速に減少し、一定値に収束することが知られている。この性質を用いて利用者サービスの改善を検討することができる。例えば貸し出し期間については公立図書館においては 2 週間前後が一般的であるが経年数が浅く、比較的貸し出し頻度の高い資料においては返却期間を短くすることで回転率を高くするとともに利用者サービスの改善を図るなどが考えられる。

おわりに

図書館を例に確率過程の枠組みでモデル化する事例を二つ挙げた。他にも運営者の視点、利用者の視点などにより複数のモデルを考えることができる。

文献

1) 加藤憲一 (2017) 計算機を用いた確率論の教育支援法について．*神奈川大学心理・教育論集* **41**: 131-135.
2) Katou K and Takahashi Y (2016) A queueing model for customers requesting service positions at a counter. *J. Oper. Res. Soc. Japan* **59**: 147-173.
3) 川代隼司 (2016) 返却期間を考慮した図書の貸出モデル．*神奈川大学理学部数理・物理学科卒業研究* .

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：149-152 (2017)

■教育論文■

平面における距離に依存するいろいろな図形について
－幾何学における距離空間の導入として－

酒井政美 [1, 2]

Various Pictures Depending on Metrics on a Plane
— An Introduction to Metric Spaces in Geometry —

Masami Sakai[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: sakaim01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: At the begining of a course of geometry, it is usually difficult for undergraduate students to understand the notion of abstract metric spaces. In this short note, as an introduction to metric spaces, we propose the drawing of pictures (e.g. unit circles) depending on metrics on a plane.

Keywords: metric, metric space, unit circle

はじめに

平面と空間の幾何学（ユークリッド幾何）を高等学校において学習する際に、平面や空間の 2 点がどれくらいの近さにあるかを表現するための道具としてユークリッドの距離が導入されている。念のため復習すると、図 1 のように、平面の 2 点 $x=(x_1,x_2), y=(y_1,y_2)$ のユークリッドの距離$d(x,y)$は

$$d(x,y)=\sqrt{(x_1-y_1)^2+(x_2-y_2)^2}\ ,$$

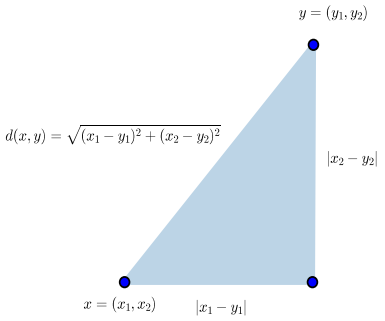


図 1. 平面のユークリッドの距離.

また、空間の 2 点 $x=(x_1,x_2,x_3), y=(y_1,y_2,y_3)$ のユークリッドの距離 $d(x,y)$ は

$$d(x,y)=\sqrt{(x_1-y_1)^2+(x_2-y_2)^2+(x_3-y_3)^2}$$

で定義される。これらは実数直線における 2 点間のユークリッドの距離 $|x-y|$ とユークリッド幾何の 3 平方の定理を基に定義されており、ちょうど平面や空間の 2 点 x、 y を結ぶ線分の長さと一致しており、高校生にとって直感的に理解しやすい自然な距離の定義である。

一方、 ユークリッド幾何以外の幾何学や解析学を大学において学習する際には、 対象となる 2 つの物の近さを表現するためにいろいろな距離を目的に応じて導入するため、 距離をいくつかの自然で合理性のある公理を満たす関数として定義する。

例えば、f,g が単位閉区間 $\mathbb{I}$ から $\mathbb{I}$ への連続関数であるとき、f,g の距離 $d(f,g)$ を次のように定義したりする。

$$d(f,g)=\int_0^1 |f(x)-g(x)|\,dx\cdots(I)$$

この図を作図すると図 2 のようになる。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

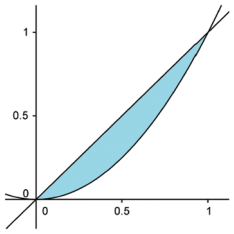


図 2. $f(x) = x, g(x) = x^2$ の距離は囲まれた部分の面積.

$f_0(x)$ を 0 への定数値関数、$f_n(x) = x^n$ のとき、$d(f_n, f_0) \to 0$ であるから $f_n(x)$ は (I) で定義された距離に関して f_0 に収束していることになる。

一般に、集合上の距離関数は次のように定義される。

定義 1. 集合 X 上の関数 $d : X \times X \to \mathbb{R}$ が任意の $x, y, z \in X \times X$ に対して次の *(M1), (M2), (M3)* を満たしているとき、d を X 上の距離関数とよび、(X, d) を距離空間 という。

(M1) $d(x, y) \geq 0, \quad d(x, y) = 0 \leftrightarrow x = y$
(M2) $d(x, y) = d(y, x)$
(M3) $d(x.z) \leq d(x, y) + d(y, z)$ (三角不等式)

このように、距離の概念をいくつかの公理を満たす関数として定義すると、距離とは必ずしも 2 点を結ぶ線分の長さのようには理解できず、初めて距離空間を学習する学生にとっては距離空間の概念が非常に抽象的でなかなか理解しがたいものとなっている。

本稿では、幾何学の講義において抽象的な距離空間の概念をスムースに理解できるようにするために、ユークリッド幾何で取り扱われる平面の垂直 2 等分線や単位円という図形がそもそもユークリッドの距離に依存する図形であることを学生に喚起し、平面におけるいろいろな距離に関して垂直 2 等分線や単位円という図形を学生に考えさせ作図させてみることを提案したい。そのために、本稿では次のような平面の距離 $d_{p,q}$ を考えて、垂直 2 等分線や単位円がどのような図形になるかを学生に考えさせることを提案する。

定義 2. $p, q > 0$ とする。$d_{p,q} : \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$ を $x = (x_1, x_2), y = (y_1, y_2) \in \mathbb{R}^2$ に対して次のように定める。

$$d_{p,q}(x, y) = \sqrt{p(x_1 - y_1)^2 + q(x_2 - y_2)^2}$$

例として、$x = (0, 0), y = (1, 1)$ のときユークリッドの距離 d では $d(x, y) = \sqrt{2}$ であるが、$d_{p,q}$ では

$$d_{p,q}(x, y) = \sqrt{p + q}$$

である。ここで定義された $d_{p,q}$ が (M1), (M2) を満たしていることは明らかである。$d_{p,q}$ が三角不等式 (M3) を満たしていることは、ユークリッドの距離 d が三角不等式 (M3) を満たしていることと、$d_{p,q}$ とユークリッドの距離 d との次の関係式 $(*)$ より簡単に確認できる。

$$d_{p,q}(x, y) = d((\sqrt{p}x_1, \sqrt{q}x_2), (\sqrt{p}y_1, \sqrt{q}y_2)) \cdots (*)$$

$x = (x_1, x_2) \in \mathbb{R}^2$ に対して $\tilde{x} = (\sqrt{p}x_1, \sqrt{q}x_2)$ とおくと、上の関係式 $(*)$ は次のようになる。

$$d_{p,q}(x, y) = d(\tilde{x}, \tilde{y}) \cdots (*)$$

注意 1. $f : \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}^2$ を平面の合同変換とする。任意の $x, y \in \mathbb{R}^2$ に対して $d(x, y) = d(f(x), f(y))$ であること、つまりユークリッドの距離は合同変換に関して不変であることは容易にわかる。しかし、距離 $d_{p,q}$ は合同変換に関して一般に不変ではない。例として、$f : \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}^2$ を平面の直線 $y = x$ に関する折り返しで、$p = 1, q = 2, x = (0, 0), y = (1, 2)$ の場合を考えると $d_{1,2}(x, y) = \sqrt{1 + 8} = 3,\ d_{1,2}(f(x), f(y)) = \sqrt{4 + 2} = \sqrt{6}$ より $d_{1,2}(x, y) \neq d_{1,2}(f(x), f(y))$ である。

平面 $(\mathbb{R}^2, d_{p,q})$ における垂直 2 等分線

ユークリッドの距離 d に関する 2 点 $s = (s_1, s_2), t = (t_1, t_2) \in \mathbb{R}^2$ $(s \neq t)$ の垂直 2 等分線 $L(s, t)$ は 2 点 s, t から等距離にある点の集合であるから、次のように定義される.

$$\begin{aligned} L(s, t) &= \{z = (x, y) \in \mathbb{R}^2 : d(s, z) = d(t, z)\} \\ &= \{z = (x, y) \in \mathbb{R}^2 : (s_1 - x)^2 + (s_2 - y)^2 = \\ &\quad (t_1 - x)^2 + (t_2 - y)^2\} \end{aligned}$$

方程式を展開して整理すると

$$2(t_1 - s_1)x + 2(t_2 - s_2)y + s_1^2 + s_2^2 - t_1^2 - t_2^2 = 0 \cdots (L)$$

となり、$L(s, t)$ は 2 点 s, t の中点 $(\dfrac{s_1 + t_1}{2}, \dfrac{s_2 + t_2}{2})$ を通り線分 st に垂直な直線である。

理解を深めるため、学生には次の例題と練習問題を与える。

例題 1. $s = (1, 2), t = (-1, 1)$ のとき、$L(s, t)$ の方程式を求めて xy-平面に $L(s, t)$ を作図せよ。

(解答) 方程式 (L) に値を代入して、$L(s, t)$ の方程式は $4x + 2y + 3 = 0$ となる。これを xy-平面に作図すると図 3 のようになる。

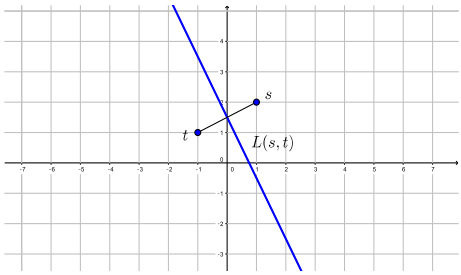


図 3. 2 点 s,t の垂直 2 等分線 $L(s,t)$.

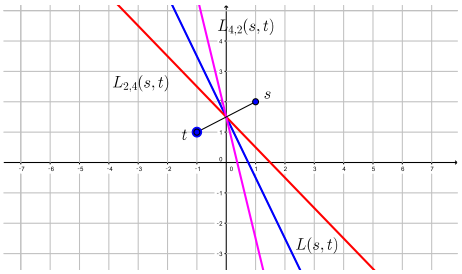


図 4. $L_{2,4}(s,t)$ は赤色，$L_{4,2}(s,t)$ は紫色の直線.

練習 1. $s=(-2,1), t=(1,3)$ のとき、$L(s,t)$ の方程式を求めて xy-平面に $L(s,t)$ を作図せよ。

次に距離 $d_{p,q}$ に関する 2 点 $s,t\in\mathbb{R}^2$ $(s\neq t)$ の垂直 2 等分線 $L_{p,q}(s,t)$ はどのような図形になるかを考えてみる。$L_{p,q}(s,t)$ は $d_{p,q}$ に関して 2 点 s,t から等距離にある点の集合であるから、次のように定義される。

$$\begin{aligned}L_{p,q}(s,t)&=\{z=(x,y)\in\mathbb{R}^2 : d_{p,q}(s,z)=d_{p,q}(t,z)\}\\&=\{z=(x,y)\in\mathbb{R}^2 : p(s_1-x)^2+q(s_2-y)^2\\&\quad =p(t_1-x)^2+q(t_2-y)^2\}\end{aligned}$$

方程式を展開して整理すると

$$2p(t_1-s_1)x+2q(t_2-s_2)y+ps_1^2+qs_2^2-pt_1^2-qt_2^2=0 \quad\cdots(L_{p,q})$$

となる。$L_{p,q}(s,t)$ は 2 点 s,t の中点 $(\frac{s_1+t_1}{2},\frac{s_2+t_2}{2})$ を通ることは容易に確かめられる。よって、$L_{p,q}(s,t)$ は 2 点 s,t の中点を通る直線であることはわかるが、傾きが p,q に依存するため線分 st に垂直とは限らない。

この段階で、学生には実際に距離 $d_{p,q}$ に関する 2 点 $s,t\in\mathbb{R}^2$ $(s\neq t)$ の垂直 2 等分線 $L_{p,q}$ を作図してもらうと、ユークリッドの距離 d に関する垂直 2 等分線とだいぶ違うことが理解でき、図形は距離に依存しているとの認識が得られるようになる。

理解を深めるため、学生には次の例題と練習問題を与える。

例題 2. $s=(1,2)$, $t=(-1,1)$ のとき、$L_{2,4}(s,t)$ と $L_{4,2}(s,t)$ の方程式を求めて xy-平面にそれらを作図せよ。

(解答) 方程式 $(L_{p,q})$ に $p=2$, $q=4$ を代入して、$L_{2,4}(s,t)$ の方程式は $2x+2y-3=0$ となる。同様に、方程式 $(L_{p,q})$ に $p=4$, $q=2$ を代入して、$L_{4,2}(s,t)$ の方程式は $8x+2y-3=0$ となる。これらを xy-平面に作図すると図 4 のようになる。

練習 2. $s=(-2,1)$, $t=(1,3)$ のとき、$L_{1,3}(s,t)$ と $L_{3,1}(s,t)$ の方程式を求めて xy-平面にそれらを作図せよ。

平面 $(\mathbb{R}^2,d_{p,q})$ における単位円

ユークリッドの距離 d に関する単位円 C（原点 $(0,0)$ から 1 の距離にある点の集合）は次のように書ける（図 5）。

$$C=\{z=(x,y)\in\mathbb{R}^2 : x^2+y^2=1\}$$

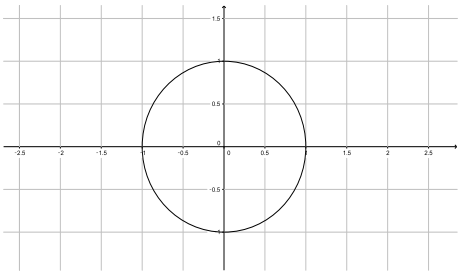


図 5. ユークリッドの距離 d に関する単位円 C.

距離 $d_{p,q}$ に関する単位円 $C_{p,q}$ は同様に次のように定義される。ただし、O は $\mathbb{R}^2$ の原点である。

$$\begin{aligned}C_{p,q}&=\{z=(x,y)\in\mathbb{R}^2 : d_{p,q}(O,z)=1\}\\&=\{z=(x,y)\in\mathbb{R}^2 : px^2+qy^2=1\}\end{aligned}$$

このことから次の命題が得られる。

命題 1. 距離 $d_{p,q}$ に関する単位円 $C_{p,q}$ は次の方程式で与えられる楕円である。

$$\frac{x^2}{(\frac{1}{\sqrt{p}})^2}+\frac{y^2}{(\frac{1}{\sqrt{q}})^2}=1 \quad\cdots(E)$$

例題 3. 距離 $d_{p,q}$ に関する単位円 $C_{1/4,1/9}$ と $C_{1/9,1/4}$ の方程式を求めて、それらを xy-平面に作図せよ。

(解答) $p = 1/4, q = 1/9$ を命題 1 の方程式 (E) に代入して、$C_{1/4,1/9}$ は方程式 $x^2/4 + y^2/9 = 1$ の楕円になる。同様に、 $C_{1/9,1/4}$ は方程式 $x^2/9 + y^2/3 = 1$ の楕円になる。これらの図を描くと図 6 のようになる。

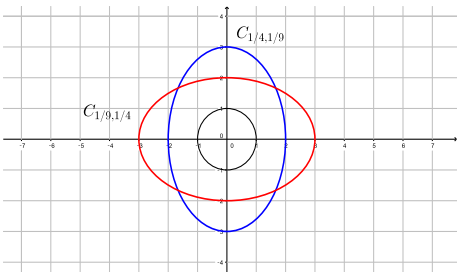


図 6. 単位円 $C_{1/4,1/9}$ と $C_{1/9,1/4}$.

練習 3. $p = 1/9,\ q = 1/16$ とする。$\mathbb{R}^2$ の距離 $d_{p,q}$ に関する単位円 $C_{1/9,1/16}$ の方程式を求めてそれを xy 平面に作図せよ。

点 $s = (s_1, s_2) \in \mathbb{R}^2$ を固定したとき、$d_{p,q}(s, z) = 1$ を満たす点 $z = (x, y)$ は方程式

$$p(x - s_1)^2 + q(y - s_2)^2 = 1$$

を満たすので、距離 $d_{p,q}$ に関して中心が $s = (s_1, s_2)$ で半径が 1 の円は楕円 $C_{p,q}$ を x 方向へ s_1、y 方向へ s_2 だけ平行移動したものになる。

練習 4. $p = 1/9,\ q = 1/16$ とする。距離 $d_{p,q}$ に関して中心が $s = (1, 2)$ で半径が 1 の円の方程式を求めてそれを xy 平面に作図せよ。

学生へのいくつかの補足

本稿で考察した距離はユークリッドの距離 d を少し変形させた距離であるが、文献 $1^{1)}$ (p. 105) においては次のような $\mathbb{R}^2$ 上の距離も考えられている。

定義 3. $s = (s_1, s_2), t = (t_1, t_2) \in \mathbb{R}^2$ に対して、
(i) $d_1(s, t) = |s_1 - s_2| + |t_1 - t_2|$
(ii) $d_\infty(s, t) = max\{|s_1 - s_2|, |t_1 - t_2|\}$
とおく。

d_1 と d_∞ が距離の公理 (M1), (M2), (M3) を満たしていることは容易にわかる。これらの距離は $d_{p,q}$ と同様に合同変換に関して不変ではない。d_1 に関する単位円 $C(d_1)$ と d_∞ に関する単位円 $C(d_\infty)$ は 文献 $1^{1)}$ (図 8.2、 p. 106) にあるように図 7 のようになる。

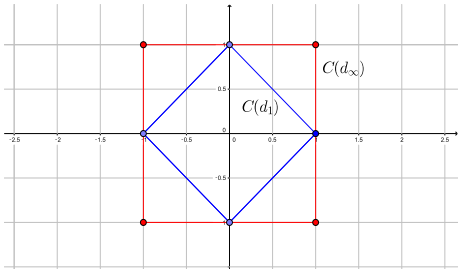


図 7. $C(d_1)$ は青色, $C(d_\infty)$ は赤色の部分.

定義 3 の距離における垂直 2 等分線の作図については文献 1) (問 6、 p. 106) で議論されている。

$s, t \in \mathbb{R}^2$ に対して、$d_0(s, t) = 1\ (s \neq t);\ d_0(s, t) = 0\ (s = t)$ と定義すると d_0 も $\mathbb{R}^2$ 上の距離関数になることが容易にわかる。この距離は通常、 離散距離とよばれる。d_0 に関する s, t の垂直 2 等分線は $\mathbb{R}^2 \setminus \{s, t\}$ であり、単位円は $\mathbb{R}^2 \setminus \{(0, 0)\}$ となる。

まとめ

幾何学の講義における抽象的な距離空間の導入にあたって、 本稿で議論された作図問題を学生に考えさせることは、幾何学の学習だけではなく大学の数学全般の学習において、抽象的な概念を身に着けることが重要であり、 またそのためには抽象的な概念の背景にある具体的な例を多く考えてみることが重要であることを学生が認識することの一助となると思われる。

文献

1) 大田春外 (2012) *はじめての集合と位相.* 日本評論社, 東京.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：153-156 (2017)

■教育論文■

高校の微分・積分からの展開

長　宗雄 [1, 2]

Development from Calculus in High School Mathematics

Muneo Chō [1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: chiyom01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: One of the main subjects of high school mathematics is calculus. Here it is sufficient to think just a little about the question “What is Calculus?” A common property of Differentiation and Integration is ”Linearity”. ”Linearity” is an important property. It is the central concept of Matrix Theory. So, Matrix Theory is an important subject of mathematics. Now, Matrix Theory is no longer a part of high school mathematics. University students study Matrix Theory in the first year. Since, for university students, Matrix Theory is their first experience, it is a difficult subject. Our society needs Matrix Theory more and more. We would like to propose a ”New Education program of Matrix Theory” in high school mathematics.
Keywords: calculus, matrix theory, hilbert space, linear operator, conjugation

はじめに

高校数学での主要なテーマは「微分・積分」であろう。これらは大学入試問題の重要な部分を占めているため、微分・積分の性質の理解よりも、大学入試問題の解答力の育成に高校での授業の大半が当てられているのが現状である。しかし、「微分・積分」はそれまでの「静的な対象の研究への数学」から「動的な対象の研究への数学」へ移行させたものであり、今日のデジタル社会を考えれば、この「微分・積分」の発見の偉大さとその後の進展については大いに認識する必要がある。「微分・積分」の本来の姿を感じてもらえるような教育は、こらからの社会を支える人材の育成のためには不可欠である。

線形写像

「微分」は「瞬間の速さ」を求めることを目的として導入され、「積分」は「動いた距離（面積）」を求めることを目的として導入された。「微分」は定義によって、単純に「微分可能」と「微分可能でない」の２つに分類される。しかし「積分」については「面積を求める」ことが目的であるため、関数によってはそれを求めることが困難な場合もある。このため、積分可能であるとの定義は難しい。

そのような違いがあるが、「微分」と「積分」は「線形」であるという共通の性質を持つ。それぞれの「基本公式」の中に

$$\frac{d}{dx}\big(af(x)+bg(x)\big)=a\frac{d}{dx}f(x)+b\frac{d}{dx}g(x)$$

$$\int\big(af(x)+bg(x)\big)dx=a\int f(x)\,dx+b\int g(x)\,dx$$

と「線形」性が述べられている。

線形性を持つ典型的な例は「行列」である。今日の大学教育にあっては「行列」の教育は「微分積分学」と同様に、初年次から教育されるものとなっている。高校での学習から削除されたため、初めて学習する大学生にとって履修が困難となっているのが実情である。確かに、高校生に向けて、行列の「有用性」の教育と、問題の「多様性」に難点があったものと思われる。

「数」の世界では当然成り立つ「かけ算の交換可能」は「行列」の世界では成立しない。「交換できない場合もある」ことを知ることは重要であり、しかも、今日の社会現象の解析には「行列」が欠かせない道具となっている。その有用性に鑑みて、高校生に認知させる別の方法はないものかと思う。

有限次元ベクトル空間上の線形写像はすべて行列で表現できる。例えばn - 次以下の多項式全体のベ

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

クトル空間上で、「微分」作用素 $\frac{d}{dx}$ を考えるなら、n - 次多項式 $f(x)$ を

$$f(x) = a_0x^n + a_1x^{n-1} + \cdots + a_n$$

とすれば $f(x)$ をベクトル ${}^t(a_0, a_1, a_2, ..., a_n)$ (^{t} は転置とする) と同一視することで

$$\frac{d}{dx}(f(x)) = na_0x^{n-1} + (n-1)a_1x^{n-2} + \cdots + a_{n-1}$$

であるので

$$\frac{d}{dx}(f) = {}^t(0, na_0, (n-1)a_1, ..., a_{n-1})$$

$$= \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ n & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & n-1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n-2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ a_n \end{pmatrix}$$

よって

$$\frac{d}{dx} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ n & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & n-1 & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n-2 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

である。

ヒルベルト空間と線形写像

「行列」の理論は「微分積分学」と時を同じくして発見され、発展してきたものである。特に、江戸時代に活躍し、和算を駆使して業績を積み上げ、その後の和算の発展を基礎づけた 関　孝和 (1640 ? - 1708) は「微分・積分」の発見と共に、「行列」においてもその発見者の一人である。また、ゲッチンゲン大学で D. ヒルベルト (1862 - 1943) に学び、「類体論」の業績によって、日本人として初めて世界に認められた数学者 高木貞治 (1875 - 1960) は行列の研究をされている。一つ挙げると

$$T = \begin{pmatrix} a_0 & a_{-1} & \cdots & a_{-(n-2)} & a_{-(n-1)} \\ a_1 & a_0 & \ddots & & a_{-(n-2)} \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ a_{n-2} & & \ddots & a_0 & a_{-1} \\ a_{n-1} & a_{n-2} & \cdots & a_1 & a_0 \end{pmatrix}$$

のとき T は Toeplitz と呼ばれる。そこで $C(z_1, z_2, ..., z_n) = (\overline{z_n}, \overline{z_{n-1}}, ..., \overline{z_1})$ とすれば $CTC = T^*$ が成り立つ。そして高木貞治 は次の定理を示した。

高木の定理 [1]　T は対称行列で $CTC = T^*$ を満たす行列とする。このとき、unitary 行列 U と 正規で対称な行列 N とで $T = UN^tU$ と表される。

これは今日 Takagi Factorization Theorem として知られ、コントロール理論や量子力学などに重要な定理であるため、益々光彩を放っている。

このように、「行列」は日本人の功績の面からも、もっと積極的に教育の場面に導入されても良いのではと考える。

行列の理論においては代数的な側面のみ扱われることが多い。もう一歩踏み出して「内積」と関連させることによって魅力的性質が浮き上がり、「ノルム」によって簡単に示すことができる性質もある。例えば、unitary 行列によって対角化できる正規行列 ($T^*T = TT^*$) についての重要な性質

(1)　$Tx = zx \iff T^*x = \overline{z}x$

は ノルム を考えることで、次のように簡単に示すことができる。

証明：内積 $\langle x, y\rangle$ において $\|x\|^2 = \langle x, x\rangle$ とすると、正規行列 $T^*T = TT^*$ では $\|Tx\| = \|T^*x\|$ であることが分かる。$T - zE$ も $(T - zE)^*(T - zE) =$ をみたす正規行列であるので、(1) は示された。

研究について

1900 年パリでの「世界数学者大会」において、ヒルベルト は 20 世紀の数学者に解決して欲しい「23 の問題」を提示した。私が大学で数学の勉強を始めたのはその後 70 年ほど経過したときで、いくつかの問題は解決されていた。 その中で「関数解析学」が大いに力を発揮していた。また、「量子力学」の数学的基礎を与えたのが「関数解析学」である。このような状況の中で「関数解析学」に大いに興味を持ち、その流れでヒルベルト空間またはバナッハ空間 上の「作用素論」の研究を行っている。

線形作用素は行列の一般化である。線形作用素で $T^*T = TT^*$ である性質は理論の展開に重要であるが、これは行列の場合と同様に「正規作用素」と呼ばれる。さらに、ヒルベルト空間上の作用素の場合には、次のような分類がある。

定義. ヒルベルト空間 $\mathcal{H}$ の内積を $\langle\cdot,\cdot\rangle$, とし I は恒等作用素とする。

T: positive 作用素 $\iff \langle Tx, x\rangle \geq 0$ $(\forall x \in \mathcal{H})$
　　このとき $T \geq 0$ と書く。

T: hyponormal 作用素 $\iff T^*T - TT^* \geq 0$

T: p-hyponormal 作用素 $\iff T^*T = TT^* = I$

T: unitary 作用素 $\iff T^*T = TT^* = I$

T：isometric 作用素 $\iff T^*T = I$

T が hyponormal 作用素のときは次の Putnam の不等式が成り立つ。

定理 1.（Putnam の不等式）T を hyponormal 作用素とすると、次の不等式が成り立つ。

(2) $\|T^*T - TT^*\| \leq \dfrac{1}{\pi}\, m(\sigma(T)) = \dfrac{1}{\pi} \iint_{\sigma(T)} r\, dr\, d\theta$

ここで $\sigma(T)$ は T のスペクトルで、$m(\sigma(T))$ は $\mathbb{C}$ 上の compact 集合 $\sigma(T)$ の測度（面積）。

行列 T のスペクトルは T の固有値の集合であるので、有限個の点からなる集合である。このため測度は 0 となるので、hyponormal である行列は 正規行列である。Putnam の不等式は有用なものであるため、この定理の一般化の研究を行った。 hyponormal の条件を弱めると p-hyponormal 作用素 $(T^*T)^p \geq (TT^*)^p$ $(0 < p \leq 1)$ となる。特に $p = \frac{1}{2}$ のときは semi-hyponormal 作用素と呼ばれ、次の定理となる。

定理 2.　T を p-hyponormal 作用素とすると、次の不等式が成り立つ。

$$\|(T^*T)^p - (TT^*)^p\| \leq \frac{p}{\pi} \int\int_{\sigma(T)} r^{2p-1}\, dr\, d\theta$$

この不等式は $p = 1$ であれば (2) の不等式である。$p = \frac{1}{2}$のとき、D. Xia が参考文献 [2] で示し、さらに $0 < p < \frac{1}{2}$ に対しては、文献 [3] で示した。もし、T が行列であれば $m(\sigma(T)) = 0$ となるため、右の積分は 0 となる。したがって、$(T^*T)^p = (TT^*)^p$ を得るので、両辺を $\frac{1}{p}$- 乗して $T^*T = TT^*$ となり、正規作用素である。

次に isometric 作用素については unitary 作用素の条件の一つを除いたものであるので、unitary 作用素よりも弱い作用素である。しかし行列においては T が isometry であれば、T^* が逆行列であるため $TT^* = I$ も満たすことになる。従って行列においては isometry と unitary に相違がない。しかし、無限次元のヒルベルト空間 ℓ^2 上の移動作用素 (unilateral shift) T を考えると、$T^*T = I$ ではあるが $TT^* \neq I$ であるので、isometry は unitary よりも弱い作用素である。

また、isometric 作用素 T は $T^*T - I = 0$ と書くことで、次のように一般化する。記号 $\beta_m(T)$ を

$$\beta_m(T) = \sum_{j=0}^{m} (-1)^j\, {}_mC_j\, T^{*m-j} T^{m-j}$$

と定義する。ただし、$T^0 = T^{*0} = I$ と約束する。$\beta_m(T) = 0$ を満たす作用素を m-isometric 作用素と呼ぶ。$m = 1$ のときには ${}_1C_0 = {}_1C_1 = 1$ であるので

$$\beta_1(T) = T^*T - I$$

となることから、1-isometric 作用素は isometric 作用素である。

m-isometric 作用素の研究が多くの数学者によって進められている。これに関連する研究では、参考文献 [4,5] の論文を挙げる。

Takagi Factorization Theorem での C は $C^2 = I$ と $\langle Cx, Cy\rangle = \langle y, x\rangle$ $(\forall x, y \in \mathcal{H})$ を満たす。この条件を満たす anti-linear 作用素 C は conjugation と呼ばれる。最近ではこれに関連した問題を研究している。研究成果はいくつかあるが、参考文献 [6] を挙げる。

ヒルベルト空間上の線形作用素論については参考文献 [7] が推薦書であるが、現在品切れとなっていて、普通には入手できない。この状況は誠に残念である。

著者の古田孝之 (1935 - 2016) は「古田不等式」の発見者である。

おわりに

高校での数学教育は、大学入試との関係で、いかに効率よく大学入試問題を解き、有名大学に合格させるかに多くの時間が当てられている。高校までの「数学」は「問題を解くこと」に主に当てられているので、それが原因してか、高校生にとっては「数学」は「問題を解くこと」であるとの認識がすり込まれてしまっている。

大学での「数学教育」はこれとは異なり、科学探究のための「道具」としての教育と共に「数学の構造」の教育にも当てられる。科学探究のための問題解決場面においては、既存の数学を利用して解決できる場面もあるが、それでは解決できない場面もある。そのような場面においては「数学の構造」を理解していることが重要である。車を例にすれば、その「運転技術の指導を受ける」のが「高校までの数学」であり、「大学での数学」は「車の構造の教育を受ける」と言える。「構造」を良く理解するためには、自分で分解したり、組み立てたりする必要がある。

「構造」を理解していれば、問題が生じたときに解決することができ、さらに改良することも可能である。

大学においては「数学の構造」の教育を受けるのであるとの認識を少しでも持って、大学に入学していれば、多くの学生が、もっとスムーズに「大学の数学」に入り込むことができる。従って、「受動的学習」から「能動的学習」への転換が必要となる。

文献

1) Takagi T (1925) On an algebraic problem related to an analytic theorem of Caratheodory and Fej´er and

on an allied theorem of Landau. *Jpn. J. Math.* **1**: 83-93.
2) Xia D (1983) *Spectral Theory of Hyponormal Operators*. Birkhäuser, Basel.
3) Chō M and Itoh M (1995) Putnam's inequality for p-hyponormal operators. *Proc. Amer. Math. Soc.* **123**: 2435-2440.
4) Chō M. Ôta S and Tanahashi K (2013) Invertible weighted shift operators which are misometries. P*roc. Amer. Math. Soc.* **141**: 4241-4247.
5) Chō M, Gu C and Lee WY (2016) Elementary properties of ∞-isometries on a Hilbert space. *Linear Algebra Appl.* **511**: 378-402.
6) Chō M, Ko E and Lee JE (2017) Properties of m-complex symmetric operators. *Stud. Univ. Babes-Bolyai Math.* **62**: 233-248.
7) 古田孝之 (2001) *線形作用素への誘い*. 培風館, 東京.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：157-161 (2017)

■総　説■

柔構造モデリングとベイズ統計による解析手法

堀口正之 [1, 2]

Mathematical Modeling with Flexible Structures and Analytical Methods of Bayesian Statistics

Masayuki Horiguchi[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: horiguchi@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In this paper, we consider the optimization problems in the statistical sequential sampling model. Using analytical structures with fiexibility and robustness, induced by interval Bayesian methods and fuzzy decision making theory, respectively, we derive the control procedures on X-control charts. As numerical examples, we conduct some experiments in order to show how to device control procedures.

Keywords: interval bayesian methods, fuzzy decision theory, statistical sequential sampling

はじめに

本研究では、統計的品質管理における状態分布推定手法としてロバスト性を持つ区間型[1,2] の事前・事後解析によるベイズ推定[3-5] による手法を構築し、その最適化問題について述べることが目的である。品質管理の実際においては、基本的なものとして、パラメータ空間とその次元、標本数およびサンプリングの時間間隔の設定、状態分布の推定と管理図の構成を行い、逐次行われる状態観測からシステムの正常状態の保全管理に取り組む。例えば、観測事象から適応的にサンプル時間間隔を可変にするなど状況に応じた適応型管理や重大な故障発生の予知としての保全型管理など柔軟性を持つ管理手法の有効性も多数報告されている。また、区分確定的確率過程の下でのベイズ管理手法については (Horiguchi(2015)[6]) などがある。本論文では、区間測度を事前知識とするベイズ管理方式とともにファジィ正規分布に対する場合、およびそれらの数値シミュレーションによる実験結果を示す。

記号と補題

母数パラメータ空間を $\Theta = (-\infty, \infty)$ とし、未知の母平均 $\theta \in \Theta$ 既知の分散 σ_0^2 による正規母集団 $N(\theta, \sigma_0^2)$ を考る。その密度関数 $f(x|\theta)$ は次で与えられる: $f(x|\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_0} e^{-\frac{(x-\theta)^2}{2\sigma_0^2}}$ また、Θ の部分集合からなるボレル集合族を $\mathcal{B}$、可測空間 $(\Theta, \mathcal{B})$ 上の σ-有限測度 L, U に対し全ての $A \in \mathcal{B}$ について $L(A) \leq U(A)$ ならば $L \leq U$ と記し区間 $I(L, U)$ を次で定める: $I(L, U) := \{Q | L \leq Q \leq U, Q$ は σ-有限 $\}$ また、パラメータ θ の事前知識を表す事前測度 Q は、次を仮定する: $Q \in I(L, U)$. このとき $I(L, U)$ を事前測度区間という。g を $(\Theta, \mathcal{B})$ 上の Q-可積分関数とし、簡単のためその積分を $Q(g) := \int_\Theta g(\theta) dQ(\theta)$ とおく。次の補題は、$Q(b)/Q(c), Q \in I(L, U)$ の範囲を与えている[1]。

Lemma 1. b, c を $(\Theta, \mathcal{B})$ 上の Q-可積分関数で任意の $Q \in I(L, U)$ に対して $Q(c) > 0$ とする。このとき、次が成り立つ。*(i)* $\inf \left\{ \frac{Q(b)}{Q(c)} | Q \in I(L, U) \right\}$ は、次の方程式の一意の解 λ として与えられる*:*

$$U(b - \lambda c)^- + L(b - \lambda c)^+ = 0 \qquad (1)$$

(ii) $\sup \left\{ \frac{Q(b)}{Q(c)} | Q \in I(L, U) \right\}$ は、次の方程式の一意の解 λ として与えられる*:*

$$U(b - \lambda c)^+ + L(b - \lambda c)^- = 0 \qquad (2)$$

ただし、任意の関数 $g(\theta)$ に対して $g^+(\theta) = \max\{g(\theta), 0\}$, $g^-(\theta) = \min\{g(\theta), 0\}$ である。

$X = x$ を観測したとき事後測度 Q_x は $Q_x(A) = \int_A f(x|\theta) Q(d\theta)$ $(A \in \mathcal{B})$ で与えられ次を得る[1]。

Lemma 2. $\{Q_x | Q \in I(L, Q)\} = I(L_x, U_x)$ が成り立つ。ただし、$L_x(A) = \int_A f(x|\theta) dL, U_x(A) = \int_A f(x|\theta) dU$ $(A \in \mathcal{B})$.

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

事後測度区間 α -パーセンタイル

事前測度区間について次を仮定する。

Assumption 1. 事前測度 Q は区間 $I(L,kL)$ に含まれる。即ち、$Q \in I(L,kL)$. ただし、L は $(\Theta,\mathcal{B})$ 上のルベーグ測度、k は正の定数である。

$X=x$ が与えられたときの事後測度区間 $I(L_x,kL_x)$ の α-パーセンタイルは次のように得られる。

Theorem 1. 下側および上側の α-パーセンタイル $\underline{p}_\alpha, \overline{p}_\alpha$ は次で与えられる: $\underline{p}_\alpha(x) = x + \sigma_0\psi^{-1}\left(\frac{\alpha}{(1-\alpha)k+\alpha}\right)$, $\overline{p}_\alpha(x) = x + \sigma_0\psi^{-1}\left(\frac{(1-\alpha)k}{(1-\alpha)k+\alpha}\right)$. ただし、$\psi(z) = \int_{-\infty}^{z} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2}}\,dt$.

Corollary 1. 任意の $Q \in I(L,kL)$ に対して $\frac{Q_x((-\infty,\underline{p}_\alpha])}{Q_x(1)} \le \alpha$, $\frac{Q_x([\overline{p}_\alpha,\infty])}{Q_x(1)} \le \alpha$.

管理図への応用

ここでは、前節で求められた下側および上側 α-パーセンタイルから区間ベイズ法による管理方式を与える。

$X_1, X_2, \cdots, X_n$ を正規母集団 $N\left(\theta,\sigma_0^2\right)$ からの大きさ n の無作為標本とする。ただし、σ_0^2 は既知とする。このとき、$\overline{X} \sim N\left(\theta, \frac{\sigma_0^2}{n}\right)$ となる。次の仮説を考える。

$$H_0 : \theta = \theta_0, H_1 : \theta < \theta_0 \quad (H_2 : \theta > \theta_0)$$

$\overline{X} = x$ のとき、下側 α-パーセンタイル $\underline{p}_\alpha(x)$ の定義から、帰無仮説 H_0 の対立仮説 H_1 に対する任意の $Q_x \in I(L_x,kL_x)$ の有意水準 α 以下の棄却域は $(-\infty,\underline{p}_\alpha(x)]$ となる。同様に、帰無仮説 H_0 の対立仮説 H_2 に対する棄却域は、$[\overline{p}_\alpha(x),\infty)$ となり次を得る:

$$\theta_0 \le \underline{p}_\alpha(x) \iff x \le \theta_0 + \frac{\sigma_0}{\sqrt{n}}\psi^{-1}\left(\frac{\alpha}{(1-\alpha)k+\alpha}\right)$$

$$\theta_0 \ge \overline{p}_\alpha(x) \iff x \ge \theta_0 + \frac{\sigma_0}{\sqrt{n}}\psi^{-1}\left(\frac{(1-\alpha)k}{(1-\alpha)k+\alpha}\right)$$

従って、区間ベイズ法による 1 つの合理的な管理方法として, 有意水準 2α の一様最小棄却域が次のように得られる: 任意の $x \in (-\infty,\infty)$ に対して, 次の区間 $D(\alpha,k,n)$ を定義する: $D(\alpha,k,n) := \left[\theta_0 + \frac{\sigma_0}{\sqrt{n}}\psi^{-1}\left(\frac{\alpha}{(1-\alpha)k+\alpha}\right), \theta_0 + \frac{\sigma_0}{\sqrt{n}}\psi^{-1}\left(\frac{(1-\alpha)k}{(1-\alpha)k+\alpha}\right)\right]$. このとき、管理方式としては $\overline{X}=x$ のとき:

$$\begin{cases} x \in D \text{ ならば "Continue production"} \\ x \notin D \text{ ならば "Stop and investigate"} \end{cases}$$

となる。

ファジイ数とファジイ正規分布

実数空間全体を $\mathbb{R}=(-\infty,\infty)$ で表し、$\mathbb{R}$ 上のファジィ集合をそのメンバーシップ関数 $\widetilde{a}:\mathbb{R}\to[0,1]$ で表し、そのファジィ集合の全体を $\mathcal{F}(\mathbb{R})$ で表す。$\widetilde{a}$ と任意の $\delta(0<\delta\leqq 1)$ に対して、$\widetilde{a}_\delta := \{x\in\mathbb{R}|\widetilde{a}\geqq\delta\}$ を $\widetilde{a}$ の δ-レベル集合という。また、$\widetilde{a}_0$ で集合 $\{x\in\mathbb{R}|\widetilde{a}>0\}$ の閉包を表し $\widetilde{a}$ のサポートという。

$\mathbb{R}$ 上のファジィ集合 $\widetilde{a}$ が次の (i)-(iv) の条件を満たすとき、$\widetilde{a}$ をファジィ数という:

(i) (normality) $\widetilde{a}(x_0)=1$ となる $x_0\in\mathbb{R}$ が存在する。
(ii) (convexity) 任意の $x_1,x_2\in\mathbb{R}, \lambda(0\leqq\lambda\leqq 1)$ に対して $\widetilde{a}(\lambda x_1+(1-\lambda)x_2)\geqq\widetilde{a}(x_1)\wedge\widetilde{a}(x_2)$. ただし、2 つの実数 a,b に対して，$a\wedge b=\min\{a,b\}$ である。
(iii) (upper-semicontinuity) 関数 $\widetilde{a}:\mathbb{R}\to[0,1]$ は上半連続である。
(iv) $\widetilde{a}_0$ は有界閉集合である。

ファジィ数の全体を $\widetilde{\mathbb{R}}$ で表す。上の条件 (ii)-(iv) は、任意の $\delta(0<\delta\leqq 1)$ に対して δ-レベル集合 $\widetilde{a}_\delta$ が有界閉区間であることと同値である[7]。従って、$\widetilde{a}\in\widetilde{\mathbb{R}}$ のとき，$\widetilde{a}_\delta=[a_\delta^-,a_\delta^+]$ と表す。ファジイ集合に関する管理法の構成のため、Zadeh の拡張原理[8] から、関数 $f:\mathbb{R}\to\mathbb{R}$ を $f:\mathcal{F}(\mathbb{R})\to\mathcal{F}(\mathbb{R})$ に次のように拡張する。

Zadeh の拡張原理[8]:

$\widetilde{x}\in\mathcal{F}(\mathbb{R})$ に対して、

$$f(\widetilde{x})(y) = \begin{cases} \sup\limits_{x;f(x)=y} \widetilde{x}(x) & \text{if } f^{-1}(y)\neq\emptyset \\ 0 & \text{if } f^{-1}(y)=\emptyset \end{cases} \quad (y\in\mathbb{R}). \tag{3}$$

Lemma 3 (Nguyen[9], cf.[7,10]). $f^{-1}(y)\neq\emptyset$ となる任意の $y\in\mathbb{R}$ に対して、$f(\widetilde{x})(y)=\widetilde{x}(x)$ となる $x\in\mathbb{R}$ が存在するとする。このとき、$f(\widetilde{x})_\delta = f(\widetilde{x}_\delta) = \{f(x)\in\mathbb{R}|x\in\widetilde{x}_\delta\}$ $(0<\delta\leqq 1)$ が成り立つ。

さらに、次を得る。

Lemma 4. $f:\mathbb{R}\to\mathbb{R}$ が単調かつ連続関数とする。このとき、$\widetilde{x}\in\widetilde{\mathbb{R}}$ ならば $f(\widetilde{x})\in\widetilde{\mathbb{R}}$ である。

平均 μ、分散 σ^2 の正規分布 $N(\mu,\sigma^2)$ の確率密度関数と閉区間 $[a,b]$ 上の正規確率を次の記号で表す。$N(\mu,\sigma^2)(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(t-\mu)^2}{2\sigma^2}}$ $(-\infty < t < \infty)$, $N([a,b]|\mu,\sigma^2) = \int_a^b N(\mu,\sigma^2)(t)\,dt$. 任意の $\mathbb{R}$ 上のファジィ集合 $\widetilde{\mu}\in\mathcal{F}(\mathbb{R})$ を平均にもつ分散 σ^2 のファジィ正規分布 $N(\widetilde{\mu},\sigma^2)$ を Zadeh の拡張原理により次で定める: 区間 $[a,b]$ のファジィ生起確率を $N([a,b]|\widetilde{\mu},\sigma^2)(t) = \sup_{\mu:N([a,b]|\mu,\sigma^2)=t}\widetilde{\mu}(\mu)$, $(-\infty<a<b<\infty, 0<t\leqq 1)$ と表す。

ファジイベイジアンモデル

ファジイ事後分布

$\widetilde{\mu} \in \mathcal{F}(\mathbb{R})$ に対して、ファジィ正規分布 $N(\widetilde{\mu}, \sigma_0^2)$ を未知の母平均 θ の事前分布とし、$\overline{X} = \overline{x}$ を観測した場合の事後ファジィ正規分布 $N(\widetilde{\mu}_{\overline{x}}, \sigma_n^2)$ を以下のようにして定義する: $\theta_{\overline{x}} : \mu \in \mathbb{R} \to \dfrac{n\overline{x}/c^2 + \mu/\sigma_0^2}{n/c^2 + 1/\sigma_0^2} \in \mathbb{R}$, とし、事後ファジィ正規分布を次で定める: $N(\widetilde{\mu}_{\overline{x}}, \sigma_n^2) = N(\theta_{\overline{x}}(\widetilde{\mu}), \sigma_n^2)$, $\widetilde{\mu}_{\overline{x}} = \theta_{\overline{x}}(\widetilde{\mu})$.

任意の $a \in \mathbb{R}$ に対して，$N(\widetilde{\mu}_{\overline{x}}, \sigma_n^2)$ の片側ファジィ確率を次で表す: $\widetilde{\lambda}_U(a|\overline{x}) := N([a, \infty)|\theta_{\overline{x}}(\widetilde{\mu}), \sigma_n^2)$, $\widetilde{\lambda}_L(a|\overline{x}) := N((-\infty, a]|\theta_{\overline{x}}(\widetilde{\mu}), \sigma_n^2)$.

Theorem 2. $\widetilde{\mu} \in \widetilde{\mathbb{R}}$ のとき、次の *(i)-(iii)* が成り立つ。

(i) 任意の $a \in \mathbb{R}, \overline{X} = \overline{x}$ に対して、$\widetilde{\lambda}_U(a|\overline{x}) \in \widetilde{\mathbb{R}}, \widetilde{\lambda}_L(a|\overline{x}) \in \widetilde{\mathbb{R}}$,

(ii) 任意の $\delta (0 \leqq \delta \leqq 1)$ に対して、
$\widetilde{\lambda}_U(a|\overline{x})_\delta = [\lambda_U^-(a|\overline{x})_\delta, \lambda_U^+(a|\overline{x})_\delta], \widetilde{\lambda}_L(a|\overline{x})_\delta = [\lambda_L^-(a|\overline{x})_\delta, \lambda_L^+(a|\overline{x})_\delta]$. ただし、$\widetilde{\mu}_\delta = [\mu_\delta^-, \mu_\delta^+]$ とおくと、$\lambda_U^\pm(a|\overline{x})_\delta = N([a, \infty)|\theta_{\overline{x}}(\mu_\delta^\pm), \sigma_n^2)$, $\lambda_L^\pm(a|\overline{x})_\delta = N((-\infty, a]|\theta_{\overline{x}}(\mu_\delta^\mp), \sigma_n^2)$ *(*複合同順*)*,

(iii) $\lambda_U^\pm(a|\overline{x})$ は a についての連続な減少関数、$\lambda_L^\pm(a|\overline{x})$ は a についての連続な増加関数である。

δ-レベルパーセンタイル

ベイズ理論の仮説検定は、次のような考え方に基づいて行う. 有意水準を α とするとき、例えば、

帰無仮説 $H_0 : \theta \leqq \theta_0$, 対立仮説 $H_1 : \theta > \theta_0$

に対して、$\int_{\theta \leqq \theta_0} p(\theta|x)d\theta < \alpha$ ならば、帰無仮説 H_0 を棄却し対立仮説 H_1 を採択する。従って、対立仮説 H_1 に対する H_0 の棄却域は次のようになる: $\theta_0 \geqq \overline{p}(\alpha|\overline{x}, \delta)$. 同様に、対立仮説 H_2 に対する H_0 の棄却域は次のようになる: $\theta_0 \leqq \underline{p}(\alpha|\overline{x}, \delta)$.

したがって、上述の H_1 に対する棄却域は次の式と同値になる: $\overline{x} \leqq \dfrac{c^2}{n}\left(\dfrac{\theta_0}{\sigma_n^2} - \dfrac{\mu_\delta^+}{\sigma_0} - \dfrac{\Phi^{-1}(1-\alpha)}{\sigma_n}\right)$. ただし、$\Phi$ は標準正規分布 $N(0,1)$ の分布関数を表す。これを、対立仮説 H_1 に対する棄却域の許容左端点 (限界点) として $\underline{d}(\theta_0, \delta, \alpha)$ とおくことにする。同様に、上式の μ_δ^+ を μ_δ^- に変えて $\overline{x} \leqq \dfrac{c^2}{n}\left(\dfrac{\theta_0}{\sigma_n^2} - \dfrac{\mu_\delta^-}{\sigma_0} - \dfrac{\Phi^{-1}(1-\alpha)}{\sigma_n}\right)$ を対立仮説 H_1 に対する棄却域の許容右端点として $\overline{d}(\theta_0, \delta, \alpha)$ とおく。このとき、次のような判断をすることができる。

$\overline{x} \leqq \underline{d}(\theta_0, \delta, \alpha)$ ならば停止 (故障),
$\underline{d}(\theta_0, \delta, \alpha) < \overline{x} < \overline{d}(\theta_0, \delta, \alpha)$ ならば監視状態,
$\overline{x} \geqq \overline{d}(\theta_0, \delta, \alpha)$ ならば継続 (正常).

対立仮説 H_2 に対する棄却域については、以下のようになる。はじめに、$\underline{p} = \theta_{\overline{x}}(\mu_\delta^+) + \sigma_n \Phi^{-1}(\alpha)$ とおいて、$\theta_0 \leqq \underline{p}$ となる領域を求めると、$\overline{x} \geqq \dfrac{c^2}{n}\left(\dfrac{\theta_0}{\sigma_n^2} - \dfrac{\mu_\delta^+}{\sigma_0^2} - \dfrac{\Phi^{-1}(\alpha)}{\sigma_n}\right) := \underline{e}(\theta_0, \delta, \alpha)$ となり、上式の μ_δ^+ を μ_δ^- に変えた場合についても $\overline{x} \geqq \dfrac{c^2}{n}\left(\dfrac{\theta_0}{\sigma_n^2} - \dfrac{\mu_\delta^-}{\sigma_0^2} - \dfrac{\Phi^{-1}(\alpha)}{\sigma_n}\right) := \overline{e}(\theta_0, \delta, \alpha)$ を得るから、

$\overline{x} \geqq \overline{e}(\theta_0, \delta, \alpha)$ ならば停止 (故障),
$\underline{e}(\theta_0, \delta, \alpha) < \overline{x} < \overline{e}(\theta_0, \delta, \alpha)$ ならば監視状態,
$\overline{x} \leqq \underline{e}(\theta_0, \delta, \alpha)$ ならば継続 (正常).

ファジイ Maz 順序とパレート最適性

ファジィMax 順序[11] $\preccurlyeq$ について: $\tilde{a}, \tilde{b} \in \tilde{\mathbb{R}}$ に対して、$\tilde{a}_\delta^- \preccurlyeq \tilde{b}_\delta^-$ かつ $\tilde{a}_\delta^+ \preccurlyeq \tilde{b}_\delta^+$ がすべての $\delta (0 \leqq \delta \leqq 1)$ に対して成り立つとき、$\tilde{a} \preccurlyeq \tilde{b}$ と表す。また、$\tilde{a} \preccurlyeq \tilde{b}$ かつ $\tilde{a} \neq \tilde{b}$ のとき, $\tilde{a} \prec \tilde{b}$ と表す。ただし、$\tilde{a}_\delta = [\tilde{a}_\delta^-, \tilde{a}_\delta^+], \tilde{b}_\delta = [\tilde{b}_\delta^-, \tilde{b}_\delta^+]$ である。location problem としてのパレート最適性に関しては次の結果が得られる[12]。

Zadeh の拡張原理によるベイズリスクを $r(d, \tilde{\mu}) = \int r(d, \theta) N(\tilde{\mu}, \sigma_0^2(\theta) d\theta$ と表す。ただし、$d \in D$ で D は決定空間、$r(d, \theta)$ は $D \times \Theta$ 上の損失関数を表す。この時、次の補題を得る。

Lemma 5. 各決定 $d \in D$ に対して $r(d, \mu)$ は μ に関して単調かつ連続であるとする。この時、任意のファジイ数 $\tilde{\mu} \in \tilde{\mathbb{R}}$ に対して、*(i)* $r(d, \tilde{\mu}) \in \tilde{\mathbb{R}}$, *(ii)* $r(d, \tilde{\mu})_\delta = [\min_{\mu \in \tilde{\mu}_\delta} r(d, \tilde{\mu}), \max_{\mu \in \tilde{\mu}_\delta} r(d, \tilde{\mu})]$ が成り立つ。

この補題の仮定の下で、決定 $d^* \in D$ がパレート最適であるとは $r(d, \tilde{\mu}) \prec r(d^*, \tilde{\mu})$ となる $d \in D$ が存在しない場合をいう。ここで、location problem における損失関数 $r(d, \theta) = (d - \theta)^2$ について考えると $r(d, \mu) = \sigma_0^2 + (\mu - d)^2$ と表せるので上の補題より $r(d, \tilde{\mu})_\delta = \sigma_0^2 + [\underline{r}(d)_\delta, \overline{r}(d)_\delta]$ を得る。 ただし、$\underline{r}(d)_\delta = 0 (d \in \tilde{\mu}_\delta), = \min\{(\underline{\mu}_\delta - d)^2, (\overline{\mu}_\delta - d)^2\}$(その他), $\overline{r}(d)_\delta = \max\{(\underline{\mu}_\delta - d)^2, (\overline{\mu}_\delta - d)^2\}$. 以上から、 次の結果を得る。

Theorem 3. $d^* \in \tilde{\mu}_1$ かつ $d = d^*$ の時に $\max\{(\underline{\mu}_\delta - d)^2, (\overline{\mu}_\delta - d)^2\}$ が任意の $\delta (0 < \delta < 1)$ に関して一様に最小になるならば d^* はファジィパレート最適である。

この定理により、ファジイ数 $\tilde{\mu}$ がある点 $a \in \tilde{\mu}_1$ で対称なファジイ数であれば、$d^* = a$ はファジイパレート最適であることが言える。

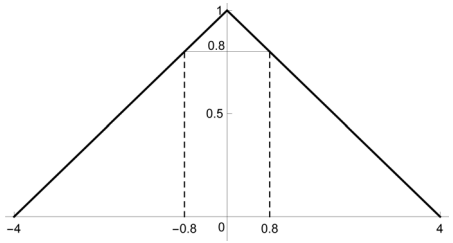


図 1. 三角ファイジィ関数の例 $N(-4/0/4)$.

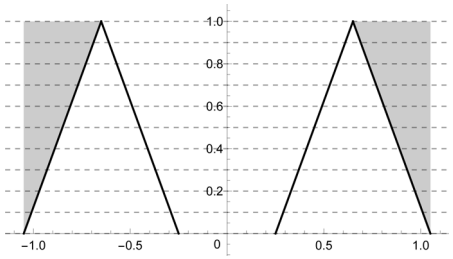


図 2. 棄却域と許容範囲の例 $\tilde{\mu}$ =$N(-4/0/4)$.

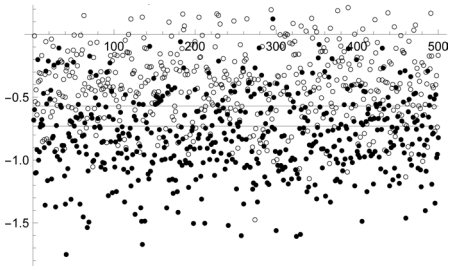


図 3. $\bar{X}$ 管理図の数値実験例 $N(-0.8,1)$ と $N(-0.4,1)$.

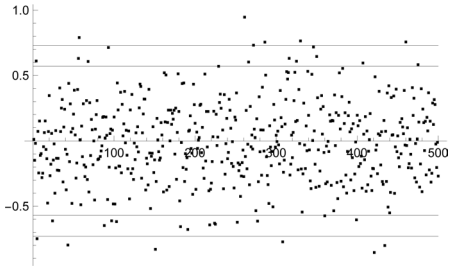


図 4. $\bar{X}$ 管理図の数値実験例 $N(0,1)$.

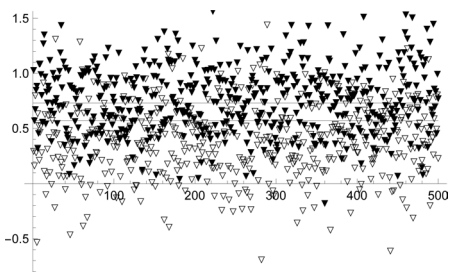


図 5. $\bar{X}$ 管理図の数値実験例 $N(0.4,1)$ と $N(0.8,1)$.

シミュレーション：正規乱数による数値実験

ここでは、$\tilde{\mu}$ を三角ファジィ数とする。すなわち、

$$\tilde{\mu} := N(a/b/c) = \begin{cases} \dfrac{x-a}{b-a}, & a \leqq x \leqq b, \\ \dfrac{c-x}{c-b}, & b < x \leqq c, \\ 0, & \text{その他} \end{cases} \qquad (4)$$

このとき、δ-レベル集合は次で与えられる: $\tilde{\mu}_\delta = \left[\mu_\delta^-, \mu_\delta^+\right]$, $0 \leqq \delta \leqq 1$. ただし、$\mu_\delta^- = b\delta + a(1-\delta), \mu_\delta^+ = b\delta + c(1-\delta)$.

具体的に、$N(-4/0/4)$, $n = 10$、既知の分散の値 $c^2 = 1$、事前知識 $N(\tilde{\mu}, 1)$ として有意水準 $\alpha = 0.025$ に対する δ-レベル ($\delta = 0.6, 0.8, 1$) の棄却域に対する端点を (表 1) に示し、三角ファジィ数の例 (図 1) と管理区間図 (図 2) をそれぞれ示す。真の母平均 $\theta_0 = -0.8, -0.4, 0, 0.4, 0.8$ の時の $\bar{x}(n = 100,\ 500$ 回) の散布図にそれぞれの管理限界線を付けて示す(図 3, 4, 5)。

真の母平均を $\theta_0 = -0.4$ としたときの棄却および監視の割合は、0.142 と 0.126 であった。$\delta = 1$ のいわゆる crisp な仮説検定においては、棄却域を $\bar{x} \leqq -0.65$ としたときの割合は 0.19 であり、そのうちの $\bar{x}$ の監視状態と判断する割合は 0.048 である。この割合が提案した管理方法による継続管理とする増加分に相当する。

表 1. 棄却域を決める各端点 $(\underline{d}, \overline{d}, \underline{e}, \overline{e})$, $\alpha = 0.025$

δ	0.6	0.8	1
$\overline{e}$	0.810047	0.730047	0.650047
$\underline{e}$	0.490047	0.570047	0.650047
$\overline{d}$	−0.490047	−0.570047	−0.650047
$\underline{d}$	−0.810047	−0.730047	−0.650047

おわりに

本稿では、不確実環境下での品質管理手法のなかで、実務における費用等経済性の視点と数理統計における理論的視点の両方を併せ持つ解析手法について考察した。また、シミュレーションによる数値実験により、具体的な分析方法を示した。数理モデルの拡張、実際面での応用、数学的な抽象空間における理論研究など、これからもこの分野の研究の進展が期待される。

謝辞

本研究テーマの展開と発展については、千葉大学名誉教授蔵野正美先生、佐々木稔氏の両氏との長年の

共同研究の機会があったからこそである。この場を借りて心より感謝申し上げる。

文献

1) DeRobertis L and Hartigan JA (1981) Bayesian inference using intervals of measures. *Ann. Statist*. **9**:235-0244.
2) 佐々木稔 , 堀口正之 , 蔵野正美 (2008) 区間ベイズ推定による適応型品質管理 . *数理解析研究所講究録 1589「不確実な状況における意思決定の理論と応用」*. pp. 120-129.
3) Berger JO(1985) *Statistical Decision Theory and-Bayesian Analysis*. *Springer Series in Statistics*, *Second Edition*. Springer-Verlag, New York.
4) 松原　望 (2010) *ベイズ統計学概説*. 培風館，東京.
5) DeGroot MH (1970) *Optimal Statistical Decisions*. McGraw-Hill Book Co., New York.
6) Horiguchi M (1970) Bayesian inference in Markov decisionprocesses. In: *Modern Trends in Controlled Stochastic Processes:Theory and Applications, Vol. 2*. Piunovskiy AB, ed., Luniver Press, UK. pp.177-189.
7) Novák V [Translated from the Czech] (1989) *Fuzzy Sets and Their Applications*. Adam Hilger Ltd., Bristol.
8) Zadeh LA (1965). Fuzzy sets. *Inform. Control* **8**: 338-353.
9) Nguyen HT (1978) A note on the extensionprinciple for fuzzy sets. *J. Math. Anal. Appl*. **64**: 369-380.
10) 坂和正敏 (1989) *ファジィ理論の基礎と応用* . 森北出版，東京.
11) Ramik J and Rimanek J (1985) Inequality relation between fuzzy numbers and its use in fuzzy optimization. *Fuzzy Set. Syst.* **16**: 123-138.
12) 蔵野正美 , 堀口正之 , 佐々木稔 (2014) 柔構造ベイズ手法と品質管理への応用 . *商學論究第六十一巻第三号 (杉原左右一博士記念号)*. 関西学院大学商学研究会. pp: 69-88.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：163-166 (2017)

■教育論文■

ある入学試験問題と離散力学系

本間正明 [1, 2]

A Discrete Dynamical System on the Riemann Sphere with a Question in High School Math

Masaaki Homma[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: homma@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Convergence and/or divergence of an infinite sequence of numbers given by a recursive formula is one of the major topics in high school math. A student who learned "Linear algebra" and "Theory of complex functions" can understand a certain type of sequence as a discrete dynamical system on the Riemann sphere, which gives him or her a bird's eye view of the question.

Keywords: infinite sequence of numbers, linear fractional transformation, dynamical system, riemann sphere, eigenvector

はじめに

本学の過年度「数学」入学試験問題を題材として、高校数学に現れる素材を大学入学後に学ぶ, やや進んだ視点から俯瞰すれば、より眺望がきくことを例示する。

なお、本稿は、2016 年度後期のオムニバス形式の講義「数理・物理学研究法」で筆者の担当 (11 月 23 日) した内容に基づいている。

ある入試試験問題

数年前の本学入学試験 [1)] で次のような問題が出題された (ただし、一部、問題文を省略、変更)。

> 数列 $\{a_n\}$ は $a_1 = 2$ で、漸化式 $a_{n+1} = \frac{5a_n+2}{4a_n+7}$ を満たす。このとき、$b_n = \frac{2a_n-1}{a_n+1}$ として、$b_{n+1} = tb_n$ なる (n に関係しない) 定数 t を求め、$\lim_{n\to\infty} a_n$ を求めよ。

これはこれで、高校数学の問題として十分に成り立っているのであるが、b_n への変換など人工的な匂いがしないでもない。しかし、大学入学後に学んだ「線形代数」と「関数論」を手がかりにすれば、きわめて自然な数学の世界の一断面としてみる事ができる。

Riemann 球面と 1 次部数変換

前節の漸化式は Riemann 球面の自己同型を思い起こさせる。すなわち、$R = \mathbb{C} \cup \{\infty\}$ を Riemann 球面とするとき、正則行列 $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ について、$z \mapsto A\langle z\rangle = \frac{az+b}{cz+d}$ とすればこれは R の正則自己同型であり、逆に R の正則自己同型はこのようにして得られる。ここで、∞ については、適切に解釈する、例えば、$\frac{1}{\infty} = 0$, $\frac{1}{0} = \infty$ と解釈し、$A\langle\infty\rangle = \frac{a}{c}$ である。したがって、$A\langle\infty\rangle = \infty \Leftrightarrow c = 0$ である等々。また、ふたつの正則行列 A, B について、$A\langle B\langle z\rangle\rangle = AB\langle z\rangle$ は容易にわかる。さて、$a_n \in \mathbb{C}$ として、漸化式 $a_{n+1} = A\langle a_n\rangle$ を考えると、$\{a_n\}_n$ は R 上の離散力学系に見えてくる。ここで蛇足を述べれば、時間パラメータを持つ点の運動を力学系とよぶが、その連想から、離散パラメータを持つ点の運動を離散力学系とよぶ。

以下 n は (自然数ではなく) 非負整数を走るものとする。

問題の定式化と記号

正則行列A を固定し、$a_0 \in R$ とする。このとき、問題とするのは リーマン球面 R 上の離散力学系

$$\{a_n \in R \mid n \in \mathbb{N}_0,\, a_n = A^n\langle a_0\rangle\}$$

であり、これを $\mathcal{D}_A(a_0)$ と表そう。また、A を固定し、初期値 $a_0 \in R$ を動かした軌道全体を $\mathcal{D}_A$ で表す。すなわち、$\mathcal{D}_A = \{\mathcal{D}_A(a_0) \mid a_0 \in R\}$ である。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

2 節で引用した問題では $A = \begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 4 & 7 \end{pmatrix}$、($a_1 = 2$ なので、) $a_0 = -4$ である。

定義 1. $\lim \mathcal{D}_A(a_0) = \lim_{n\to\infty} a_n$ とする。

この極限は存在するとは限らないが、どのような場合に存在するか、存在する場合、その極限はどのようにして得られるのかを考える。さらに、$\lim \mathcal{D}_A(a_0)$ の全体を $\lim \mathcal{D}_A$ とし、

$$\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A = \{a_0 \in R \mid \mathcal{D}_A(a_0) \text{ は 1 点からなる }\}$$

とすれば、明らかに ($a_0 \in \mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A$ ならば すべての $n \in \mathbb{N}_0$ に対し $a_n = a_0$ であるので、) $\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A \subset \lim \mathcal{D}_A$ である。

逆に $\alpha \in \lim \mathcal{D}_A$ とすれば、ある初期値 a_0 について、漸化式 $a_{n+1} = A\langle a_n\rangle$ から得られる数列 $\{a_n\}_n$ について、$\alpha = \lim_{n\to\infty} a_n$ である。従って、この漸化式の両辺の極限をとれば、$\alpha = A\langle\alpha\rangle$ となり、$\alpha \in \mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A$ である。以上まとめて、

定理 1. $\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A = \lim \mathcal{D}_A$。

Riemann 球面と複素射影直線

長さ 2 の複素数ベクトル全体から 0 ベクトルを除いたものを比が等しいベクトルを同一視することにより、複素射影直線 $\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ を得る。したがって、$\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ の点として $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$ ということは、複素ベクトルとしては、ある 0 でない複素数 ρ が存在して $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \rho \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix}$ を満たすということを意味する。$z \in \mathbb{C}$ に $\begin{pmatrix} z \\ 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ を対応させ、∞ には $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \in \mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ を対応させることにより、R から $\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ への 1 対 1 対応が得られるが、これは複素構造まで込めて対応している。しかも

$$R \ni \omega \longleftrightarrow \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \in \mathbb{P}^1(\mathbb{C}) \text{ のとき } A\langle\omega\rangle \longleftrightarrow A\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

である。

よって、$\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A$ は $\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ の中で考えると、A の固有ベクトルから得られる点の集合である。

このようにして、問題は線形代数の範疇に移された。

線形代数からの考察

さて、「線形代数」で学んだように、2 次の行列 A については、次の 3 つの場合が起こりうる。

(i) A は相異なる固有値 α, β を持つ場合。このとき、それぞれの固有値に対する固有ベクトル $\begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix}$ をこの順に並べたものを G とすると、これは正則行列であり、$G^{-1}AG = \begin{pmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \beta \end{pmatrix}$ となる。

(ii) A の固有多項式は α を重根に持ち、その固有空間は 2 次元である場合。このとき、$A = \alpha E_2$ (E_2 は 2 次の単位行列) である。

(iii) A の固有多項式は α を重根に持つが固有空間は 1 次元である場合。固有ベクトルを $\begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ とすると、連立 1 次方程式

$$(A - \alpha E_2)\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$$

は 1 次元分の解を持つ。そのひとつを $\begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix}$ とすれば、$\begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ と $\begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix}$ とは独立であり、この順に並べた行列を G と書くと、$G^{-1}AG = \begin{pmatrix} \alpha & 1 \\ 0 & \alpha \end{pmatrix}$ となる。

なお、われわれの出発点たる行列 A は正則であるので、上に現れる α, β は共に 0 ではない。

例 1. 2 節の問題では、$A = \begin{pmatrix} 5 & 2 \\ 4 & 7 \end{pmatrix}$ なので、固有多項式は $\lambda^2 - 12\lambda + 27$ である。したがって、固有値は 3 と 9。固有空間は固有値 3 に対しては、$\begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$ で張られる空間、9 については $\begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$ がとれる。よって, $G = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ とすると、$G^{-1}AG = \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 9 \end{pmatrix}$ であり、$b_n = G^{-1}\langle a_n\rangle$ とおけば、

$$b_{n+1} = G^{-1}\langle a_{n+1}\rangle = G^{-1}\langle A\langle a_n\rangle\rangle = G^{-1}A\langle G\langle b_n\rangle\rangle$$
$$= G^{-1}AG\langle b_n\rangle = \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 9 \end{pmatrix}\langle b_n\rangle = \frac{1}{3}b_n$$

となり、$\{b_n\}$ の一般項がわかり、したがって $\{a_n\}$ の一般項が求まる。

上の議論では G^{-1} の具体的な表示は不要であるが、これを具体的に求めれば $G^{-1} = \begin{pmatrix} 2 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ であるので、$b_n = \frac{2a_n - 1}{a_n + 1}$ となっている。これが 2 節で人工的に見えた変換の正体である。

複素射影直線上での極限

記号は 5 節の通りとする。すなわち、以下ではベクトル $\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ を $\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ の点と見るので、$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ であり、$\rho \neq 0$ について、$\begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix} = \rho \begin{pmatrix} a \\ b \end{pmatrix}$ である。したがって、6 節 (ii) の場合は A は $\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ の恒等写像を与え、問題は文字通り trivial である。（数学の慣用語に不慣れな読者のための追記：数学では証明するまでもなく、明らかであるとき、しばしばこの語を用いる。この語の辞書的意味は「つまらない、些細な」。）

定理 2. A を 2 次正則行列として、これが $\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ に引き起こす変換は恒等写像ではないとする。すなわち、6 節の (ii) の場合ではないものとする。さらに、$R \ni a_n \longleftrightarrow \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} \in \mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ とする。

(i) A が 6 節 (i) の場合。さらに、$|\alpha| \leq |\beta|$ として、一般性を失わない。このとき、$\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A = \left\{ \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix} \right\}$。

(i_a) $|\alpha| < |\beta|$ のとき、$\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} \neq \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ ならば $\lim \mathcal{D}_A(a_0) = \begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix}$ である。

(i_b) $|\alpha| = |\beta|$ かつ $\alpha \neq \beta$ の場合、$\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} \notin \mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A$ ならば、$\lim \mathcal{D}_A(a_0)$ は存在しない。

(iii) A が 6 節 (iii) の場合。$\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A = \left\{ \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix} \right\}$ であり、任意の $\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} \in \mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ について、$\lim \mathcal{D}_A(a_0) = \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ である。

証明. (i) $A \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$, $A \begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix} = \beta \begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix}$ だから、$\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A$ については明らか。

(i_a) $\begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} = G^{-1} \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix}$ とおく。このとき、$\begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^n u_0 \\ \beta^n v_0 \end{pmatrix}$ である。実際、

$$\begin{pmatrix} \alpha^n & 0 \\ 0 & \beta^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha^n & 0 \\ 0 & \beta^n \end{pmatrix} G^{-1} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix}$$

$$= G^{-1} G \begin{pmatrix} \alpha^n & 0 \\ 0 & \beta^n \end{pmatrix} G^{-1} \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = G^{-1} A^n \begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix}$$

$$= G^{-1} \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}$$

よって、$\mathbb{P}^1(\mathbb{C})$ の点として、$v_0 \neq 0$ ならば、

$$\lim_{n\to\infty} \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} = \lim_{n\to\infty} G \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} = \lim_{n\to\infty} G \begin{pmatrix} \alpha^n u_0 \\ \beta^n v_0 \end{pmatrix}$$

$$= \lim_{n\to\infty} G \begin{pmatrix} (\frac{\alpha}{\beta})^n \frac{u_0}{v_0} \\ 1 \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix}。$$

$v_0 = 0$ ならば、$\begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ であり、$\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ である。

(i_b) (i_a) と同様の記法で、

$$\lim_{n\to\infty} \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} = \lim_{n\to\infty} G \begin{pmatrix} \alpha^n u_0 \\ \beta^n v_0 \end{pmatrix} = \lim_{n\to\infty} G \begin{pmatrix} (\frac{\beta}{\alpha})^n u_0 \\ v_0 \end{pmatrix}$$

$u_0 v_0 \neq 0$ ならば、$|\alpha| = |\beta|$, $\alpha \neq \beta$ であるから、右辺の極限は存在しない。$u_0 = 0$ のときは $\begin{pmatrix} g_{12} \\ g_{22} \end{pmatrix}$ に、$v_0 = 0$ のときは $\begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ に対応する。

(ii) $A \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix} = \alpha \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ で、これが唯一の固有空間であるから、$\mathrm{Fix}\,\mathcal{D}_A = \left\{ \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix} \right\}$ は明らか。(i) と同様に $\begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix}$ を定めると、

$$\begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} u_n \\ v_n \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \alpha^n & n\alpha^{n-1} \\ 0 & \alpha^n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \end{pmatrix}$$

$$= G \begin{pmatrix} \alpha^n u_0 + n\alpha^{n-1} v_0 \\ \alpha^n v_0 \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} \frac{\alpha}{n} u_0 + v_0 \\ \frac{\alpha}{n} v_0 \end{pmatrix}。$$

ゆえに、$v_0 \neq 0$ なら

$$\lim_{n\to\infty} \begin{pmatrix} x_n \\ y_n \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$$

であり、$v_0 = 0$ なら $\begin{pmatrix} x_0 \\ y_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_{11} \\ g_{21} \end{pmatrix}$ である。

おわりに

最後に前節の定理を複素数平面 $\mathbb{C}$ の言葉で言い換えよう。ここでは、(i_a) かつ、$c \neq 0$ の場合に限って定式化しておく。残りの場合がどのように定式化されるかは読者の演習としよう。

系 1. $c \neq 0$ なる正則行列 $A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ について、

$\left(\frac{\operatorname{tr} A}{2}\right)^2 \neq \det A$ とし、漸化式 $a_{n+1} = A\langle a_n\rangle$ $a_0 \in \mathbb{C}$ で与えられる数列を考える。さらに、上の条件の下で方程式 $\frac{az+b}{cz+d} = z$ は異なる 2 つの解 z_1, z_2 を持つが、$|cz_1+d| < |cz_2+d|$ とする。このとき、$\lim_{n\to\infty} a_n$ は収束し、その値は初期値が z_1 でない限り z_2 である。ただし、$\operatorname{tr} A, \det A$ はそれぞれ、A のトレースと行列式である。

証明. A の固有ベクトルは 1 次変換 $A\langle z\rangle$ の固定点に対応し、そのとき、固有値は $cz+d$ となることに注意して定理の (i_a) を翻訳すればよい。

2 節の問題では、$\frac{5z+2}{4z+7} = z$ の解は $z = \frac{1}{2}, -1$ であるので、それらの $|4z+7|$ の値を比較して、初期値が -1 でなければ、$\lim_{n\to\infty} a_n = \frac{1}{2}$ である。

注意. 数列 $\{a_n\}$ の中には ∞ が現れる場合もありうるが、このときは、3 節で述べたように解釈すれば意味を持つ。例えば、2 節の漸化式で、$a_0 = -\frac{7}{4}$ とすれば、$a_1 = \infty$ であるが、$a_2 = \frac{5}{4}$ である。

文献

1) 2014 年度神奈川大学入試問題，理系数学 (D 日程).

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：167-169 (2017)

■総　説■

Q ボール暗黒物質

粕谷伸太 [1, 2]

Q-Ball Dark Matter

Shinta Kasuya[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kasuya@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Dark matter occupies about a quarter of the energy density of the universe today. Although its existence has been confirmed by many cosmological observations, we have yet to clarify what it is. In this review, I describe one interesting candidate of dark matter: a *Q*-ball. It is a kind of nontopological soliton in the scalar field theory. Since supersymmetric Standard Models of the particle theory naturally contain a *Q*-ball solution, the detection of the *Q*-ball may result in the first evidence of supersymmetry.
Keywords: dark matter, supersymmetry, cosmology

はじめに

暗黒物質は、現在の宇宙のエネルギー密度の 4 分の 1 を占めている。様々な宇宙の観測から、暗黒物質が存在することは確かになっているが、暗黒物質は何者かはわかっていない。この総説では、暗黒物質の候補としてとても興味深い *Q* ボールを紹介しよう。*Q* ボールとは、スカラー場の理論における非位相的欠陥 (non-topological soliton) の一種である。素粒子の超対称性標準模型には *Q* ボール解が自然に存在することが知られており、もし *Q* ボール暗黒物質を検出したならば、超対称性理論の初めての実験的証拠となり得る。

超対称性 *Q* ボール

Q ボールが登場したのは Coleman の論文[1] までさかのぼる。*Q* ボールは、スカラー場の理論において、ゼロでないチャージが存在するときのエネルギー最小のスカラー場の配位のことである。当初、*Q* ボール解の存在するスカラー場の理論としては Toy 模型しか提案されてなく、*Q* ボールの実在性に対してはあまり興味を引くことはなかった。

しかし、超対称性理論において、スクォーク場から作られる *Q* ボール解が存在すること、チャージとしてバリオン数が大きな *Q* ボールが核子への崩壊に対して安定であることが示され、暗黒物質候補へと名乗りをあげた[2]。それと同時に、アフレック・ダイン機構によるバリオン数生成メカニズムによって、そのように大きなバリオン数をもつ *Q* ボールが形成される可能性が示唆された[2]。つまり、1 つのメカニズムで、宇宙の暗黒物質とバリオン数が説明できる画期的なシナリオであった。宇宙のバリオン数が存在するということは、物質・反物質の存在が非対称であることを意味する。

アフレック・ダイン機構とは、スクォークからなるアフレック・ダイン場が、宇宙初期に、そのポテンシャル中を旋回することでバリオン数を生成し、その後、クォークや核子に崩壊することで、宇宙のバリオン数が作られるというメカニズムである。アフレック・ダイン場はダイナミクスを追うのは比較的容易であると

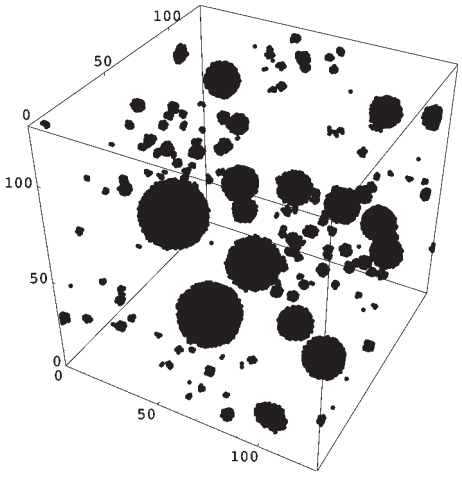


図 1.　*Q* ボール形成のシミュレーション[3,4].

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

考え、3次元格子計算によって Q ボール形成を確かめたのは我々であった(図 1) [3,4].

Q ボール暗黒物質の検出

Q ボールの検出は、他の暗黒物質候補の検出とは全く異なっている。Q ボールに核子が衝突すると、核子は Q ボールの表層で単独のクォークに分解され、そのクォークはグルイーノ (強い相互作用を媒介するグルーオンの超対称性粒子) を交換してスクォークになり、Q ボールに取り込まれる。その際、核子の質量に相当する 1 GeV 程度のエネルギーが、パイ粒子や電子などの荷電粒子として放出される。このプロセスは KKST 過程として知られる[5]。放出された荷電粒子からはチェレンコフ光が放たれ、それを光電子増倍管でとらえる。

検出器としては、大きなターゲットが必要で、典型的にはスーパーカミオカンデのようなニュートリノを検出するのが主目的であるニュートリノ観測実験が適切である。Q ボール暗黒物質は $v \sim 10^{-3}c$ という低速度で検出器を通過する。その際、Q ボールが通過した経路に沿って、荷電粒子が生成され、それがチェレンコフ光を発するので、検出器内全体で検出信号が飽和状態となり、通常のシグナルと大きく異なることが Q ボールが検出される証となる。(モノポールは検出プロセスとして似ている。従って、モノポール検出も行っている実験装置は、Q ボール測定にそのまま使えることになる。ただし、断面積が大きく異なるので、両者を区別できる。) 具体的に観測値としては、断面積ごとの Q ボールのフラックスが測定される。スーパーカミオカンデの観測結果[6] やそれ以前の制限[7] では、予想される理論領域に達することは出来なかった。

近年、南極大陸で IceCube 実験が行われている。ターゲットとして、南極の氷を使用する。モノポール検出に関する解析も一部行われた[8]。我々はそれを使って、Q ボール暗黒物質のフラックス上限値を見積もった[9]。図 2 の緑が排除領域となって、Q ボールのフラックスの上限値を与えている。

理論予言として、ゲージ場媒介の超対称性の破れのシナリオに基づく超対称性標準模型を採用した。このシナリオでは、核子への崩壊に対して安定で暗黒物質となり得る Q ボール解を持つ。2 つのタイプの Q ボール解が存在するが [3,4,10]、いずれの場合も暗黒物質になり得る。図 2 では、それぞれの理論領域を赤と青で示した。

非常に興味深いのは、理論領域の一部がすでに排除されていることである。言い換えれば、近い将来、Q ボール暗黒物質が検出される可能性があることである。実は、IceCube 実験結果は DeepCore と呼ばれる中心部の測定装置だけ使ったものである。近い将来、装置全体を使った結果も出てくるであろう。さらに、ロシアのバイカル湖における湖水を使った実験のアップグレード[11] や地中海の海水を使った装置の将来計画[12] があり、Q ボール暗黒物質が検出される可能性は充分にあると期待している。

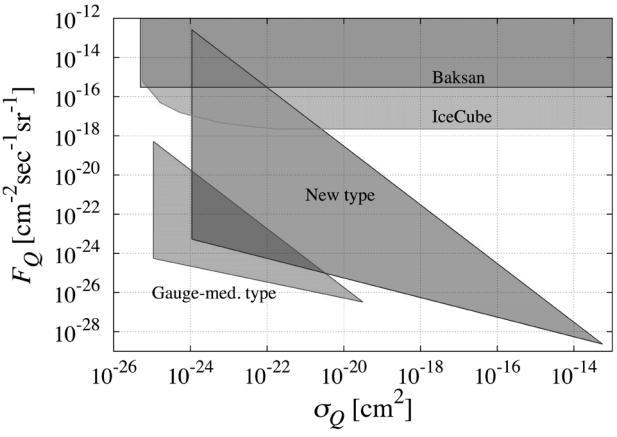


図 2. Q ボール暗黒物質のフラックスの理論予想 (青と赤)。BAKSAN 実験 (深緑) と IceCube 実験 (緑) からの制限も合わせて描いてある[10]。

おわりに

Q ボール暗黒物質は、超対称性理論において良く議論されているニュートラリーノと同じくらい自然な暗黒物質候補であると考えられる。アフレック・ダイン機構で暗黒物質になる Q ボールの形成と宇宙のバリオン数生成が同時に説明できる。もし検出されれば、加速器実験に先立ち、初めて超対称性理論の実験的証拠となる画期的なシナリオでもある。

文献

1) Coleman SR (1985) *Q*-balls. *Nucl. Phys. B* **262**: 263-283.
2) Kusenko A and Shaposhnikov ME (1998) Supersymmetric *Q*-balls as dark matter. *Phys. Lett. B* **418**: 46-54.
3) Kasuya S and Kawasaki M (2000) *Q*-ball formation through Affleck-Dine mechanism. *Phys. Rev. D* **61**: 1-4 (041301).
4) Kasuya S and Kawasaki M (2001) *Q*-ball formation: Obstacle to Affleck-Dine baryogenesis in thegauge-mediated SUSY breaking? *Phys. Rev. D* **64**: 1-27 (123515).
5) Kusenko A, Kuzmin V, Shaposhnikov ME andTinyakov PG (1998) Experimental signatures ofsupersymmetric dark-matter *Q*-balls. *Phys. Rev.Lett.* **80**: 3185-3188.

6) Takenaga Y, *et al*. [Super-Kamiokande Collaboration] (2007) Search for neutral Q-balls in super-Kamiokande II. *Phys. Lett. B* **647**: 18-27.
7) Arafune J, Yoshida T, Nakamura S and Ogure K(2000) Experimental bounds on masses and uxes of nontopological solitons. *Phys. Rev. D* **62**: 1-11(105013).
8) Aartsen MG, *et al*. [IceCube Collaboration] (2014) Search for non-relativistic Magnetic Monopoles with IceCube. *Eur. Phys. J. C* **74**: 1-19 (2938).
9) Kasuya S and Kawasaki M (2000) New type of stable Q-ball in the gauge-mediated supersymme- try breaking. *Phys. Rev. Lett.* **85**: 2677-2680.
10) Kasuya S, Kawasaki M and Yanagida TT (2015) IceCube potential for detecting Q-ball dark matter in gauge mediation. *Prog. Theor. Exp. Phys.* **2015**: 1-10 (053B02).
11) BAIKAL Collaboration (2012) BAIKAL-GVD. *Scientic-Technical Report.*
12) Popa V [KM3NeT Collaboration] (2011) KM3NeT: Present status and potentiality for the search for exotic particles. *Nucl. Instrum. Meth. A* **630**: 125-130.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) :171-174 (2017)

■原　著■

関数型プログラミングによる格子系シミュレーションの実装

川東　健 [1, 2]

Implementation of Time-Developing Lattice System Simulation using Functional Programming

Ken Kawahigashi[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kawahk01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We report the method for the implementation of a time-developing lattice system simulation using functional programming with Java language. Functional programming is one of the most useful tools for processing a large amount of data. It enables us to more simply describe the complex iterating process and separate concerns and logics than traditional imperative programming. We implement the time-developing lattice system in the Java framework with Stream API, that was involved in Java since version 8. We also compare the execution time between the parallel and non-parallel implementation. However, the difference between them is small. We have still not yet achieved the concurrency of the programs.
Keywords: computational physics, functional programming, simulation

はじめに

計算物理学においてしばしば対象となるのが、2 次元格子系である。天体物理学における銀河系や惑星系などの力学系、物性物理学における分子・原子振動や磁性体格子模型、弾性体力学における表面振動、量子力学における格子ゲージ理論、複雑系科学におけるセル・オートマトンなど様々な系の 2 次元的表現として、一定間隔の離散的な格子模型が用いられることが多い。格子点 (サイトと呼ぶ) には種々の変量が保持され、系全体を更新することによって時間的発展が行われる。このような系を時間発展させることを格子系シミュレーションと呼ぶことにしよう。

格子系シミュレーションにおいては、時間ステップごとに更新ルールをすべてのサイトに適用し、新たなサイト値を持つ格子を生成する。従来の命令型プログラミングでは、格子内の全サイトの更新は for 分や while 文などの繰り返し命令の中に記述されるが、関数型プログラミングでは全サイトをスキャンするストリーム (Java Stream API)[1, 2] を生成して、各サイトに更新ルールを適用して新たな格子を生成する中間処理 (map 処理) を関数の形で記述していく。このような中間処理や、その結果を再び格子の形に戻す終端処理は高階関数としてライブラリーに実装されたものをそのまま使うことができ、われわれは各サイトの処理をそれら高階関数に渡してやるだけで良くなる。その結果、命令型プログラミングよりも更新ルール自体の実装に専念することができるようになる（関心の分離 [2]）。

本論文では、時間発展する格子系のシミュレーションプログラムを簡単に作成できるフレームワークを Java 言語の関数型プログラミング機能を用いて実装した (以下 CAStream[3] と呼ぶことにする)。その実例としてセル・オートマトンのシミュレーションを命令型に比較して容易かつ簡潔に記述でき、コードの量を劇的に減少させることができることを示す。

また、今回用いた Stream API の機能の一つである並行ストリームによる実装を行い非並行ストリームとの実行速度の比較を行った。

格子系シミュレーション

格子系に時間発展をさせるためには、格子中の全サ

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

イトに対して更新ルールを適用する必要がある。このルールは系ごとに決められるもので、フレームワークとして実装する際、この部分は外部から関数オブジェクトの形で与えられるように設計することになる。関数型プログラミングでは、サイトの近傍(更新するサイトおよびその最近接サイト)を入力とし、更新されたサイトを出力とする関数の形でルールを実装する。このフレームワークの前身であるCAFramework[4]では、更新ルールをサイト・クラスのupdateメソッドからコールバックして適用していたが、今回の実装では格子クラスのupdateメソッドに関数オブジェクトの引数の形で与えられる。この方が汎用性は高く、実装の自由度が向上する。

関数型プログラミングによる実装

Java 8で実装された関数オブジェクトおよびStream APIを用いた実装[3]を、旧バージョンのCAFramework[4]の格子クラスの実装と比較してみよう。

図1は、CAFrameworkの格子クラスの更新を適用するupdateメソッド(主要部分抜粋)である。並行化を行うためにWorker Threadデザインパターン[5]を用い、各サイトの同期を取るためにFutureデザインパターン[5]を用いているため、かなり複雑な実装となっている。

それに対して、関数型プログラミングによる実装(図2)は、いたって簡潔である。同じ格子クラスのupdateメソッドであるが、neighborSiteメソッドで作られた各サイトに対応する近傍リストに対してルールの適用(rule::apply)を施した更新後のサイトのリストを作り、それを元に更新された格子クラスを生成してupdateの戻り値として返すだけである。コード中にfor, while, ifといった制御構造文は存在せずコード量も半減する。ルールはJavaのFunctionインターフェース[1, 2]を実装するので、どんな値を持つサイトにも対応できる(汎用化)。

ストリームクラスはparallelメソッドまたはparallelStreamメソッドで並行ストリームにすることが可能である。そこでわれわれは、グリーンバーグ=ヘイスティング・セル・オートマトン(神経網の興奮モデル)[6]について、CASreamフレームワークの並行ストリームを使用しなかった場合と使用した場合について格子サイズごとに実行時間を比較し、実行速度が向上したかどうかを検証してみた。初期格子は同一のものを使用し、50更新ステップの平均実行時間(100回繰り返し)を測定した。図3にこのシミュレーションのスナップショットを示す。

単純なプログラムについては、川東が以前の論文[7]で検証し、並行ストリーム化による2倍程度の速度向上が確認できたが、今回のCAStreamでは、格子サイズが小さいものはむしろ非並行ストリーム版の方が高速で実行でき、大きい格子サイズでも非並行ストリーム版の方が同等ないしわずかに速く動作した(表1)。サイズ700*700で唯一並行版が速かったが、600*600より速く実行されておりサイズとの相関が合致しない。

```
class UpdateRequest {
        private int row;
        private int column;
        private Site site;
        private Vector<Site> neighbors;

        protected UpdateRequest(int row, int column,
                                Site site, Vector<Site> neighbors) {
                this.row = row;
                this.column = column;
                this.site = site;
                this.neighbors = neighbors;
        }
}

class UpdateTask implements Callable<Site> {
        private UpdateRequest request;

        protected UpdateTask(UpdateRequest request) {
                this.request = request;
        }

        public Site call() throws Exception {
                return request.getSite().update(request.getNeighbors());
        }
}

public synchronized Lattice update(Lattice next) {
        Map<Integer, Future<Site>> resultMap
            = new ConcurrentHashMap<Integer, Future<Site>>();
        for (int i = 0; i < rows; i++) {
                for (int j = 0; j < columns; j++) {
                        UpdateRequest request
                            = new UpdateRequest(i, j, get(i, j),
                                    neighborhood.neighborhood(this, i, j));
                        resultMap.put(indexOf(i, j),
                                    executor.submit(new UpdateTask(request)));
                }
        }

        for (int i = 0; i < rows * columns; i++) {
                Site site;
                try {
                        site = resultMap.get(i).get();
                        next.add(site);
                } catch (InterruptedException e) {
                        e.printStackTrace();
                } catch (ExecutionException e) {
                        e.printStackTrace();
                }
        }
        return next;
}
```

図1. 命令型プログラミングでの格子クラスupdateメソッド.

```
public Lattice(List<S> sites, List<int[]> neighborIndices) {
        this.sites = sites;
        this.neighborIndices = neighborIndices;
        this.neighbors = neighborIndices.parallelStream()
                                        .map(this::neighborSites)
                                        .collect(Collectors.toList());
}

private List<S> neighborSites(int[] indices) {
        return Arrays.stream(indices).parallel()
                     .mapToObj(sites::get)
                     .collect(Collectors.toList());
}

public Lattice<S> update(Rule<S> rule) {
        List<S> next = neighbors.parallelStream()
                                .map(rule::apply)
                                .collect(Collectors.toList());
        return new Lattice<S>(next, neighborIndices);
}
```

図2. 関数型プログラミングでの格子クラスupdateメソッド.

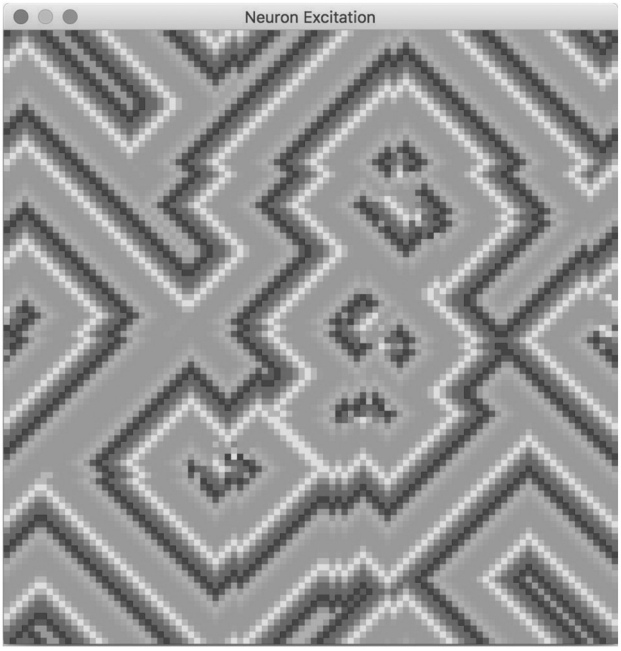


図 3. グリーンバーグ＝ヘイスティング CA.

表 1. セル・オートマトン実行時間の非並行／並行版の比較

格子サイズ	非並行(msec)	並行(msec)
100*100	123.5	170.0
200*200	593.4	822.4
300*300	1824.5	2048.8
400*400	3189.9	3428.6
500*500	4541.7	4966.0
600*600	11091.0	11986.3
700*700	10386.5	9988.9

討論

まず従来の命令型プログラミングと今回の関数型プログラミングの機能が同等なコードの比較ついて、関数型プログラミングのコード量は命令型プログラミングより圧倒的に少なく、ほとんどのメソッドは 1 文ないし数文で済んでいる。コードが短いということは、それだけバグが入り込む可能性を減らすことになる。またループや条件分岐が基本的にないので、ロジックを間違いにくいという利点も考えられる。さらにルールの記述に関数オブジェクトを使っているので、短いルールであればクラスを実装するまでもなくラムダ式で記述できる。Java API で定義された関数オブジェクトやラムダ式は副作用のない純粋関数であることが保証されるので、安全性も高いと言える。われわれがセル・オートマトン・モデルを実装する際には、関数オブジェクトによる「関心の分離」の恩恵を受け、プログラムの構造的なロジックを触ることなく、ルールの実装に専念できる。このことはプログラミングに不慣れな物理研究者でもセル・オートマトン・シミュレーションを自作できるようになることを意味する。

実行時間の比較については、期待した高速化は現時点では達成されていない。一般的に並行化にはマルチ・スレッドの起動にかかるオーバーヘッドがあるため、繰り返し数が少ないほど相対的に実行時間に対するオーバーヘッド時間が大きくなりがちであるが、並行化がうまく行っている場合にはサイズが大きいほど並行化の効果が現れ、非並行版より速くなるはずである。しかし、結果がそうならなかった理由としては、Java の並行ストリーム化メソッドが必ずストリームを並行化することを保証しないという点がある。しかし、その場合はオーバーヘッドが発生しないはずである。そこで考えられるのはサイズ 600*600 のときに非並行／並行ともに実行時間が急激に増加し、700*700 でいくらか減少するという現象から推定して、Java の使用メモリーの問題である。Java のシステムへのメモリーの割当量が不十分な場合、使用済みオブジェクトの廃棄（ガーベージ・コレクション）が 600*600 で大量に発生し、うまく並行化できなかったというストーリーである。この場合は検証が困難であり、今回の簡単な比較ではなく並行化している箇所の一つ一つについて細かく調べる必要がある。

おわりに

本論文では、格子系を更新していくシミュレーションのためのフレームワークを関数型プログラミングで実装することにより、従来の命令型プログラミングより簡潔で関心（更新ルール）に集中して記述できることを示してきた。関数型プログラミングでは並行化が一般的に簡単にできると言われているが、今回の実装では並行化による高速化は達成できていない。今後の課題としては、並行化した部分のより細かい検証を行うことと、使用メモリーの割り当てを十分に行いメモリー量によるシステムの振る舞いの特性を検証していく必要があると考える。

文献

1) Oracle Inc. (2014) Java(tm) Platform, Standard Edition 8 API 仕様. http://docs.oracle.com/javase/jp/8/docs/api/index.html
2) Subramaniam V [O'Reilly 和訳] (2014) *Functional Programming in Java. Java による関数型プログラミング.* オライリー・ジャパン，東京.
3) Kawahigashi K (2016) *Java Framework for Cellular Automata (Stream version) "CAStream". http://*

github.com/kklab/CAStream
4) Kawahigashi K (2010) *Java Framework for Cellular Automata "CAFramework". http://github.com/kklab/CAFramework*
5) 結城　浩 (2006) *Java 言語で学ぶデザインパターン入門 マルチスレッド編*，増補改訂版．ソフトバンククリエイティブ，東京．
6) ゲイロード RJ，西舘数芽 (1997) *自然現象の計算モデル化―セルラーオートマタ・シミュレーション*．トッパン，東京．
7) Kawahigashi K (2015) Computational physics and functional programming - Applicability of a new specification of Java 8 to physics and its potential for concurrent calculation. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **26**. 13-16.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：175-176 (2017)

■教育論文■

高校と大学初年次の物理教育（力学・電磁気学）のつながりに関する一考察

木村　敬[1, 2]

The Connection of Physics Education between High School and University

Takashi Kimura[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: tkimura@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: It is important for professors who teach physics at university to smoothly connect their lecture with physics education in high school. However, it is not easy for them to identify where the first-year undergraduates encounter difficulty in physics classes. In this article, based on a questionnaire survey conducted during a physics class of Kanagawa University, the author describes some key points to which we should pay attention in lectures.
Keywords: mechanics, electromagnetism, basic physics education

はじめに

大学生の学力低下が叫ばれて久しい。「分数の出来ない大学生」[1)] が話題になって早 20 年になる。特に物理においては、理科の基盤といわれるにもかかわらず、履修率から深刻な状況にある。高校における物理履修者の比率は 1970 年代には 80 ～ 90% 台であったが、1982 年の指導要領改訂以降は 30%台に激減し、現在では 20% 以下と言われている [2)]。このような状況下で著者は、神奈川大学数理・物理学科の教員として「電磁気学 I・II」「物理学演習 I」「基礎物理学実験法」などの物理基礎教育を担当している。本稿では、１年次生を対象とした授業内アンケートなどをもとに教育現場の現状を報告し、学生どのような点につまずいていく傾向があるのかをお知らせしたい。

アンケートの概要

本アンケートは 2016 年度「物理学演習 I 」の最終回（第 15 回）に実施したものである。アンケートは匿名で 42 名が回答した。「物理学演習 I 」は同学期に開講されている「力学 I 」「電磁気学 I 」に対応する演習科目である。主質問として、大学で学んでいる物理の中で難しいと感じている事柄について訊いた。項目は主に力学に関するものとして「速度と加速度」「力とそのつり合い」「運動量と力積」「運動方程式」「放物運動」「角運動量と力のモーメント」「力学的エネルギー保存則」「単振動（調和振動子）」「円運動と向心力・遠心力」「極座標の扱い」の 10 項目、電磁気学に関するものとして「電荷とクーロン力」「電場と電気力線」「電位」「ガウスの法則」「電場の渦なしの法則」「導体中の電場と電位」「積分の拡張（線積分と面積分）」「電位差と外力のする仕事」「偏微分とその演算子（grad, div, rot）」「静電容量」の 10 項目である。これに加え、高校での数学及び物理や大学でのリメディアル教育についての履修状況や、全体としての物理学修において感じている難しさ等についても参考として訊いた。

結果からの考察

力学

力学に関連する項目では「角運動量と力のモーメント」を 16 名が難しいと感じていることが分かり、数学との関連で後述する「極座標の扱い」について多かった。角運動量は大学で現れるものであるが、高校物理でも力のモーメントについては学習している。大学物理でのハードルは恐らくその定義に現れる外積であろう。学生から「なぜ角運動量（力のモーメント）は運動量（力）と垂直なのか」という問いを今年受けた。角運動量（力のモーメント）が運動量（力）と垂直な方向を向く何かの実態を表していると思い込んでしまうらしいのである。高校までの教育

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

が直感に頼りすぎていて、記号上の定義と物理的実体の区別について行けないのかも知れない。多くの日本人が実際上最も勉強する高校時代（このこと自体が最も深刻な問題であるが）に、内積は習うのに外積は習わないのがそもそもの問題と思われる。ちなみに他の項目で目立ったのは「単振動（調和振動子）」の 15 名だった。ちなみに 15 名中高校での「物理」未履修者は 1 名だけであり、高校での学習が不十分だったためとは一概に言えない。

電磁気学

電磁気学に関連する項目では「電場の渦なしの法則」の 24 名、「導体中の電場と電位」の 20 名、「電位差と外力のする仕事」の 19 名が目立ち、数学との関連で後述する「積分の拡張」についで多かった。大学でつまずくポイントとしてよく挙げられる「ガウスの法則」の 17 名がそれに続く。「ガウスの法則」が最多にならなかったのは、授業内で相当時間をかけて扱ったためかも知れない。また新課程の「物理」において、ガウスの法則に相当する内容が一部扱われるようになったことも反映しているかも知れない。「電場の渦なしの法則」は rot $\boldsymbol{E}$ や電位の一意性とも関係して学ぶ必要があるし、「導体中の電場と電位」もその結果は簡潔であるが途中の論理は相当複雑であり、かつ大学で初めて学ぶ点であり、難しく感じるのは当然であろう。しかし、高校から学んでいるはず (16 名中 14 名が「物理」を高校で履修) の「電位差と外力のする仕事」がそれらと同程度に難しく感じられていることには驚かされる。力学においての「力学的エネルギー保存」は 6 名だけだったことを考慮すると、電位と位置エネルギーの同一視が出来ていないようである。

なお電磁気学では電場 E と電束密度 D、磁束密度 B と磁界（または「磁場の強さ」）H という類似した場の存在もその難しさに拍車を掛けている。これらのうち、電荷や電流と相互作用し、場のエネルギー密度を与えるという本質的な場は E と B であり [3]、D と H は人工物で便宜上用いられて来たものである。しかしいつの間にか一部で D や H が（も）本質的であるように誤解されて来た。また、高校教科書では H を磁場と呼んでいるものが多いが、むしろ物理学、特によく B と H を両方用いる物性物理学の分野では磁場と言えば B を指すことが多い。この呼称の混在も混乱の原因となっている。高校物理の時点から H を使用しない教育も提案されており [4]、これは磁極の存在についての誤解を防ぐためにも重要である [5]。著者の講義「電磁気学 II」では，D や H が現れるたびにこれらが人工的な場であり、便利ではあるが不可欠なものではないことを強調している。

数学との関連

惑星の公転運動の解明と微積分の発展の歴史が代表例だが、物理と数学は互いに刺激し合って発展してきた [6]。基礎物理を学ぶには数学の力は欠かせない。運動方程式は微分方程式であるし、仕事は線積分で与えられる。物理とそれに必要な数学を最初から一緒に学ぶ方がすっきりと理解でき、公式を覚えるという安易で有害な方法も避けることが出来る。その点で微積分を用いない現在の高校物理の形式が、大学での物理学修への悪影響を生んでいると思われる。今回のアンケートでも物理と数学の関連を難しいと感じていることが明らかになった。具体的には「積分の拡張」を 28 名（全設問中最多）、「極座標の扱い」を 22 名、「偏微分とその演算子」を 16 名が難しいと感じている。高校時から物理教育に微積分が活かされていれば改善されるのではないだろうか。

なお、実際の講義時に、分母に入った 10 のべき乗を分子に移すとき（クーロンの法則で分母に距離の 2 乗が入るような場合）、べき乗の符号を変えられない学生を複数発見したことは驚きであった。まさに「分数の出来ない大学生」である。

おわりに

今回のアンケートでは高校で物理を学んだときの理解度と大学入学後の比較も答えてもらった。「高校での物理はよく理解できた」と答えた 20 名のうち、4 名が「大学の物理はほとんど理解できていない」と答えていたのは残念だった（逆に 12 名は「大学の物理もよく理解できている」と回答）。この 4 名を出来る限り 0 名に出来るよう尽力していきたい。

文献

1) 岡部恒治，西村和雄，戸瀬信之 (1966) *分数ができない大学生－21 世紀の日本が危ない*．東洋経済新報社，東京．
2) 日本学術会議物理学委員会 (2010) *日本学術会議物理学委員会報告 物理学分野の展望* .
3) 石岡俊也 (2003) 磁場と磁性体のエネルギー．*神奈川大学総合理学研究所年報 2003.* pp. 81-99.
4) 原　康夫，広井　禎 (2014) 日本の高校物理の磁場も B だけがよい．*大学の物理教育* 20S: 34-37.
5) Redish EF［日本物理教育学会 監訳］(2012) *科学をどう教えるか*．丸善，東京．
6) 山本義隆 (1997) *古典力学の形成－ニュートンからラグランジュへ*．日本評論社，東京．

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：177-179 (2017)

■教育論文■

マクスウェルーボルツマン分布則の ミクロカノニカル集団を用いた導出とその教育的効果

知久哲彦 [1, 2]

Derivation of the Maxwell-Boltzmann Distribution Using a Microcanonical Ensemble and Its Educational Benefit

Tetsuhiko Chikyu[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: chikyu@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: As an application of microcanonical statistics, the one-body velocity distribution function of a non-interacting classical N–particle system (classical ideal gas) is obtained exactly. The distribution function is different from that of canonical ensembles in the order of N^{-1} and converges to the Maxwell-Boltzmann distribution in the thermodynamic limit. Classical ideal gas is one of the few good examples which is concretely tractable both in microcanonical and canonical statistics.

Keywords: maxwell-boltzmann distribution, microcanonical statistics, educational benefit

はじめに

統計力学で用いられる統計にはミクロカノニカル、カノニカル、グランドカノニカルの 3 種類があり、拘束条件の違いにより扱いが異なるが、熱力学極限（粒子数が無限大の極限）ではこれらは等価になることが知られている[1)]。実際の物理量の計算ではカノニカルもしくはグランドカノニカル統計が用いられることが多いが、これはミクロカノニカル統計を用いて物理量を計算するのは非常に煩雑（もしくは現実的に計算不能）となるためである。

カノニカル、グランドカノニカル統計では温度が制御変数となっており、物理量の期待値は単に各状態での物理量の値を温度に依存したボルツマン重率で和をとることで求められる。一方で、ミクロカノニカル統計においては等エネルギー面での状態数を数え上げる（条件付き組み合わせ）問題を解く必要があり、一般には等エネルギーの拘束条件は複雑なため実際にこの手法が適用できる系はごく限られている。

そのような事情もあり、統計力学の教科書においてミクロカノニカルで具体的に扱われる系の例としては、静的な（運動エネルギーを伴わない)2 準位粒子系以上のものはほとんど見いだせない。

本稿においては、遠隔相互作用のない粒子系である古典理想気体の速度分布を与えるマクスウェル-ボルツマン (M-B) 分布則がミクロカノニカル的な計算法から導出されることを示す。この分布はカノニカル分布の直接的な帰結から即座に得られるが、両者の導出を比較することによりカノニカル集団の考え方のありがたさが実感できるという教育的効果もある。

マクスウェルーボルツマン速度分布則のミクロカノニカルを用いた導出

古典理想気体である相互作用のない N 粒子系のハミルトニアン $\mathcal{H}$ は以下のように与えられる。

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m}\sum_{i=1}^{N}|\boldsymbol{p}_i|^2 \tag{1}$$

ミクロカノニカル集団は平衡状態では、$6N$ 次元の位相空間内の全エネルギー一定の部分空間において、位相体積に比例した分布確率で分布する (等重率の原理)。速度 $\boldsymbol{v}$ と運動量 $\boldsymbol{p}$ は $\boldsymbol{p} = m\boldsymbol{v}$ の関係にあり、ハミルトニアンに位置依存性はないので、N 粒子の状態の分布確率は $3N$ 次元の速度空間中の領域の体積に比例する。

M-B 分布は N 粒子系において、1 粒子の状態の分布

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

確率を問題にする。したがって $3N$ 次元の速度空間内で全エネルギー E を固定した部分空間において、さらにある 1 粒子の速度 $\boldsymbol{v}$ を指定した時の領域の体積を求めれば、1 粒子の速度の分布確率がわかる。

簡単のため、$3N$ 次元速度空間の成分を $v_i \quad (i = 1, \cdots, 3N)$ と記すこととする。そのとき、全エネルギー保存の条件より

$$\sum_{i=1}^{3N} v_i^2 = N\langle v^2 \rangle = \text{一定}, \tag{2}$$

$$\langle v^2 \rangle = 3\langle v_i^2 \rangle \tag{3}$$

が成立する。1 粒子の速度 $(v_1,\ v_2,\ v_3)$ を指定すると、この条件を満たす N 粒子状態は N 粒子速度空間内で半径 R の $(3N-4)$ 次元球面上にある。ただし、

$$R^2 = N\langle v^2 \rangle - (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \tag{4}$$

である。したがって 1 粒子の速度が $(v_x,\ v_y,\ v_z)$ である分布確率 $\rho_N(v_x,\ v_y,\ v_z)$ は、この球面の体積（表面積）に比例する。すなわち、

$$\rho_N(v_x,\ v_y,\ v_z) \propto R^{3N-4} \tag{5}$$

となる。式 (5) において式 (4) を用い、$v_x,\ v_y,\ v_z$ に依存する部分だけ取り出すと、

$$\rho_N(v_x,\ v_y,\ v_z) \propto \left(1 - \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{N\langle v^2 \rangle}\right)^{\frac{3N-4}{2}} \tag{6}$$

となる。したがって、

$$\lim_{N\to\infty} \left(1 + \frac{x}{N}\right)^N = e^x \tag{7}$$

より $N \to \infty$ で、

$$\rho_\infty(v_x,\ v_y,\ v_z) \propto \exp\left(-\frac{3(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2\langle v^2 \rangle}\right) \tag{8}$$

となる。最後に熱力学におけるエネルギー等分配則

$$\frac{1}{2} m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \tag{9}$$

を用いることで、M-B 分布

$$\rho = \left(\frac{2m}{\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right) \tag{10}$$

が導出できた。

粒子数有限の効果

前節で熱力学極限 $N \to \infty$ においてミクロカノニカル集団を用いて M-B 分布を導いた。のみならず有限の N についても式 (6) は厳密に成立する。このことより、ミクロカノニカル集団における粒子数有限の効果が以下のように評価できる。

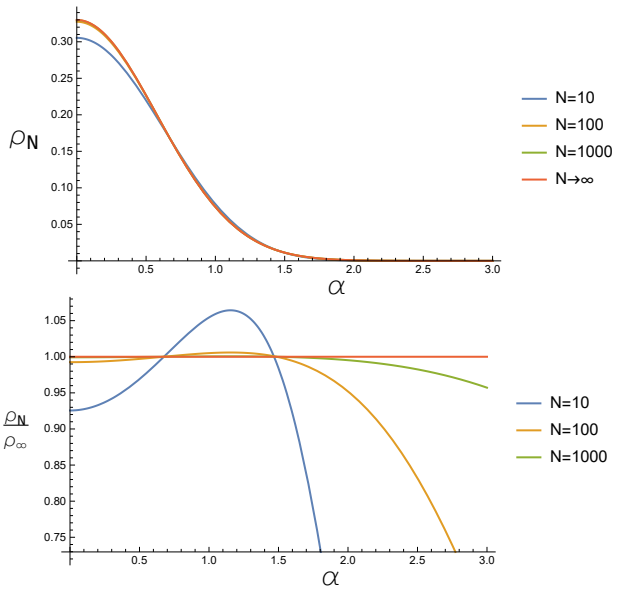


図 1. 粒子数有限の効果 .

N が大きいとき、

$$N \log\left(1 + \frac{x}{N}\right) = x - \frac{x^2}{2N} + o(N^{-1}) \tag{11}$$

に注意すると式 (6) より、

$$\rho_N = C_N e^{-\frac{3\alpha^2}{2}} \left\{1 + \frac{8\alpha^2 - 3\alpha^4}{4N} + o(N^{-1})\right\}, \tag{12}$$

$$\alpha^2 = \frac{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}{\langle v^2 \rangle}, \tag{13}$$

$$C_N = \left(\frac{2\pi\langle v^2 \rangle}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \left\{1 + \frac{3}{4N} + o(N^{-1})\right\} \tag{14}$$

となる。したがって ρ_N の漸近形は

$$\rho_N = \rho_\infty \left\{1 - \frac{3 - 8\alpha^2 + 3\alpha^4}{4N} + o(N^{-1})\right\} \tag{15}$$

と求められる。

N が有限のときの M-B 分布からのずれは N^{-1} のオーダーであることがわかり、一方でハミルトニアンに相互作用項がないのでカノニカル集団に基づく ρ_N は M-B 分布そのものである。このことからミクロカノニカルとカノニカルで N が有限のときは分布関数に N^{-1} のオーダーの違いがあるが、熱力学極限では両者が一致することが具体的に確認できた。

この違いはマクロな物理系については全く問題にな

らないが、少数粒子クラスターの性質やコンピュータによる少数粒子のシミュレーションにおいては有意な差をもたらす。実際、図 1 に見られるように $N = 10$ は言うに及ばず $N = 100$ 程度でも、特に速度の大きな領域においてカノニカルからのずれが意外に大きいことがわかる。このような系では本質的に少数粒子系での保存則の拘束条件により、カノニカル統計による平衡分布からのずれが生じる[2)]。そのような場合、ミクロカノニカル集団による扱いをまじめに考えなければならない。

おわりに

本稿ではミクロカノニカルの考え方に基づいて相互作用のない古典粒子系の速度分布が M-B 分布に従うことを導いた。最後にこのことの教育的意味について触れておきたい。

通常、統計力学の授業においては 3 種類の統計のうち最初にミクロカノニカル統計について学び、ここで統計力学の一般的な考え方を展開したのち、具体的な系への適用についてはもっぱら熱力学極限において等価であるカノニカル分布もしくはグランドカノニカル分布を用いて計算を行うという流れになっている。これら 3 種類の統計が熱力学極限で一致することは一般的に示されているが[1)]、具体的にミクロカノニカルを含む複数の統計で結果を比較できる例はほとんどの教科書では示されていない。

本稿では古典理想気体については有限粒子系についてもミクロカノニカル統計に基づく結果が厳密に得られることを示した。速度分布についてのこの結果より有限粒子系においてはミクロカノニカル統計とカノニカル統計の差異が得られること、および熱力学極限では両者が一致するということが具体的に計算によって示された。この例はそれぞれの統計の差異と熱力学極限での等価性を具体例から学び取れるものになっており、授業においても理想気体という身近にある例で複数の統計が扱えるということに触れることは有益なことと思われる。

文献

1) 田崎晴明 (2008) *統計力学 II*. 培風館，東京 .
2) Niiyama T, Shimizu Y, Kobayashi TR, Okushima T and Ikeda KS (2009) Effect of translational and angular momentum conservation on energy equipartition in microcanonical equilibrium in small clusters. *Phys. Rev*. E **79**: 051101.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：181-186 (2017)

■教育論文■

教職課程で学ぶ「力学Ⅰ」の解釈と最先端分野の研究への橋渡し

中田穣治 [1, 2]

Interpretation of "Dynamics I" Subject in the Teacher-Training Course and Application to the Most Advanced Field of Science and Technology

Jyoji Nakata[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293 Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: nakatj01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The subject of "Dynamics I" plays the most fundamental part of physics education at a university. It is considered to be a major and basic subject in the teacher-training course for students to become science teachers (teachers of physics in particular) at high school. In addition, the contents of physics taught at high school have recently been revised from conventional "Physics I" and "Physics II" to "Physical Basics" and "Physics". Moreover, it is a fact that the contents of the new curriculum at high school have become very rich, loading high school students with a considerable burden. However, I hope that all students who have learned "Dynamics I" at a university and who wish to be teaching professionals at high school completely understand the contents of "Physics" at high school. I have emphasized in this educational article that understanding the most basic "Dynamics I" at a university is closely related to the Dynamics subject of "Physics" in the new curriculum at high school. In particular, I have also emphasized that understanding "Dynamics I" directly leads to the most advanced field of science and technology in the present age.

Keywords: teacher-training course, dynamics I, high school textbook "physics", basics and application, field of advanced science and technology

はじめに

数理・物理学科において「力学Ⅰ」と「電磁気学Ⅰ」の講義は数理コース、物理コースを問わず、A群の必修科目としての位置づけにある一番基礎になる重要科目である。並行して数理コースの教員が担当する「解析Ⅰ」と「線形代数Ⅰ」も両コースの履修者にとって必修科目になっている。

これらの物理系科目や数理系科目は数理・物理学科として最重要で基本的な科目として位置づけられる。また、少なくともそれらの素養を身につけることがこの学科の卒業生たる最低の資格になると考えてA群科目（必修科目）として設定した。そしてその他の数理や物理系科目もお互いに密接に関連付けられ、相互に学ぶことによって理解が十分深まるように制度設計がされている。数理・物理学科においては物理系の科目のうち「力学」、「電磁気学」、「量子力学」、「熱・統計力学」を物理学の基幹科目として位置づけ、それぞれI, II, IIIと冠して3セメスターに渡って、系統的に履修できるように配慮している。また、数理系の基幹科目「解析」「線形代数」も同様にI, II, III科目を用意している。

さて、ここでは特に教職課程の科目でもある「力学Ⅰ」に絞ってその講義の目的や講義内容を吟味し、如何に力学の基礎がいろいろな分野で利用され社会を発展させてきたのかを外観する。そして、これらの基礎を学んで理解することが最先端の科学技術分野においても広く応用可能性が展開できることを、著者の実際の研究分野である「イオンビーム照射を利用した各種半導体材料の高機能化の研究」に対してどれほど役に立っているのか具体的な例を挙げて外観する。

歴史的な観点に立てば力学と天文学は密接に結びついて1600年頃から発展してきた。プトレマイオ

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

スが提唱した天動説（150 年頃）はその後 1500 年以上にわたって、人々の宇宙観を支配し誰もそれに異議を唱える者はいなかった。しかし、1500 年前半にコペルニクスが地動説を唱え、ガリレオ・ガリレイが宗教裁判において「それでも地球は回っている」という地動説を支持した話は有名である（最もこの話はウソであるらしいが)。コペルニクスの地動説とニュートンが万有引力の法則を提唱するはざまで活躍したのが、1600 年頃に活躍したティコブラーエとその弟子ケプラーである。当時のティコブラーエの天文観測技術は群を抜いており、その精密な観測結果をもとにケプラーは地動説に基づいて太陽系の惑星が太陽を中心とした円軌道ではなく、太陽を一つの焦点とする楕円軌道を描くことを提唱した。当のティコブラーエはあくまでも天動説に基づいた宇宙観を堅持していたようであるが、ティコブラーエの精密な観測結果をものの見事に説明できた。このケプラーの楕円軌道を描くという説は現在広く高校の物理教科書の力学の章にも掲載されており、太陽との距離が近い時には軌道を運行する速さが増加し、太陽からの距離が遠ざかるほど遅くなる。楕円の半長軸（焦点が乗っている軸）の長さ a と惑星の公転周期 T との関係 a^3/T^2 が一定になることまで導き出していた。彼こそ、ニュートン以前に質量間に引力（重力）が働くことを認識した最初の人であると思われる。このケプラーの説を力学の 3 つの法則としてプリンキピアに体系化したのがニュートンである。「力学 I」の講義はこのニュートンの 3 つの法則をベースに構築されている。

力学 I のシラバスと講義のポイント

以下にシラバスから抜粋した講義計画を記す。

1. 単位系、物理定数、接頭語
2. ベクトル、ベクトルの加法、ベクトルの成分、大きさ
3. ベクトル内積の定義と成分表示
4. ベクトル外積の定義と成分表示
5. 物体の位置ベクトルが時刻 t の関数として与えられた時、1 次微分、2 次微分による速度、加速度ベクトルの表現
6. ニュートンの運動の 3 法則
7. 円運動と万有引力の法則
8. 一様な重力場における質点の運動（放物運動、時間を含む表現と直接軌道を求める方法）
9. ニュートンの万有引力の法則、荷電粒子に働く電気力と磁気力
10. 運動量保存の法則とニュートンの第 3 法則（作用・反作用）との関係
11. 力学的エネルギー保存の法則
12. 保存力の線積分としての仕事とポテンシャルエネルギー（位置エネルギー)、逆にポテンシャルエネルギーの偏微分としての保存力
13. 調和振動子、その性質と各種例
14 角運動量の保存
15. まとめ（力学 II へのつなぎ）

ざっと見ると以上の内容なのであるが、「力学 II」やさらに引き続く「力学 III」にもうまく連結するように講義内容が厳選されている。

特に、大学における力学の講義ではニュートンの第 2 法則を微分方程式で表現し、それを数学的に解くということに重点を置いている。これは一般的に自然法則は微分方程式で表現されることが多いからである。従って、「力学 I」を学修するにあたっては事前にあるいは並行して、数学の「解析 I」、「解析 II」といった科目、さらにベクトル解析を含む「線形代数」の知識が必須である。1 年次生後期に開講される「力学 I」は前期に開講される「解析 I」、「線形代数 I」を選択するように配慮されている。それとは別に「物理数学 I」という科目が 1 年次前期に開講されるので、これも履修することが強く推奨される。

さて、この講義計画を見て頂くと分かるように 1 回目に単位系の話が出てくる。基本単位としての長さ「m」、時間「sec」、質量「kg」の他に電流「A」、絶対温度「K」、物質量「mol」が基本単位として別途厳密に定義されている。その他の力（N)、エネルギーや仕事「J」、仕事率「W」等の単位はすべて、これら基本単位の積・商で表わされ複合単位あるいは組立単位と呼ばれる。これらを徹底的に最初に教えるのである。特に重要なのは電磁気学で使用する電位差（電圧）の単位 V（ボルト）である。この V という単位は J ／ C と等価であり、エネルギーと密接に結びついた概念であるが、実は力学でしっかりとエネルギーという概念あるいは位置エネルギー（ポテンシャルエネルギー）という概念を教えないと容易に理解できない。ここで出てきた C はクーロンという電荷量の単位であり、これは実は基本単位である A と sec の積で表される複合単位（組立単位）である。1 年次生後期に力学 I と同時に電磁気学 I を教えるにあり、このことは留意すべき問題である。電磁気学では往々にしてクーロンの法則から教えるのでこの電荷量の単位が基本単位的な扱いで取り扱われる面が多々あると感じている。

先ずもって、高校の物理の旧カリの教科書では電磁気学を最初に学び次に力学という順になっている。これは本末転倒の話しであり、V という単位が最初

に出てくるが、力学でJというエネルギーの単位が頭に入っていないうちからVという単位を教え込むには無理がある。現在使用されている高校の新カリ教科書では力学を最初に教えることになって正常化した。

いずれにしろ、この力学Ⅰで教える単位の問題は電磁気学とも密接に絡み、最重要事項として両方の講義で重複して何度も教えるべき内容である。特に電磁気学においては単位系が複雑でMKSA単位系（いわゆるSI単位系）とCGS単位系との関連を含めて先ず、最初に徹底的に教えるべき内容である。

次に引き続く2－4に関してはいわゆるベクトル解析の話題である。これには私の講義経験からすると3回程度みっちり教えこむ必要を感じている。ベクトルの基本的な演算（加法定理、内積、外積）に関してその定義からしっかりと教えるのである。「力学Ⅰ」は1年次後期の科目であるから、既に物理数学Ⅰで前期で履修しているはずなのであるが、実際にはほとんどその内容を忘れてしまっている。あるいは内積や外積という言葉を聞いたことがある程度の記憶しかないことが経験上分かった。何度でも繰り返し教えることにより少しでも記憶させることが大事である。特にベクトルという概念がこの「力学Ⅰ」で実にいろいろな場面、局面で出てくるということを強調しながら叩き込むことが肝要である。

5においては物質（質点）の位置ベクトル$\boldsymbol{r}$が時刻tの関数として表わされた時、その1次微分、2次微分がその物質の時刻tにおける速度ベクトル、加速度ベクトルになるということを説明する。ここでやっと大学らしさが出てくる講義内容となる。この説明は高校で学んだ微分の定義をもう一度思い起こしてもらうことによって、さらに理解が深まる。よく言われるのは大学の物理の入試問題には微分方程式を立てて解かせるような問題は出題してはいけないことになっており、このことが入試問題を作成する際に非常に苦労する一因にもなっているのであるが、このことについてはここでは触れない。

6においてようやくニュートンの3つの法則が登場する。この3つの法則とは

⑴ 地球の引力の影響を受けない宇宙空間で、外力を受けない場合、静止した物質はいつまでも静止し続け、（衝撃等により）ある速度を与えられた物質は、当初の速さを保ったまま等速直線運動をする。

⑵ 宇宙空間において質量$\boldsymbol{M}$の物体に働く力はその物体の持つ運動量の時間微分に等しい。

⑶ 2つの物体が存在し、片方の物体がもう一方の物体に力$\boldsymbol{F}$を及ぼす時には、$\boldsymbol{F}$という力を及ぼした物体はもう一方の物体から逆向きの$-\boldsymbol{F}$という力を受ける（作用・反作用の法則）。これは多粒子系についても同様に言えることである。任意の2つの質点（質量を持った点）i, jに対して、i→jに働く力$\boldsymbol{F}_{j,i}$とj→iに働く力$\boldsymbol{F}_{i,j}$との間には以下の関係式が成立する。

$$\boldsymbol{F}_{j,i} = -\boldsymbol{F}_{i,j}$$

簡単に言えば以上の3つの法則だけなのであるが、この3つの法則だけから後に続く様々な運動の形態においてエネルギー保存則や運動量保存則、角運動量保存則が導き出せる。このニュートンの3つの法則は証明できず、自然がそのような法則に従っているという風にしか説明できない。このことに気が付いたニュートンはまさに天才というべき資質を持ったケプラー以降の本格的な物理学者だと思う。もっとも同時代に生きたHook（フックの法則で有名）はあまり知られていないが、ニュートンと同程度以上に深い力学に関する洞察力を持っていたと言われている。しかし、ここではそれを論じない。

ここで、先に述べた第1法則に関して、我々の直観上もあまり意義をさしはさむ余地はないと思うので、これはそのまま受け入れることにする。

含蓄深いのは第2法則である。当時から運動量$\boldsymbol{p}$は

$$\boldsymbol{p} = M\boldsymbol{v}$$

で定義される物理量であった。ここで質量$\boldsymbol{M}$はいわゆるスカラー量であり、$\boldsymbol{v}$は速度ベクトル量なので、積としての運動量はベクトル量になる。

ここで、質量とは何かという問題にぶつかる。高校までの物理では物質の量と定義し、その重さ（力）は質量がおかれた環境によって異なる。重さと質量は全く違う概念であり、前者は力でNという単位で表わす物理量であるが、後者はkgという単位で表わす全く別な物理量である。その違いをはっきりと中学時代の自分が認識できていたか怪しいと思う。この質量の概念は中学時代に学修した物理でも頻繁に教科書に出てきた概念なのであるが、いまいちよく理解できなかった。

一番卑近な例として私が小学生のころTVで放映されていた「宇宙探検」というドラマがあった。そこで月世界に降り立った人間が近くにある石を足でけり上げる場面が出てきたのである。月世界では重力（重さ）は地球上の1/6になるということを教わっていたので、当然6 kgの質量が持つ重さ（力）は月世界では1 kg（正確には1 kg重）になることは理解できていたが、地球上と同様に月面上で1 kgの重さ？として感じられるだけだと思ったのである。しかし、なんと蹴り上げた石はゆっくりと宙を舞って、月面に降りてきた。その時にどうして重さ（重力）が1/6なったことがゆっくりと落ちるということと

つながるのかどうしても理解できなかった。月面上ではただ単に 1 kg の（重さ）になっただけで、その重さで地球上と同様な運動をするものだと思ったのである。自分は中学生の時には地上と月面上では質量は変わらず、単にその質量に働く加速度が 1/6 になるということが理解できていなかった（ただ重さが 1/6 になると思っていた）のである。ゆっくりと落下するということが、加速度が 1/6 になることと同意義であることが理解できていいなかったのである。

この疑問は質量とその重さ（重力）との違いが高校生になってからはっきりと認識できて解消された。重さ（重力）とは質量とその物質の持つ加速度の積で表わされる。従って月面上の石は質量が地球上と同じで、単純に月面上で受ける重力加速度が地球上で受ける重力加速度の 1/6 になるから、ゆっくりと地上に舞い降りるということに気が付いたのである。

第 2 法則はさらに質量が時間とともに変化する系においても成り立つことを言っている。即ち、通常は質量が時間とともに変化しない場合が多いので一定の質量 M を仮定して、単純に質量×速度ベクトルの積が力ベクトルになるという形で表わされる。しかし、質量が光速度に近くなると質量も下式のように変化することがアインシュタインの特殊相対性理論から導かれる。

$$M(\mathrm{v}) = M_0(1 - v^2/c^2)^{-1/2}$$

M_0 は静止質量である。そのような光速までいかなくても、時間とともに質量が変化する例として多段式ロケットを打ち上げる場合の運動、あるいは宇宙空間を宇宙塵の中を突き進むロケットの場合は、質量が塵の付着により増加する例がある。これが速度の 2 乗に比例する抵抗力として働くことが証明され、その一つの応用例が空気抵抗を受けた雨滴が一定速度になって、地上に降り注ぐ現象なのである。

このように第 2 法則から実に様々な力学的物理現象を説明できるのであるが、数学を駆使して第 2 法則の微分方程式を実際に解くことにより、7 － 9 と続く一連の運動を解析的に解くことができる。特に、等速円運動することが加速度（速度ベクトルの大きさではなく、向きを変化させる）を円の中心に向かわせる力（向心力）よって引き起こされることを理解させることが肝要である。円周上を回転する速さが一定であっても速度ベクトルの向きが変化することになり、このことはまさに加速度運動である。向心力が働くことが速度の大きさが一定であっても速度ベクトルの向きを変化させることになる。このことを理解できれば円運動を本当に理解したことになる。一方、回転するおもりと一緒に運動する観測者にとっては、おもりは静止しているから向心力と釣り合う遠心力が働く。観測系によって、働く力が異なるということを理解させることが肝要である。この点については高校生で十分に円運動が理解できていれば「力学 I」でもスムーズに学修が進む。要は、加速度ベクトルを速度ベクトルの単位時間当たりの変化量ベクトルとしてとらえ直すことによりこの円運動の理解が格段に進むと考える。

8 では典型的な重力場における放物運動を論じる。ニュートンの第 2 法則を 2 次微分方程式で表現し、この方程式を順に時間で積分することにより、速度ベクトルの時間変化あるいは位置ベクトルの時間変化を導出する。この時、位置座標 x（地上面に平行な座標）、y（高さを表わす座標）がパラメータである時刻 t の関数として導出できるので、この t を消去することにより、実際の放物線の式（y を x の関数として表わすことに他ならない）を算出できる。この一連の数学解析的な手法は高校の数学と物理の学修を思い出させ、非常に教育的な配慮になる。この放物線の高さの最大値を与える位置を純粋に数学的に算出させることが高校の「解析数学」の復習にもなる。

9 における万有引力と電荷に働くクーロン力の話はいわゆる逆 2 乗の法則に従う力として典型的な問題である。この時、12 で出てくる位置エネルギーが質点に働く力ベクトルの線積分として表わされることを学修した後にこの章に戻り、万有引力とクーロン力による位置エネルギーを計算させるとよい。また、9 で出てくるローレンツ力はこれまた、典型的なベクトル解析の問題としての応用である。4 で学んだ外積の定義をもう 1 回思い起こさせて学修を進める。

第 3 法則、すなわち作用・反作用の法則から外力の働かない系において質点系の総運動量保存則を導ける。これが 10 で教授する要点である。話しは前に戻るが、質点に働く力ベクトルを線積分して位置エネルギーを得るのであるが、保存力場において運動エネルギーと位置エネルギーの和が一定になることが、純粋に数学的操作から導けることは極めて教育的である。これが 11，12 で教授する要点である。

これらエネルギーの保存とニュートンの第 2 法則どちらからも運動を記述できるということを総括的に例示する例として調和振動子の問題を 13 で扱う。これはニュートンの第 2 法則を直接積分することによっても、おもりの位置の時間変化が単振動になることが導かれるし、また、第 2 法則を使わずにエネルギー保存則を使っても、この振動子の位置座標が単振動を行うことを導けるという意味で非常に教育

的な例である。

最後に14において多粒子径を含めた角運動量の保存則を導くが、これも数学的には多粒子系の第3法則から導かれることを理論立てて説明する。

こうしてニュートンの3つの法則（特に第2、第3法則）からエネルギー保存の法則、運動量保存の法則、角運動量保存の法則を導き出し、それを導出する過程で微分方程式を解くことが、物理現象としての理解を深めることになるということに履修生諸君が体得してくれることを願う。

最後にこうして得られた「力学I」の素養が如何に最先端の研究分野にも活用でき、そのために必要な応用力を養うことになるかということの例としてRBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy) 法の例[1, 2]を紹介する。これは各種半導体材料や超電導材料、その他の高機能材料を分析・解析する手段として世界中で使用される手法である。このことを通して、基本的な「力学I」の講義が最先端科学の一翼を担うことができるという実例を紹介したい。

RBS分析手法（教職課程「力学I」との関連において）

RBS分析は古くはRutherfordがアルファ崩壊する同位元素を使用して数MeVのエネルギーのアルファ線（Heの原子核）を試料に照射し、後方に散乱してくるアルファ線を検出した。照射した試料の原子構造を、中心に大部分の質量がある原子核と、周りを電子雲が取り巻いているという構造を同定した。

Rutherfordはこの業績によりノーベル物理学賞を受賞した。今から100年以上前のことである。アポロ宇宙船が月面上でこの測定原理で月の岩石成分を同定したことは有名な話である。

図1に示すのはRBS測定システムの一例である。放射性同位元素から放出されるアルファ粒子を利用するのではなく、通常は1~3　MeV程度に加速できる静電型加速器（Van-de-Graaff型加速器やタンデム型のPelletron加速器）を使用して、数MeVのHeイオンや陽子を加速してターゲット試料の分析を行う[1, 2]。後方散乱してくるHeイオンのエネルギースペクトルを分析して、実に様々な固体材料元素を同定したり、その深さ方向分布を測定してきた。さらにHeイオンを結晶の固体材料に照射して結晶構造そのもの、あるいは結晶中の不純物がどのサイト（置換位置、格子間位置）に存在するのか、また結晶の照射ダメージ分布等を明らかにできる。これらの分析手法が現在に至るまで最先端の物性研究の手段として世界中の大きな研究所、大学等で広く使われ、その能力を十二分に発揮している。

図2(a)にコリメートしたHeビームが試料に入射し、後方散乱されて検出器に入射される様子を示した。試料から後方散乱するHeイオンのエネルギースペクトル（横軸にHeイオンのエネルギー、縦軸にHeイオンの収率を取ったグラフ）を観測する。これは100年以上前にRutherfordが原子構造を中心にある原子核とその周囲を取巻く電子雲からなる構造と同定した時の実験と同じである。

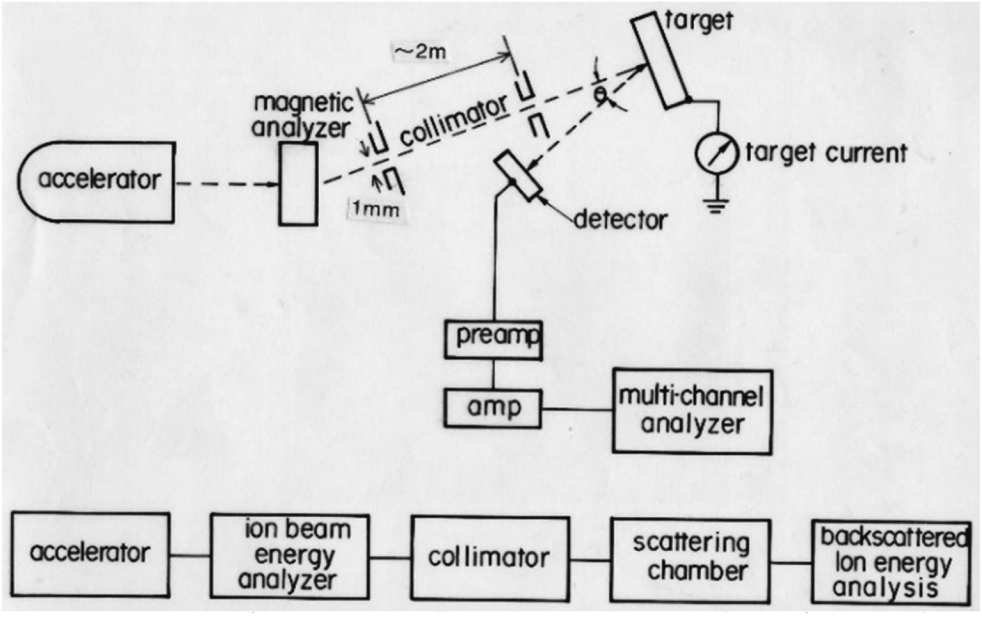


図1．RBSシステムの概要．コリメートされたMeV級Heイオンは試料に入射されて後方散乱される．検出器に入ったイオンの運動エネルギーの情報が電圧に変換され，pre-Amp, Main-Ampで増幅されて多重波高分析器に入り，後方散乱イオンビームのエネルギースペクトルが得られる．このスペクトルから試料の様々な情報を得る．

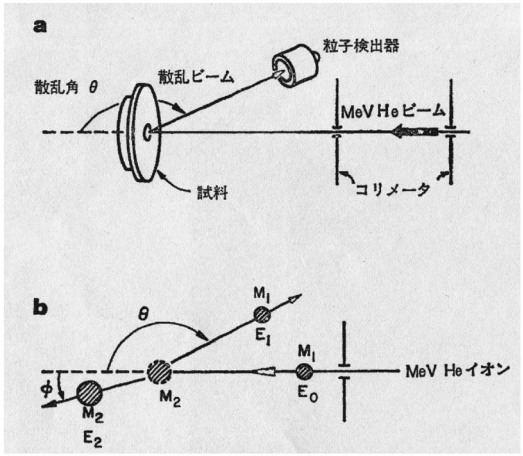


図 2. 入射 He ビームが試料原子に当たり後方に散乱してくる様子（a）と個々のターゲット原子と入射 He 原子イオン（原子）とが 2 体衝突し，入射イオンが後方に散乱される様子（b）.

図 2(b) に示した単純な 2 体衝突の問題が実は「力学 I」で学んだ内容そのものなのである。入射 He イオンの質量を M_1、ターゲット原子の質量を M_2 とする。当初 He イオンは速さ v で入射する。衝突後それぞれが v_1, v_2 の速さを持ち、図 2(b) で示した角度 θ と ϕ の方向に散乱されたとする。

すると運動エネルギーの保存則と運動量の保存則が成立することから次のページの次の 3 つの連立方程式 (2.1), (2.2.), (2.3) が得られる。

$$\frac{1}{2}M_1v^2=\frac{1}{2}M_1v_1^2+\frac{1}{2}M_2v_2^2 \qquad (2.1)$$

$$M_1v=M_1v_1\cos\theta+M_2v_2\cos\phi \qquad (2.2)$$

$$0=M_1v_1\sin\theta-M_2v_2\sin\phi \qquad (2.3)$$

ϕ を $\sin^2\phi+\cos^2\phi=1$ の式を使って消去して 2 元連立の式を導出する。最後にその連立方程式から v_2 を消去すると衝突前後の入射 He イオンの速度比が (2.4) 式のように算出できる。$M_1<M_2$ の時、符号を考慮して更に、衝突前後の入射粒子の運動エネルギー

$$\frac{E_1}{E_0}=\left[\frac{(M_2^2-M_1^2\sin^2\theta)^{1/2}+M_1\cos\theta}{M_2+M_1}\right]^2 \qquad (2.4)$$

$$\frac{v_1}{v}=[\pm(M_2^2-M_1^2\sin^2\theta)^{1/2}+M_1\cos\theta]/(M_2+M_1)$$

----------(2.5)

E_0 と E_1 はそれぞれ $E_0=1/2M_1v^2$, $E_1=1/2M_1v_1^2$ であるからその比が式 (2.5) として最終的に導ける。

このように (2.5) 式は完全に大学における「力学 I」の範囲、というよりは高校の「物理」の範囲内で導出できる式なのである。すなわち、この式を使って入射運動エネルギー E_0 が周知の時、原子核同士の 2 体弾性散乱衝突の力学で計算すると、E_0 と E_1 の比から後方散乱される He イオンのエネルギーが決定されてしまうのである

こうして例えば Si 基板表面に蒸着された幾つかの金属が存在する時、それぞれ質量の異なる金属から後方散乱される He イオン（He 原子）のエネルギーが異なる。それを図 1, 2 に示す半導体検出器に入れてやる。すると各種金属から散乱されてくる運動エネルギーが異なるため、分解されてスペクトル上に現われる。このことを示したのが図 3 である。こうして内容的には大学の「力学 I」だけで、あるいは高校物理の「物理」という教科書の知識のみで、最先端の材料科学に応用可能な分析ができるのである。

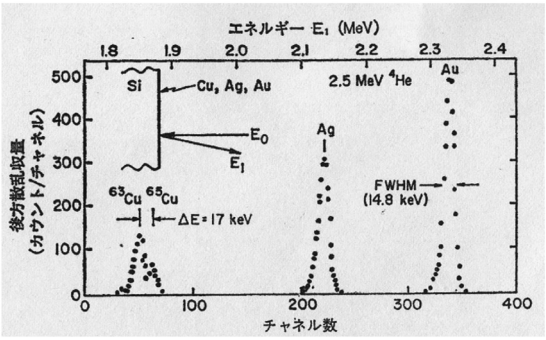


図 3. Si 基板表面上に蒸着された各種金属の RBS スペクトル.

おわりに

高校における新課程の物理教科書に沿った形で大学初年次で教える「力学 I」の教職課程科目の説明を試みた。大学における「力学 I」の講義内容をシラバスに沿って逐一説明し、これらが高校の「物理」教科書の力学の章と如何に関連付けられるのかを丁寧に説明した。中等教育と大学初年次における「力学 I」の講義の両者が有機的に結びついて、中等教育における物理の教員を目指す諸君の理解の少しでも助けになれば、本論文の目的は達せられたと思う。

文献

1) Feldma LC, Maye JW, 栗山一男，山本康博 (1989) *表面と薄膜分析技術の基礎*. 海文堂出版，東京.
2) Chu WK, Mayer JW and Nicolet MA (1978) *Back-Scattering Spectometry*. Academic Press, New York.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：187-189 (2017)

■原著（短報）■

宇宙生成確率の時空次元数依存性

長澤倫康 [1, 2]

Dependence of Universe Creation Probability on Number of Spacetime Dimension

Michiyasu Nagasawa[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: nagasawa@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The beginning of the universe cannot be fully understood without complete quantum gravity. However, people have tried to solve this problem using authentic physical theories. One of such works has determined the creation probability of a higher dimensional universe[1]. Recently, it was found that some of the probability formulae in the paper[1] are incorrect[2]. In this paper, revised probability formulae are derived and their interpretation is discussed. It is shown that the main conclusions in the paper[1] remain unchanged. That is, the universe of Plack size would be the most difficult to create when its spatial dimension equals 7.
Keywords: creation probability of universe, quantum cosmology, extra dimension

はじめに

物理学は自然の法則を解き明かすことを目的としており、その中でも宇宙論は、宇宙がどのように誕生したか、今後どのような運命を辿るか、現在のような性質を持っているのは何故なのか、といった素朴な疑問に答えようとしている。科学技術の進歩に伴って、天文観測はより詳しく我々の宇宙の姿を明らかにしつつあり、理論的にもより精度の高い計算が要求されるようになっている。そのような状況の中、宇宙の誕生について理解するためには、超高エネルギー密度の状態にある時空が対象となる故、重力を量子的に扱う必要があるとみなされている。しかしながら、現時点で人類は完成された重力の量子論を持っておらず、宇宙誕生の確定的シナリオは得られていない。

宇宙のはじまりは多くの人々の関心事であることから、例えば著者の過去の研究にも、高次元時空での宇宙生成確率を扱ったものがある[1]。そこでは、現時点でわかっている物理法則から推論される宇宙誕生の様相についての既存の研究成果[3-6]を利用し、時空の次元数が宇宙生成確率にどのような影響を与えるかを調べている。我々の宇宙が 4 次元を超える時空次元数を持つ可能性は、例えば超弦理論から提案されている[7-10]。本論文では、文献 1) における表式に一部誤りがあったことを受けて、それらを訂正し、より正しい結果を提示する。なお、この誤記をはじめて指摘したのは長友である[2]。

方法と結果

本章では、高次元宇宙の生成確率を計算する方法を簡単に振り返り、改良された計算結果を示す。文献 1) にならい、基本的には Vilenkin の無からの宇宙創成シナリオ[11] に従う。Vilenkin の手法では、宇宙の大きさを表すスケールファクターが従うラグランジアンを導出して、そこに現れる有効ポテンシャルが山型になることを利用し、宇宙の生成が量子力学的トンネル効果であるかのようにして、確率を求めている。

まずは、宇宙の有効ポテンシャルの表式を導いていく。最も単純な場合として一様等方宇宙を想定し、時空次元数が一般の $(d+1)$ である場合の時空の線素は、

$$ds^2 = -c^2dt^2 + a^2(t)\left(d\chi^2 + S_K^2(\chi)d\Omega_{d-1}^2\right) \quad (1)$$

と書ける。ここで c は光速、$a(t)$ はスケールファクター、$d\Omega_{d-1}^2$ は $(d-1)$ 次元球面に対応する立体角部分の線素、S_K は空間の曲率の符号 K によって

$$S_K(\chi) = \begin{cases} \sin\chi & ; \quad K=1 \\ \chi & ; \quad K=0 \\ \sinh\chi & ; \quad K=-1 \end{cases} \quad (2)$$

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

と定義される。この計量テンソルに基づいてスカラー曲率 R_d を計算すれば、

$$R_d = 2d\frac{\ddot{a}}{c^2 a} + d(d-1)\left\{\left(\frac{\dot{a}}{ca}\right)^2 + \frac{K}{a^2}\right\} \qquad (3)$$

が得られる。ただし、$\dot{}$ は時間による微分を表す。一般相対性理論では、スカラー曲率がわかれば重力場のラグランジアンが求められる。物質場については真空として、宇宙定数 Λ_d のみが存在するとすれば、

$$L_d = -\frac{c^4 d(d-1)\pi^{\frac{d-1}{2}} a^d}{8G_d\,\Gamma\left(\frac{d+1}{2}\right)}\left\{\left(\frac{\dot{a}}{ac}\right)^2 + \frac{1}{l_d^2} - \frac{1}{a^2}\right\} \qquad (4)$$

が全体のラグランジアンとなる。ここで G_d は $(d+1)$ 次元時空の重力定数、$\Gamma(z)$ はガンマ関数、l_d は

$$l_d \equiv \left\{\frac{2\Lambda_d}{d(d-1)}\right\}^{-\frac{1}{2}} \qquad (5)$$

と定義される長さの次元を持った量である。式 (4) から形式的に共役運動量を定めて、スケールファクター a が従う宇宙の有効ポテンシャルエネルギー U_d を求めると、

$$U_d(a) = \frac{c^6 d^2 (d-1)^2 \pi^{d-1} a^{2d-2}}{32 G_d^2\,\Gamma\left(\frac{d+1}{2}\right)^2}\left(\frac{1}{a^2} - \frac{1}{l_d^2}\right) \qquad (6)$$

であることがわかる。ここまでは先行研究で既に導出がなされており、式 (6) は文献 1) の式 (46) そのものに他ならない。

式 (6) のポテンシャルエネルギーは山型をしており、大きさゼロ、すなわち $a = 0$ の状態から有限の大きさ l_d を持った状態への遷移が量子力学におけるトンネル効果と同様に起こるとみなせば、

$$T_d \equiv \exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_0^{l_d}\sqrt{2U_d(a)}da\right) \qquad (7)$$

と定義される透過率 T_d が、宇宙の生成確率と同一視できる。なお、$\hbar$ はプランク定数を 2π で割ったものである。式 (6) を代入して積分を実行すると、

$$T_d = \exp\left\{-\frac{c^3 d\,\pi^{\frac{d}{2}}}{4\hbar G_d\,\Gamma\left(\frac{d}{2}+1\right)}\left(l_d\right)^{d-1}\right\} \qquad (8)$$

と計算できる。式 (8) は文献 1) の式 (48) とは異なっており、違いは積分公式の適用の仕方が不正確であったことに起因する。以下、正しい表式 (8) に基づいて宇宙の生成確率を評価する。

宇宙生成確率 T_d の指数の肩の部分が無次元になっていることをあらわに見るため、一般の時空次元における「プランク長さ」L_d を

$$L_d \equiv \left(\frac{\hbar G_d}{c^3}\right)^{\frac{1}{d-1}} \qquad (9)$$

と定義すれば、

$$T_d = \exp\left\{-\frac{d\,\pi^{\frac{d}{2}}}{4\,\Gamma\left(\frac{d}{2}+1\right)}\left(\frac{l_d}{L_d}\right)^{d-1}\right\} \qquad (10)$$

なる表式が得られる。式 (10) を使って、宇宙生成確率の時空次元数依存性を確かめてみる。$l_d = \tilde{f} L_d$、つまり生まれる宇宙の大きさをプランク長の $\tilde{f}$ 倍とし、d を必ずしも整数とは限らない正の実数 x と一般化すれば、

$$-\ln T_d = \frac{x\,\pi^{\frac{x}{2}}}{4\,\Gamma\left(\frac{x}{2}+1\right)}\tilde{f}^{x-1} \qquad (11)$$

である。式 (11) が最大値をとるときに T_d が最小となるので、導関数を求めると、

$$\frac{d}{dx}\left(-\ln T_d\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4}\left\{\frac{1}{x} + \ln f - \frac{1}{2}\psi\left(\frac{x}{2}+1\right)\right\} \times \frac{x f^{x-1}}{\Gamma\left(\frac{x}{2}+1\right)} \qquad (12)$$

となる。ただし、$f \equiv \sqrt{\pi}\tilde{f}$ であり、$\psi(z)$ はガンマ関数の微分から

$$\frac{d\Gamma}{dz} \equiv \psi(z)\Gamma(z) \qquad (13)$$

と定義されるディ・ガンマ関数である。式 (12) の右辺がゼロになる条件は

$$\psi\left(\frac{x}{2}\right) = 2\ln f \qquad (14)$$

と整理できて、これを満たす x に近い 2 つの整数のうち対応する T_d が小さい方が、宇宙生成確立が最小となる空間次元数となる。

ディ・ガンマ関数 $\psi(z)$ は

$$\psi(z+1) = \psi(z) + \frac{1}{z} \qquad (15)$$

なる漸化式を満たし、

$$\psi(1) = -\gamma\,, \quad \psi\left(\frac{1}{2}\right) = -\gamma - \ln 4 \qquad (16)$$

であることがわかっている。ここで $\gamma = 0.57721566...$ はオイラーの定数である。従って、与えられた f に対して式 (14) の解に最も近い 2 つの整数を求めることはいつでも可能である。両整数のうち T_d が小さくなるのはどちらかを判定する際には、m を 1 以上の整数として、

$$\frac{-\ln T_{d+1}}{-\ln T_d} = \begin{cases} 2\frac{(d-2)!!}{(d-1)!!}\tilde{f} & ; \quad d = 2m \\ \pi\frac{(d-2)!!}{(d-1)!!}\tilde{f} & ; \quad d = 2m+1 \end{cases} \qquad (17)$$

が成り立つことを利用できる。

具体例として、最も単純な場合である $\tilde{f} = 1$、すなわちプランク長の宇宙が生まれる場合を採用する。この場合は $f = \sqrt{\pi}$ となって、式 (14) の解は 7 と 8 の間にあることがわかる。実際に $d = 7$ での T_d である T_7

を求めてみると

$$T_7 = \exp\left(-\frac{4}{15}\pi^3\right) = 2.57... \times 10^{-4} \qquad (18)$$

であり、同様に T_8 は

$$T_8 = \exp\left(-\frac{\pi^4}{12}\right) = 2.98... \times 10^{-4} \qquad (19)$$

となって、T_7 の方が小さくなる。これは、文献 1) における、$l_d = L_d$ の場合は $d = 7$ で宇宙生成確率が最低値を取る、という結論と一貫している。しかも、式 (18) の具体的数値は文献 1) の式 (53) と同一であり、定量的にも結果は不変であった。実は、文献 1) での T_d の表式は、d が奇数の場合には式 (8) と一致している。

ところで、そもそも

$$\frac{-\ln T_{d+2}}{-\ln T_d} = \frac{2\pi\tilde{f}^2}{x} \qquad (20)$$

が成り立つため、十分小さい x では式 (20) の右辺は必ず 1 よりも大きくなり、$T_{d+2} < T_d$ となる。一方逆に十分大きい x では、式 (20) の右辺は必ず 1 よりも小さくなって $T_{d+2} > T_d$ となる。こうして、$2\pi\tilde{f}^2$ に最も近い 2 つの整数での T_d を調べることにより、宇宙生成確率が最小となる時空次元数を同様にして見いだすことができる[2)]。

おわりに

時空次元数が 4 とは限らない一般の場合に対して、宇宙の生成確率を Vilenkin の無からの創成モデルに沿って計算した結果、最も生まれにくい宇宙の次元数が存在することがわかった。特に、生まれる宇宙の大きさがプランク長さである場合、空間次元数が 7 の 8 次元時空で最も低い生成確率が実現され、この結論に関して文献 1) への修正は不要であることも確かめれられた。しかしながら、どのような母集団や試行における確率であるかの具体的定義は不明確であり、異なる次元数の宇宙の相対的生まれ易さの意味付けも困難である。正しい量子重力理論が解明されない限り、宇宙の誕生について確固としたことは言えないのであろう。

物理学を学ぶ意味には様々なものがあろうが、20 世紀の重要な科学的成果である量子論と相対性理論の融合を必要とする典型的な研究対象として宇宙の誕生があることは、何とも興味深い。究極の理論を探究するという純粋に科学的な目的からも、我々の宇宙はどのようにして生まれたのだろう、という人類が共通に持つ普遍的好奇心からも、量子重力理論の確立が 21 世紀の物理学における重大な目標であることは間違いない。その完成のあかつきには、本論文で導かれた結論が正しく解釈されることを期待したい。

文献

1) 長澤倫康，阿部優花 (2014) 高次元一様等方宇宙の生成確率．*神奈川大学理学誌* **25**: 7-13.
2) 長友洸太 (2017) 拡張された重力理論における宇宙生成確率．*神奈川大学大学院理学研究科情報科学専攻修士論文*.
3) 佐藤勝彦 (1996) *相対性理論*．岩波書店，東京 .
4) 佐藤勝彦，二間瀬敏史 [編] (2008) *宇宙論 I 宇宙のはじまり*．日本評論社，東京.
5) Bojowald M (2011) *Quantum Cosmology : A Fundamental Theory of the Universe (Lecture Notes in Physics 835)*. Springer, Berlin.
6) 吉田伸夫 (2013) *明解量子宇宙論入門*．講談社，東京.
7) Green MB and Schwarz JH (1984) Anomaly cancellation in supersymmetric D=10 gauge theory and superstring theory. *Phys. Lett.* **B149**: 117-122.
8) Witten E (1995) String theory dynamics in various dimensions. *Nucl. Phys.* **B443**: 85-126.
9) ジョセフ・ポルチンスキー (2012) *ストリング理論 第 1 巻，第 2 巻*．丸善，東京.
10) 太田信義 (2012) *超弦理論・ブレイン・M理論*．丸善，東京 .
11) Vilenkin A (1982) Creation of universes from nothing. *Phys. Lett.* **B117**: 25-28.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：191-194 (2017)

■教育論文■

地学におけるコリオリ力

長澤倫康 [1, 2]

Coriolis Force in Earth Science

Michiyasu Nagasawa[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: nagasawa@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In Kanagawa University, "Earth Science II" covers geophysics, planetary science, meteorology, astronomy, astrophysics and cosmology. Although these fields are based on physics, some of the students who take this class are not familiar with physical concepts. This paper tries to help such students understand the derivation and interpretation of the Coriolis Force, which is indispensable when they learn about air motion on earth and various meteorological phenomena. The formulae of inertial forces in the rotational coordinate are calculated by elementary mathematics without physical intuition.
Keywords: geophysics, meteorology, earth science II, inertial force, Coriolis force

はじめに

高等学校の理科は物理、化学、生物、地学と分類されており、その中で地学は、地質学や惑星科学、天文学などを扱っている。神奈川大学理学部における地学概論 II の授業では、地球、天文、宇宙に関する講義が行われており、人類が獲得した自然観を修得することを目指している。高等学校での科目分類の影響もあり、地学概論を履修する学生は必ずしも物理学に習熟しているわけではない。ところが、地球物理学はその名が示す通りであり、現代においては天文学の内容はほぼ宇宙物理学そのものであるから、物理を不得手とする者がこの講義の内容を理解するのに困難を覚える場合がしばしば起こり得る。

本論文ではコリオリ力に着目し、その導出と解釈の一手法を示す。コリオリ力は回転系における慣性力の一種であり、地学概論では特に気象学において重要な役割を果たし、地球大気の運動や種々の気象現象の理解のために不可欠である。しかし、高等学校の地学ではフーコーの振り子を学び、物理学の教科書に登場するにも関わらず、慣性力はわかりにくい概念のようである。力学の教科書には、慣性系における質量 m の物体に対して力 $\mathbf{F}$ が働いているときの運動方程式が、物体の加速度を $\mathbf{A}$ として

$$m\mathbf{A} = \mathbf{F} \tag{1}$$

と書けるとき、角速度 Ω で回転している座標系での運動方程式は、

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F} - m\mathbf{\Omega} \times (\mathbf{\Omega} \times \mathbf{r}) - 2m\mathbf{\Omega} \times \mathbf{v} \tag{2}$$

であると記述される[1)]。ここで $\mathbf{\Omega}$ は角速度ベクトルで、大きさが Ω の、回転方向が右ねじの法則を満たすように向きを定めた回転軸に沿うベクトルである。$\mathbf{r}$ は物体の位置ベクトル、$\mathbf{a}$、$\mathbf{v}$ は回転系から見た物体の加速度、速度であり、$\times$ はベクトル積である。右辺の第 2 項は遠心力であり、第 3 項がコリオリ力に相当する。一方、気象学の教科書では、回転運動における向心力の大きさや、角運動量保存の法則を用いて解説しているものもある[2)]。次章では、これらの物理的概念を利用した直観的理解に頼らずに、大学初年度程度の数学を用いて式 (2) を導出する過程を紹介する。コリオリ力、あるいは遠心力も、回転系の基底ベクトルの時間変化に起因することが理解できれば、その結果も納得できると思われる。

回転系における慣性力

地球の中心を原点、北極方向を正の向きとして自転軸を Z 軸に選んだ座標系 (X, Y, Z) を慣性系とし、X 系と呼ぶ (図 1)。地球を半径 R の球体と仮定して、地球表面の点 $\mathbf{x_0}$ を原点 (図 2)、東を x 軸、北を y 軸、地表面から鉛直上向きを z 軸とした回転系を x 系とする (図 3)。地球の自転角速度を Ω とすれば、地球自転の

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

角速度ベクトルは

$$\mathbf{\Omega} = (0, 0, \Omega) \tag{3}$$

となる。なお、括弧内に成分を並べた場合はX系における値を表しているものとする。X系の基底ベクトルを $\mathbf{e}_X$、$\mathbf{e}_Y$、$\mathbf{e}_Z$ とおけば、当然

$$\mathbf{e}_X = (1, 0, 0),\ \mathbf{e}_Y = (0, 1, 0),\ \mathbf{e}_Z = (0, 0, 1) \tag{4}$$

となる。一方、x系の基底ベクトル $\mathbf{e}_x$、$\mathbf{e}_y$、$\mathbf{e}_z$ は、3次元極座標における天頂角 θ と方位角 φ を用いて $\mathbf{x_0}$ の座標を

$$\mathbf{x_0} = (R\sin\theta\cos\varphi, R\sin\theta\sin\varphi, R\cos\theta) \tag{5}$$

とおけば、

$$\mathbf{e}_x = (-\sin\varphi, \cos\varphi, 0)\ , \tag{6}$$

$$\mathbf{e}_y = (-\cos\varphi\cos\theta, -\sin\varphi\cos\theta, \sin\theta)\ , \tag{7}$$

$$\mathbf{e}_z = (\cos\varphi\sin\theta, \sin\varphi\sin\theta, \cos\theta) \tag{8}$$

と書ける。

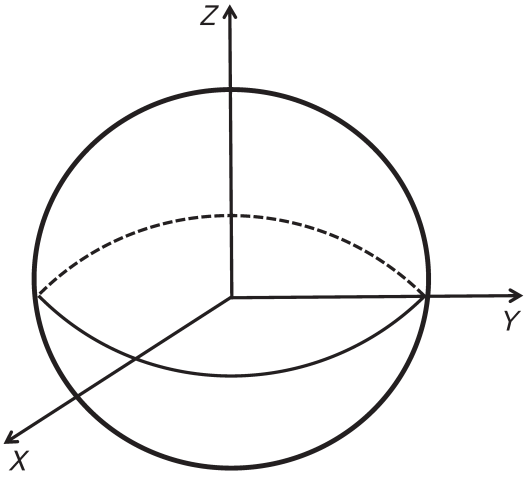


図 1. X系の座標軸.

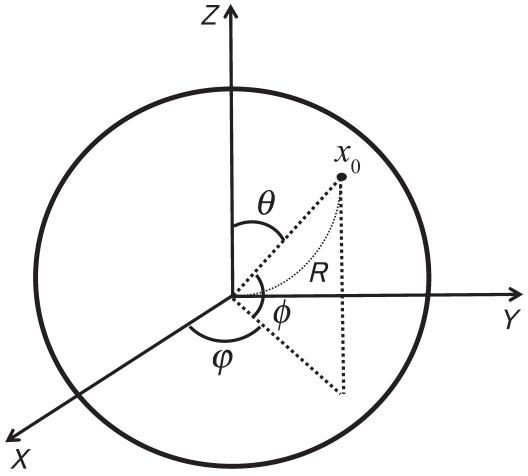


図 2. x_0 の位置.

次に、$\mathbf{x_0}$ が北半球にある場合、緯度を ϕ とおけば

$$\theta = \frac{\pi}{2} - \phi \tag{9}$$

となる。南半球の場合は緯度を ϕ' とおいて、

$$\theta = \frac{\pi}{2} + \phi' \tag{10}$$

である。なお、南半球でも $\phi = -\phi'$ とすれば、式 (9) がそのまま使える。また、時刻 $t = 0$ で x 軸と Y 軸の向きが一致するとして、

$$\varphi = \Omega t \tag{11}$$

と定める。こうして、

$$\mathbf{e}_x = (-\sin\Omega t, \cos\Omega t, 0)\ , \tag{12}$$

$$\mathbf{e}_y = (-\cos\Omega t\sin\phi, -\sin\Omega t\sin\phi, \cos\phi)\ , \tag{13}$$

$$\mathbf{e}_z = (\cos\Omega t\cos\phi, \sin\Omega t\cos\phi, \sin\phi) \tag{14}$$

と書き直せる。逆に、X系の基底ベクトルのx系での座標成分は、

$$\mathbf{e}_X = -\sin\Omega t\ \mathbf{e}_x + \cos\Omega t(-\sin\phi\ \mathbf{e}_y + \cos\phi\ \mathbf{e}_z)\ , \tag{15}$$

$$\mathbf{e}_Y = \cos\Omega t\ \mathbf{e}_x + \sin\Omega t(-\sin\phi\ \mathbf{e}_y + \cos\phi\ \mathbf{e}_z)\ , \tag{16}$$

$$\mathbf{e}_Z = \cos\phi\ \mathbf{e}_y + \sin\phi\ \mathbf{e}_z \tag{17}$$

である。

さて、物体がx系での位置

$$\mathbf{x} = x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z \tag{18}$$

にあるとする。$\mathbf{x}$ とX系での位置ベクトル $\mathbf{X}$ は

$$\mathbf{X} = \mathbf{x_0} + \mathbf{x} \tag{19}$$

なる関係にあるので、両辺を時間で微分すればX系での加速度とx系での加速度の関係を導ける。実際、

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \frac{d\mathbf{x_0}}{dt} + x\frac{d\mathbf{e}_x}{dt} + y\frac{d\mathbf{e}_y}{dt} + z\frac{d\mathbf{e}_z}{dt} + \frac{dx}{dt}\mathbf{e}_x + \frac{dy}{dt}\mathbf{e}_y + \frac{dz}{dt}\mathbf{e}_z \tag{20}$$

となって、

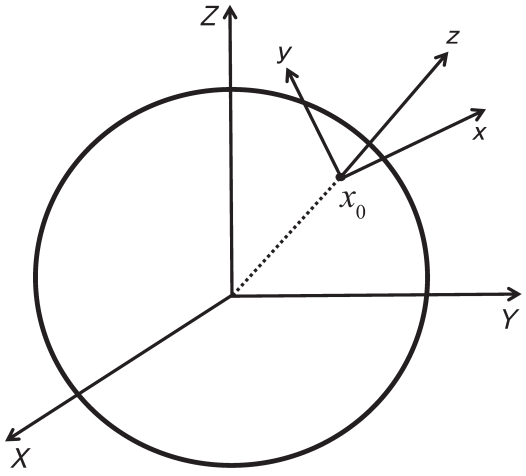


図 3. x系の座標軸.

$$\frac{d^2\mathbf{X}}{dt^2} = \frac{d^2\mathbf{x_0}}{dt^2} + x\frac{d^2\mathbf{e}_x}{dt^2} + y\frac{d^2\mathbf{e}_y}{dt^2} + z\frac{d^2\mathbf{e}_z}{dt^2} + 2\frac{dx}{dt}\frac{d\mathbf{e}_x}{dt} + 2\frac{dy}{dt}\frac{d\mathbf{e}_y}{dt} + 2\frac{dz}{dt}\frac{d\mathbf{e}_z}{dt} + \frac{d^2x}{dt^2}\mathbf{e}_x + \frac{d^2y}{dt^2}\mathbf{e}_y + \frac{d^2z}{dt^2}\mathbf{e}_z \quad (21)$$

と導出できる。以後、x 系での物体の速度を

$$\mathbf{v} = \frac{dx}{dt}\mathbf{e}_x + \frac{dy}{dt}\mathbf{e}_y + \frac{dz}{dt}\mathbf{e}_z \ , \quad (22)$$

加速度を

$$\mathbf{a} = \frac{d^2x}{dt^2}\mathbf{e}_x + \frac{d^2z}{dt^2}\mathbf{e}_y + \frac{d^2z}{dt^2}\mathbf{e}_z \quad (23)$$

と、式 (2) と共通の文字を用いて書く。

続いて、式 (21) に現れる基底ベクトルの時間微分を計算してみる。まず、式 (12-14) より、

$$\frac{d\mathbf{e}_x}{dt} = \Omega(-\cos\Omega t, -\cos\Omega t, 0) \ , \quad (24)$$

$$\frac{d\mathbf{e}_y}{dt} = \Omega(\sin\Omega t\sin\phi, -\cos\Omega t\sin\phi, 0) \ , \quad (25)$$

$$\frac{d\mathbf{e}_z}{dt} = \Omega(-\sin\Omega t\cos\phi, \cos\Omega t\cos\phi, 0) \quad (26)$$

がわかる。これを x 系の座標で表すと、

$$\frac{d\mathbf{e}_x}{dt} = \Omega(\sin\phi\ \mathbf{e}_y - \cos\phi\ \mathbf{e}_z) \ , \quad (27)$$

$$\frac{d\mathbf{e}_y}{dt} = -\Omega\sin\phi\ \mathbf{e}_x \ , \quad (28)$$

$$\frac{d\mathbf{e}_z}{dt} = \Omega\cos\phi\ \mathbf{e}_x \quad (29)$$

と書ける。さらに、

$$\frac{d^2\mathbf{e}_x}{dt^2} = \Omega^2(\sin\Omega t, -\cos\Omega t, 0) \ , \quad (30)$$

$$\frac{d^2\mathbf{e}_y}{dt^2} = \Omega^2(\cos\Omega t\sin\phi, \sin\Omega t\sin\phi, 0) \ , \quad (31)$$

$$\frac{d^2\mathbf{e}_z}{dt^2} = \Omega^2(-\cos\Omega t\cos\phi, -\sin\Omega t\cos\phi, 0) \quad (32)$$

であり、

$$\frac{d^2\mathbf{e}_x}{dt^2} = -\Omega^2\mathbf{e}_x \ , \quad (33)$$

$$\frac{d^2\mathbf{e}_y}{dt^2} = -\Omega^2\mathbf{e}'_y \ , \quad (34)$$

$$\frac{d^2\mathbf{e}_z}{dt^2} = -\Omega^2\mathbf{e}'_z \quad (35)$$

となる。ただし、

$$\mathbf{e}'_y \equiv \mathbf{e}_y - \cos\phi\ \mathbf{e}_Z \ , \quad (36)$$

$$\mathbf{e}'_z \equiv \mathbf{e}_z - \sin\phi\ \mathbf{e}_Z \quad (37)$$

であり、$\mathbf{e}'_y$ と $\mathbf{e}'_z$ はそれぞれ $\mathbf{e}_y$ および $\mathbf{e}_z$ の X 系での Z 成分をゼロとしたものである。Z 軸に平行な成分は回転によって変化しないため時間微分によってゼロになるが、x 軸は常に Z 軸に直交しているため、この影響を受けない。

ここで、角速度ベクトルと x 系の基底ベクトルのベクトル積を求めておく。式 (3) と式 (12-14) を使って各成分を計算してもよいし、式 (3) と式 (17) から得られる

$$\mathbf{\Omega} = \Omega(\cos\phi\ \mathbf{e}_y + \sin\phi\ \mathbf{e}_z) \quad (38)$$

と基底ベクトルのベクトル積間に成り立つ

$$\mathbf{e}_i \times \mathbf{e}_j = \sum_k \epsilon_{ijk}\mathbf{e}_k \quad (39)$$

を利用してもよい。なお、ϵ_{ijk} は完全反対称テンソルで、ijk が xyz、yzx、zxy のときは 1、zyx、yxz、xzy のときは -1、それ以外のときは 0 である。x 系の基底ベクトルを用いた場合、結果は

$$\mathbf{\Omega}\times\mathbf{e}_x = \Omega(\sin\phi\ \mathbf{e}_y - \cos\phi\ \mathbf{e}_z) \ , \quad (40)$$

$$\mathbf{\Omega}\times\mathbf{e}_y = -\Omega\sin\phi\ \mathbf{e}_x \ , \quad (41)$$

$$\mathbf{\Omega}\times\mathbf{e}_z = \Omega\cos\phi\ \mathbf{e}_x \quad (42)$$

となる。これらと式 (27-29) を見較べて、

$$\frac{d\mathbf{e}_i}{dt} = \mathbf{\Omega}\times\mathbf{e}_i \ ; \quad i = x, y, z \quad (43)$$

がわかる。もちろん、X 系の成分を利用しても同等の式が得られる。$\mathbf{\Omega}$ が時間に依存しない定ベクトルであることに注意して、

$$\frac{d^2\mathbf{e}_i}{dt^2} = \mathbf{\Omega}\times\frac{d\mathbf{e}_i}{dt} = \mathbf{\Omega}\times(\mathbf{\Omega}\times\mathbf{e}_i) \quad (44)$$

であることも導出できる。この場合も、X 系での成分を直接比較して同様の関係式が得られる。ベクトル積によって相手のベクトルと平行な成分はゼロになるから、式 (44) では地球の自転軸方向の Z 成分が失われ、式 (36) や式 (37) による表現と辻褄が合う。

式 (43) と式 (44) を使って式 (21) を書き直した

$$\frac{d^2\mathbf{X}}{dt^2} = \frac{d^2\mathbf{x_0}}{dt^2} + \mathbf{\Omega}\times\{\mathbf{\Omega}\times(x\mathbf{e}_x + y\mathbf{e}_y + z\mathbf{e}_z)\} + 2\mathbf{\Omega}\times\left(\frac{dx}{dt}\mathbf{e}_x + \frac{dy}{dt}\mathbf{e}_y + \frac{dz}{dt}\mathbf{e}_z\right) + \frac{d^2x}{dt^2}\mathbf{e}_x + \frac{d^2y}{dt^2}\mathbf{e}_y + \frac{d^2z}{dt^2}\mathbf{e}_z \quad (45)$$

に式 (18) と式 (22)、式 (23) の表現を適用して、

$$\frac{d^2\mathbf{X}}{dt^2} = \frac{d^2\mathbf{x_0}}{dt^2} + \mathbf{\Omega}\times(\mathbf{\Omega}\times\mathbf{x}) + 2\mathbf{\Omega}\times\mathbf{v} + \mathbf{a} \quad (46)$$

と書ける。従って、X 系での物体の運動方程式が

$$m\frac{d^2\mathbf{X}}{dt^2} = \mathbf{F} \quad (47)$$

であるとき、x 系では

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F} - m\frac{d^2\mathbf{x_0}}{dt^2} - m\mathbf{\Omega}\times(\mathbf{\Omega}\times\mathbf{x}) - 2m\mathbf{\Omega}\times\mathbf{v} \quad (48)$$

が成り立つ。右辺最後の項は式 (2) の第 3 項と対応しており、コリオリ力の表式が導けたことになる。

コリオリ力の特徴を確かめるため、式 (40-42) を使って各成分をあらわに見てみると、速度の x 成分に対し

ては、コリオリ力は

$$-2m\Omega\frac{dx}{dt}(\sin\phi\ \mathbf{e}_y - \cos\phi\ \mathbf{e}_z) \tag{49}$$

となる。第 1 項は北半球 ($\phi > 0$) で $\dfrac{dx}{dt} > 0$ のときに y 軸の負の方向に力が働くこと、つまり東向きの運動に対して南向きの力が働くことを示している。第 2 項は自転の極以外ではゼロにならず、実はコリオリ力には鉛直方向の成分もあることがわかる。しかし、通常の場合では重力に対してその大きさは十分小さいので、無視される。y 成分に対しては、

$$2m\Omega\frac{dy}{dt}\sin\phi\ \mathbf{e}_x \tag{50}$$

であり、北半球 ($\phi > 0$) で $\dfrac{dy}{dt} > 0$ のときに x 軸の正の方向、すなわち北向きの運動に対して東向きの力が働くことを示している。南半球では $\sin\phi$ が負になるので、いずれの成分も力の向きは逆になる。これらを合わせると、地表面に平行な方向の速さ v の運動には、大きさ

$$2m\Omega v\sin\phi \tag{51}$$

で向きが運動方向に対して北半球は右向き、南半球は左向きにコリオリ力が働く、というよく知られた結果が確認できる。最後に速度の z 成分に対しても、

$$-2m\Omega\frac{dz}{dt}\cos\phi\ \mathbf{e}_x \tag{52}$$

という、$\dfrac{dz}{dt} > 0$ のときに x 軸の負の方向に働く慣性力が存在することがわかる。大気中の現象でこの効果があまり問題にならないのは、水平方向に較べて鉛直方向の空気の運動速度が小さいためである。

本論文ではコリオリ力に着目しているものの、参考のため、遠心力についても式 (2) と式 (48) の対応を確かめておく。$\mathbf{r} = \mathbf{x}_0 + \mathbf{x}$ であるから、式 (48) の右辺第 2 項について、

$$\frac{d^2\mathbf{x_0}}{dt^2} = \mathbf{\Omega}\times(\mathbf{\Omega}\times\mathbf{x}_0) \tag{53}$$

が成り立てばよいが、これは式 (44) から明らかである。ちなみに、式 (5) に式 (9) および式 (11) を代入すれば

$$\mathbf{x_0} = R(\cos\Omega t\cos\phi, \sin\Omega t\cos\phi, \sin\phi) \tag{54}$$

であるから、$\mathbf{x}_0$ の時間微分を求めると

$$\frac{d\mathbf{x}_0}{dt} = R\Omega(-\sin\Omega t\cos\phi, \cos\Omega t\cos\phi, 0) \tag{55}$$

であり、

$$\frac{d^2\mathbf{x}_0}{dt^2} = R\Omega^2(-\cos\Omega t\cos\phi, -\sin\Omega t\cos\phi, 0) \tag{56}$$

となる。$\mathbf{x}_0$ の x 系での成分を

$$\mathbf{x}_0 = x_0\mathbf{e}_x + y_0\mathbf{e}_y + z_0\mathbf{e}_z \tag{57}$$

とおけば、

$$\frac{d^2\mathbf{x}_0}{dt^2} = -\Omega^2(x_0\mathbf{e}_x + y_0\mathbf{e}'_y + z_0\mathbf{e}'_z) \tag{58}$$

となるので、式 (33-35) で得られていた結果と一致する。

おわりに

物理学を専門としない学生にコリオリ力を教えるための工夫には様々な方法があるだろうが、本論文では、大学初等数学は学んでいるが、物理学に関しては十分な教育を受けていない者のために、冗長になることをいとわずに座標変換に基づく慣性力の計算過程を記した。特に、地球が自転していることは了解できるものの、その回転が地表面でどのように見えるかが想像しにくいことに配慮し、原点をずらす操作を数式で明示した。フーコーの振り子の実験によって視覚的に捉えやすいとはいえ、地学を学ぶ者にとってしばしば障壁となっているであろうコリオリ力を理解する一助になることを期待する。

文献

1) 藤原邦男 (1984) *物理学序論としての力学*. 東京大学出版会，東京 .
2) 小倉義光 (2016) *一般気象学*. 東京大学出版会，東京.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：195-198 (2017)

■教育論文■

もう一歩先を目指した大学の物理学実験

星野　靖 [1, 2]

Advanced Experimental Physics in Kanagawa University

Yasushi Hoshino[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: yhoshino@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Experimental physics in a university may not impress students especially the topics of mechanics. I have investigated teaching materials that can help maintain students interest and motivation. In this paper, I introduce two practical examples in the field of mechanics, including advanced contents for experimental physics at university. The first topic is the problem of a single pendulum oscillating with large angles. The seond one is the motion of a cart in an environment with sufficiently marked air resistance. The experimental results are finally discussed and compared with analytical ones.
Keywords: experimental physics, mechanics

はじめに

大学教養課程における物理学実験は、一般的に見てもやや退屈なものが多い。例えば、よく知られている物理定数を必ずしも精度が良いとはいえない簡易的装置を用いて計測したり、長時間計測器の指示値を単純記録したり、または同じ計測を何度も繰り返すなど、ある意味 忍耐が必要なものが多々ある。その苦労な作業の割に、学生自身が本質的に得たものは如何ばかりかと不安に思う。特に力学分野の実験は、他大学などの実験テキストを調査しても、学生が強く関心を惹くテーマや、驚きや感動が巻き起こるようなテーマは残念ながら少ない。その一つの原因としては、高等学校までの理科の知識を、実験で再現し確認するようなある意味分かりきった内容のものが多いからかもしれない。また高校でほとんど実験をやらなくなったこともその要因の一つとして考えられる。

筆者自身、なるべく退屈で得るものが少ない内容にならないように、教材研究を行ってきたが、少なくとも大学での講義と実験が両輪として進み、より物理学に対する理解を深めることができ、将来的にも役立てることができるようなものにしたいという思いがある。そこで本稿では、筆者が物理学実験で行ってきたテーマの中から、以下の２つの力学分野のテーマについて、やや発展的な内容を含んだ実践例を簡単に紹介したい。一つ目は「単振り子の解析」、二つ目は「台車の運動解析」である。両テーマとも古典力学のテキストでは、最初に出てくる超初級の話題であり、1 年次に「物理学概論」や「力学」で必ず学修する。もちろん高校物理でも取り扱われる話題である。

振り子の等時性

背景

長さ一定のヒモに吊るされた一定重力下における振り子の往復運動は、ニュートン力学で記述される運動の中でも、最も基礎的なものの一つであるが、この”単純に見える”振り子の往復運動は、歴史的に見ても非常に奥が深く、興味深いテーマのひとつともいえる。振り子の運動自体は、中学校や高等学校の理科実験でも、比較的扱いやすいこともあり、受講する学生の中にも実験経験者もいる。よって大学で行う実験としては、いまさら感があるのも事実であるが、このテーマでは大学における教育的観点から、振り子の運動をより発展的に考えてみることを一つの目的としたい。まず「単振り子の性質は？」と訊かれてまず思い浮かぶものとして、1583 年中世イタリアの科学者ガリレオ・ガリレれる。ここで振り子の等時性とは、「振り子の周期が振幅に依らず一定」ということであるが、この性質は彼がピサの大聖堂にあるシャンデリアが静かに揺れているのを見て思いつき、自分の鼓動を時計代わりに用い

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

てその真偽を確かめたと伝えられている。

とこでちょうどそのころ、航海で使うことのできる正確な時計を考案していたオランダの技術者 (後の物理学者で数学者) クリスチャン・ホイヘンスは、振り子を時計に応用しようというアイデアから振り子の研究を精力的に行っていた。そして、17 世紀の中頃ホイヘンスは、特に振り子の振幅が大きいときには、ガリレイが主張した「振り子の等時性」が厳密に成り立たないことを発見した。そこでホイヘンスは、逆に等時性を持つような曲線を探すことに専念し、とうとうその曲線 (=サイクロイド曲線、最速降下曲線または等時曲線と呼ばれる) を発見することになる。ガリレイ自身、”円”こそが自然界で最も完全・完璧であるべきだという先入観があったようで、サイクロイド曲線には辿り着かなかった。このようなホイヘンスの研究は、のちに力学や光学、さらに幾何学分野の発展に多大な影響を与えることとなった。

振り子の運動

図 1 に示すように、長さ l の伸び縮みしない細いヒモにつながれた質量 m の振り子に対する運動方程式は次のようになる。

$$ml\ddot{\theta}(t) = -mg\sin\theta(t) \tag{1}$$

特に振り子の振れ角が小さい時には、$\sin\theta \approx \theta$ と線形近似でき、周期と振り子の長さとの関係は、

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}} \tag{2}$$

となる。これは、合言葉のように暗記した高校物理の教科書に書かれている関係式そのものである。したがって、このことから振れ角が小さい時には、周期は振幅に依らないという等時性が帰結される。しかし、ここで振り子の振れ角を制限しない一般的な振り子の運動について、周期はどのようになるかを考えてみることは大学物理においては教育的である。ここで θ_0 を最大振れ角 (振幅) とし、$k \equiv \sin\frac{\theta_0}{2}$ とおくと、周期は厳密に以下の式で表される。

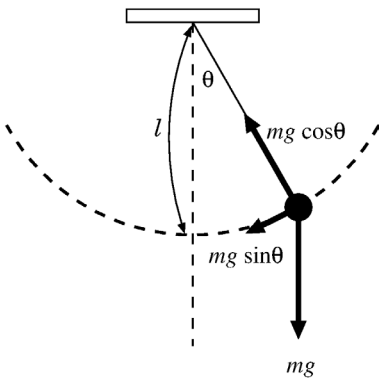


図 1. 振り子の概略図.

$$T = 4\sqrt{\frac{l}{g}}\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\Theta}{\sqrt{1-k^2\sin^2\Theta}} \tag{3}$$

積分項は、第一種完全楕円積分と呼ばれ、

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{d\Theta}{\sqrt{1-k^2\sin^2\Theta}} = \frac{\pi}{2}\Big[1 + \Big(\frac{1}{2}\Big)^2 k^2 \tag{4}$$

$$+\Big(\frac{1\cdot 3}{2\cdot 4}\Big)^2 k^4 + \Big(\frac{1\cdot 3\cdot 5}{2\cdot 4\cdot 6}\Big)^2 k^6 + ...\Big] \tag{5}$$

と無限級数で表わされるが、上の式に当てはめて整理すると、単振り子の厳密な周期 T_e は、

$$T_{ext} = 2\pi\sqrt{\frac{l}{g}} \cdot \Big[1 + \Big(\frac{1}{4}\Big)^2 k^2 + \Big(\frac{3}{8}\Big)^2 k^4 + \Big(\frac{15}{48}\Big)^2 k^6 + ...\Big] \tag{6}$$

となる。級数の第一項までとると、線形近似を用いた時の解析解に一致することが分かる。しかしながら、厳密な周期 T_{ext} は、2 次以上の微小量として振幅 θ_0 に依存する。筆者自身、大学入学直後の力学の講義において、もっとも単純な振り子の運動が複雑な高等関数で表現されるということに対して、自然の深遠さに触れた一瞬でもあった。

それでは、一般の振幅における振り子の周期がどのようになるのか実験し、理論値と比較してみる。

実験

角度が計測できる振り子 (分度器を設置) を用意し、例えば鉛直から 80 度の角度から静かに振り子を振らせる。運動の様子をビデオカメラなどで動画撮影する。記録された動画は、通常 1/30 あるいは 1/60 秒毎に静止画撮影されているので、コマ送りによって微小時間における振り子の角度を計測することができる。今は、高性能なデジタルカメラやスマートフォンなどでも十分撮影が可能である。以前は、ストロボ撮影などにより運動の様子を撮影していたが、最近は、誰もが携帯している身近なものを利用してさまざまな運動を瞬間ごとに記録することができるようになった。

振り子は摩擦や空気抵抗が原因で、時間とともに振れ角が小さくなるので、ほぼ振り子が静止するまで動画撮影する。周期と振幅の関係は、いくつかの振幅を選んで、その時の周期を動画から見積もることにより簡単に得ることができる。振り子の長さ 1.0 m としたときの、周期と振幅の関係を図 2 に示す。また、式 (1) により計算した理論値を実線で示す。振幅 20 度以上で

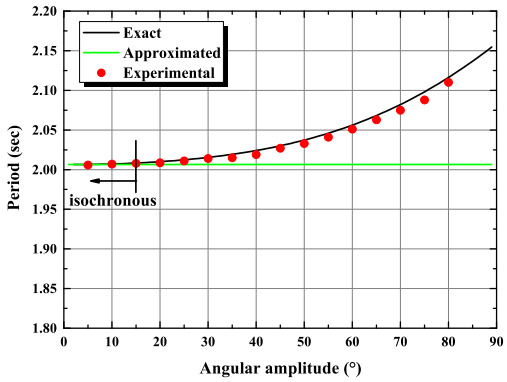


図 2. 振り子の周期と振幅の関係.

は一定値からズレ、例えば振幅 80° では 20% 以上も大きいことが分かる。これは、大きな角度における線形近似が良くないことを示している。

さらに発展的な内容として、振幅の時間変化 (減衰の要因) を考察するのも興味深い。

空気抵抗が無視できない力学台車の運動

背景

次に台車の実験に関する発展的テーマについて紹介する。台車の運動も中学校や高等学校の力学分野では中心的に扱われ、当時実験をした学生もそれなりにいる。改めて大学レベルの物理学実験で取り扱うことについては、疑問符が付くところかもしれないが、前述の振り子の解析同様、一歩先の内容を入れつつ考えてみることにする。

最近、「エコ」という言葉が世間にしみわたり、さまざまな工夫がなされた商品が多数見られるようになった。特に、最近の乗り物を見ると、先端の細長い新幹線や流線型のフォルムをした自動車、さまざまなパーツが付いているレーシングカーなどユニークなデザインのものが増えてきた。乗り物においての、本質的な意味での「エコ」への挑戦は、「エネルギー変換効率の向上」、「軽量化」、「空気抵抗・摩擦の低減」などが挙げられる。ここでは特に、物体の運動と空気抵抗・摩擦の関係について一歩踏み込んで考えることにする。

主に中学校や高等学校における物理では、「空気抵抗」や「摩擦」を無視した環境での物体の運動を取り扱う。ある意味、”あり得ない環境” における運動を一生懸命学修している。ただこれは、本質の理解や計算が容易という理由が大きいが、実際はむしろこれまで省略 (無視) されてきた部分に 真の物理の面白さや重要さ、現実の事象に応用するのに必要な情報が含まれている。

実際、身の回りのものを考えてみると、例えば山手線と新幹線の形は、なぜあれほど違うのか？一方、従来の新幹線とリニア新幹線は同じような形状をしているが、リニア新幹線はレールに接触しておらず、浮いている。なぜ、浮かせた状態で走行させるのか？「空気抵抗」や「摩擦」を無視した環境での運動からでは、このような疑問に正確に答えることができない。本実験では力学台車を用い、さまざまな条件における台車の速度を記録し、古典力学の原理である運動方程式から予想される結果と比較しながら、物体の運動についてやや発展的に取り扱う。特に、空気抵抗がある環境での物体の運動は、大学の力学において必ず取り扱われるトピックであり、実験からもアプローチすることにより、さらに理解が深まることが期待できる。

台車の運動

まず角度 θ の滑らかな斜面を進む質量 m の力学台車の運動を考える。この台車には、ほぼ無視できる程度の摩擦力 (動摩擦係数 μ) と、無視できない程度の空気抵抗が働くよう設計してある。

ところで空気抵抗には、速度の 1 乗に比例する粘性抵抗力と速度の 2 乗に比例する慣性抵抗力の 2 種類がある。空気中を物体が運動する上では、常にどちらも影響を及ぼしているが、環境や運動の状況によって、どちらの抵抗力がメインに効いてくるかは異なる。一般に、運動の速度が遅い場合や運動する物体が空気分子と同程度のサイズの時には、粘性抵抗がメインになり慣性抵抗は無視できる。一方、物体が空気分子に比べ大きく、速度も大きいときには相対的に粘性抵抗は無視できる。第ゼロ近似としては、レイノルズ数という値 (慣性抵抗力と粘性抵抗力の比) によって、どちらがメインに働いてくるか判断できる。

本実験では、衝立付き力学台車は空気の影響をうける面積が非常に大きいので、慣性抵抗のみを考えることにして議論を進める。慣性抵抗力 F_I は、形状係数を C、空気の当たる部分の断面積を S、空気の密度を ρ とすると、

$$F_I = CS\rho v^2 \tag{7}$$

と表される。例えば、自動車にしても電車にしても、空気の当たる部分の断面積 S は、それほど車種によって違いはない。一方、車の形は形状係数 C という値で慣性抵抗力の中に反映させる。例えば、山手線のような形の電車やバスのような形状の車は形状係数 C が大きく、新幹線ややエコカーなど丸い形状のもの (流線型) は、形状係数 C が小さいということになる。

まず、空気抵抗が無視できる環境での質量 m の台車の運動は、よく知られた次の運動方程式に従い、

$$m\dot{v}(t) = mg\sin\theta - \mu mg\cos\theta \tag{8}$$

初速度をゼロとすると、解は、

$$v(t) = g\big(\sin\theta - \mu\cos\theta\big)\cdot t \tag{9}$$

と書ける。したがって、速度は時間比例して増加する。これは、高校物理の範囲である。

それでは次に、空気の慣性抵抗がある場合の力学台車の運動を考える。力学台車の運動方程式は、

$$m\dot{v}(t) = mg\sin\theta - \mu mg\cos\theta - CS\rho\cdot v^2(t) \tag{10}$$

となり、解は初速度をゼロとすると、次のようになる。

$$\begin{aligned} v(t) &= \sqrt{\frac{mg(\sin\theta-\mu\cos\theta)}{CS\rho}} \\ &\quad\cdot\tanh\left[\sqrt{\frac{g(\sin\theta-\mu\cos\theta)CS\rho}{m}}\cdot t\right] \\ &\xrightarrow{t\to\infty} \sqrt{\frac{mg(\sin\theta-\mu\cos\theta)}{CS\rho}}\ (\text{Term.velocity}) \end{aligned} \tag{11}$$

学生によっては見慣れない関数が出てくるが、速度の変化率は徐々に小さくなり、長時間極限では終端速度に達することが分かる。またこのような環境では、物体運動が質量に依存してくることも併せて理解できる。ここで動摩擦係数は、あらかじめ衝立のない (空気抵抗の無視できる) 条件の下で決めておくこととする。

実験

まず水平な台の上に適当な角度でガイドトラック (斜面) を設置し、ガイドトラックの水平からの角度 θ を計測する。本実験では、台車の形状を変える代わりに、図 3 に示すような形状の異なる軽い発泡スチロール製の衝立 (ついたて) を台車に取り付ける。形状の異なるさまざまな衝立を用意し、それぞれ台車を静かに走らせ、速度記録装置で、台車の速度を記録し、$v-t$ グラフを作成する。なお、適当な実験装置を製作すれば、動画撮影でも速度の記録は可能である。

図 4 に、空気抵抗が無視できる衝立なしの台車と図 3 に示すような空気抵抗の無視できない典型的な 2 種類の衝立を取り付けた台車の速度の時間変化 ($v-t$ グラフ) を示す。まず、衝立のない台車の速度は、時間に対してほぼ線形に増加していることがわかる。これは、式 (9) に示される時間と速度の関係がよく成り立つことを示している。一方、衝立のある台車では、時間とともに速度が線形から逸脱し、終端速度に漸近している様子がわかる。ここで典型的な条件として、衝立の断面積を 0.54 m^2、動摩擦係数を 0.003、斜面の角度を 5° とした理論式と比較する。式 (11) において、平らな衝立と断面積が同じ 60° に折り曲げた前折れ衝立において、それぞれ形状係数が $C = 1.1$、$C = 0.57$ としたときに、実験とよく一致した。理論上、平らな衝立では $C = 1$、60° 前折れ衝立では $C = 0.5$ であるので、これらと大雑把には一致していることがわかる。

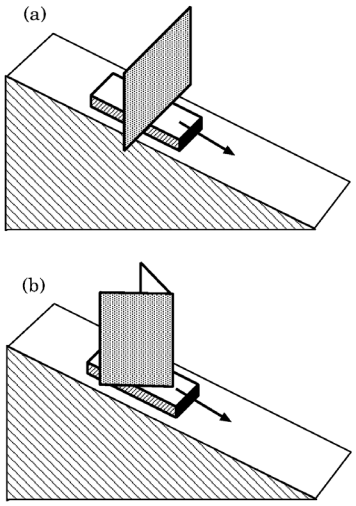


図 3. 衝立付き台車の模式図.

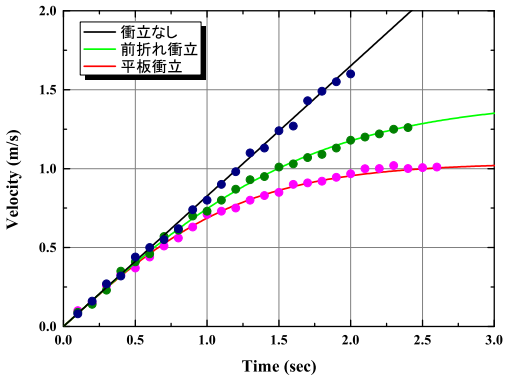


図 4. 平らな衝立および前折れ衝立を取り付けた台車の速度変化.

おわりに

たかが振り子や台車の運動を解析する初等的な実験であるが、まじめに取り扱うと十分大学レベルの内容にもなる。必ずしも、学生が強く関心を惹き、驚きや感動が巻き起こるほどではなかったかもしれないが、実験後の学生感想では、彼ら自身の今持っている知識より一歩先が経験できて良かったという意見を多く頂いた。講義においても力学 I で取り扱われる内容であるが、実験の中でも取り扱うことによってより身近に感じ、理解が深まることを期待している。また、教員養成課程の学生にとっても、一歩進んだ知識を身につけることにより教養の幅と奥行きが広がり、実際の教育現場での指導や教材研究の更なる材料にしてもらえたらよいと考えている。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：199-202 (2017)

■総　説■

シリコンのための炭素活用術：Si バンド構造変調技術

水野智久 [1, 2]

C Atom Technology for Modulating Si Band Structure

Tomohisa Mizuno[1, 2]

[1] Department of Mathematics and Physics, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: mizuno@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We reviewed the band structure modulation of a two-dimensional (2D) Si and carbon doped Si layer, using a photoluminescence (PL) method. We experimentally confirmed the bandgap E_G expansion of the 2D-Si with decreasing Si thickness d_S, because of the electron confinement effects in a finite d_S. However, the E_G expansion is limited to less than approximately 2.0 eV. On the other hand, the 2D/3D silicon carbon alloys $Si_{1-Y}C_Y$ with a maximum Y of 0.25 were successfully formed by hot C^+ ion implantation into (100) silicon-on-insulator (SOI) substrate. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) confirmed the approximately 2-nm-thick C-atom segregation formation at both surface-oxide (SOX)/Si and buried-oxide (BOX)/Si interfaces. In the C segregation layers, a corrector-spherical aberration transmission electron microscope (CSTEM) and high-angle annular-dark-field scanning TEM (HAADF-STEM) showed that 3C-SiC nano-areas were partialy formed. As a result, we experimentally confirmed the PL emission from the local C segregation layers in the wide range of near-UV/visible regions, which is probably attributable to the large band structure modulation of SiC nano-areas. In addition, the PL intensity of $Si_{1-Y}C_Y$ is about 100 times as large as that of 2D-Si. Consequently, the $Si_{1-Y}C_Y$ technique is very promising for both E_G engineering of future high-performance CMOS and Si-based photonic devices.

Keywords: quantum-confinement, nanostructure, SiC, 2D-Si, carbon, photonics

はじめに

2 次元 Si（2D-Si）構造は、極薄膜 SOI (silicon-on-insulator)、FinFET[1] などの極微細 CMOS (complementary metal–oxide–semiconductor) 素子、及び Si 光素子 [2] に広く応用されている。SOI 素子においては、Si 膜厚 $d_S=L_{EFF}/3$（L_{EFF} は素子のチャネル長）に従って薄膜化するだけで短チャネル効果を抑制でき、その結果、SOI 素子は将来素子としても非常に有望と言われている [1]。しかし、d_S の薄膜化を続けると Si 格子定数程度まで薄膜化が進み、SOI は 2D-Si 構造となり、電子及びフォノンの量子閉じ込め効果により現在の 3D-Si とは物性が異なってくる [3-11]。ここでは、この量子閉じ込め効果が顕著になる Si 膜厚 2 nm 以下を 2D-Si と定義する。従って、将来素子の特性を予測するには、2D-Si 構造の物性を解明する必要がある。また、更なる特性変調を目指した C ドープト Si ; $Si_{1-Y}C_Y$ 層の研究も行われている [12-13]。

本稿では，2D-Si におけるバンド変調効果と、Si 基板へのホット C イオン注入を用いたナノ構造 $Si_{1-Y}C_Y$ 層形成とその PL 発光現象について、我々が行ってきた研究を総説する。

2D-Si 形成とバンド変調

2D-Si は、SOI 基板を熱酸化による Si 層を薄膜化することにより簡易に作製できた。図 1 は Si 単位胞と同じ Si 膜厚の 0.54 nm の (100)2D-Si の断面 TEM 写真である。Si は均一かつ連続した層構造で形成されているのがかわかる。本研究の最小 Si 膜厚は 0.25 nm であり、これは Si 単位胞の約 1/2 の厚さで、Si 原子層たったの二層に相当する。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

(100)2D-Si のバンド構造評価は光ルミネッセンス法（PL）（レーザビーム径 1 μm、室温）により行った。図 2 は 2.3 eV 励起レーザによる PL スペクトルの Si 膜厚 d_S 依存性である。d_S の減少とともに、PL ピークエネルギー E_{PH} が増大し、且つ、PL 強度 I_{PL} も増大するのがわかる。これは、2D-Si 中での電子の厚さ [100] 方向の量子閉じ込めによって、間接遷移型から直接遷移型にバンド変調したため、d_S の減少とともに 2D-Si の禁制帯幅 E_G が増大したためと思われる。それは、図 3 の E_{PH} の d_S 依存性から明らかである。

2D-Si 上の酸化膜は、Si との熱膨張率の差から、Si に引っ張り応力 ε を導入させる。よって、その E_G は酸化膜厚 T_{OX} の薄膜化にともない増大しているのがわかる。その結果、ε = 0 の実験予測値（四角）は、第一原理計算（FPC）とほぼ一致し、図 3 の E_{PH} の d_S 依存性は SOI 中の電子の量子閉じ込め効果に起因することが判明した。一方、PL 光のピーク波長 λ_{PL} から、2D-Si での PL 発光はせいぜい 600 nm 以上の波長であり、400 nm 以上の可視域全般の発光を実現するには更なる E_G の増大が望まれる。

ナノ SiC 形成と PL 発光機構

(100)2D-$Si_{1-Y}C_Y$ は、図 4 に示すように、膜厚 55 nm の (100)SOI 基板を酸化法によって薄膜化後（1-(a)）、$^{12}C^+$ホットイオン注入を基板温度 900℃で行い（1-(b)）、その後酸化法により半導体層を薄膜化することにより作製した（1-(c)）。$^{12}C^+$イオンエネルギーは 32 keV、C 原子濃度比 Y は ^{12}C イオンドーズ D_C（ドーズ量は 5×10^{12} から 4×10^{16} cm^{-2} まで変化させた）により制御した。本研究においては $0.4 \le d_S \le 22$ nm、原子層数 N_L($\equiv d_S/d+1$、d は原子層間隔で、(100) では 0.136 nm) に換算すると $4 \le N_L \le 148$ を実現した。

バンド構造評価用の PL 特性は波長 325 nm レーザ光を用いた。レーザビーム径は 1 μm、レーザパワーは、Si 層の発熱防止のため約 1 mW に設定した。

図 5 に XPS（X 線光電子分光）の C1s スペクトル解析による SOI 膜厚 22 nm の Si-C 結合及び C-C 結合の C 原子濃度の深さ分布を示す。SOX 及び BOX 界面に C 濃度のピークがあり、C 原子が界面に偏析しているのがわかる。更に、一部の C 原子が酸化膜中に析出している。その結果、界面での最大 Y は 0.2 以上に達した。

また、図 6(a) に BOX 界面付近の C 偏析領域の断面 CSTEM（球面収差補正 TEM）写真を示す。Si 層とは明らかに違う小さな格子スポット（丸内）が見られ、しかし、その配列は Si 原子と同じである。

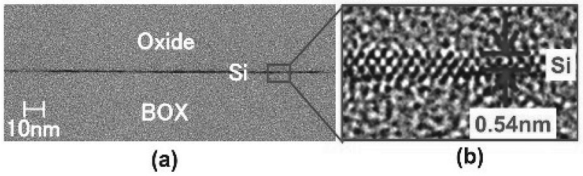


図 1. 2D-Si の (a) 広域、及び (b) 高倍の断面 TEM 写真.

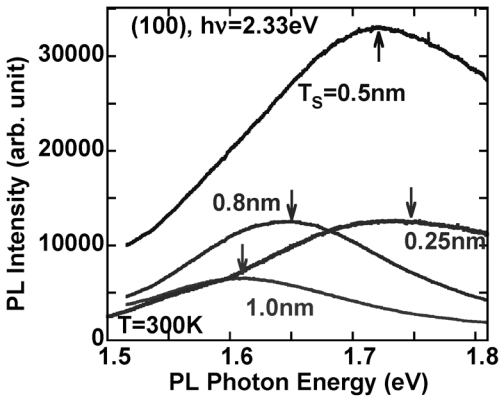


図 2. PL スペクトルの d_S 依存性（励起エネルギー= 2.3 eV).

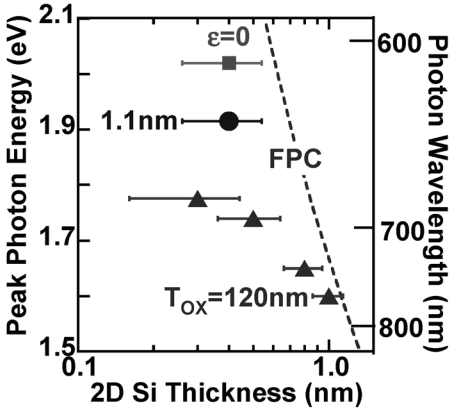


図 3. E_{PH} 及び λ_{PL}（右軸）の d_S 依存性．三角及び丸印は T_{OX} が 120 及び 1.1 nm での実験データ，四角は ε = 0 での予想値である．破線は FPC の計算結果.

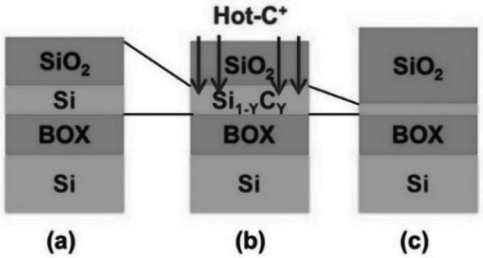


図 4. $Si_{1-Y}C_Y$ の形成方法. (a) SOI を 40 nm まで薄膜化後, (b) C^+のホットイオン注入，その後の (c) 酸化法による薄膜化を行う.

従って、C 偏析層の結晶構造は立方晶である。また、図 6(b) に FFT 法（高速フーリエ変換）により求めた電子線回折 (ED) パターンを示す。明らかに (220) 面の d 値（面間隔）が、Si の d 値より約 20% ($\equiv \Delta d/d$) も小さくなっているのがわかる。この d の低下

は、3C-SiC の格子定数（≡ 0.436 nm）が Si 値（≡ 0.543 nm）より約 20%小さいことに対応しており、図 6(a) の C 偏析領域が 3C-SiC である証拠の一つである。

以上の議論により、今回の薄膜 $Si_{1-Y}C_Y$ 層の詳細構造模式図を図 7 に示す。図 4(c) の薄膜工程により、表面の C 偏析層は消滅するため、C 偏析層は BOX 界面に存在し、3C-SiC(R_3)、C 高濃度 $Si_{1-Y}C_Y$ 層 (R_2)、及び C 濃度分布の裾野での C 低濃度 $Si_{1-Y}C_Y$ 層 (R_1) の 3 つの局所領域からの PL 発光が予想される。

図 8 に PL 発光スペクトルの Y 依存性を示す。Y の増大とともに、急激な PL 強度 I_{PL} の増大と PL ピークエネルギー E_{PH} の増大が明らかである。しかも、Y=0.25 の場合、近紫外領域まで PL 発光が観測された。しかも、PL スペクトルには矢印で示した E_1 から E_3 の 3 つのピークが有るのもわかる。特に、E_3 での PL 強度 I_3 は、Y が 0.1 以上の場合のみ観察される。

次に、PL の N_L 依存性を議論する。図 9 は、Y = 0.25 における PL スペクトルの N_L 依存性である。PL スペクトル形は N_L 依存性が無いが、N_L の増大とともに I_{PL} は減少する。しかし、2D-Si と違い、N_L = 38 においても PL 発光しており、$Si_{1-Y}C_Y$ 層の発光機構は 2D-Si とは大きく違うことがわかる。

ここで、図 8 で示した各ピーク PL 発光の N_L 依存性を図 10 にまとめる。図 10(a) は各ピークエネルギーの N_L 依存性である。2D-Si の場合、量子閉じ込め効果により N_L 減少とともに E_G が増大するのとは違い、$Si_{1-Y}C_Y$ 層の発光機構は図 7 の構造図に示すように、局所的な C 偏析領域からの PL 発光のため、各ピークエネルギーの N_L に依存していない。これは、N_L の変化が図 7 の R_0 領域の膜厚変化であることに起因している。また、図 10(b) は各 PL 強度ピークの N_L 依存性である。2D-Si の場合、N_L<10 の場合のみ PL 発光している。これは、2D-Si のバンド構造が N_L<10 のみで直接遷移型に変調されるためである。一方、$Si_{1-Y}C_Y$ 層においても、PL 強度ピークは、N_L の増加とともに、減少している。図 10 での PL 強度の N_L 依存性は、レーザ励起光及び PL 光の半導体中での吸収に起因しており、局所的な酸化膜界面での C 偏析層に起因した PL 発光強度自体は、R_0 の膜厚が変化しても一定である。

おわりに

2D-Si及びナノ構造$Si_{1-Y}C_Y$層における構造解析及び，PL 発光特性についての総説を行った。特に、後者は Si 系発光デバイスとして大変有効であることが判明した。

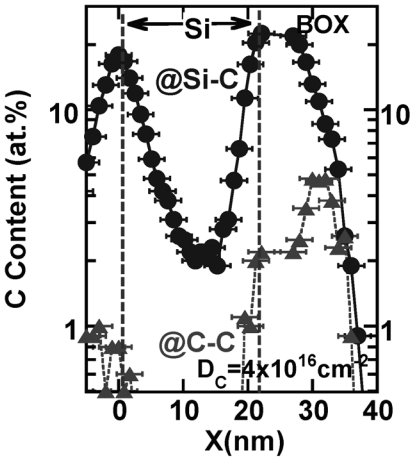


図 5. (a)XPS（C1s) により求めた C 濃度深さ分布．丸及び三角は, それぞれ Si-C、及び C-C 結合での C 濃度を表す.

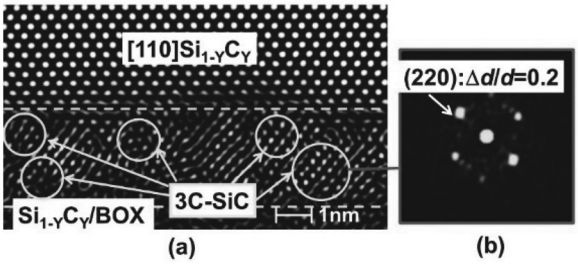


図 6. (a)BOX 界面付近の C 偏析領域の断面 CSTEM 写真．丸印内は 3C-SiC である．(b)FFT より求めた 3C-SiC の電子線回折．d_S=22 nm, D_C=4×10^{16} cm^{-2}.

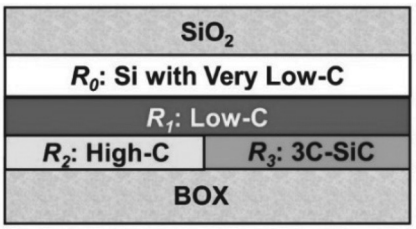


図 7. 薄膜 $Si_{1-Y}C_Y$ 層構造の断面模式図.

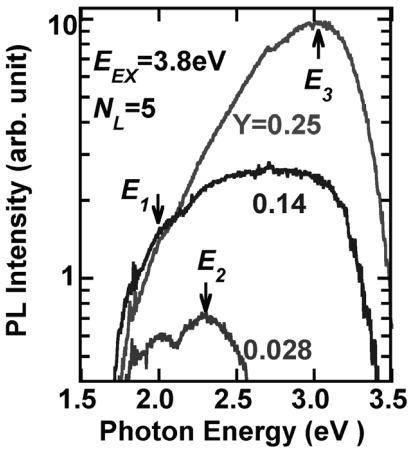


図 8. 励起エネルギー E_{EX}=3.8 eV での PL スペクトルの Y 依存性.

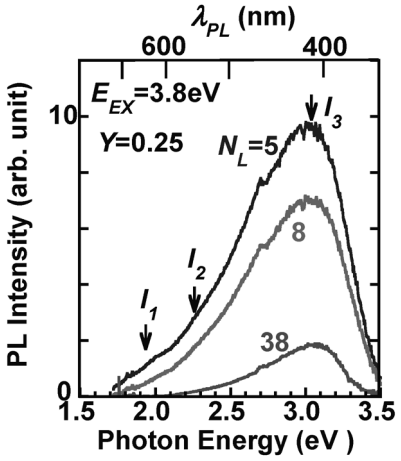


図 9. E_{EX}=3.8eV での PL スペクトルの N_L 依存性. Y=0.25.

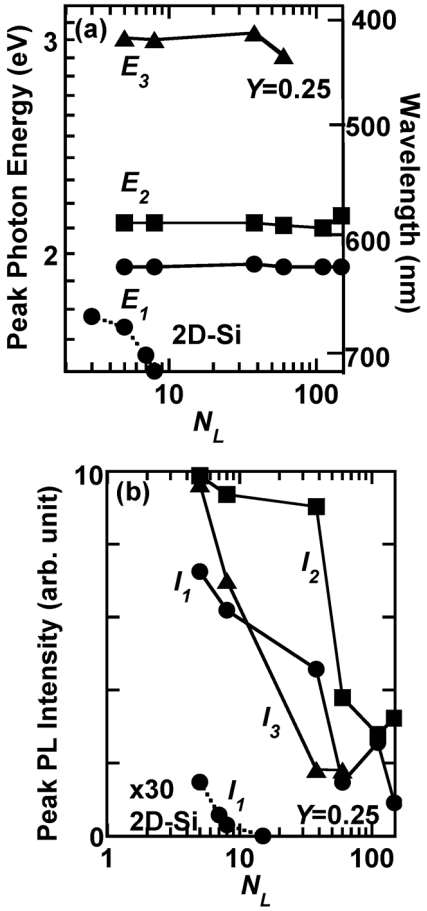


図 10. $Si_{1-Y}C_Y$ 及び Si における (a) 各ピークエネルギー, 及び (b) 各ピーク PL 強度の N_L 依存性. E_{EX}=3.8 eV, Y=0.25.

謝辞

本研究の一部は、科研費及び総合理学研究所共同研究助成金の援助を受けた。

文献

1) Nazarov A, Colinge JP, Balestra F Raskin JP, Gamiz F and Lysenko VS (2011) *Semiconductor-On-Insulator Materials for Nanoelectronics Applications*. Springer, Berlin.
2) Saito S, Sakuma N, Suwa Y, Arimoto H, Hisamoto D, Uchiyama H, Yamamoto J, Sakamizu T, Mine T, Kimura S, Sugawara T, Aoki M and Onai T (2008) Observation of optical gain in ultra-thin silicon resonant cavity light-emitting diode. *IEDM Tech. Dig*. Paper 19.5: 1-4.
3) Uchida K, Koga J and Takagi S (2007) Experimental study on electron mobility in ultrathin-body silicon-on-insulator metal-oxide-semiconductor field-effect transistors. *J. Appl. Phys*. **102** (074510) : 1-8.
4) Agrawal BK and Agrawal S (2000) First-principles study of one-dimensional quantum-confined H-passivated ultrathin Si films. *Appl. Phys. Lett*. **77**: 3039-3041.
5) Kumar V (2008) *Nanosilicon*. Elsevier, Amsterdam.
6) Mizuno T, Tobe K, Maruyama Y and Sameshima T (2012) Experimental study of silicon monolayers for future extremely thin silicon-on-insulator devices: phonon/band structures modulation due to quantum confinement effects. *Jpn. J. Appl. Phys*. **51** (02BC03) : 1-8.
7) Mizuno T, Aoki T, Nagata Y, Nakahara Y, and Sameshima T (2013) Experimental study on surface-orientation/strain dependence of phonon confinement effects and band structure modulation in two-dimensional Si layers. *Jpn. J. Appl. Phys*. **52** (04CC13) : 1-8.
8) Mizuno T, Nagata Y, Suzuki Y, Nakahara Y, Aoki T and Sameshima T (2014) Crystal direction dependence of quantum confinement effects of two-dimensional Si layers fabricated on silicon-on-quartz substrates: modulation of phonon spectra and energy-band structures. *Jpn. J. Appl. Phys*. **53** (04EC08) : 1-6.
9) Mizuno T, Nakahara Y, Nagata Y, Suzuki Y, Aoki T and Sameshima T (2014) Quantum confinement effects in doped two-dimensional Si layers: novel device design for two-dimensional pn-junction structures. *Jpn. J. Appl. Phys*. **53** (04EC09) : 1-7.
10) Mizuno T, Nagamine Y, Suzuki Y, Nakahara Y, Nagata Y, Aoki T and Sameshima T (2015) Impurity doping effects on impurity band structure modulation in two dimensional n+ and p+ Si layers for future CMOS. *Jpn. J. Appl. Phys*. **54** (04DC05) : 1-6.
11) Mizuno T, Suzuki Y, Nagamine Y, Nakahara Y, Nagata Y, Aoki T and Maeda T (2015) Surface-oxide stress induced band-structure modulation in two-dimensional Si layers. *Jpn. J. Appl. Phys*. **54** (04DC02) : 1-6.
12) Mizuno T, Nagamine Y, Omata Y, Suzuki Y, Urayama W, Aoki T and Sameshima T (2016) C-atom-induced bandgap modulation in two-dimensional (100) silicon carbon alloys. *Jpn. J. Appl. Phys*. **55** (04EB02) : 1-8.
13) Mizuno T, Omata Y, Nagamine Y, Aoki T and Sameshima T (2017) Material structure of two-/three-dimensional Si-C layers fabricated by hot-C^+-ion implantation into Si-on-insulator substrate. *Jpn. J. Appl. Phys*. **56** (04CB03) : 1-8.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：203-204 (2017)

■教育論文■

教職課程におけるオペレーティングシステムとウェブアプリケーション教育

海谷治彦 [1, 2]

The Role of Learning Operating Systems and Web Applications in Teacher Training Courses

Haruhiko Kaiya[1, 2]

[1] Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kaiya@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: No one can carry out his/her daily activities without computer systems today. Teachers, thus, have to have a deep understanding about computers when giving any kind of lecture. Operating systems (OS) such as Windows and Android are the core part of computer systems. Understanding OS enables teachers to explain the role of computers correctly. In addition, many applications for our daily activities, such as sales and healthcare, are implemented as web applications (WA). WA are thus familiar to many kinds of people, especially young people. Learning WA enables teachers to bridge the gap between computers and activities in the real world. Students and pupils can then understand the role of computers better than ever. We briefly introduce the role of learning OS and WA with respect to the viewpoints stated above.

Keywords: operating systems, web applications, dairy activities, teachers' understanding of computer systems

はじめに

現代社会の活動においてコンピュータシステムは必要不可欠なものとなっている。特に、コンピュータにおけるハードウェアの管理運営を行なうオペレーティングシステム（OS）の役割は大きい。実際、新聞等の報道でも、具体的なOS製品である、WindowsやAndroid等の名称を目にする機会は少なくない。しかし、OSは一般利用者にとって、馴染みのある存在とは言えない。なぜなら我々はコンピュータを用いて、文書を作成したり、音楽を鑑賞したりすることが目的であり、OSを使うこと自体が目的ではないからである。よって、OSという存在が何故、必要なのかを説明できる中学や高校の教員が必要とされる。一方、ブラウザを用いて買い物を行なったり、予備校等の電子教材を利用したりすることは、高校生や中学生にとって身近な活動となっている。このような活動の基盤となる技術がウェブアプリケーション（WA）であり、コンピュータと実世界の活動との関係を生徒が明確に理解する助けとなっている。教職課程「教科に関する科目」においては、これら二つの科目OSとWAが組み込まれている。これによって、将来、教員となる学生は、OSおよびWAの役割や機能を十分に理解した上で、生徒の教育に従事することが可能となる。

本稿では、OSとWAのそれぞれの科目の役割を、特に、高校や中学の教員となる学生の視点から概観する。

オペレーティングシステム（OS）

異なる機器製造会社のPCやスマートフォンは、異なる部品群（ハードウェア）から作られている場合が多い。OSは、このような機器の差異を吸収し、アプリケーションやユーザーが、その違いを意識せずにコンピュータを利用する役目を担う。このような関係は図１のように階層的な構造として理解することができる。

OSの重要な機能の一つとして、多数の実行中の

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

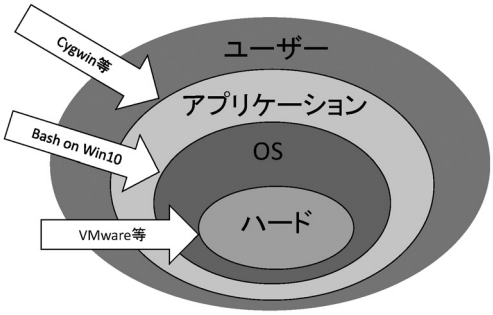


図 1. 計算機システムの階層構造と OS に関係するソフトウェアとの関係.

プログラム（プロセスと呼ばれる）を管理することである。OS に関する多くの古典的な教科書は、コンピュータが処理を行なっていないアイドル時間を最小化することに重点を置く傾向がある。しかし、このような考え方は現在の個人利用を前提としたコンピュータ利用ではほとんど無意味である。多数のプログラムを同時並行に動作させるための管理技術は、特定 OS に関する専門書 [1] 等を参照しなければ、十分な理解が得られない。このような点を留意した教育を行なうことで、今日的な OS の役割を学生は理解することができている。

今日では、特定の機器（ハードウェア）で直接動作する OS だけでなく、多数の OS およびそれに類似したプログラムが存在する。図 1 に示したように、OS は、本来異なる機器で構成されるハードウェアが、アプリケーションにとって、あたかも同じ物であるように「成りすます」ための技術である。一方、Cygwin や MinGW 等の Windows 上で UNIX/Linux 風のアプリケーションを提供するシステムは、図 1 におけるユーザーより内側が成りすましを行なう技術である。Windows10 から搭載された Bash on Ubuntu on Windows は、Windows 上のアプリケーションであるが、Linux のアプリケーションに対して、あたかも Winodws10 が Linux であるように成りすますための技術である。さらに、単なるアプリケーションにもかかわらず、OS に対して PC をインストールするためのハードウェアに成りすます技術も利用できるようになった。この技術は仮想化技術と呼ばれ、具体的な製品としては、VMware, VirtualBox, Hyper-V 等がある。

ウェブアプリケーション（WA）

WA は、一般利用者が用いる PC やスマートフォン上のブラウザと、ウェブサーバーと呼ばれる実質的

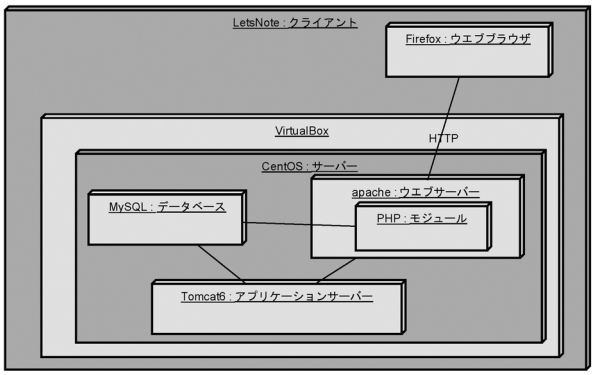


図 2. 仮想マシンを用いたウェブアプリケーションの実習環境.

な機能を提供するプログラムから構成される。近年では、生徒だけでなく児童でも、ブラウザの利用方法は理解している。よって、WA の教育においては、サーバーの役割を学生が正しく理解し、その教育を生徒に対して行なうことができなければならない。

情報科学科の教育では学生個々人に対してラップトップを貸与しており、一般的なプログラム開発等の学習が可能となっている。しかし、WA 理解のためには、ブラウザが動作するコンピュータと、サーバーが動作するコンピュータの最低二台の異なるコンピュータを同時に用いた実習をする必要がある。このような実習を行なうため、OS の節で述べた仮想化技術を用いて、仮想的に二台以上のコンピュータを動作させている（図 2）。これによって、学生は、実際のウェブアプリケーション運営を学んでいる。また、セキュリティに関する留意点も学習している [2]。

おわりに

本稿で述べたように、OS および WA は現代社会において大きな役割を担っている。中学および高校の教員となる人材は、その役割を正しく理解した上、生徒に対して教育を行なう義務があると言っても過言ではない。そのような教育は、我が国の強靭化および繁栄に寄与するものと確信している。

文献

1) Bovet PD (2007) *詳解 Linux カーネル 第 3 版.* オライリー・ジャパン，東京.
2) Kaiya T, Sakai J, Ogata S and Kaijiri K (2013) Eliciting security requirements for an information system using asset flows and processor deployment. *International Journal of Secure Software Engineering* **4**: 42-63.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：205-207 (2017)

■原　著■

帰納的定義，構造帰納法，再帰的定義

木下佳樹 [1, 2]

Inductive Definition, Structural Induction and Recursive Definition

Yoshiki Kinoshita[1, 2]

[1] Department of Information Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: yoshiki@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: This paper is intended to support course material for a lecture unit covering structural induction (see ACM/IEEE Computer Science Curricula 2013, DS/Proof Techniques/ Structural induction). An inductive definition of the set N of natural numbers is given with a semiformal notation for recursive definitions of functions whose domain is N. A proof using mathematical induction is exemplified with explicit postulates (axioms) and inference rules. The proof is written in detail so that it can easily be converted to a formal proof without adding much information.

Keywords: inductive definition of sets, recursive definition of functions, proof by structural induction, mathematical induction

はじめに

本稿は、構造に関する帰納法（ACM/IEEE Computer Science Curricula 2013,DS/Proof Techniques/ Structural induction）の指導根拠を部分的に与えることを意図している。自然数全体集合の帰納的定義と関数の再帰的定義に関する記法が与えられ、また、構造に関する帰納法による証明の例が、ほとんどそのまま形式証明になる詳細さで明示された要請（公理）と推論規則に基づいて与えられる。

帰納的定義

定義 2.1（自然数）. 自然数は以下の規則だけを有限回繰り返して適用して構成されるものである。

(Nat1) $\mathsf{0}$ は数である。

(Nat2) x が自然数であればも $\mathsf{S}\,x$ 自然数である。

定義 2.2. 全ての自然数がなす集合を $\mathbb{N}$ とする。$\mathsf{0}$ と S を $\mathbb{N}$ の構成子という。

再帰的定義

定義 3.1 (R_A)**.** A を集合とするとき、関数 $\mathsf{R}_A\colon A \to (A \to \mathbb{N} \to A) \to \mathbb{N} \to A$ を次のように定める。

ここ $\to$ では右結合的だとする。したがって $A \to \mathbb{N} \to A$ は A を域とし、$\mathbb{N} \to A$ を余域とする関数の全体が作る集合である。この集合は A の元と $\mathbb{N}$ の元の対を A の元に写す写像の全体が作る集合と同型である。同様に考えると R_A は A の元と $A \to \mathbb{N} \to A$ の元の対を、$\mathbb{N} \to A$ の元（つまり自然数をの元に写す関数）に写す関数である。

$$\mathsf{R}_A\, a\, g\, \mathsf{0} = a \tag{1}$$

$$\mathsf{R}_A\, a\, g\, (\mathsf{S}\, n) = g\, (\mathsf{R}_A\, a\, g\, n)\, n \tag{2}$$

定義 3.2（再帰的定義）. A を集合とする。

- $a \in A$
- $g \in A \to \mathbb{N} \to A$

の二つのデータを与えて、$\mathbb{N}$ を域 (domain) とし、A を余域 (codomain) とする関数 $f\colon \mathbb{N} \to A$ を

$$f \stackrel{\text{def}}{=} \mathsf{R}_A\, a\, g$$

によって定義する方法を $\mathbb{N}$ を域とする関数の再帰的定義という。

このような定義を

$$f(\mathsf{0}) \stackrel{\text{def}}{=} a$$

$$f(\mathsf{S}\,x) \stackrel{\text{def}}{=} g(fx)x$$

のように記す。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

例 3.1（加算）. add: $\mathbb{N} \to \mathbb{N} \to \mathbb{N}$ の再帰的定義を次のように与える。

$$\begin{aligned} \mathrm{add} \stackrel{\mathrm{def}}{=} & \mathsf{R}_{\mathbb{N}\to\mathbb{N}}(\lambda(x\colon \mathbb{N}) \to x) \\ & (\lambda(h\colon \mathbb{N}\to\mathbb{N})(k,n\colon \mathbb{N}) \to \mathsf{S}\,(h\,n)) \end{aligned} \tag{3}$$

以下では

$$\mathrm{base} \stackrel{\mathrm{def}}{=} \lambda(x\colon \mathbb{N}) \to x \tag{4}$$

$$\mathrm{step} \stackrel{\mathrm{def}}{=} \lambda(h\colon \mathbb{N}\to\mathbb{N})(k,n\colon \mathbb{N}) \to \mathsf{S}\,(h\,n) \tag{5}$$

とする。また $\mathsf{R}_{\mathbb{N}\to\mathbb{N}}$ を単に R と記す。これらをもちいると add は

$$\mathrm{add} = \mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step} \tag{6}$$

と表される。

数学的帰納法

定義 4.1（数学的帰納法の原理）. 自然数に関する述語 P をパラメータとする論理式のスキーマ

$$\begin{aligned} (\mathrm{IndNat}[P]) \quad & P[\mathsf{0}] \wedge (\forall(k\colon \mathbb{N}).\, P[k] \Rightarrow P[\mathsf{S}\,k]) \\ & \Rightarrow \forall(x\colon \mathbb{N}).\, P[x] \end{aligned}$$

を数学的帰納法の原理と呼ぶ。以下ではどんな述語 P についても上記の論理式が正しいことを要請する。

定義 4.2（数学的帰納法）.

$$\forall(x\colon \mathbb{N}).\, P[x]$$

を証明するために、まず

$$(\mathrm{Base}[P]) \quad P[\mathsf{0}]$$

$$(\mathrm{Step}[P] \quad \forall(k\colon \mathbb{N}).\, P[k] \Rightarrow P[\mathsf{S}\,k]$$

の二つを証明し、これらから得られる $P[\mathsf{0}] \wedge \forall(k\colon \mathbb{N}).\, P[k] \Rightarrow P[\mathsf{S}\,k]$ と $\mathrm{IndNat}[P]$ から $\forall(x\colon \mathbb{N}).\, P[x]$ を結論する証明法を、数学的帰納法あるいは自然数の構成に関する帰納法とよぶ。

帰納法による証明の例

以下では

$$\forall(x\colon \mathbb{N}).\, \forall(y\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{add}\,x\,y = \mathrm{add}\,y\,x \tag{7}$$

を数学的帰納法によって証明する。便宜のために、述語 $\mathrm{Comm}[x]$ および各自然数に対して述語 $\mathrm{Comm}_x[y]$ を次のように定義する。

$$\mathrm{Comm}[x] \stackrel{\mathrm{def}}{=} \forall(y\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{Comm}'_x[y] \tag{8}$$

$$\mathrm{Comm}'_x[y] \stackrel{\mathrm{def}}{=} \mathrm{add}\,x\,y = \mathrm{add}\,y\,x \tag{9}$$

証明すべき命題 7 の形は

$$\forall(x\colon \mathbb{N}).\, (\forall(y\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{Comm}'_x[y])$$

なので、数学的帰納法による証明を試みる。

(Base[Comm]) $\mathrm{Comm}[\mathsf{0}]$ を示す。

8 および 9 の定義により、証明の目標 $\mathrm{Comm}[\mathsf{0}]$ を証明するためには

$$\forall(y\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,y = \mathrm{add}\,y\,\mathsf{0} \tag{10}$$

を示すことが必要かつ十分である。これをさらに数学的帰納法によって証明する。

$$R[y] \stackrel{\mathrm{def}}{=} \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,y = \mathrm{add}\,y\,\mathsf{0}$$

とおく

(Base[R]) $\mathrm{add}\,\mathsf{0}\,\mathsf{0} = \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,\mathsf{0}$ を示す。

これは等号の反射律によって成り立つ。

(Step[R])

(Step[R]) を示すためには、

$$\begin{aligned} & \forall(k\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,k = \mathrm{add}\,k\,\mathsf{0} \\ & \Rightarrow \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,(\mathsf{S}\,k) = \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k)\,\mathsf{0} \end{aligned} \tag{11}$$

を示すことが必要かつ十分である。これを示すために、以下を仮定する。

$$k_0 \text{ を任意の自然数とする。} \tag{12}$$

$$\mathrm{add}\,\mathsf{0}\,k_0 = \mathrm{add}\,k_0\,\mathsf{0} \tag{13}$$

これらの仮定の下で

$$\mathrm{add}\,\mathsf{0}\,(\mathsf{S}\,k_0) = \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_0)\,\mathsf{0} \tag{14}$$

を示す。

$$\begin{aligned} & \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,(\mathsf{S}\,k_0) \\ = \;& \mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,\mathsf{0}\,(\mathsf{S}\,k_0) && \because (6) \\ = \;& \mathrm{base}\,(\mathsf{S}\,k_0) && \because (1) \\ = \;& \mathsf{S}\,k_0 && \because (4) \end{aligned}$$

また、

$$\begin{aligned} & \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_0)\,\mathsf{0} \\ = \;& \mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,(\mathsf{S}\,k_0)\,\mathsf{0} && \because (6) \\ = \;& \mathrm{step}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_0)\,k_0\,\mathsf{0} && \because (2) \\ = \;& \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_0\,\mathsf{0}) && \because (5) \\ = \;& \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,k_0\,\mathsf{0}) && \because (6) \\ = \;& \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,\mathsf{0}\,k_0) && \because (13) \\ = \;& \mathsf{S}\,k_0 \end{aligned}$$

以上から (14) が得られる。

(12), (13) を仮定して (14) が得られたから、(11) が示された。

したがって、(Step[R]) が示された。

(Step[Comm])

(Step[Comm]) を示すためには

$$\forall(k\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{Comm}[k] \Rightarrow \mathrm{Comm}[\mathsf{S}\,k] \tag{15}$$

を示すことが必要かつ十分である。これを示すために次の二つを仮定する。

$$k_1 \text{ を任意の自然数とする。} \tag{16}$$

$$\forall(y\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{add}\,k_1\,y = \mathrm{add}\,y\,k_1 \tag{17}$$

以上の仮定の下で

$$\forall(y\colon \mathbb{N}).\, \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,y = \mathrm{add}\,y\,(\mathsf{S}\,k_1) \tag{18}$$

を数学的帰納法で示す。以下では

$$Q[y] \stackrel{\mathrm{def}}{=} \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,y = \mathrm{add}\,y\,(\mathsf{S}\,k_1) \tag{19}$$

とおく。

(Base[Q])

(Base[Q]) を示すためには、$Q[\mathsf{0}]$ つまり

$$\mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,\mathsf{0} = \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,(\mathsf{S}\,k_1) \tag{20}$$

を示すことが必要かつ十分である。

$$
\begin{aligned}
& \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,\mathsf{0} \\
=\ & \mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,\mathsf{0} && \because (6)\\
=\ & \mathrm{step}\,(\mathsf{R}, \mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_1)\,k_1\,\mathsf{0} && \because (2)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_1\,\mathsf{0})) && \because (5)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,k_1\,\mathsf{0}) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,\mathsf{0}\,k_1) && \because (17)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,\mathsf{0}\,k_1) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{base}\,k_1) && \because (1)\\
=\ & \mathsf{S}\,k_1 && \because (4)
\end{aligned}
$$

また、

$$
\begin{aligned}
& \mathrm{add}\,\mathsf{0}\,(\mathsf{S}\,k_1) \\
=\ & \mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,\mathsf{0}\,(\mathsf{S}\,k_1) && \because (6)\\
=\ & \mathrm{base}\,(\mathsf{S}\,k_1) && \because (1)\\
=\ & \mathsf{S}\,k_1 && \because (4)
\end{aligned}
$$

したがって (20) が成り立つ。

したがって (Base[Q]) が示された。

(Step[Q])

(Step[Q]) を示すためには

$$\forall(k\colon \mathbb{N}).\,\mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,k = \mathrm{add}\,k\,(\mathsf{S}\,k_1) \Rightarrow \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,(\mathsf{S}\,k) = \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k)\,(\mathsf{S}\,k_1) \tag{21}$$

を示すことが必要かつ十分である。これを示すために次の二つを仮定する。

k_2 を任意の自然数とする。 (22)

$$\mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,k_2 = \mathrm{add}\,k_2\,(\mathsf{S}\,k_1) \tag{23}$$

以上の仮定の下で

$$\mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,(\mathsf{S}\,k_2) = \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_2)\,(\mathsf{S}\,k_1) \tag{24}$$

を示す。

$$
\begin{aligned}
& \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,(\mathsf{S}\,k_2) \\
=\ & \mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,(\mathsf{S}\,k_2) && \because (6)\\
=\ & \mathrm{step}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_1)\,k_1, (\mathsf{S}\,k_2) && \because (2)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_1\,(\mathsf{S}\,k_2)) && \because (5)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,k_1\,(\mathsf{S}\,k_2)) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_2)\,k_1) && \because (17)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,(\mathsf{S}\,k_2)\,k_1) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{step}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_2)\,k_2\,k_1) && \because (2)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_2\,k_1)) && \because (5)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,k_2, k_1)) && \because (6)
\end{aligned}
$$

一方、

$$
\begin{aligned}
& \mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_2)\,(\mathsf{S}\,k_1) \\
=\ & \mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,(\mathsf{S}\,k_2)\,(\mathsf{S}\,k_1) && \because (6)\\
=\ & \mathrm{step}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_2)\,k_2\,(\mathsf{S}\,k_1) && \because (2)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_2\,(\mathsf{S}\,k_1)) && \because (5)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,k_2\,(\mathsf{S}\,k_1)) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,k_2) && \because (23)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,k_2) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,(\mathsf{S}\,k_1)\,k_2) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathrm{step}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_1)\,k_1\,k_2) && \because (2)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{S}\,(\mathsf{R}\,\mathrm{base}\,\mathrm{step}\,k_1\,k_2)) && \because (5)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,k_1\,k_2)) && \because (6)\\
=\ & \mathsf{S}\,(\mathsf{S}\,(\mathrm{add}\,k_2\,k_1)) && \because (17)
\end{aligned}
$$

以上から (24) が成り立つ。

(22) と (23) を仮定して (24) が得られたから、(21) が示された。

したがって (Step[Q]) が示された

(Base[Q]) と (Step[Q]) に数学的帰納法を適用して (18) が示される。

(16) と (17) を仮定して (18) が示されたから、(15) が示された。

したがって、(Step[Comm]) が示された。

(Base[Comm]) と (Step[Comm]) に数学的帰納法を適用して、(7) が示される。これが示したいことであった。

おわりに

自然数を例にとって集合の帰納的定義、帰納的に定義された集合を域とする関数の再帰的定義、帰納的に定義された集合の上の述語に関する全称命題の構造帰納法による証明を具体的に示した。これらに関して、どのように定義するのか、また、証明にあたってどのような要請を前提とし、どのような推論規則を用いるのかを明示した。詳細にわたって記述したので、本論文の記述を計算機処理できる形で形式化するにあたって、帰納的定義、再帰的定義、構造帰納法に必要な事項を、等号を持つ述語論理に関する事項以外は全て記した。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：209-212 (2017)

■教育論文■

初学者にとってのC言語の学習の困難さの定量的分析

桑原恒夫[1, 2]

Quantitative Analyses of Difficulties in C Language Learning for Beginner

Tsuneo Kuwabara[1, 2]

[1] Department of Information Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kuwabara@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Difficulties in C language for beginners are quantitatively analyzed. The amount of information for each learning item is measured using 2 kinds of information units: specified information units and estimated information units. The difficulties associated with the learning items are evaluated based on questionnaires for learners. The results of multi-regression analyses of the difficulties and amounts of information show a favorable correlation, excluding learning items that learners had not received education on through exercises. It is also indicated that the amount of estimated information units increases the difficulties more than that of the specified information units.

Keywords: C Language, difficulty, beginners, information unit

序論

日本の情報系学科の多くではC言語を教育している[1)]。しかし初学者にとってC言語の学習は難しいとされている[1,2)]。

このC言語の難しさの分析を試みた研究としては、教材の説明文の知識構造の複雑さを情報素という要素で分析して定量化を試みた研究や[3)]、演習問題の難易度をそれ以前に学習者に説明した例題からの変形度で定量化した研究[4)]、演習問題の難易度を問題を解くのに必要な知識数と問題を解く過程で要求される推論数で定量化した研究[5)]などがある。しかし文献 3)、4)、5) の研究では、分析される難易度が教材の説明文や例題や演習問題に左右され、C言語の本質的な難易度の分析ができているとは言い難い。

そこで本研究では、難易度を構成する要因の抽出及び難易度の定量的把握を個々の教材に依存することなく行うため、以下のような方法で分析を行った。

まずC言語の初級者が理解すべき項目として17項目を抽出した。そしてこの学習項目ごとに学習者が理解すべき内容を情報素によって定量的に計測した。また各項目の理解の困難さを学習者へのアンケートにより把握した。そしてこの難易度と計測した学習項目毎の情報素数を関連付けるモデルを提案した。そしてこのモデルの妥当を回帰分析を行って検討した。

方法と材料

(1) 学習項目への分解

C言語の初級者が理解すべき内容を複数の学習項目に分解し、その学習項目毎に理解の困難さを評価することとした。具体的には以下の17項目に分解する。この内容は著者が神奈川大学学理学部の「プログラミングⅠ」という授業（大学1年生用）で講義している内容である。なお、構造体は他の教員が「プログラミングⅡ」という講義で教えている。

① 変数を用いた演算（変数の型、値の上書き、整数同士の割り算、余りの計算を含む）
② printf による変数の値の表示
③ scanf によるキーボードからの変数への値の入力
④ 配列変数
⑤ if, else, else if
⑥ for（配列変数との組み合わせ、break 含む）
⑦ while（配列変数との組み合わせ、break 含む）
⑧ アドレスとポインタ
（配列変数のアドレスの扱いも含む）

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

⑨関数の利用（値渡し）
⑩関数の利用（アドレス渡し）
⑪関数の利用（配列変数のアドレス渡し）
⑫ファイル入出力
⑬グローバル変数とローカル変数
⑭静的変数と動的変数（static 変数と auto 変数）
⑮マクロの利用
⑯分割コンパイル（ヘッダファイルの利用を除く）
⑰ヘッダファイルの利用

⑵ 情報素の計測

⑴で抽出した各学習項目を理解するために学習者が理解すべき内容の情報量を計測した。計測の単位は先行研究で提案された情報素を使用した[3)]。

文献 3) では情報素を、学習項目に対する説明文に含まれる命題から学習者にとって自明な命題を除去したものとして定義している。また命題に複数の前提条件がある場合、その前提数で命題を次元化することを提案している。しかし命題に次元数を導入すると、回帰分析を行う際の独立変数の数が増加し、モデルが複雑になる。そこで本研究では、情報素を全て 1 次元に換算して（つまり 2 次元の情報素は 1 次元の情報素 2 つとして）計測することにした。

その際、直接的に明示される情報の情報素（以下、明示的情報素という）と、その明示された情報から推論により導かれる情報の情報素（以下、推論的情報素という）を分けて計測することにした。明示的情報素とは、例えば「EOF ーファイルの終わり」、「条件式が真ー { } 内を実行」などである。推論的情報とは、例えば「アドレス渡しー受け取りの引数はポインタ変数」（アドレスを代入するのはポインタ変数だから）、「配列で利用できる最大の要素番号ー（要素数 -1）」（配列の要素番号は 0 から始まるから）である。なお上記の情報素で、例えば「ファイルの終わり」という記述はそれ自体が「ファイルー終わり」という命題である。しかし「ファイルの終わり」という概念は学習者にとって自明と考えられるので、文献 3) の情報素の定義に従って抽出しない。

⑶ アンケートによる理解の困難さの評価

上述した「プログラミング I 」の 2016 年度の受講者を対象に C 言語の各学習項目の理解のしやすさについてアンケートを行った。アンケートは上記の 17 の学習項目に関し、理解のしやすさについて 0 点から 10 点までの 11 段階で回答してもらった。0 点が最も理解しやすく、10 点が最も理解しにくいとした。なおアンケートの回答者数は合計 86 名であった。

結果と討論

学習項目毎に抽出した明示的情報素の数と推測的情報素の数を表 1 に示す。また実施したアンケートの学習項目毎の全回答者の平均点も表 1 に合わせて示す。

表 1 に示すように、学習者はアドレスとポインタ、関数関連の諸項目、ファイル入出力、グローバル変数とローカル変数、静的変数と動的変数、マクロ、分割コンパイル、ヘッダファイルが難しいと感じている。

ここで各学習項目の理解の困難性を以下の式でモデル化する。

$$d_j = \mathrm{a} \cdot x_j + \mathrm{b} \cdot y_j \qquad (1)$$

ここで j は学習項目、d_j は学習項目 j の難易度、a は明示的情報素 1 つ当りの難易度、x_j は学習項目 j

表 1. 学習項目ごとの情報素数とアンケートによる理解の困難さの評価結果

学習項目	明示的情報素の数	推論的情報素の数	アンケートの平均点
変数を用いた演算	14	0	2.72
print による表示	12	0	1.84
scanf による入力	13	0	2.38
配列変数	6	1	4.78
if, else, else if	12	0	3.53
for	17	1	4.70
while	14	1	5.29
アドレスとポインタ	10	3	7.33
関数（値渡し）	13	0	7.07
関数（アドレス渡し）	23	3	7.72
関数（配列のアドレス渡し）	29	4	7.60
ファイル入出力	47	0	7.53
グルーバル変数とローカル変数	4	1	6.97
静的変数と動的変数	6	0	7.50
マクロの利用	3	0	7.98
分割コンパイル	6	0	7.80
ヘッダファイル	9	1	8.01

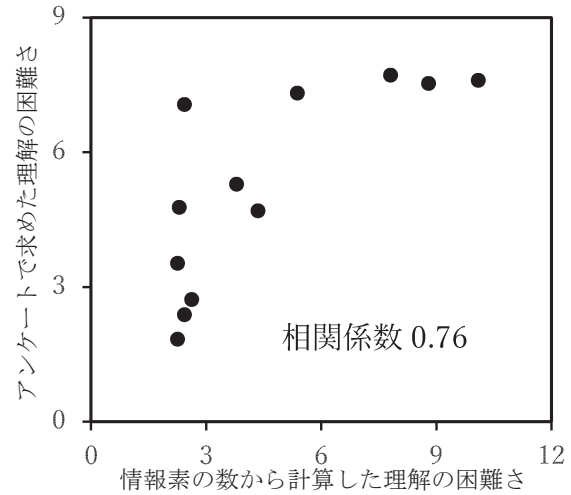


図 1. 情報素の数による理解の困難さの回帰分析結果.

中に含まれる明示的情報素の数、b は推測的情報素 1 つ当りの難易度、y_j は学習項目 j 中に含まれる推測的情報素の数である。

ここで式 (1) のモデルにより、表 1 の結果に基づいて重回帰分析を行った。なお d_j は表 1 のアンケートの平均点を用いた。その結果、必ずしも良好な結果が得られなかった。

その原因は、グローバル変数とローカル変数、静的変数と動的変数、マクロ、分割コンパイル、ヘッダファイルの 5 項目が、情報素の数が少ないにも拘らずアンケートによる平均点が高かったことによる。これらの項目は講義科目の「プログラミング I 」で話しただけで、並列して受講させている演習科目の「プログラミング I 演習」ではほとんど取り上げていない（マクロの定数的な使用法は演習で行っているが、関数的な使用法は行っていない）。このため、これらの学習項目は学習者が十分馴染んでいかなった可能性がある。そこでこの 5 項目を除く 12 項目に対して重回帰分析を実行した。その結果、a, b の値としてそれぞれ 0.19 と 1.17 が得られた。これは明示的情報素より推測的情報素の方が理解の困難さをより大きく増加させることを示している。

次にこの a, b の値と表 1 の情報素の数から式 (1) を用いて d_j を計算した。この d_j の計算値と表 1 のアンケートの平均点との関係を図 1 に示す。両者の相関係数は 0.76 と良好で、式 (1) によるモデル化の妥当性が示された。ただし横軸の計算値が 6 を超えるあたりから縦軸のアンケート結果が頭打ちになる天井効果が認められる。これは、ある程度以上複雑な学習項目は、学習者は一様に難しいと感じる傾向にある事を示している。

しかしながら学習者の感じる理解の困難さは、情報素などで計測される学習対象の複雑さだけでは決定しないことも明らかとなった。上述したように、本研究で検討した学習項目のうち、グローバル変数とローカル変数など演習科目で取り上げられていない 5 つの項目は、情報素の数は少ないにも拘わらず学習者は理解が難しいと感じている。これは、学習者の感じる理解の困難さが学習対象の特性だけで決定するものではなく、学習者側の学習の進展状況により変化するものであることを示唆している。これは、理解に必要な情報の構造はほとんど同じだが使用頻度の大きく違う printf と scanf で学習者が感じる理解の困難さが大きく違う事（平均 1.84 点と 2.38 点：表 1 参照）からも裏付けられる。

おわりに

初級者にとっての C 言語の理解の困難さを、17 の学習項目に分けて理解が必要な情報量の計測及び講義の受講者への定量的なアンケートによって分析した。理解が必要な情報量は情報素（明示的情報素と推測的情報素）という単位で計測した。アンケート結果からは、学習者はアドレスとポインタ、関数関連の諸項目、ファイル入出力、グローバル変数とローカル変数、静的変数と動的変数、マクロ、分割コンパイル、ヘッダファイルを難しいと感じていた。

このアンケート結果を従属変数、2 つの情報素の数を独立変数として重回帰分析を実行した。その結果、講義科目と並行して行っている演習科目でほとんど取り上げていない 5 項目を除くと、良好な相関係数（0.76）が得られた。また 2 つの情報素のうち、推測的情報素の方が理解の困難さをより大きく増加させることが示された。

この除外した 5 項目は、理解に必要な情報量が少ないにも拘わらず学習者は全て難しいと感じている。これは、学習者が感じる理解の困難さは常に一定ではなく、学習の進展によって変化する事を示唆している。またそれ以外の学習項目でも、理解が必要な情報量がある程度以上の多さになると、学習者は全て一様に難しいと感じていることが示された。

文献

1) 小池伸弥，郷健太郎 (2012) SuZMe: 空間的なアドレス表現を用いたプログラム理解支援ツール．*電子情報通信学会論文誌 D* **J95**-D: 518-526.
2) 相知政司，青木規至，古川達也，高山堪太（2006）フローチャートを利用したアルゴリズム学習支援システムの開発．*電学論 A* **126**: 1199-1204.
3) 桑原恒夫 (1997) 例題中心学習における教材の知識構造の複雑さと理解の困難さとの関係．*電子情報通信学会論文誌* **J80-D-II**: 3039-3047.
4) 桑原恒夫，中村喜宏，玉城幹介，山田光一 (1999) コンピュータ言語教材の演習問題の難易度と例題からの変型度との関係．*日本教育工学会論文誌* **123**: 135-

146.
5) 中村喜宏，桑原恒夫，武田和時 (1999) コンピュータ言語教材を対象とした演習問題の難易度を決定する要因の分析．*電子情報通信学会論文誌* **J82-D-I**: 644-654.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：213-215 (2017)

■教育論文■

ユーザビリティ技術の教育のための授業設計とその評価

桑原恒夫 [1, 2]

Design and Evaluation of the Course for Usability Technologies

Tsuneo Kuwabara[1, 2]

[1] Department of Information Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kuwabara@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Usability technologies have become more and more important due to the increasing complexities of products, especially computer-related ones. I have designed a course for usability technologies and lectured on the course to university students for nine years. The contents of the course are widely spread from basic to applicable fields, from cognitive psychologies and statistics to the design of the human interface, manuals, and Kansei engineering. The results of questionnaires show that this course has been accepted favorably by the students and they are interested in not only applicable but also basic fields, although they are poor at statistics.

Keywords: usability, human interface, human error, manual, cognitive science, statistics

はじめに

コンピュータを始めとする様々な機器の使いやすさ（ユーザビリティ）の重要さは、機器の機能（ユーテリティ）の複雑化や機器の利用者層の拡大によってますます増加している。著者はコンピュータ製品やその上で動作するアプリケーション開発において必要となるユーザビリティ技術を大学生に教授するための授業を 10 年間実施している。また受講者のアンケートによりその授業の評価を行っている。本論文はその概要を述べたものである。なお以下では、この授業の事を本授業と呼ぶ。

方法と材料

ユーザビリティの対象は人間の外界にある製品であるが、ユーザビリティの良し悪しは人間の精神作用により決定される。従ってユーザビリティの評価や設計には認知心理学からの考察が不可欠である。またユーザビリティは単に使いやすさだけでなく、人間の満足感も関係すると言われている [1]。 このため、本授業では認知心理学や感性評価についても講義を行っている。またさらにユーザビリティの評価に当たっては、理論だけでなく心理実験に基づいた評価も重要である。このため、心理実験法やその結果得られたデータの統計処理技法についても講義している。またユーザビリティ上重要な問題であるエラーの発生原因やそれに対する対処法（事前の予防法を含む）についても講義している。

さらに製品のユーザビリティは、その製品のヒューマンインタフェース (以下、HI と言う) に負うところが大きいが、マニュアルの良否にも負うところが大きい。そのため本授業では、HI のみならずマニュアルの設計技法についても講義している。

さらに講義内容を活性化するため、ユーザビリティに関する自研究室での最新の研究内容についても紹介している [2-6]。

本講義の教授項目とその相互関係について、まとめて図 1 に示す。またこの中のいくつかの項目について、以下にその細目を示す。

(1) 認知心理学
　知識 , 注意と意識 , 記憶 , 潜在的な認知 , 推論と意思決定 , 行為の 7 段階モデル
(2) 心理実験法
　歴史的心理実験の例、パラダイム、独立変数と従属変数、統制、実験式と数理モデル、尺度の分類
(3) 統計処理法
　データの信頼性と妥当性、床効果と天井効果、区間推定、統計的仮説検定、回帰分析、相関分析

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

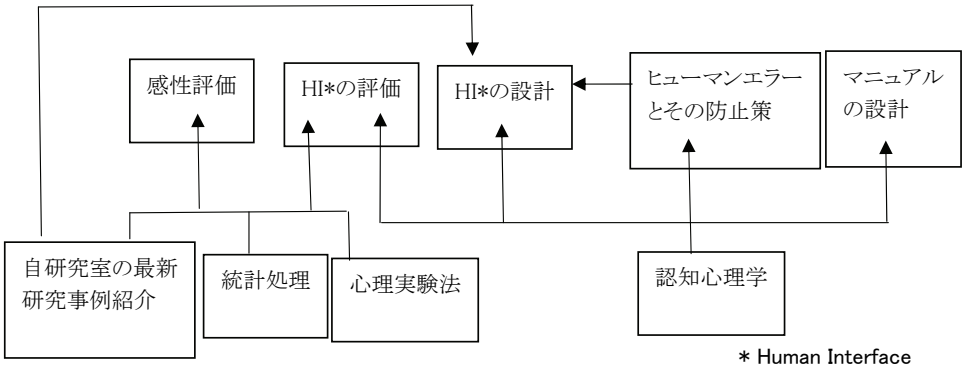


図 1. 授業の項目とその相互関係.

表 1. 本授業に対する学生の総合評価
(9 年間：回答者数 763-770 人：単位 %)

	5	4	3	2	1
面白い	7.3	36.4	47.3	6.5	2.6
解りやすい	5.3	31.2	37.7	21.7	4.0
役立つ	8.0	43.8	38.7	7.2	2.4

表 2. 本授業で学生が興味深かった項目
(複数選択有り：単位 %)

心理実験法	19.5
測定値の統計処理	12.6
記憶理解推論（認知心理学）	44.5
ヒューマンエラー	26.5
HI デザイン	23.9
HI 評価	19.2
マニュアルの設計	27.4
感性評価	12.2
なし	7.0

(4) ヒューマンエラーとその防止策
スリップとミステイクおよびその原因と対処法、エラーメッセージのデザイン
(5)HI の設計
人間中心設計、シグニファイア、制約、メタファ、可視性とフィードバック、一貫性とコントロール
(6)HI の評価
ヒューリステック評価、認知的ウォークスルー、GOMS 法、ユーザテスト、プロトコル分析
(7) マニュアルの設計
マニュアルの役割と活用法、マニュアルの要件と要素、マニュアルの作成手順、優秀マニュアルの紹介
(8) 感性評価
アンケート手法､各種生理情報の利用､一対比較法、官能検査、SD 法、因子分析法

結果と討論

本授業では 2008 年度より 2017 年度まで（ただし 2014 年度を除く）の受講生に対し、独自のアンケートを取っている。その内容は、
(1) 本授業全体に対する評価
①この授業は面白かったですか。
②この授業は解りやすかったですか、難しかったですか。
③この授業はあなたの将来に役立ちそうですか。
という 3 つの質問を 5 段階評価で聞いている。その結果を表 1 に示す。表 1 では 5 が一番良い評価で 1 が一番悪い評価である。例えば②の質問の評価 5 の設問は「とても解りやすかった」としている。表 1 に示すように、本授業は上記①、②、③の項目のいずれにおいても良い評価が悪い評価を上回っている。ただし②では評価 2 の回答（具体的には「難しかった」）も多く、解りやすさの点で改善の余地を残している。なお設問の全てには答えなかった回答者がいるため、回答者数は設問毎に多少異なる（763 ～ 770 人）。
(2) 本授業で教授した各項目の評価
本授業で教授した各項目について、興味深かった項目を回答してもらった（複数選択可）。その結果を表 2 に示す。なお認知心理学は「記憶理解推論」という項目名で尋ねた。また 2008 年度のアンケートだけは HI デザインと HI 評価は分離せず単に HI として尋ねた。そこで、その結果は HI デザインと HI 評価の両方に反映させた。

表 2 に示す通り、学生は認知心理学に最も興味を示した。これは具体的な応用より基礎的な内容により関心が高いことを示している。しかし測定値の統計処理には関心が薄い。これは内容が学生に難しいためと推察される。また一見地味なマニュアルの設計に興味を持ってくれた学生も多い。マニュアルも製品のユーザビリティに重要な影響を持つと考えている筆者とって、これは嬉しい反応である。

おわりに

ユーザビリティ向上のためには、製品の HI のみならずマニュアルの良否も重大な影響をもたらす。本授業ではそれらの設計・評価技術のみならず、その根底にある人間の認知心理的な特性、さらには心理学実験法、そのテータの統計処理法まで含めた広範な内容をカバーしている。受講生のアンケートから本授業は概ね良い評価を得ていると判断される。今後の課題は、学生が苦手な統計処理の技法を、限られた時間の中でいかに学生に身に付けさせるかである。

文献

1) Nielsen J(1994) *Usability Engineering (Interactive Technologies)*. Morgan Kaufmann, Burington.
2) 桑原恒夫，野原久義（2006）アンケート調査を利用した各種娯楽に対する満足感分析とそれに基づいた TV ゲーム開発への提言．*電子情報通信学会論文誌* J89-D: 2502-2511.
3) 佐々木優，桑原恒夫 (2009) Web ブラウザの機能設定に対するユーザビリティ評価―GOMS 法と認知的ウォークスルー法の適用―．*FIT2009*, J-048.
4) Kuwabara T and Amemiya M (2009) Detecting changes of affects by accelerated plethysmogram. *International Journal of Innovative Computing, Information & Control* **5**: 661-667.
5) 田中健史，川口　修，桑原恒夫 (2010) ハイパーリンクを用いた情報提供用電子文書の平均探索時間に影響を及ぼすいくつかの要因に関する実験的考察. *Sci. J. Kanagawa Univ*. **21**: 7-11.
6) 佐々木優，桑原恒夫 (2011) 操作履歴記録機能を持つユーザビリティ評価用 GUI 簡易作成ツール (VICTORY) の開発．*ヒューマンインタフェースシンポジウム 2011 2501D*. pp.583-586.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：217-221 (2017)

■原　著■

パターン照合アルゴリズムの GPU 上での並列化の予備的評価実験 ー GPU の情報検索、自然言語解析への応用の可能性ー

後藤智範 [1, 2]

Preliminary Experiments on the Parallelization of Pattern-Matching Algorithms on GPUs Possibility of the Application of GPUs to Information Retrieval and Natural Language Analysis

Tomonori Gotoh[1, 2]

[1] Department of Information Science, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: gotout01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Graphics processing units (GPUs), each consisting of several hundreds to thousands of processing units, have been developed as parallel computing units for 2D and 3D image processing for mainly computer games. In recent years, General Purpose GPUs (GPGPUs) have become increasingly popular as parallel numerical computing for machine learning and other purposes. However, few studies on text processing and its applications have been conducted. The present study aimed to examine the possibility of the application of GPUs to information retrieval and natural language analysis. Programs based on the Brute Force and Boyer-Moore algorithms – pattern-matching algorithms used for text processing, were implemented using OpenCL and executed on GPUs. The processing time was measured to assess the performance of the programs, with the degree of parallelism (NDrange) and two types of memory (local and private memories) as parameters
Keywords: pattern matching algorithm, GPU, openCL, information retrieval

はじめに

GPU(Graphic Processing Unit) は、その内部に数百～数千の演算装置 (SIMD 演算器) があり、主にゲーム用に 2D, 3D 同画像処理用の演算装置として利用・開発されてきた。10 年ほど前からは GPU は並列計算装置として NVIDIA 社を筆頭に GPGPU (General Purpose GPU) としての数値計算用に利用され、最近は機械学習ためのハードウェアとして利用されつつある。GPGPU を活用するためのプログラム作成には、GPU のハードウェアアーキテクチャ、専用のプログラム言語 (CUDA, OpenCL 等) の知識が必要とされる。

GPU はその利用の経緯から、画像処理を含む広義の計算処理が主体であった。本報告は、GPU の並列処理能力をテキスト処理、情報検索、自然言語解析での応用可能性の意図したものであり、これらの分野で広く用いられるパターン照合アルゴリズムを OpenCL で記述し、GPU での性能評価実験を試み、その結果について報告する。

GPU のハードウェアとソフトウェア

1. ハードウェア機構

GPU の具体例として、AMD 社の Radeon RX290 を採り挙げる。図 1 はこの GPU のハードウェアの全体構成を示している。

(1) 演算処理単位 (processing element)

この図の中で、<4 × SIMD CORE, L1, ,LDS> で 1 つの計算ユニット (CU: Computer Unit) を構成し、全体で 40 ある (図 1)。CU および SIMD の詳細な内部構造を図 2 に挙げる。この図において、左の図は

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

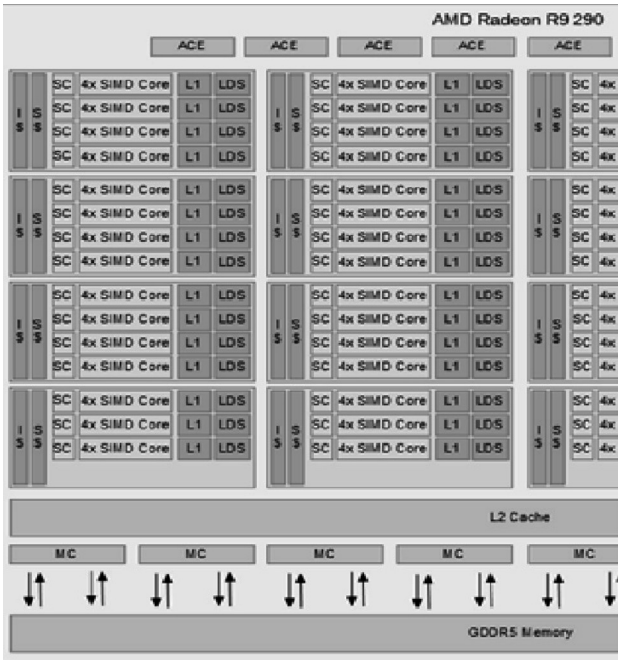


図 1. AMD Radeon RX290 のハードウェア構造.（出典：03-gpu-architecture.pptx in AMD OpenCL University-Kit-2.0.[1]）.

CU、中央は SIMD, 右は SIMD Lane、それぞれの内部構成を示している。1 つの CU は、4 つの SIMD (Single Instruction Multiple Data ユニットからなり、さらに 1 つの SIMD ユニットは 16 個の SIMD lane から構成されている。この 1 つの SIMD lane が処理単位、CPU での thread に対応する。したがって、1 つの CU は最大で 64(=4 × 16) の SIMD 演算が可能であり、RX290 は 2816(=44 × 64) の SIMD 演算が可能となる。

(2) メモリー構成

1 つの CU は L1(Cash Memory) と LDS(local Data Share) メモリーから構成される。LDS は 4 つの SIMD unit で共有される。また、1 つの SIMD unit は Vector 処理用の GPR General Purpose Register) メモリーを有し、これが 16 個の SIMD lane で共有される。

2. ソフトウェア

上述したように膨大な処理装置上で、従来 CPU で稼働していたソフトウェアを動かすためのプログラミング言語はいくつか開発されてきた。代表的なものとして、CUDA と OpenCL が挙げられる [2]。前者は Nvidia 社の GPU のみで利用できる言語であるのに対し、後者は 2008 年から GPU だけでなく、CPU、FPGA でも利用可能な汎用並列計算用言語である。

OpenCL による GPU での並列処理

一般に GPU 上で実行される並列処理の形態は、次の 2 種類のモデルがある。

(1) タスク並列、(2) データ並列

(1) はでタスクを thread として記述し、multi core CPU で、個々の thread を個々の core で実行させる処理形態と同様とみてよい。(2) はタスクに対するデータ量が多く、データを複数の塊に分割し、1 つのタスクを分割された少量のデータを対象に複数の演算装置で実行する形態である。

GPU は (2) のタイプの並列処理を実行するのに適しているとされている。OpenCL では、数行の statement で、同一の処理を数百～数千の演算装置に割り当てる機構を持っている (3.2 節で述べる)。

1. タスク並列

タスク並列モデルでは GPU で実行される複数の異なるタスクがコマンドキューを通じて GPU(デバイスと呼ぶ) 内の異なった SIMD Lane で同時に実行される。

図 3 ではコマンドキュー内の 3 つの処理が 3 つの CU で同時に処理されていることを示している。

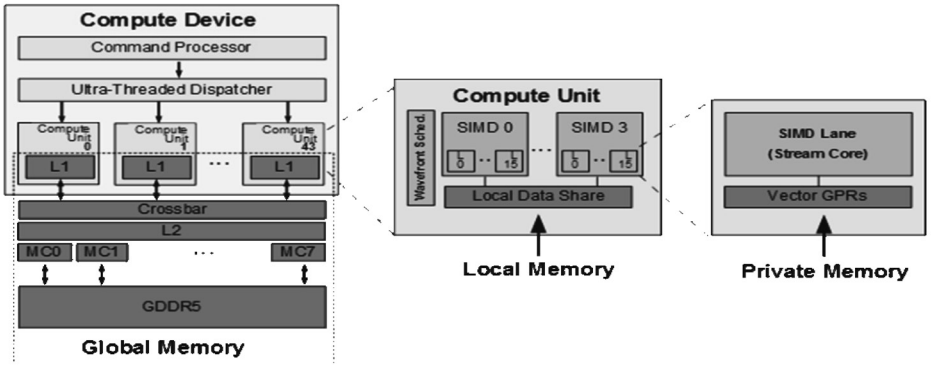


図 2. AMD Radeon RX290 における CU の内部構成（出典：03-gpu-architecture.pptx in AMD OpenCL University-Kit-2.0[2]）.

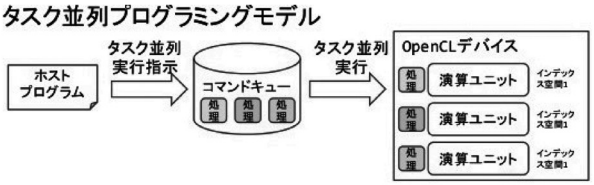


図 3.　タスク並列のイメージ（出典：2015 年度 GPGPU 実践基礎工学 第 15 回 GPGPU 開発環境 . Slide no17).

2.　データ並列

データ並列モデルでは 1 つのタスクがコマンドキューを通じて、デバイス内の複数の演算器で実行される。

図 4 ではコマンドキュー内のデータが 3 つの演算器で実行されることを示している。

OpenCL では、1 つのタスクを複数の演算器に割り当てる際に、以下の 3 つの構成要素で指定する機構を備えている。

index space：タスクを work group に割り当てるための空間 (最大 3 次元)
work group ：グループ化された work item
work item　：タスク

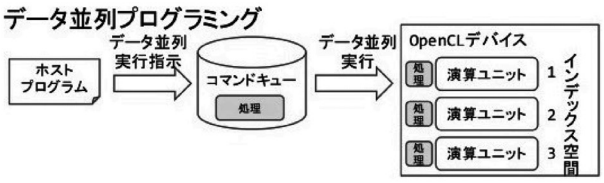


図 4.　データ並列のイメージ（出典：2015 年度 GPGPU 実践基礎工学 第 15 回 GPGPU 開発環境 . Slide no17）.

図 5 はこの機構を示している。図 5 では、左の 4×4 からなる 1 つの大きなマス目が 1 つの work group に対応し、小さいマス目それぞれが work item に対応している。OpenCL では、1 つのタスクに対して、index 空間の次元、work group, work item それぞれの数を具体的に指定することで、並列処理数を決定する。

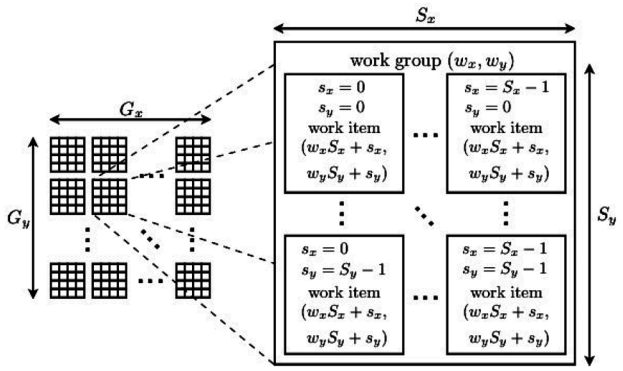


図 5.　タスクのマッピング（出典 https://jorudolph.wordpress.com/2012/02/03/opencl-work-item-ids-globalgrouplocal/）.

1 つのタスク (work item) は、1 つの SIMD lane で処理される。したって、work item の総数を 512 と指定した場合、GPU の実例として 2 章で取り上げた RX290 では、使用される SIMD unit の数は 8、計算 unit の数は 2 となる。

OpenCLによるGPUでの並列処理実験

1.　実験環境

以下にハードウェア、ソフトウェア環境を示す。

▸ ハードウェア

CPU: AMD FX-9590 8 cores(4.7GHz)
　　Main Memory　32GB
GPU: AMD Radeon R9 390X
　　演算 UNIT 数 :44(1GHz)
　　総 SIMD Lane 数 : 2816(44 × 64)
　　共有 Memory : 8GB(1.5GHz)
LDS:　32KB、GPR: 64KB

▸ ソフトウェア

OS :　　Ubuntu16.04.1 LTS
OpenCL 開発環境 : AMD APP SDK 3.0
C 開発環境 :　　gcc ver 5.4.0

2.　性能評価用アルゴリズム

情報検索、自然言語処理などのテキスト処理で使用されるパターン照合アルゴリズムのうち、力まかせ法 (bf)[3]、BM 法 [4] を性能評価用の対象とした。

OpenCL では、C 言語に標準的に提供されている文字列処理関数は備わっていいないため、上記アルゴリズムに対応する関数、必要とされる文字列処理関数を作成し、実装した。

3.　性能評価実験

1993 年度公開特許の抄録部分 (280MB) の 10MB を探索対象の text、「半導体」(UTF-8, 9byte) を pattern とし、上述のアルゴリズムのプログラムの処理時間を性能評価対象とした。

上記のデータを対象に以下の 2 つの観点から処理時間を計測する。

(1) 並列度、(2) メモリーの特性

(1) は同時実行 thread 数、OpenCL での work item 数を増加させ、処理時間の変化を分析する。OpenCL では、変数を明示的に local 指定 (LDS)、private 指定 (GPR) に指定することで、データ格納領域を指定できる。これらはそれぞれ転送速度、メモリー容量が異なるため、処理時間に大きく影響すると想定される。

実験結果

表 1 は、テキストを private 指定、GPR に格納したした場合の、bf 法、BM 法、それぞれの並列数 (global item 数) での処理時間を示したものである。

Bf は 8192、BM は 1024 とのき、最も処理時間が短くなっているが、並列数の増加に比して処理時間が減少しないことがわかる。

表 2 は、テキストを local 指定、LDS に格納した場合の表 1 と同様の処理時間を示したものである。

bf、BM 共に並列数、すなわち global item 数が 1 ～ 256 では core dump が発生し、計測できなかった。この理由については考察で言及する。Bf は 2048、BM は 1024 とのき、最も処理時間が短くなっていることがわかる。BM の最速の処理時間は、private 指定の時と同様の並列数となっている。local 指定についても、private と同様に並列数の増加に比して処理時間が減少しないことを示している。

表 1. 並列数毎の処理時間 (private 指定)

並列数	bf	BM
1	4608.72	1876.36
2	2295.78	937.21
4	1182.64	548.27
8	597.55	240.75
16	299.92	122.34
32	156.47	64.48
64	82.68	37.83
128	47.21	23.27
256	32.01	17.64
512	33.97	21.92
1024	24.83	12.22
2048	24.31	13.84
4096	26.99	17.97
8192	19.35	18.61

表 2. 並列数毎の処理時間 (local 指定)

並列数	bf	BM
1	N/A	N/A
	～	～
256	N/A	N/A
512	48.3	31.9
1024	17.6	9.5
2048	11.5	9.9
4096	12.9	13.2
8192	13.1	12.6

表 3. 並列数毎の text size

並列数	text size	並列数	text size
1	10000.0	128	78.1
2	5000.0	256	39.1
4	2500.0	512	19.5
8	1250.0	1024	9.8
16	625.0	2048	4.9
32	312.5	4096	2.4
64	156.3	8192	1.2

考察

並列処理において、一般にデータ競合などにより並列数の増加に比して処理時間が短縮しない現象はよく知られている。4.1 で記したように本実験で使用した GPU の総 SIMD lane 数は 2816 であるため並列数 (work item 数) かこの値を超える場合、SIMD lan 当たり複数回の処理が必要となる。表 1、表 2 において 4096 以上で遅くなっているのはこのためであると考えられる。

1. メモリー配置の問題

表 1 、2 を比較すると、並列数が同一の場合、アルゴリズムの種類にかかわらず、local 指定 (LDS に格納) は、private 指定よりも処理時間が短い。これは、LDS のデータ転送速度が高速であるためと推定される。また、LDS は 64 個の SIMD lane により共有されるが、容量は 32KB と小さい。CU 全体では同数の text を格納する必要があり、text size がある範囲を超えると LDS 内に格納できなくなる。表 3 に並列数毎の text size を挙げる。この表から、並列数が 256 以下では LDS の容量を超えており、core dump したのはこのためと考えられる。

2. アルゴリズム

bf および BM の最悪のケースの時間計算量はそれぞれ $O(mn)$、$O(m+n)$ として知られている (n: text 長、m:pattern 長)。BM は、表 4 は、同一並列数で bf の処理時間を BM のそれで除した値を示したものである。並列度が高くなるに比してその差が減少している、言い換えれば相対的に BM の優位性が低くなる傾向を示している。BM は移動距離の事前計算を必要とするため、処理時間はバターン照合の時間にこの処理時間を加算したものとなる。表 3 から text 長の減少により bf, BM 共に処理時間が減少するのに対し、事前計算は一定の時間を要する。このことが bf との差が短縮した要因と考えられる。

表 4. 並列数毎の処理時間の相対比率

並列数	private	local
1	2.46	N/A
2	2.45	N/A
4	2.16	N/A
8	2.48	N/A
16	2.45	N/A
32	2.43	N/A
64	2.19	N/A
128	2.03	N/A
256	1.81	N/A
512	1.55	1.51
1024	2.03	1.86
2048	1.76	1.16
4096	1.50	0.97
8192	1.04	1.04

おわりに

前章で明らかにされたように 10^3 オーダーの演算器をもつ GPU の性能を発揮させるためには、対象データのメモリー格納について考慮する必要がある。

GPU はベクトル処理機能、文字列の場合、最大 16bytes を同時に照合する機能がある。今後、この機能を利用するさらなる性能向上を意図した詳細な性能評価実験をする必要が求められる。

文献

1) AMD OpenCL-University-Kit-2.0. URL: http://developer.amd.com/partners/university-programs
2) KHRONOS OpenCL Specifications: https://www.khronos.org/registry/OpenCL/
3) Baeza-Yates R(1989) Algorithms for string searching. *ACM SIGIR Forum* **23**: 34-58.
4) Boyer RS and Moore JS(1977) A fast string searching algorithm. *Communications of the ACM* **20**: 762-772.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：223-225 (2017)

■原　著■

MRA 画像からの血管抽出および３次元化システム

張　善俊 [1, 2]

Blood Vessel Extraction and Three-Dimensional System from MRA Image

Shanjun Zhang[1, 2]

[1] Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: zhang@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In order to noninvasively diagnose brain disease disorder, it is effective to use magnetic resonance blood vessel image called Magnetic Resonance Angiography (MRA). The MIP method has been conventionally used to make the blood vessel part easier to see from the MRA image. However, with this method, the depth information of the blood vessel is lost, so it is difficult to grasp the spatial position of the blood vessel and the connection between the blood vessels. In this paper, we developed a system for automatic reconstruction of blood vessels by proposing an automatic extraction algorithm of cerebral blood vessels with multistage cross reference, utilizing luminance value difference of blood vessel and brain tissue and connection characteristics of blood vessels.

Keywords: magnetic resonance angiography (MRA), MIP, region growing, 3D system

はじめに

厚労省の発表 [1] によると、平成 27 年度の日本人の死因別死亡者のうち、脳梗塞や脳内出血などの脳血管疾患による死因は、上位 4 番目であり死亡率が高い。非侵襲的に脳疾患障害を診断するには、Magnetic Resonance Angiography（MRA）と呼ばれる磁気共鳴血管画像の使用が有効である。MRA 画像は磁気共鳴という物理現象を利用して、頭部の断面図を画像化する。MRA 画像の特徴として、血流が多い部分は輝度値が高くなり、少ない部分は輝度値が低くなることが挙げられる。MRA 画像の撮影には造影剤を使わないため、患者への身体的負担が少ない。MRA 画像から血管部分を見やすくするのに従来から MIP（Maximum intensity Projection）法を使われてきた。しかし、この方法では血管の奥行情報が失われるため、血管の空間位置や血管同士のつながりを把握することが難しい。また、細い血管の場合、血流が少ないため輝度値が低くなり、他の脳組織と輝度値が重複してしまうため、脳組織と血管との区別が難しい。MRA の断層画像から正しく血管候補を検出し、それらを元に血管の 3 次元モデルを作って表示させることが本論文の目的である。

MRA 画像からの血管抽出の研究は数多く行われており、領域拡張法 [2,3]、MIP 画像を活用した方法 [4,5] や画像の輝度値を利用したウェーブレット処理法 [6] 及び様々な閾値処理法 [7-9] が代表的なものである。本論文は、まず MRA 画像のヒストグラム分布を分析し、血管の確率が高い血管候補を抽出し、そして、スライス間のスプライン補間を利用して血管候補の可能性があるボクセルを求める。最後に血管候補の周囲のボクセルとの相対的信号値の違いと血管の細い管の形状特徴を加味して血管の自動抽出を行う。

血管候補の自動抽出法

MRA 画像の輝度分布

本研究は人間の頭部 MRA の断層画像を利用する。図 1 は一枚の MRA 断層画像とその画像のヒストグラムを示す。

脳画像の輝度値は 0 から 255 までの範囲で設定し、それぞれ 5、10、100 単位で目盛りを振っている。ヒストグラムの図を見ると、おおよそ輝度 0 のヒストグラムが突き抜けていることが分かる。これは脳組織以外の背景部分の輝度がほぼ 0 であるからである。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

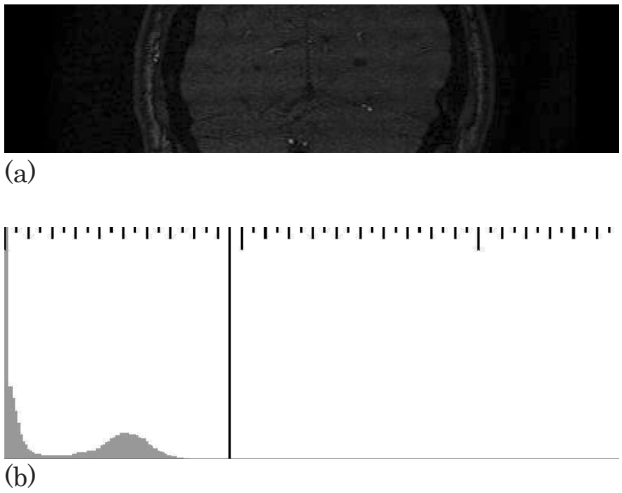


図 1. MRA 画像 (a) と画像のヒストグラム (b).

高い閾値を設定し、抽出処理を行うだけで、血管と他の組織との分別ができる。しかし細い血管の場合、他の組織と輝度値が重複してしまうため、単純に低めの閾値処理のみで抽出を行うと、血管だけではなく、他の組織も一緒に抽出してしまう恐れがある。

血管候補自動抽出の処理法

まず 512×100 サイズの脳 MRA 画像を 512 枚 3 次元配列に読み込んで 3 次元のボリュームデータとする。そして，スライスごとの画像の背景画素を除いた輝度値の平均輝度値 を求める。その平均輝度値に α を足してスライスごとの 2 値化を行う（図 2)。α 値を可変にして第一次血管候補と第二次血管候補を 3 次元のボリュームデータとすることができる。

次に、血管候補のオリジナルデータの 26 近傍のボクセルの輝度値をチェックして、血管候補の輝度値が高くても周囲の輝度値とほぼ一緒であれば、血管候補から外す、血管候補の輝度値が低くても周囲のボクセルより相対的に高い輝度値を持つなら血管候補として残す。そして、抽出した血管候補を走査して血管候補の間のユークリッド距離を算出し、距離が一定値以下の血管候補同士を同じ番号を付けておく。その後、同一の番号がついている血管候補を 3 次スプライン曲線で補間し、補間で見つけたボクセルの輝度値をチェックし、そのボクセルの 6 割以上の輝度値は第 2 次血管候補の輝度値より高ければ、そのボクセルを血管候補とする。輝度値とそのさらに大きい 64 近傍のボクセルとの最後に、血管は管上に繋がっている特性を利用して、血管候補をシード点として、血管の領域拡張を行う。図 3 は血管の領域拡張を図示してある。以上の処理が終了したら、血管のボリュームデータとして z Space システムを利用して 3 次元表示する。

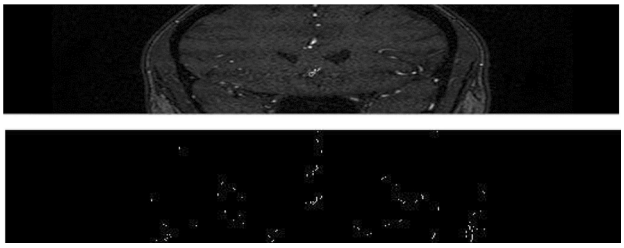


図 2. MRA 画像と 2 値化結果.

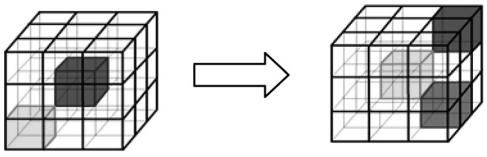


図 3. 領域拡張.

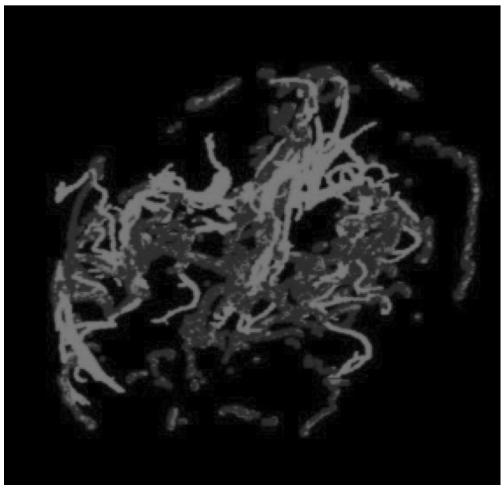


図 4. 実験 1 で抽出された血管の 3 次元表示.

図 5. 実験 1 で抽出された血管の MIP 画像.

実験結果

実験にはロンドン大学が公開している様々な病院から取り寄せた頭部データ [10] を用いた。公開されているおよそ 570 例のデータからランダムに選出した頭

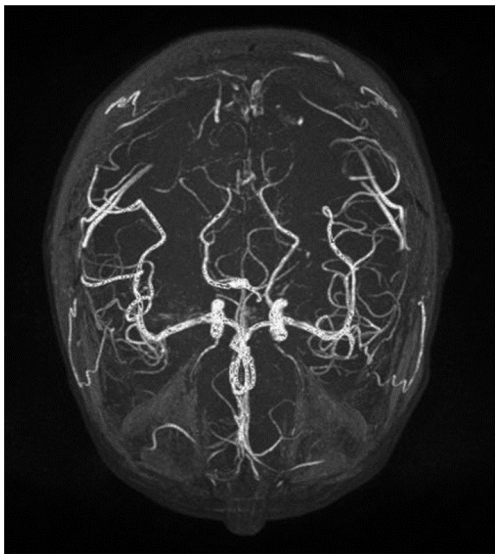


図 6.　実験 1 のオリジナルデータの MIP 表示.

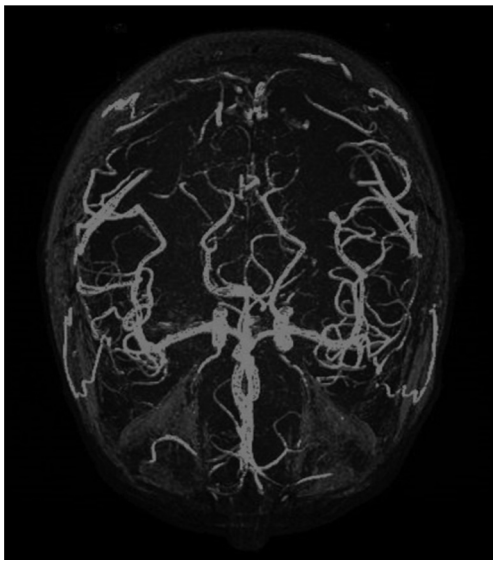


図 7.　図 5 と図 6 の合成表示.

部データ 15 例に対して、脳血管の抽出および 3 次元表示を行った。例として、実験 1 の結果を図 4 に示す。図 5 は抽出した血管を MIP 法適用した表示結果であり、図 6 は元のボリュームデータを MIP 法適用した表示結果である。図 7 は図 5 と図 6 を比べるために両者を合成した結果である。その結果から本提案手法では血管以外の脳組織は誤って検出されておらず、太い血管に至ってはほぼ正しく抽出されていることが分かる。一方で、細い血管や輝度値が低い血管は一部検出されているが、途切れている部分が存在している。全部の 15 例の実験では、輝度値の高い血管以外の脳組織はほぼ間違わずに血管候補から除外できた。輝度値の低い細い血管はデータセットによりミスヒットの率が違うが、途切れる末梢血管は輝度値が低い場所に画素が集中している。また、検出精度が低い画像においては、目視による血管部分とそれ以外の組織との分別が難しい。局所的に輝度値が低い場所の血管候補を検出するために、閾値決めるための α の値をローカルな平均輝度によってさらに小刻みに自動的に設定する工夫が必要である。

おわりに

本論文では、頭部データからの血管自動抽出と抽出した血管の 3 次元表示システムの開発を行った。結果として血管と脳組織との輝度差を利用することで、様々な頭部データから太い血管の大部分と細い血管の一部の抽出に成功した。また zSpace を利用して、抽出した血管画素の 3 次元表示システムの開発に成功した。今後の課題として、血管抽出の精度の向上、zSpace を利用したユーザーインターフェースの向上が挙げられる。

文献

1) 平成 27 年人口動態統計（確定数）の概況（2015）第 6 表 性別にみた死因順位（第 10 位まで）別 死亡数・死亡率（人口 10 万対）・構成割合. http://www.mhlw.go.jp/toukei/saikin/hw/jinkou/kakutei15/dl/10_h6.pdf/
2) 井関文市 , バイガルマツァガーン , 小畑秀文 , 大松広伸 , 柿沼龍太郎 (1999) 再帰的領域探索法による胸部 CT 画像からの血管の 3 次元構造の抽出. *電子情報通信学会論文誌 D* **J82-D-II(9)**: 1533- 1535.
3) 関口博之 , 杉本直三 , 英保茂 , 花川　隆 , 浦山慎一 (2004) 枝単位リージョングローイングによる頭部 MRA からの血管抽出. *電子情報通信学会論文誌 D* **J87-D-II(1)**: 126-133.
4) Vermandel M, Betrouni N, Taschner C, Vasseur C and Rousseau J (2007) From MIP image to MRA segmentation using fuzzy set theory. *Comput. Med. Imag. Grap.* **31:** 128-140.
5) アプラジャンアブドレシティ , 松田浩一 (2008) MRA からの細部血管抽出のための MIP 画像を用いたセグメンテーション法. *信学技報.* **SIP2008**: 17-22.
6) Achuthan A, Rajeswari M, Ramachandram D, Aziz ME and Shuaib IL (2010) Wavelet energy-guided level set-based active contour: A segmentation method to segment highly similar regions. *Comput. Biolo. Med.* **40:** 608-620.
7) Xu Z, Xu S, Jin L and Song E (2011)Characteristic analysis of Otsu threshold and its applications. *Pattern Recogn. Lett.* **32:** 956-961.
8) Sun S, He U and Ma L (2011) 3D visualization system for medical image based on VTK and OK Series Image Board. *Computer Sci. Service System* **2**: 951-954.
9) Salzer M, Spettl A, Stenzel O, Smått JH, Lindén M, Manke I and Schmidt V (2012) A two-stage approach to the segmentation of FIB-SEM images of highly porous materials. *Mater. Charact.* **69**: 115-126.
10) IXI dataset：ロンドン大学の公開データ. http://brain-development.org/ixi-dataset/

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：227-228 (2017)

■教育論文■

コンピュータネットワークと応用の教育 ― 小規模で改造容易なサーバによる実習 ―

永松礼夫 [1, 2]

Education Experience on Application of Basic Computer Network ― Cases with Small and Easily Modifiable Servers ―

Leo Nagamatsu[1, 2]

[1] Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: lnag@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: An overview of lectures and research related to computer network education is given. We present small-scale server programs as class material, which are easy to understand. Some case studies using such small servers are discussed and their effectiveness is shown.

Keywords: computer network, WEB servers, asynchronous HTTP transport, comet

はじめに

本学科の学部２～３年生は、「コンピュータネットワーク」「分散処理」の科目を通じて、前者ではプロトコル体系の積み上げやTCP/IPに基づいたネットワークの基礎を学び、後者ではネットワークで接続された複数のホストが協調動作する種々の枠組みや、サーバの構成法の概要を学んでいる。本格的にウェブアプリケーションに取り組む前の段階として、ソースコードの規模として数百行程度で、学生が隅々まで理解できるWEBサーバを扱った授業と講義時間内での小演習を行っており、学生の動機付けにも大きく役立っている。

それを発展させた卒業研究のいくつかでは、HTTPの転送手順を実験的に改良して、擬似的に非同期（プッシュ型）のアプリケーションを通常のブラウザから使えるような枠組みを試作実装した。これらの事例紹介を通じて、教育のための小規模サーバの有効性を述べる。

目的と方法

コンピュータネットワークとその上に構築されるサーバやアプリケーションは種々のプロトコル体系の総合として実装されていることが多く、知識の幅が広くない学生にとっては全体像の把握が難しいものである。自分でサーバを動かした達成感の持てるようにシンプルで教材として使えるサーバが望まれていた。

提供するサービス機能を限定し、クライアント側を既存のブラウザで（場合によっては少量のスクリプトを追加して）構成することで、サーバ自身は小規模なものを用意するだけで、TCPやHTTPの知識さえあれば学生がすべてを理解し、改造を行えるような演習課題の設定が可能となった。

実装の詳細

以下の３つのケースについて述べる。

1. 学部講義で用いる小規模WEBサーバ

授業資料に載せていて、実習用の理学部専門教育用計算機システム環境（理学部WS）でファイル配布している。C言語で書かれた約300行のプログラムである。TCPの基本機能のデモプログラムをもとに送受信する形式をHTTPに合わせた。

通常のブラウザが通常のWEBページにアクセスする際の過程を観察できるように、何を送受信しているかを記録するため、サーバ側の標準出力に受信したリクエストヘッダを表示する機能や、接続先のIPアドレスやポート番号を表示する機能を含んでいる。

WEBサーバとしては、カレントディレクトリ以下に置かれたファイルをパス名としてアクセスでき、

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

登録された拡張子であれば、ファイル名に基づいてmime-typeヘッダーを設定する。従って、HTMLファイルといくつかの画像からなるサイトを（ユーザ権限でListen可能なポート番号ならば）すぐに動かすことができる。

さらに、POSTメソッドの確認のために、要求ボディとして送られたデータ部の表示も備えている。

2. 文字チャット（非同期多人数対話）で図形を扱える拡張を行った卒業研究[1)]

公開されているJavaで記述された非同期配信のサンプルプログラム[2)]の改良によって実装した。元の文字列ベースのチャットプログラムは、HTTP要求が来たときに即時に応答せず、応答に値するイベントが起こるまでHTTP応答を保留するComet技術を用いてプッシュ型通信を実現している。

この研究で追加した図形描画は、図を文字列とパラメータで表現した描画コマンドとして送信しSVGに表示させた。図1に画面例（確認のため右ウィンドに送られた図形描画指示がある）を示す。

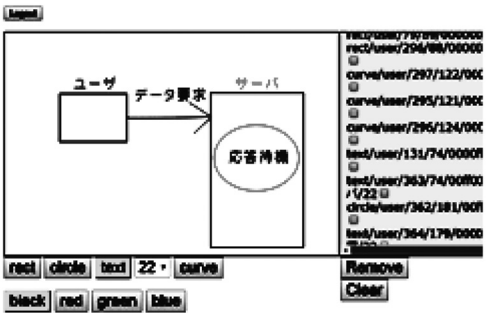


図1. 図形チャットツールの表示例.

各端末のチャットへの参加・離脱は常時可能なので、後から参加した端末上にこれまでの図形の履歴を表示できるよう、サーバ上にログとして保存された描画指示を再実行する方式を採用した。また不要なログを捨てるためにコミットの時点を宣言する機能を入れた。このような点は分散環境でのデータの整合性についての教育材料としても有用であった。

3. 文字チャットに多人数の同時アクセスに耐えられるよう非同期・同期通信の自動切換えを実装した卒業研究[3)]

同じ非同期配信のサンプルプログラム[2)]から派生して実装したCometと通常WEBのハイブリッドシステムである。非同期通信を擬似的に実現するCometは、イベントが起こるまで通信を半端な状態で待機させるので、待機中のクライアントが多いと「待たせた通信」の状態を管理するため多くのソケット記述子が確保されたままの状態が続き、同時に開けるソケット数の上限やメモリ消費量等の資源の逼迫の影響がある。

Cometによる「待たせた通信」と通常のHTTPの「待たない通信」を負荷や待ち時間を考慮して組合せ、双方のモードを互いに行き来するサーバと対応するクライアント上のスクリプトを作成した。HTTP応答コードの「302 Found」を用い、二つのモードをURLの区別で切り替えている。多くのクライアントでの実験は難しいが提案の有効性は確認できた。図2にモードの切り替えの遷移図を示す。

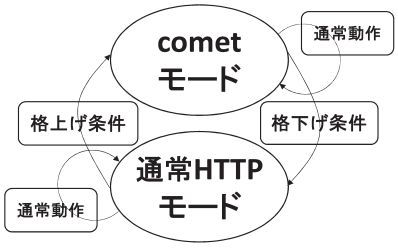


図2. モード切替えの遷移図.

議論

知識だけでなく、実際にサーバを動作させて体験させる教育を目指している。学年配当も「コンピュータネットワーク」が2年、「分散処理」が3年、そして4年で卒業研究と連続して関わることができるようになっている。

講義時間の実習のため、学生が持参したノートPCをクライアントとし、サーバプログラムは理学部WS上で走らせ、教室の無線LAN経由で接続した。ファイアーウォール設定を変更して授業用に計画した特定のポート（一般ユーザがサーバ設定できるポートは通常閉じている）を開けている。

おわりに

教育用のWEBサーバのプログラムによる実習、ならびに、cometを応用したWEBサーバの改良に関する卒研について述べた。小規模なソースコードの利用は、学部生でも充分に細部まで理解でき、研究テーマに沿った機能追加などができるメリットがある。これらを通じて、サーバをすべて自作した充実感を持たせることができ、コンピュータネットワーク技術の応用について体験的な教育ができた。

文献

1) 田中豊和 (2015) Webブラウザ上で動作するSVG図形チャットアプリ. *神奈川大学理学部情報科学科卒業論文.*
2) 結城　浩 (2008) 簡単実装で学ぶWeb技術（第2回）Comet-プッシュ型のWebアプリケーションを作る. *日経ソフトウェア.* 日経BP社, 東京.
3) 徳田一樹 (2012) 待機クライアント数が多い場合を想定したcometとプル型HTTPを組み合わせた通信方式. *神奈川大学理学部情報科学科卒業論文.*

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：229-230 (2017)

■教育論文■

カルノー図による論理回路設計課題のための出題パターンの自動生成ができる学習補助ツールの作成

永松礼夫 [1, 2]

Learning Support Tool for Karnaugh Map-based Logic Circuit Design with Automated Problem Pattern Generation

Leo Nagamatsu[1, 2]

[1] Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: lnag@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In this paper, a learning support tool for logic circuit design with a Karnaugh map method is discussed. This tool will help with the course of "information science experiment I" (Hardware part). One feature of this tool is the automated generation of problem patterns, which is useful for repeated learning process and computer-based testing. A prototype of this tool shows the validity of this approach. Further improvement points are also discussed.
Keywords: logic circuit design, Karnaugh map, problem generation, learning support

はじめに

本学科の情報科学実験Ⅰ（ハードウェア編）[1] では、ディジタル計算機の基本構成要素である組合せ論理回路ならびに順序回路について、指示された機能をもつような回路の設計を行い、それを教材用の簡易回路作成機（ロジックトレーナ）を使って実装し動作を確認させる実習を行っている。

小規模な組合せ論理回路の設計手法として、カルノー図による方法が知られている。ある論理関数を積項和として（例えば、入力 A,B,C について $Q = A\cdot\overline{B}+B\cdot C$ のように、各入力またはその否定を and で結んだ項を、or で和をとった形式にして）実現することと、真理値表を平面上に記したものを複数の長方形で囲うことに対応関係があるので、これを用いて直観的に回路の簡約化を助ける方法であり、コンピュータ設計の教科書 [2] に 10 ページ程度の記載のある例もある。

一方、このようなスキルの習得には繰り返しの演習が欠かせない。そのために、数多くのパターンを自動的に生成して出題できる方式の開発が望まれている。出題パターンを自動生成できる枠組みは、情報系の試験（入試や資格試験）などでも有用である。さらに高大接続教育の流れからは「大学入学希望者学力評価テスト」への採用 [3] も想定される CBT（computer based testing 電子化された試験形式）の要素としても重要である。

目的と方法

本研究では、カルノー図による論理回路の設計手法を題材にして、出題パターンの自動生成を組みこんだ学習補助ツールの作成を目的とする。次々に出題されるパターンに、ユーザ（学習者）が答え、正解かの判定がされるようなツールを目指した。

ここでは、カルノー図を解く問題を一部簡略化した課題の設定を用いた。具体的には以下のようにする。

4×4 の格子点に『1,0,*』のいずれかが書いてあるパターンが出題される。 幅と高さが 1,2,4 のいずれかで、『0』を含まない（『1』または『*』のみを含む）長方形領域を複数作って、すべての『1』がどれかの長方形に含まれるようする。長方形が互いに重なってもよい。長方形群の選択の際は、より大きい長方形を使い、長方形の総数が少ないものを採用する。どれを採るかの基準のために長方形群に対する「コスト」を定義し、それを最小にするものと定式化する。コストは個々の長方形のコストの和とし、一つの長方形のコストは内部の格子点の数で決まるように（多入力の論理素子の内部のゲート数の近似として、点 8 個を囲むもの

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

がコスト 1、点 4 個が 2，点 2 個が 3、点 1 個が 4 と）する。

長方形の領域の設定としてトーラス状のものを含まない点が簡略化されている。パターンは乱数によって自動出題される。試作版では簡略実装のため、学習者の回答入力は相当箇所をクリックする GUI ではなく、座標を入力欄に入れる方式をとった。

このような定式化に基づいて、問題の生成と、解の探索を行うプログラムを試作した。

実装結果

乱数によるパターンの出題と、与えられたパターンから最も適した長方形の組を求める処理を HTML と JavaScript を用いて WEB ページとして実装した。図 1 に本ツールの表示例を示す。

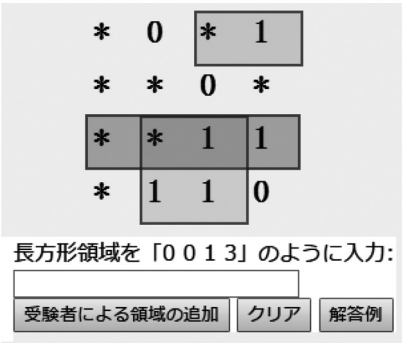


図 1. 本ツールの表示例.

論理回路の入力は 4 ビットに限定している。従って、ひとつの出題パターンは 4×4 の格子状の 16 か所に、0,1 または、don't care を示す * を配置したものになり、パターン総数は 3^{16}、約 4000 万になる。また長方形の総数は 3^4、81 であるため、どちらも総当たり探索が可能な規模に収まっている。

長方形の組を求めるため、QM 法をベースとし、『0』を含まない長方形を列挙し、そこから互いに包含関係があれば小さい長方形を除いたあと、各々の『1』についてそれを唯一含む長方形があれば必須項としてまとめる。必須項とならなかった長方形については組合せを総当り試行してコスト最少な長方形のセットを求める方法を用いた。

パターンを乱数で生成した試行では、必須でない項の総当り処理が必要なパターンは全体の一割程度であった。

議論と課題

いわゆる「面白い課題」（長方形のセットの選択に工夫の余地があって、複数の選び方のうちでスコアが大きく違うもの）と、そうでない課題パターン（条件を満たすセットが一つだけ、あるいは、点の個数が 1 の長方形が大多数であるようなもの）が混在して生成されている。効果的な学習や学習者の意欲の維持のためには、課題の面白さを選んだ課題パターンの生成が望ましい。

条件を満たすような長方形のセットの選び方が複数あるか、それらの間でスコアが大きく異なるか（差が大きいということは、設計の技量で違いが大きく出ることに相当する）、などを指標にして、「面白い」パターンを選んで使用することは可能と思われる。

また、受験者ごとに異なった問題が出題されるような運用をする試験で用いることを想定すると、異なる出題パターンに対して、どのような配点や採点基準をすることが公平性の立場から望ましいかについては議論の余地がある。例えば、条件を満たす長方形の一部しか答えられなかった場合、どのような方針で部分点を与えるか、またそれが、異なるパターンに対して公平かの判断は難しい。

今後の課題としては、答えを入力するためのインタフェースをより自然なマウスクリックを用いたものに改善することや、実験を履修している学生に自習ツールとして使用してもらい、その経験のフィードバックから有用性を確認することが挙げられる。

おわりに

カルノー図を用いた組合せ論理回路の設計問題を対象として、出題パターンの自動生成機能を持つ学習ツールの試作を行った。基本機能の有用性が確認できたとともに、効果的な学習のためにパターンの選択が縦横であること、公平な試験や採点のためにパターンの点数付けなどに課題があることを明らかにした。

文献

1) 松井祥悟，永松礼夫 (2016) *情報科学実験 I（ハードウェア）実験書, 2016 版*．神奈川大学情報科学科, 平塚.
2) ハリス DM，ハリス SL (2009) *ディジタル回路設計とコンピュータアーキテクチャ*．翔泳社，東京.
3) 文部科学省 (2016)「大学入学者選抜改革推進委託事業」の選定結果について . http://www.mext.go.jp/ b_menu/boshu/detail/attach/1376549.htm

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：231-234 (2017)

■教育論文■

人工知能入門の変遷と不変

中山　堯[1, 2]

Transformation and Core of “Introduction to Artificial Intelligence”

Takashi Nakayama[1, 2]

[1] Department of Information, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: nakayama@info.kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The author has been teaching an undergraduate course in artificial intelligence, so-called AI, for more than 20 years. In this period, the discipline of AI has undergone contents and structure transformation. Accordingly, the contents of the introductory course to AI have been changed, with conservative parts remaining as a core. The educational approach to AI is based on trial and error, in a similar way to AI research. A survey of introductory teaching in general together with the transition and uncahnging core of the author’s AI course are presented here.

Keywords: artificial intelligence, AI, expert system, machine learning, deep learning

はじめに

いわゆる人工知能（Artificial Intelligence、以後 AI）への入門的科目を 20 年以上担当している。この間、人工知能の分野自体が大きな変容を遂げてきたことと呼応して、入門的な教育内容も中核として不変な部分は当然あるが、相応に変わってきている。AI の教育は AI の発展と呼応して試行錯誤的に模索されてきたと言える。1980 年代から 1990 年代にかけてはエキスパートシステムが実用化されたことを背景として、知識表現や推論を中心とした参考書が多く使われた。その後、AI 冬の時代などと呼ばれる社会的な低迷を経て、ニューラルネットワークをはじめとする種々の機械学習の研究の進展によるイメージや音声などのパターン認識に代表される要素技術が実用レベルの精度を達成するようになり、知的エージェントを実現する方向に向かってきた。ここでは、各国の大学で多く使用された参考書・教科書を参照しながら AI の入門教育をサーベイすると同時に筆者が実施してきた AI の教育内容の変遷と不変的なコア部分について概観する。

AI へのアプローチと科目設置

AI へのアプローチは Russell と Norvig によれば、2 つの対立軸によって 4 つに分類される [1)]。一つは人間性と合理性の対立軸、もう一つは思考と行動のそれである。つまり、AI の定義は研究者によって方向が異なり (1) 人間のような思考、(2) 人間のような行動、(3) 合理的な思考、および (4) 合理的な行動の 4 つのカテゴリーのいずれかに分類され、それに応じて AI 研究のアプローチも 4 つに分類されるとしている。歴史的には 4 つのアプローチが全て試みられているが、現在は 4 番目の「合理的に行動する」システム、すなわち合理的エージェントを実現するアプローチが主流となっている。これは、知能を人工的に実現する理論と技術の体系を実現するという AI に対する素朴な目的のためには、合理的エージェントを作ることが最も現実的であるという理解によっている。ここで、合理的行動とは目的達成を最大にすると期待される行動であると定義される。もちろん、実際には 4 つのカテゴリーの研究が全て AI の実現に貢献している。

筆者が担当している科目では「知識情報処理」と「知能システム論」が AI に相当する。これらは初期には人工知能とエキスパートシステム、それから人工知能 I と人工知能 II と科目名を変えながら 24 年間にわたって担当している。AI は誕生してから 60 年程度であり、学問分野としてまだ若く、1990 年代にはその有望性から教育の必要性は認識されていても学問体系が整っているとは言い難かった。従って、

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

初期の授業内容はその時点での研究やAIシステムを直接反映するような側面があった。学部の授業としては多少粗雑だったかもしれないが、先端的な内容に触れる機会が提供されたとも言える。前任者から引き継いだエキスパートシステムの授業はその典型であったと考えられる。それは産業界の人材需要に応えるものとしては適切だったとも言えるが、すでに知識ベースシステムの限界が見えていた時期でもあり、科目名としては特化しすぎていたきらいはある。人工知能Ⅰと人工知能Ⅱと科目名を変更したのは、AI分野のそのような変化に追随する意味があった。

筆者が授業の参考書として指定し、自身でも参考にした主たる本は以下の4冊である。

(1) 知識と推論（長尾, 1988）[2]、
(2) Artificial Intelligence（Winston, 1993）[3]、
(3) Artificial Intelligence（Nilsson, 1998）[4]、
(4) Artificial Intelligence A Modern Approach（AIMA）（Russell and Norvig, 1995, 2003, 2010）[1]

AIMAは包括的かつ詳細な教科書で1000ページ以上のボリュームを持ち、著者のウェブサイトによれば、2016年現在で118ヶ国の少なくも1334大学で教科書に採択されている。

人工知能とエキスパートシステム

科目「人工知能」は1994~2002年度に開設している。この間、1994~1997年度は(1)でカバーされている探索アルゴリズム（幅優先探索などの情報なし探索、A* 探索などの知識を用いる探索）、知識表現と推論（意味ネットワーク、ルールベースシステム、フレーム、述語論理など）を主たる内容とし、それに非記号的知識処理としてニューラルネットワークと遺伝的アルゴリズムを加えていた。(1)はタイトルが示すように問題解決のための推論機構に事実や知識を積極的に利用する立場を表明しているが、結局「合理的思考」のカテゴリーに入るであろう。ニューラルネットワークや遺伝的アルゴリズムはそれぞれ一つの研究分野をなすものであり、(1)では扱われていない。1998~2002年度は上記の4冊を全部参考書にあげているが、多くは(3)に従っている。この本の副題であるA New Synthesisが示唆しているのは、エージェント志向の鮮明化である。探索や述語論理から始める伝統的な構成と違って、最初に刺激応答エージェントの枠組を示し、ニューラルネットワーク、進化計算、探索、述語論理、計画。視覚・イメージ認識、知識・常識の表現、推論、会話などをエージェント実現の構成要素として導入している。つまり、AIの定義を合理的行動のカテゴリーとする立場を明確にしている。ただし、筆者の授業では、この時点ではエージェント概念の導入後に探索と推論を配置する順序とした。ニューラルネットワークは解析の知識を多少必要とするので学生の心理を考慮して最後に配置した。もっとも、あまり意味はなかったと思われる。

エキスパートシステムは知識表現と推論機構について具体的な実用システムを取り上げて詳しく講述すると同時に、学生に知識ベースを構築させて推論モジュールを実行させる実際的な演習を含む内容であった。筆者自身が逆合成反応の知識ベースを構築して、化合物の合成経路をターゲット構造から逆向きに導出するシステムを開発していたこともあって講義内容は自分にとっては馴染み深いものだったがエキスパートシステムの知識ベース構築において専門家とプログラマーの間の知識の乖離が問題となるように、題材が学生の知識から離れていると興味をつなぎ止めるのが難しい面があった。エキスパートシステムは、AIシステムとしては限界が指摘されてはいるが、実用システムとしては依然として大きな可能性を持っており、最近のIBMのWatsonによる医療分野をはじめとする多くの産業における応用システムの展開はエキスパートシステムの姿を変えた復活であると考えることができる。

人工知能Ⅰと人工知能Ⅱ

2003~2007年度は科目名を人工知能Ⅰと人工知能Ⅱとした。それに伴い、人工知能Ⅰと人工知能Ⅱの内容を共に(2)に従って全面的に改訂した。Winstonの立場は合理的思考のカテゴリーに分類されていてNilssonのエージェント志向を採用した前年度までから後退したように見える。しかし、探索、知識表現、および推論についてはそれまでの内容を全てカバーしている。違いは知識表現とそれに対応した推論を詳細化したところにある。つまり、ルールベースシステムやフレームなどエキスパートシステムのコア部分を取り込んだものにした。一方、人工知能Ⅱはエキスパートシステムの後継ではなく、(3)を主な教材として内容をニューラルネットワーク、進化計算、SVMなどの種々の機械学習の手法を紹介するものとした。これは学習機能を持つエージェントがAI研究の主流となりつつあることへの対応でもあった。

知識情報処理と知能システム論

2008年度から人工知能Ⅰと人工知能Ⅱの科目名をそれぞれ知識情報処理と知能システム論と変更した。知識情報処理という科目名は知識を用いた問題解決

エージェントの実装法を示すという意味合いを持たせたものであるが、科目名の変更前の2007年度からAIMAの第1章から第9章までを授業内容としている。その内容は、AIの概念（導入、知的エージェント）、問題解決（探索、ゲーム、制約充足問題）、知識と推論（論理エージェント、一階述語論理、一階述語論理による推論）、および知識表現による構成である。探索を中心にした内容で、それ以前とほぼ同様であるが、制約充足問題を追加し知識表現を縮小した。探索アルゴリズムはコンピュータ科学の基礎として定着しているが、AIの基礎とである点は不変である。

知能システム論の授業内容は、人工知能Ⅱの内容から(2)の記号的な学習部分を除いて、ニューラルネットワークを重点化し、筆者がGPCRの分類に用いていた自己組織化マップもその中の一つとした。また、日本語の自然言語解析の基礎（形態素解析、構文解析、意味解析）を加えた。自然言語処理とイメージ認識はトータルなAIの実現につながる基幹技術であり、実用の方向として対話システムの研究開発が盛んに行われ、実用システムとされるものが種々登場している。自然言語解析はそのような対話システムの基礎を与えるものであり、探索アルゴリズムと同様のコア部分と考えることができる。一方、イメージ認識は他の科目と重なることもあることから割愛した。

AIの変遷とコア教育

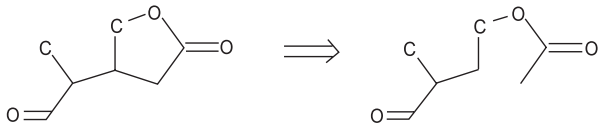
先述のようにAIの学問としての歴史は浅く研究の機運は大きく変動してきた。AI研究には、元来はコンピュータとは独立の動機があるが、実質的な研究はコンピュータの誕生によって展開し、推進されたと言える。人間の脳のニューロンの機構をシミュレーションすることをAIに含めれば、最初のAIはMcCulloh と Pittsによるとされる。彼らが提案した人工ニューロンのモデルは次の形式で表される：

$$y_j = f(s_j) \quad , \quad s_j = \sum_{i=1}^{n+1} x_{ji} w_{ji}$$

これはニューロンjにn個の入力がある時の出力の計算を示している。現在のAIの大きなブレークスルーとされる事態を担っているのはニューラルネットワークにおける深層学習の成果によっているが、上記のモデルが現在の深層学習のニューラルネットワークの要素としてそのまま使われている。違いは出力関数 f(sj) のバリエーションのみである。このモデルと基本的なニューラルネットワークは教育コアの一つとして一貫して継続してきたが、結果的に正しい選択だったと言える。

ゲームに関しては、AIの具体的な形としてコンピュータの登場当時からプログラムが研究開発されてきた。よく知られているように、チェッカー、オセロ、チェス、将棋、囲碁とあらゆるゲームで人間の能力を凌駕するようになった。この間、探索アルゴリズムと評価関数の研究がゲームプログラムの能力を進化させてきたと言えるが、特に、囲碁については深層学習に強化学習とモンテカルロ探索木を組み合わせたシステムであるAlphaGoが探索空間の革命的な拡大をもたらした。ゲームにおける学習には多数の対戦データ（囲碁であれば棋譜データ）を必要とするが、これは知識ベースそのものであり、ここでもAI教育のコア部分は不変であると言える。

エキスパートシステムは1970年前後にDendral、Mycin、LHASAなど化学や医療の分野で本格的な開発が行われた。Dendralは質量分析、Mycinは血液疾患の診断、LHASAは化合物の合成経路を発見するエキスパートシステムである。筆者もLHASAと同様のシステムを開発した経験をもつ。これらのシステム知識ベースはその分野の専門家との共同プロジェクトで設計・構築されたものであり、高いコストがかかっている。LHASAの推論は、ターゲット構造を与えられ、逆合成知識ベースを用いて、出発物質まで逆向きに反応経路を探索する。知識ベースは単純には、次のような逆合成ルールの集まりである：



これは述語論理などにおける後方連鎖による推論と基本的には同じであり、後方連鎖は探索アルゴリズムの一つとして現在も授業内容としている。知識ベースについては、意味ネット、ルールベースなどの基本的な枠組みは示すが、具体例などの詳細については立ち入らなくなってきている。実用上は重要ではあるが、それらは問題ごとに設計すべき内容になるので初学者のためのAI入門としては不向きな面がある。一方、深層学習はこの分野でも急速に応用研究が進みつつあり、囲碁の場合と同様に強化学習とMCTSを深層学習に組み合わせた探索手法で逆合成探索を行うシステムなどが報告されている[5]。これはWatsonと同様に、ペンディングになっていた大規模な問題に対する新しいアプローチの見通しを与えるものであり、コア教育がそこに直結する例にもなっている。

自然言語理解は究極のAIとも考えられる。これについてはWinogradのプログラムSHRDLUが文脈を理解して行動する、つまりアームを操作してブ

ロックを移動するというエージェントの行動を実現しているように見えるが[6]、それはブロックワールドという非常に小さい世界でのみ可能なのであって、現実の世界で行動するには現実世界の膨大な一般的知識が必要である。そのような知識の獲得も一種の学習問題であるが、今日ではウェブ上の情報を収集する、あるいはインターネット経由で対話的に言語データを収集して学習する方法が有力になっている。そのために、「理解」以前の「処理」対象として言語データを処理する必要がある。形態素解析、構文解析、意味解析といった自然言語処理はそのための基礎的手段を与えるものであり、コア教育の一つとして取り上げるべきだと考えて授業に取り入れたものである。ただし、自然言語の意味の扱いに関しては深層学習がブレークスルーを起こしつつあり、自然言語解析の手法もニューラルネットワークが適用される対象として再構成される可能性が高い。その場合も、コア教育としてニューラルネットワークを位置付けることが有利に働くと考えられる。

AI の関連分野について言えば、哲学、数学、経済学、神経科学、心理学、コンピュータエンジニアリング、制御理論、言語学など多岐にわたる。AI を専攻しようとする学生はそのような科目を履修することが望ましいが、筆者の担当経験からは学生にはかなりタフな要件であろうと推測される。

おわりに

AI は現在、産業と社会に重大な影響を与えることが現実的になってきたとして大きな注目を浴び、様々に議論されている。身近なものとして最近は、Siri や Cortana など自然言語を使うパーソナルアシスタントが実用化されているが、それらは実際にはまだ言葉を「理解」しているわけではない。また、自律走行車の開発が多くの企業で公道テストの段階になるなど、AI が社会的に目に見える形になりつつある。そのような AI システムに例えば、深層学習の機構が使われるとすれば、それは AI の重要な要素技術として教育対象とすべきであろうし、筆者の授業でも実際そうしている。ただ、AI 技術も他の技術と同様に古びる宿命を避けられない。また、AI の研究成果として成熟した技術は AI から離れてコンピュータ科学の中に取り込まれていくという性格がある。Lisp や Prolog、あるいは SmallTalk をはじめとするオブジェクト指向言語などのプログラミング言語はそのわかりやすい例である。それらは AI とは別にプログラミング言語としての授業が設置されている。ニューラルネットワークのように下火になりながら、ブレークスルーを得て大きな影響を与えつつある方法論もある。一方で、その影響がどこまで拡大し、持続するかは必ずしも明確でない。入門教育として何をどのように取り込むかについてはその時々に柔軟に対応するしかない。

今日では AI の方法論は科学的方法論の一つと考えられている。つまり、仮説としての方法論を実証するために実験による検証が必要であるが、データを用意すれば実験装置としてのプログラムによって実験結果はいくらでも示すことができる。その実験結果に関しては統計的な解析が可能であり、再現性はテストデータとコードをインターネットで共有することによって容易に遂行できる。AI 教育においては、そのような実験的側面を観察しつつ、コアとなる本質的な部分を選択的かつ体系的に取り入れるという持続的な作業を通じて科目を設計していくべきなのであろう。

文献

1) Russel S and Novig P (2010) *Artificial Intelligence A Modern Approach, Third Edition*. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
2) 長尾　真 (1988) *知識と推論*. 岩波書店，東京 .
3) Winston PH (1993) *Artificial Intelligence*. Addison-Wesley Publishing Co., New York.
4) Nilsson NJ (1998) *Artificial Intelligence*. Morgan Kaufmann, Burlington.
5) Segler M, Preuss M and Waller MP (2017) *Toward "AlphaChem": Chemical Synthesis Planning with Tree Search and Deep Neural Network Policies*. Workshop Track ICLR 2017.
6) Winograd T (1972) Understanding natural language. *Cognitive Psychol.* **3**: 1-191.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) : 235-237 (2017)

■ Full-length Paper ■

On Unicode and Chinese Characters

Antoine Bossard[1, 2]

[1] Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: abossard@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Introduced as universal character encoding, the Unicode standard has shown its merits over the years, most notably succeeding in almost eradicating garbled text problems such as with online materials. Yet, the absoluteness of Unicode should not remain unchallenged, as critiques have been heard with respect to particular character sets. In this research note, the Chinese characters are used to simply exemplify several issues with Unicode. Mitigations are then discussed.

Keywords: information representation, Unicode, computer, encoding, font, rendering

Challenging the majority opinion

For most users, a universal code, such as Unicode[1)], for all languages is indeed very attractive, and perhaps even considered flawless. It is for instance so convenient for web browsers to handle multilingual content in a same way, and it is also very comfortable to be able to easily type a document with various alphabets while in addition avoiding garbled text issues that have plagued the pre-Unicode era.

Yet, there have been critiques, for example from inside Japan[2)], regarding the pertinence of a universal encoding for, say, Chinese characters. While the purpose of such a character set, namely to represent with one code all the writing systems of the earth, past and present, is definitely relevant, and important, several significant practicability issues remain. Some of those are discussed in this research note.

Several issues

By aiming at universally encoding Chinese characters, the following issues, amongst others, have arisen.

First, the full set of all the Chinese characters remains unknown. Hence, a universal encoding for all the Chinese characters is utopian. So, it comes down to the consortium in charge of the standard (who aim at satisfying the needs of the majority of users) to decide which characters to include and which ones to abandon in obscurity (since not being able to be represented on a computer system). The author firmly believes that in our era of big data, that is, where memory space is not problematic any more, every single character that has been acknowledged in the literature ought to be present inside the code. The outdated issues such as memory space, processing speed and the likes are no more relevant and should not serve as grounds to justify that based on the (assumed) infrequent nature of a character, it will not be included in the standard. Numerous characters are in this unfortunate state;

Fig.1. The famous *taito / otodo* character local to Japan (font by Mojikyo).

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

an example is the famous *taito / otodo* character local to Japan (see Figure 1). Even though famous as the character containing the highest number of strokes, 84 precisely, it is at the moment not possible to (simply) use this character just as any other since not covered by Unicode (a variant of the character displayed in Figure 1 is nonetheless planned to be added in Unicode at some point). Refer to Inoue (2012)[3] for additional examples. And by the way, this would solve the highly sensitive issue of a small group of people deciding on the importance, or non-importance, of whole parts of the world cultural heritage. In the particular case of Chinese characters, the historical background is extremely rich, with thousands of ill known characters. Instead of closing the door on these ill known parts of the writing system history, a code such as Unicode ought to, on the opposite, return to these ill known characters a place next to the commonly used ones, so that they come to light again, enriching the modern writing systems.

Second, by indistinctively encoding Chinese characters as used in various writing systems such as simplified Chinese, traditional Chinese, Japanese and Korean, the clarity of such code is severely damaged, thus negatively impacting its usability. For example, the simplified Chinese characters 设 and 乌 are found together with Chinese characters that are used in both Chinese and Japanese such as 木 and 中 . From a practical point of view, this contributes to the crippling of the code, with thousands of characters rather loosely ordered (radicals and stroke numbers are used), which makes it overly time consuming – to say the least – when trying to look up one particular glyph which is not easily accessible by using conventional input methods such as the Microsoft IME for Japanese. Such conventional input methods often provide several input mechanisms: Latin input, *kana* input, hand-drawing input and so on in the case of Japanese. Yet, these methods fail to cover (reference) the totality of the glyphs in the code, which thus makes character input, and look up, more difficult.

Discussion

Given the aforementioned issues, the author challenges the pertinence of a universal encoding. Again, similar voices have been heard [2].

Rather than packing as many characters as it makes sense to the consortium committee, it may be meaningful to consider instead codes that are specific to writing systems. Of course, the problems induced by the legacy standards (Big-5, EUC, Shift-JIS, etc.) need to be acknowledged, and as these rather outdated encodings have been designed with the previously mentioned limitations, they are not satisfactory solutions, obviously.

One can think of several advantages with such a localized encoding approach. First, the code itself would be of reasonable size, with no comparison to that of a universal code. Hence, easier implementation and, importantly, higher usability for character look up when conventional input methods fail are induced.

Second, it would, possibly significantly, facilitate the work of font designers. With Unicode, when introducing a font which aims at supporting Chinese characters, font designers are facing the huge task of creating glyphs for the whole Chinese character range, and the extended ranges as well (i.e. not only the BMP plane, but also the SIP one). This is very unpractical and except operating system vendors such as Microsoft and Apple who obviously have to provide fonts which support the whole character range to demonstrate the usability of their system, very few fonts claim to (or even aim at) covering the full Unicode character range, let alone the Chinese characters present in the standard. As a result, font (rendering) issues such as those of Figure 2 occur. In this figure, a slightly fancy font for Chinese characters is used, but the first character, which is deemed “infrequent”, is not covered, hence that character being rendered by a fallback mechanism defaulting to a system font that covers this particular glyph. The look of the first character is thus uneven with the rest, its font weight appearing higher. One should note that this is obviously not an encoding matter but a font one, and there is no guarantee that even if using a localized code the font designer would provide glyphs for all the characters in the code, but anyway, it must

Fig. 2. Font rendering issues.

be easier for him than having to consider an ocean of glyphs as with Unicode.

Third, such a localized code enables its direct management by the corresponding country through for example its culture ministry, hence involving recognized specialists, providing maximum transparency, and being subject to review by the government, in other words by citizens in general.

Next steps

Simply stated, it is currently not possible to input numerous Chinese characters on a computer system because of encoding and font issues. The proposal of such down-scaled, localized encoding for a particular writing system, say Japanese, is an interesting future work. This necessarily goes with compatibility work: the proposed code should retain some compatibility with, say, Unicode.

References

1) The Unicode Consortium (2007) *The Unicode Standard 5.0.* Addison-Wesley, USA.
2) Sekiguchi M (2006) *標準化教育プログラム – 第 12 章 文字コード標準 (in Japanese).* Japanese Standards Association (JSA), Tokyo.
3) Inoue T (2012) *日本難字異体字大字典 (in Japanese).* Yushikan, Tokyo, Japan.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：239-242 (2017)

■原　著■

楕円曲線上の離散対数問題に対する Bit Coincidence Mining アルゴリズムについて

松尾和人 [1, 2]

On the Bit Coincidence Mining Algorithm for the Elliptic Curve Discrete Logarithm Problems

Kazuto Matsuo[1, 2]

[1] Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: k-matsuo@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The security of the elliptic curve cryptosystems is based on the dificulty of the elliptic curve discrete logarithm problems (ECDLPs). The bit coincedence mining algorithm and its extension have been proposed for the ECDLPs. The algorithms solve an ECDLP in subexponential time under some assumputions. This paper shows another constructions of the BCM algorithms. The algorithms obtained in this paper take more parameters and are expected to become bases of futher work.

Keywords: elliptic curve cryptosystems, elliptic curve eiscrete logarithm problems, bit coincidence mining algorithm

はじめに

楕円曲線上の離散対数問題の困難性を安全性の根拠とする楕円曲線暗号[1,2] は安全性の高い公開鍵暗号アルゴリズムとして知られている。楕円曲線上の離散対数問題にはさまざまな解法が知られているが、有限素体上で定義された適切な楕円曲線上の離散対数問題に対しては指数時間計算量のアルゴリズムしか知られていない。したがって、適切に設計された楕円曲線暗号は、準指数時間計算量のアルゴリズムが知られている素因数分解や有限体上の離散対数問題を利用した公開鍵暗号アルゴリズムと比較して高い安全性を持つ。一方で拡大体上で定義された楕円曲線上の離散対数問題の解法については多くの研究が行われ、いくつかの準指数時間アルゴリズムが知られるようになった[3]。これらは離散対数問題から（非線形）代数方程式系を導出し、代数方程式系の解から離散対数を導くアルゴリズムである。最近になって長尾[4] が素体上定義された楕円曲線上の離散対数問題にも利用可能な Bit Coincedencee Mining アルゴリズム（BCM アルゴリズム）を提案した。BCM アルゴリズムは与えられた離散対数問題から代数方程式系を導出し、その代数方程式系を XL アルゴリズム[5] を利用して解くものである。BCM アルゴリズムは、XL アルゴリズムの計算量が原論文[5] の主張通りであれば、素体上定義された楕円曲線上の離散対数問題を準指数時間で解くものであり、これまでの楕円曲線暗号の安全性評価基準を変え得るアルゴリズムである。長尾はアルゴリズムの一般化を考慮し楕円曲線の関数体に対して Riemann-Roch の定理を適用してアルゴリズムを構成しているが、本論文ではより初等的な別構成を与える。本論文で与える別構成は長尾[4] が示したアルゴリズムと本質的に変わらないが、得られる具体的な方程式系は異なり、また設定可能なパラメータ数が増える。したがって、現実的な速度がオリジナルアルゴリズムとは異なることが予想され、より効率的に解を得られる可能性がある。また、本論文では、最近示された BCM アルゴリズムの拡張[6] の別構成も示す。この別構成はより多くのパラメータを設定可能であり、さらに効率的に解を得られる可能性がある。

楕円曲線状の離散対数問題

$\mathbb{F}_q$ を奇標数で位数 q の有限体とする。$\mathbb{F}_q$ 上の楕円曲線 E を

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

$E/\mathbb{F}_q : Y^2 = F(X)$

で定義する。ここで、$F(X) \in \mathbb{F}_q[X]$ は 3 次モニック多項式である。楕円曲線 E の $\mathbb{F}_q$ 有理点集合

$E(\mathbb{F}_q) = \{(x, y) \in \mathbb{F}_q^2 \mid y^2 = F(x)\} \cup \{P_\infty\}$

は有限アーベル群になることが知られている。ここで、P_∞ は無限遠点を表す。以降では $M = \#E(\mathbb{F}_q)$ とし、楕円曲線暗号の安全性条件から M を素数であるとする。

定義 1（楕円曲線 E 上の離散対数問題） 与えられた $P, Q \in E(\mathbb{F}_q)$ に対して

$$Q = [m]P \tag{1}$$

を満足する整数 $m \in [0, M-1]$ を求める問題を楕円曲線 E 上の離散対数問題と言う。

任意の有限体上で定義された楕円曲線上の離散対数問題に対するアルゴリズムとして Pollard のアルゴリズム[7] や Shanks のアルゴリズム[8] が知られているが、これらの計算量はいずれも $\tilde{O}(\sqrt{M})$ である。

BCM アルゴリズムの別構成

本節では原論文[4] とは異なる初等的な方法で BCM アルゴリズムを構成する。

式 (1) で定義された離散対数 m が 2 進記法で

$m = (m_{d-1} \cdots_2 m_1 m_0)_2, m_i \in \{0, 1\}$

と表されたとする。すなわち、$m = \sum_{i=0}^{d-1} m_i 2^i$ とする。この表現で表せる m の範囲は $0 \le m < 2^d$ である。ここで、m の最大値が $M-1$ であることから、$M \le 2^d$ を満足する必要がある。そこで、以下では $d = \lceil \log_2 M \rceil$ とする。

いま、式 (1) を

$$Q = \sum_{i=0}^{d-1} [m_i] P_i,\ P_i = [2^i]P$$

と書き、この式を満足する $m_i \in \{0, 1\}, i = 0, \ldots, d-1$ を求めれば m が得られる。さらに、この式を

$$\begin{aligned}\sum_{i=0}^{d-1} [m_i]P_i - Q &= \sum_{i=0}^{d-1} [2m_i - 1]P_i - \sum_{i=0}^{d-1} [m_i - 1]P_i \\ &\quad -Q \\ &= \sum_{i=0}^{d-1} [2m_i - 1]P_i - 2Q + \sum_{i=0}^{d-1} P_i \\ &= 0\end{aligned}$$

と変形可能である。ここで、$\ell_i = 2m_i - 1 \in \{\pm 1\}$, $Q_0 = -2Q + \sum_{i=0}^{d-1} P_i$ と置き、

$$\sum_{i=0}^{d-1} [\ell_i] P_i + Q_0 = 0$$

を満足する $\ell_i \in \{\pm 1\}$ を $i = 0, \ldots, d-1$ に対して求めれば、m_i から m が得られる。

原論文では E の関数体 $\overline{\mathbb{F}_q}(E)$ 上のベクトル空間 $L((d+1)P_\infty - Q_0)$ を考え、Riemann-Roch の定理より、その基底として

$$\begin{aligned}&\big(X - X(Q_0), (X - X(Q_0))X, \ldots, \\ &(X - X(Q_0))X^{\lfloor (d-1)/2 \rfloor}, Y - Y(Q_0), \\ &(Y - Y(Q_0))X, \ldots, (Y - Y(Q_0))X^{\lfloor (d-2)/2 \rfloor}\big)\end{aligned}$$

を与えて議論を進め ℓ_i を求めているが、ここではより直接的な議論により ℓ_i を求めるアルゴリズムを構成する。まず、原論文と同様に主因子

$$(\psi) = \sum_{i=0}^{d-1} [\ell_i] P_i + Q_0 - (d+1)P_\infty$$

を考え、対応する多項式関数

$\psi(X, Y) = \psi_0(X) - Y\psi_1(X) \in \mathbb{F}_q[E]$

を求める。以下では、$P \in E$ に対して $\psi(X(P), Y(P))$ を $\psi(P)$ と書く。得られた ψ は任意の $i = 0, \ldots, d-1$ に対して $\psi(P_i) = 0$ または $\psi(-P_i) = 0$ を満足する。したがって、各点 P_i で ψ を評価し、$\psi(P_i) = 0$ ならば $\ell_i = 1$、$\psi(P_i) \ne 0$ ならば $\ell_i = -1$ とすることで ψ から ℓ_i を求めることができる。以下では具体的に ψ を求める。

いま、任意の $i = 0, \ldots, d-1$ に対して $\psi(P_i) = 0$ または $\psi(-P_i) = 0$ が成立し、さらに $\psi(Q_0) = 0$ が成立することから

$$\begin{aligned}N(\psi) &= \psi(X, Y)\psi(X, -Y) \\ &= \psi_0^2(X) - F(X)\psi_1^2(X) \\ &= \pm(X - X(Q_0)) \prod_{i=0}^{d-1} (X - X(P_i))\end{aligned} \tag{2}$$

が得られる。ここで、$\deg \psi_0 > \deg \psi_1 + 3$ のとき、右辺の符号は正であり、$\deg \psi_0 < \deg \psi_1 + 3$ のとき、右辺の符号は負である。また、性質上 $\deg \psi_0 = \deg \psi_1 + 3$ とはならない。したがって、$\deg N(\psi) = d+1$ であり、$2\deg \psi_0 \le d+1$, $2\deg \psi_0 \le d-2$ を得る。より詳細には、$2 \mid d$ のときは $\deg \psi_0 \le d/2$, $\deg \psi_1 = (d-2)/2$ かつ ψ_1 がモニックであり、$2 \nmid d$ のときは $\deg \psi_0 = (d+1)/2$, $\deg \psi_1 \le (d-3)/2$ かつ ψ_0 がモニックである。そこで、d の偶奇に応じて $\tilde{\psi}_0(X, Y)$, $\tilde{\psi}_1(X, Y) \in \mathbb{F}_q[X, b_0, \ldots, b_{d-1}]$ を、$2 \mid d$ のときは

$$\tilde{\psi}_0 = \sum_{i=0}^{d/2} b_i X^i,$$

$$\tilde{\psi}_1 = X^{(d-2)/2} + \sum_{i=0}^{(d-4)/2} b_{i+(d+2)/2} X^i$$

と定義し、$2 \nmid d$ のときは

$$\tilde{\psi}_0 = X^{(d+1)/2} + \sum_{i=0}^{(d-1)/2} b_i X^i,$$
$$\tilde{\psi}_1 = \sum_{i=0}^{(d-3)/2} b_{i+(d+1)/2} X^i$$

と定義する。そして

$$\tilde{\psi}(X,Y) = \tilde{\psi}_0(X) - Y\tilde{\psi}_1(X) \in \mathbb{F}_q[b_0,\ldots,b_{d-1}][X,Y]$$

と置く。ここで、$\psi(Q_0) = 0$ より、$b_0,\ldots,b_{d-1}$ の線形式

$$\tilde{\psi}(Q_0) = \tilde{\psi}_0(X(Q_0)) - Y(Q_0)\tilde{\psi}_1(X(Q_0)) = 0$$

が得られる。この関係式により $\tilde{\psi}$ から任意の 1 変数を消去可能である。$\tilde{\psi}$ から b_i を消去する具体的方法を以下に示す。まず、$i \le d/2$ のときは

$$\tilde{b}_i = \frac{-\tilde{\psi}_0(X(Q_0)) + Y(Q_0)\psi_1(X(Q_0)) + b_i(X(Q_0))^i}{(X(Q_0))^i} \in \mathbb{F}_q[b_0,\ldots,b_{i-1},b_{i+1},\ldots,b_{d-1}]$$

を $\tilde{\psi}_0$ の b_i に代入し、b_i を消去する。さらに、$\tilde{\psi}_0$ の $j > i$ を満足する b_j と $\tilde{\psi}_1$ に現れる b_j に対しては、添字を 1 減じ $b_j = b_{j-1}$ とする。まとめると、

$$\tilde{\psi}_0 = \tilde{\psi}_0|_{b_i\leftarrow\tilde{b}_i, b_j\leftarrow b_{j-1}, i<j\le d/2},$$
$$\tilde{\psi}_1 = \tilde{\psi}_1|_{b_j\leftarrow b_{j-1}, d/2<j\le d-1}$$

となる。次に、$i > d/2$ のときは

$$\tilde{b}_i = \frac{\tilde{\psi}_0(X(Q_0)) - Y(Q_0)(\psi_1(X(Q_0)) - b_i(X(Q_0))^i)}{Y(Q_0)(X(Q_0))^i} \in \mathbb{F}_q[b_0,\ldots,b_{i-1},b_{i+1},\ldots,b_{d-1}]$$

を $\tilde{\psi}_1$ の b_i に代入し、$\tilde{\psi}_0$ に現れる b_j と $\tilde{\psi}_1$ の $j < i$ の b_j に対しては添字に 1 を加え $b_j = b_{j+1}$ とする。まとめると、

$$\tilde{\psi}_0 = \tilde{\psi}_0|_{b_j\leftarrow b_{j+1}, 0\le j\le d/2},$$
$$\tilde{\psi}_1 = \tilde{\psi}_0|_{b_i\leftarrow\tilde{b}_i, b_j\leftarrow b_{j+1}, d/2<j<i}$$

となる。

以降では $\tilde{\psi}$ から 1 変数を消去したこととして、$\tilde{\psi}(X,Y) \in \mathbb{F}_q[b_0,\ldots,b_{d-2}][X,Y]$ と考える。いま、

$$\tilde{N}(\psi) = \tilde{\psi}_0^2(X) - F(X)\tilde{\psi}_1^2(X)$$

と置くと、式 (2) より

$$\tilde{N}(\psi)/(X - X(Q_0)) \mp \prod_{i=0}^{d-1}(X - X(P_i)) = 0$$

を満足する $b_1,\ldots,b_{d-1}$ が $\mathbb{F}_q$ 上に存在する。ここで、左辺第 2 項の符号は $2 \mid d$ のとき正、$2 \nmid d$ のとき負である。この式の X の i 次係数を $G_i \in \mathbb{F}_q[b_1,\ldots,b_{d-1}]$ とすれば、$d-1$ 元 2 次 d 連立方程式

$$G_0 = G_1 = \cdots = G_{d-1} = 0$$

が得られる。これを解くことで $\psi(X,Y)$ が得られる。原論文[4] に示された方程式系も $d-1$ 元 2 次 d 連立方程式であるので、ここで得られた方程式系に対して[4] に示された XL アルゴリズムを利用した解法によって原論文と同一の計算量で離散対数問題を解くことが可能である。一方で、ここで示した方法で得られた方程式系の係数は原論文の方程式系とは異なるので、実際の「解き易さ」も異なる可能性がある。またここで示した方法では最初に消去する変数 b_i によって、異なる方程式系が得られるため、より効率的な計算を可能とする消去順を得られる可能性がある。

拡張 BCM アルゴリズムの一般化

前節で求めた ψ は各 i に対して P_i または $-P_i$ のどちらか一方を零点にもつ多項式関数である。これを一般化し、ランダムな n 点のうち r 点を零点とする関数を考えることができる。このとき、解が無い場合が確率的に存在するが、確率が低いため暗号解読への応用としては問題ない。この趣旨で BCM アルゴリズムを拡張したアルゴリズム（拡張 BCM アルゴリズム）が提案されている[6]。以降では、前節と同様の手法で拡張 BCM アルゴリズムの一般化を与える。

まず、

$$P_{i,j} = [m_{i,j}]P \tag{3}$$

とする。ここで $m_{i,j}$ は $0 \le m_{i,j} < M$ を満足するランダムな整数である。また、$0 \le i < n_g$, $0 \le j < n_b$ とする。（原論文[6] では主に $n_b = 3$ の場合を扱っている。）いま、

$$Q = \sum_{i=0}^{n_g-1}\sum_{j\in S_i} P_{i,j}$$

を満足する $P_{i,j}$ の組が存在するとする。ここで、各 i に対して S_i は $\{0,\ldots,n_b-1\}$ の要素数 r の部分集合である。原論文[6] では $r = n_b - 1$ と固定していることに注意せよ。S_i のとり方は $\binom{n_b}{r}$ 通りあり、このような $P_{i,j}$ の組が存在するためには

$$\binom{n_b}{r}^{n_g} \approx M \tag{4}$$

を満足する必要がある。したがって、

$$n_g \approx \log M / \log\binom{n_b}{r} \approx \log M/(r\log(n_b/r))$$

である。以降では、$Q_0 = -Q$ と置き

$$(\psi) = Q_0 + \sum_{i=0}^{n_g-1}\sum_{j\in S_i} P_{i,j} - (n_g r + 1)P_\infty$$

を満足する E 上の関数

$$\psi(X,Y)=\psi_0(X)-Y\psi_1(X)\in\mathbb{F}_q[E]$$

を求める。また $d=n_gr$ とする。この構成においても 3 節の議論と同様に、$2\mid d$ のときは $\deg\psi_0\le d/2$, $\deg\psi_1=(d-2)/2$ かつ ψ_1 がモニックであり、$2\nmid d$ のときは $\deg\psi_0=(d+1)/2$, $\deg\psi_1\le(d-3)/2$ かつ ψ_0 がモニックである。そこで、d の偶奇に応じて $\tilde{\psi}_0(X,Y),\tilde{\psi}_1(X,Y)\in\mathbb{F}_q[X,b_0,\ldots,b_{d-1}]$ を $2\mid d$ のときは

$$\tilde{\psi}_0=\sum_{i=0}^{d/2}b_iX^i,$$

$$\tilde{\psi}_1=X^{(d-2)/2}+\sum_{i=0}^{(d-4)/2}b_{i+(d+2)/2}X^i$$

と定義し、$2\nmid d$ のときは

$$\tilde{\psi}_0=X^{(d+1)/2}+\sum_{i=0}^{(d-1)/2}b_iX^i,$$

$$\tilde{\psi}_1=\sum_{i=0}^{(d-3)/2}b_{i+(d+1)/2}X^i$$

と定義する。そして

$$\tilde{\psi}(X,Y)=\tilde{\psi}_0(X)-Y\tilde{\psi}_1(X)\in\mathbb{F}_q[b_0,\ldots,b_{d-1}][X,Y]$$

と置く。ここで $\psi(Q_0)=0$ より、$b_0,\ldots,b_{d-1}$ の線形式

$$\tilde{\psi}(Q_0)=\tilde{\psi}_0(X(Q_0))-Y(Q_0)Y\tilde{\psi}_1(X(Q_0))=0$$

が得られるので、この関係式により $\tilde{\psi}$ から任意の 1 変数を消去可能である。以降では $\tilde{\psi}$ から 1 変数を消去したこととして、$\tilde{\psi}(X,Y)\in\mathbb{F}_q[b_0,\ldots,b_{d-2}][X,Y]$ と考える。任意の $S\subset\{0,\ldots,n_b-1\}$ に対して

$$\prod_{j\in S}\psi(P_{i,j})=0 \tag{5}$$

が成立することと、固定した i に対して $P_{i,j}$, $j\in S$ の少なくとも 1 点が零点であることは同値である。一方で、固定した i に対して、$P_{i,j}$, $j\in\{0,\ldots,n_b-1\}$ のうち少なくとも r 点が零点であれば、n_b-r+1 個の異なる $P_{i,j}$ の集合には必ず零点が含まれ、n_b-r 個以下の $P_{i,j}$ の集合には零点が含まれないことがある。したがって、固定した i に対して $P_{i,j}$, $j\in\{0,\ldots,n_b-1\}$ のうちの（少なくとも）r 点が零点であることと、$\#S=n_b-r+1$ を満足する任意の $S\subset\{0,\ldots,n_b-1\}$ に対して式 (5) が成立することは同値である。これらの式が各 $i\in\{0,\ldots,n_g-1\}$ に対して得られるので、合計で $n_g\binom{n_b}{n_b-r+1}\approx n_b^rd/r$ 個の方程式が得られる。また、各方程式は $d-1$ 変数の n_b-r+1 次式である。（原論文[6] の設定では常に 2 次式が得られる。）

得られた方程式系を解くことで BCM アルゴリズムと同様に離散対数が得られるが、n_g, n_b, r のパラメータ設定によって、方程式系の求解計算量が変化するので、最適計算量を与えるパラメータ設定を行う必要がある。以下ではそのための準備として $r=1$ の場合の計算量を評価する。まず、$r=1$, $n_g=2$ のとき、$d=n_gr=2$ である。このとき、式 (4) と $\binom{n_b}{r}=n_b$ より $n_b=\lceil\sqrt{M}\rceil$ を得る。従って、$d-1=1$ 変数、$n_b-r+1=\lceil\sqrt{M}\rceil$ 次、$n_g\binom{n_b}{r-1}=2$ 連立方程式を解けば ψ が得られる。これは $\lceil\sqrt{M}\rceil$ 次多項式の GCD 計算によって達成されるので $\tilde{O}(\sqrt{M})$ で計算可能である。すなわち、一般化された拡張 BCM アルゴリズムは $r=1$, $n_g=2$ のとき Soft-Oh 記法の下で Pollard や Shanks のアルゴリズムと同一計算量となる。一方で、XL アルゴリズムの適用を仮定とすると $r=1$ のときに最適な計算量を与えるパラメータは、原論文の設定である $n_b=2$ である。

おわりに

本論文では、BCM アルゴリズム[4] と拡張 BCM アルゴリズム[6] の別構成を与えた。本論文で示した構成はより多くのパラメータ設定が可能であり適切なパラメータ設定により効率が向上する可能性がある。本論文では拡張 BCM アルゴリズムに関しパラメータ $r=1$ のときの計算量評価も与えた。パラメータを $r>2$ としたときの計算量評価は今後の課題である。

謝辞

BCM アルゴリズムについて詳細に解説して頂いた関東学院大学の長尾孝一先生に感謝いたします。

文献

1) Miller V (1986) Use of elliptic curves in cryptography. In: *Advances in Cryptology -CRYPTO '85, LNCS218*. Williams HC, ed., Springer Berlin. pp.417-426.
2) Koblitz N (1987) Elliptic curve cryptosystems. *Math. Comp*. **48**: 203-209.
3) Galbraith S and Gaudry P (2016) Recent progress on the elliptic cureve discrete logarithm problem. *Design, Codes and Cryptography* **78**: 51-72.
4) Nagao K (2015) Bit coincidence mining algorithm. *Cryptology ePrint Archive, Report* 2015/986. http://eprint.iacr.org/2015/986.
5) Courtois N, Klimov A, Patarin J and Shamir A (2000) Efficient algorithms for solving overdefined systems of multivariate polynomial equations. In: *Advances in Cryptology -EUROCRYPT '00, LNCS1807*. Springer, Berlin. pp.392-407.
6) Nagao K (2016) Bit coincidence mining algorithm II. *Cryptology ePrint Archive, Report* 2016/924. http://eprint.iacr.org/2016/924.
7) Pollard J (1978) Monte Carlo methods for index computation (mod p). *Math.Comp*. **32**: 918-924.
8) Shanks. D (1971) Class number, a theory of factorization, and genera. In: *Proc.of Symp.Math.Soc.20*. pp. 415-440 .

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：243-246 (2017)

■総　説■

知識の構造化と利用に向けて

森本貴之 [1, 2]

Construction and Utilization of Structuralized Information and Knowledge

Takayuki Morimoto[1, 2]

[1] Department of Information Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: morimoto@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In recent years, the advanced utilization of contents of information is required to use information and knowledge resources sufficiently. In order to satisfy such a requirement, we constructed systems to generate and use structuralized information and knowledge. Our methods used in these systems are reviewed in this report. Moreover, the results of some experiments and problems with these methods are discussed.
Keywords: knowledge information processing, technical term, conceptual structure, semantic relationship

はじめに

膨大な情報や知識を適切に利用するためには、情報の内容に関するより高度な処理機能が要求される。例えば、ビッグデータや人工知能のように以前から行われていた研究ではあるが、近年、様々な分野で活用されるようになり注目を集めている [1, 2]。このような要求に対して、用語（特に専門用語）を単位とし、用語間の意味関係に基づいた概念構造の生成とその利用といった知識情報処理の研究を行ってきている。

本報告は、これまで行ってきた知識を構造化するための手法とその利用のための研究について紹介するものである。

材料と方法

概要

情報や知識を有効に活用するためには、その意味などを含めた多角的な面からの理解が要求され、以下の 3 点の実現が必要となる。

- 特性（特に意味関係）の解析
- 属性、特徴、意味、構造に関する基礎理論の確立、利用技術、手法の開発：体系化
- 各分野の情報・知識への具体的な応用のためのアルゴリズム、システムの整備

これらの実現のために、用語を概念表現の最小単位として取り上げ、この用語の体系化を行なう。これは用語が

- 情報や知識の意味内容は、媒体を通して表現された文字や記号等を解釈する必要がある
- 科学や技術の分野においては、用語、特に専門用語は抽象概念を表現する最も便利かつ強力な媒体である

といった特徴を持つためである。そこで、

(1) 対訳情報からの意味関係（同値、階層、関連関係）の抽出
(2) 論文抄録などのテキストからの因果関係などの各種意味関係の抽出
(3) 上記 (1)(2) で抽出された意味関係の構造・統合化
(4) 上記 (3) を利用したアプリケーション (知識処理システム) の開発

を行っている。図 1 にこれらのシステムの概略を示す。

各種意味関係の抽出

専門用語は複合用語であることが多く、基本構成用語（語基）に分解し、相互の関係を解析することによって階層関係（上位・下位語）や関連関係を獲得することができる [3]。図 2 は専門用語の特徴である「後部分の語基の性質や状態を、前部分の語基が修飾または限定することが多い」に基づいて抽出される“計

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

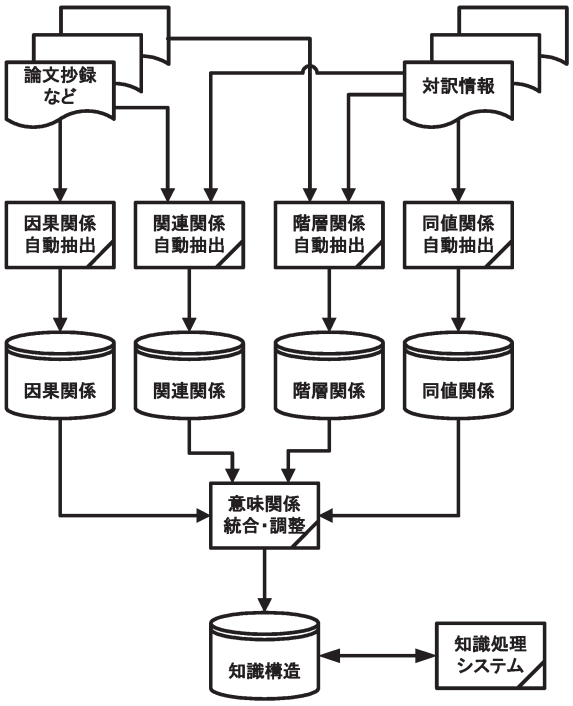


図 1. システム概略.

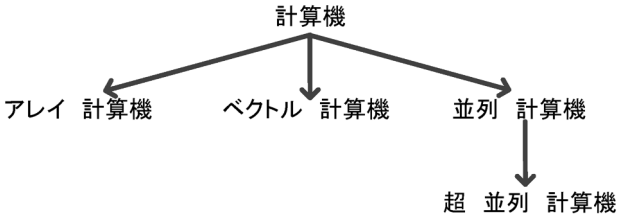


図 2. 階層関係の抽出.

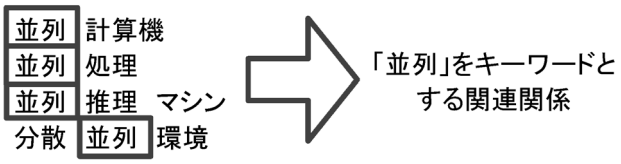


図 3. 関連関係の抽出.

算機”を最上位語とする階層関係の例である。図 3 は「同じ語基を持つ用語は、何らかの関係を持つことが多い」という特徴に基づいて抽出される関連関係（“並列”が共通するキーワード）の例である。

同値関係 (同義語) を抽出する研究はこれまでにも数多く行われており [4-6]、分野を限定した専門用語辞書も存在する。しかしながら、それらから得られる情報の中には、正確には同義語ではなく上位・下位語にあたるような用語が含まれていることもある。そこで、既知研究や対訳辞書などから得られる対訳情報を基に、意味的により限定された同義語集合を抽出する方法を提案している。この手法は、用語をノード、対訳情報をリンクとすることで、ある同義語集合を一つのグラフ構造として取り扱い、グラフ構造の特徴を利用するものである [7, 8]。本手法の手順を図 4 に例をあげて示す。

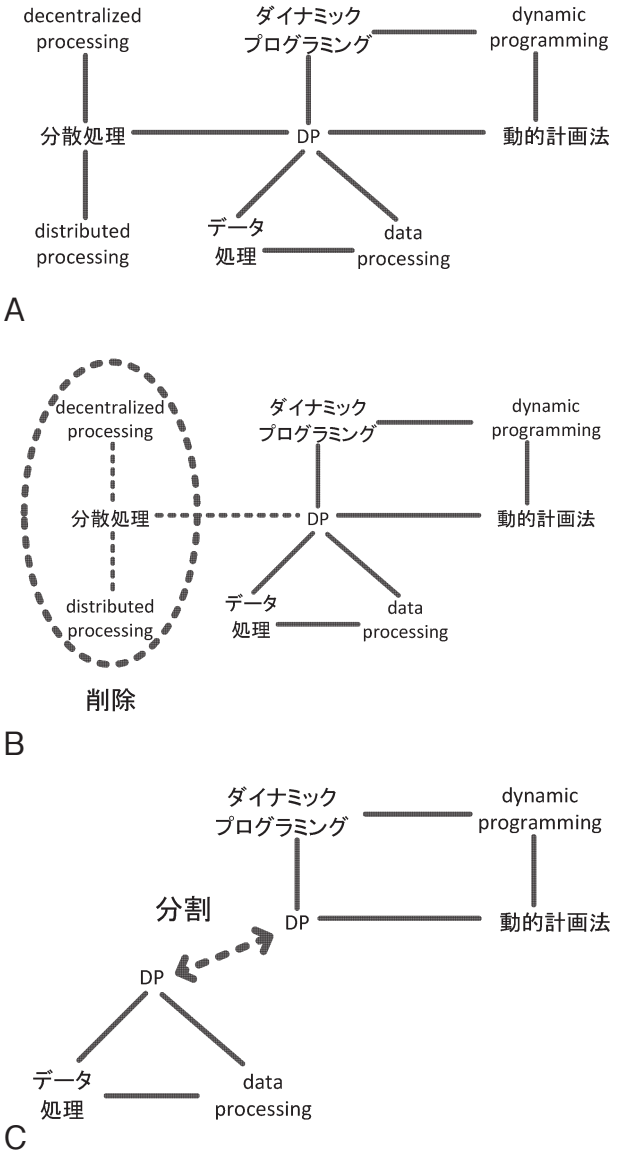


図 4. 同義語集合の抽出. A : 初期同義語集合の抽出. B : 閉路を構成する同義語集合の絞り込み. C : 閉路の再分割.

(1) 対訳情報をリンクとして用語を繋ぎ、初期同義語集合を抽出する（図 4A）
(2) グラフ構造に基づいて制限をかける（枝刈りを行い閉路のみに限定）（図 4B）
(3) 特定の条件を満たす閉路を細分割する（図 4C）

さらに、文章中から因果関係などの様々な意味関係を抽出するための手法を提案している [9]。これは、文章中から特定構文を利用して用語間の意味関係を抽出するもので、以下の手順で行う

(1) 特定の意味関係（関連関係や因果関係など）を表現するテンプレート (品詞の並び) と構文の組み合わせを用意する。
(2) 上記 (1) に合致する文章を探す。

見つかった場合、用語とそれらの間に上記 (1) で指定した特定の意味関係があることが抽出される。

(3) 上記 (2) で見つかった用語と上記 (1) のテンプレートの組み合わせに合致する文章を探す。
上記 (1) と異なる構文が見つかった場合、特定の意味関係を表現する別の構文が抽出されたことになる。

(4) 上記 (2)(3) を抽出されなくなるまで繰り返す。

意味関係の統合による知識の構造化とその利用

抽出された用語と意味関係を基に知識の構造化（概念構造の生成）を行うが（図 5)、多項関係や入れ子構造、さらには様相性や相対性等に対応できる必要がある。そこで、均質化 2 部グラフモデル (Homogenized Bipartite Model :HBM) を用いる [10,11]。図 6 に HBM に基づく意味関係記述形式を示す。

構造化された知識の利用として、用語の意味関係を利用する情報検索システムのプロトタイプを作成している [12]。このシステムはその特徴として、以下の 3 つの長所を持つ。

- 出典における特定の用語間の意味関係が抽出されており、その情報を利用することによって、より出典の内容を反映させることが可能
- 意味関係（特に同値関係や階層関係）のナビゲーションによって、適合率の低下を抑制しながら再現率の向上が見込める

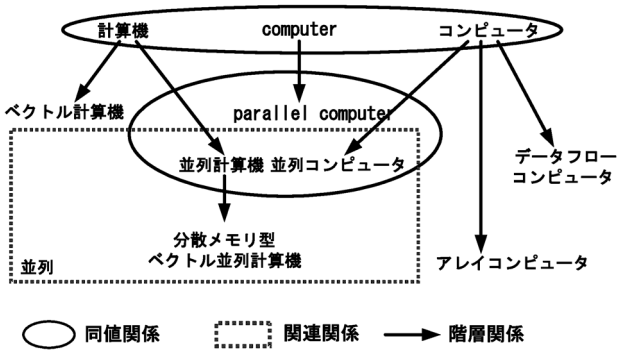


図 5. 概念構造の例.

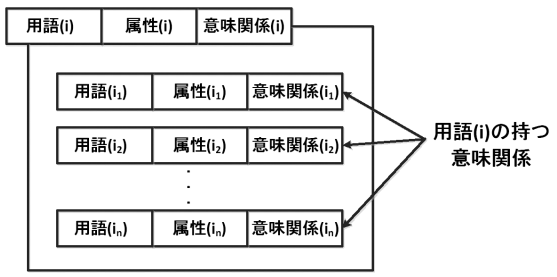


図 6. 意味関係記述式.

- 用語間の意味関係の繋がりをユーザに提示することで、検索を絞り込むための指標として利用することが可能

結果と討論

階層関係の抽出

作成した階層関係抽出システムを用いて、論文および科研費報告書の概要から抽出した 73,525 用語における階層関係の抽出を行った [13]。その結果から以下に示すような問題点があることが分かった。

1. 表記の揺れ
2. 用語（語基）の問題
   - 同義語
   - 類義語
   - 異義語
   - 多義語
   - general term
   - 略語
3. 語基間の修飾関係の問題
   - 修飾関係の齟齬
   - 意味が大きく変化する特殊な修飾
   - 接辞

また、これらの問題の内のいくつかについては改善手法の提案および実装を行っている [14]。

同値関係の抽出

約 38,000 組の対訳情報から抽出された基本同義語集合 6,375 組（日本語および英語の両用語を合わせて 3 語以上から構成されるもの）には

1. 日本語表記（カタカナ）が同じ場合
2. 略語が同じ場合
3. general term の場合
4. 多義性によって少しずつ意味がずれてしまう場合

の問題があり、グラフ構造の特徴を利用することで、最終的に 921 組の同義語集合が抽出された。また、前述の問題を抱える不適切な基本同義語集合 50 組（無作為抽出）は 172 組の同義語集合に細分割され、その内約 76% が適切な同義語集合となった [8]。

関連関係の抽出

約 33 万件のさまざまな学会の論文要旨から 14 万件を超える用語間の関連関係および 230 の構文が反復回数 5 回で抽出された [9]。また、特定分野（医学）の特許抄録 3,041 件からは 404 個の階層関係が抽出されたが、階層関係として適切なものは約 27% 程度であった [15]。

おわりに

これまで知識を構造化するための手法の提案と実装、そして作成した概念構造の利用の研究を行ってきた。各種意味関係抽出から、統合、そしてその利用まで一通りのプロトタイプシステムを作成した。しかし、研究の土台となる各種意味関係の抽出精度がまだ十分なものではなく、精度改善手法の提案と実装が必要である。また、意味関係の統合によって生じる矛盾（例えば、ある用語間に同値関係と階層関係の両方が存在）の検出および解消方法について研究を行う予定である。

文献

1) 中野美由紀 , 山名早人 (2015) 特集：ビッグデータがもたらす超情報社会 – すべてを視る情報処理技術：基盤から応用まで –. *情報処理* **56**：956-997.
2) 栗原　聡 , 山川　宏 , 長野　徹 , 坊農真弓 (編) (2016) 特集：人工知能学会共同企画 – 人工知能とは何か ?. *情報処理* **57**：950-987.
3) 森本貴之 , 淺川直輝 , 後藤智範 , 藤原　譲 (2002) 概念構造生成のための階層関係自動抽出法に関する検討 . *情報知識学会誌* **12**：80-87.
4) Hindle D (1990) Noun classification from predicate-argument structures. In: *Prc of 28th Annual Meeting of ACL*. pp. 268-275.
5) 村上明子 (2000) 特定分野における依存構造を用いた同義語抽出 . *情報処理学会第 61 回（平成 12 年後期）全国大会講演論文集* . 2T-02.
6) 梁　冰 , 豊田樹生 , 宇津呂武仁 , 山本幹雄 (2012) 対訳特許文を用いた同義対訳専門用語の推移的収集 . *言語処理学会第 18 回年次大会発表論文集.* pp.693-696.
7) 森本貴之 , 後藤智範 , 藤原　譲 (2003) 同値関係自動抽出法に関する検討 . *情報処理学会第 65 回 (平成 15 年) 全国大会講演論文集 (3).* pp. 31-32.
8) 森本貴之 , 藤原　譲 (2005) グラフ構造に基づく同値関係自動抽出手法の改善 . *情報知識学会誌* **15**：1-11.
9) 石川大介 , 池村匡哉 , 近藤雄裕 , 杉田勝彦 , 森本貴之 , 藤原　譲 (2001) SS-SANS 法を用いた意味関係の自動抽出 . *情報処理学会第 62 回 (平成 13 年前期) 全国大会講演論文集 (3).* pp. 207-208.
10) 森本貴之 , 藤原　譲 (2000) 情報の構造化とその実装に関する検討 . *情報処理学会第 61 回 (平成 12 年後期) 全国大会講演論文集 (3).* pp. 111-112.
11) Maeshiro T, Morimoto T, Shimohara K and Fujiwara Y (2000) Knowledge infrastructure for bioinformatics based on homogenized bipartite model. *Intl. Forum on Info. and Docum*. **25**:1-18.
12) 森本貴之 , 近藤雄裕 , 石川大介 , 藤原　譲 (2001) 意味関係に基づく概念構造を利用した情報検索システム . *情報処理学会第 63 回 (平成 13 年後期) 全国大会講演論文集 (3).* pp. 157-158.
13) 森本貴之 , 後藤智範 , 藤原　譲 (2003) 階層関係自動抽出法の改善に関する検討 . *情報知識学会第 11 回 (2003 年度) 研究報告会講演論文集* . pp. 45-48.
14) 森本貴之 , 後藤智範 , 藤原　譲 (2003) 階層関係自動抽出法の改善とその実装 . FIT2003 *情報科学技術フォーラム 一般講演論文集 第 2 分冊.* pp. 13-14.
15) 石川大介 , 森本貴之 , 石塚英弘 , 宇陀則彦 , 藤原　譲 (2004) 特許文献からの医学用語階層関係の抽出. *情報知識学会誌* **14**：33-36.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) : 247-249 (2017)

■ Educational Paper ■

Active Learning by Knowledge-Constructive Jigsaw Applied to English for Science and Technology

Tsuyoshi Watanabe[1, 2]

[1] Department of Information Science, Faculty of Sciences, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: twatanabe@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Active learning is successfully applied to the English for Science and Technology (EST) courses by employing the Knowledge-constructive Jigsaw method. EST courses, offered by the Faculty of Science, need to cover not only the language aspect but also the science and technology aspect as English for Specific Purpose (ESP). The method is shown to be effective to realize self-directed learning for students of diversified level.

Keywords: english for specific purpose, active learning, jigsaw method, collaborative learning, learning science

Introduction

One of the most important mission of university education is to prepare students for the globalized world in the 21st century today. To fulfill the mission, education should change its priority to focus on methods to develop collaborative and transferrable skills in learner-centered manner[1)].

To accomplish the mission, Kanagawa University has set a goal of education for its science students to develop global communication capability and broad knowledge of science[2)] and offers two kinds of courses. First, General English courses are offered in 4 levels: beginners, basic, intermediate and advanced, and are taught campuswide in all departments. Second, EST courses are offered by the Faculty of Science to sophomores in science as specialized subjects in the first and second semester. Some of the General English courses are set to be prerequisites for EST.

EST has two objectives to meet the above mentioned goal. First, the courses should develop enough English proficiency to study science . Second, they should give general knowledge and broad view of science to students and motivate them to study science in their respective discipline.

In order to fulfill these objectives, both teaching materials and methods should be devised to meet the need of the students.

Requirement for teaching

EST aims to prepare students to comprehend and use college-level science material in English[3)]. Students are expected to think critically with vocabulary and expressions used frequently in scientific discourse. However, when we consider students' English proficiency level, the EST courses need to have remedial English lessons with scientific materials to fill the gap between general English and academic English.

As for the students' level of proficiency, very few students have passed Grade 2 or Grade Pre-2 of English Proficiency Test (Eiken, or Kogyo Eiken); the average proficiency level is presumably around Grade 3. Their vocabulary level is roughly limited around 3,000, which is far from satisfactory to comprehend academic English. Most of them have never read English writings that have more than two pages. They find it very hard to understand complex and compound English sentences. They need to review English grammar of secondary school level. The average time spent on preparation and review of the class is less than one hour per week[4)]. With these problems, more than half of the students do not like English according to the survey conducted at the beginning of each term. Therefore, it is necessary to have a new teaching method to encourage students to engage themselves in EST courses more actively.

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

Lesson Design of EST

The English Contents

As remedial steps for English, the extensive grammatical areas are covered to enhance reading ability: sentence patterns, auxiliary verbs, relative pronouns, relative adverbs, infinitives, gerunds, participial construction, conjunctions, prepositions, formal subject and formal object, punctuations. Those remedial English grammar items are lectured to students to answer the questions raised by students. Questions vary from English grammar, parsing of complex sentence and difference between similar vocabularies to American culture for example.

A vocabulary test from the previous lesson is conducted at the beginning of the lesson so that they are supposed to review the text every time.

Other language skills as pronunciation, listening, speaking and presentation are covered by watching short science videos from publicly available media. Also students practice reading aloud while checking their answers and their pronunciation is checked and corrected. Because the major goal of the course is for Science and Technology, not much time is allocated to listening and speaking skills; they are expected to be covered more in the general English courses.

Scientific and Technological Contents

Extensive areas of scientific topics are covered in order to give students broad and the latest knowledge of science and technology in general as shown in Table 1.

Table 1. Scientific and technological topics

Scientific discipline	Topic examples
physics	dark matter and dark energy, extraterrestrial life, plasma
chemistry	minus ion, polymers
biology	biotechnology, GM food, human evolution, stem cells, parasitism
neuroscience	brain and sarcasm, intentions, brain regeneration
psychology	panic experiment
earth science	global warming and global dimming, dust cloud
information	browser, passwords, robotics, Linux
gerontology	universal design
science education	science and math education

Teaching method applied to EST

Active learning by knowledge-constructive jigsaw method

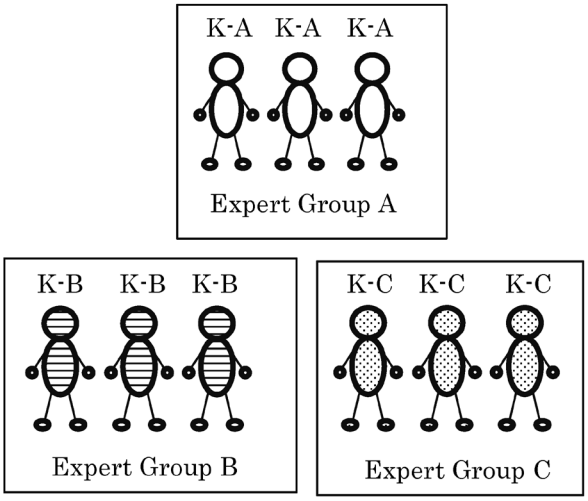
Acollaborative learning method named knowledge-constructive jigsaw is applied to ESTs to help students with the above-mentioned characteristics engage themselves in learning. This method is one of the collaborative, active learning methods developed to generate self-directed learning by integrating the diverse knowledge and experience of students with varied backgrounds[5, 6]. In this method, students form two kinds of groups, namely "expert group" and "jigsaw team." These groups are formed at the beginning of the lesson at every class because predetermined groups will often fail to balance due to unstable attendance of students.

The five-step process of the knowledge-constructive jigsaw method is described below.

First, several questions are presented regarding the scientific topic of the lesson and students try to answer them with their existing knowledge before reading the essay. These questions are created so that they arose students' interest in the topic and motivate them to collaborate with other members of the group. The same questions are to be asked again after they finish reading the essay in the later part of the lesson.

Second, students form "expert groups" of either three or four depending on the length of the essay and different portions of the essay which are divided by paragraph in advance are assigned to those groups as shown Fig.1. By explaining to others what they understand or asking what they do not understand and exchanging feedbacks based on students' diversified points of view and knowledge, they collaborate in the expert group. This collaboration help students understand their portion more fully enough for them to later explain it to other members of the "jigsaw team."

Third, groups are rearranged into "jigsaw teams," each of which will comprise students from different "expert groups" as shown Fig.2. Here, they explain to other members of the group the knowledge they acquired in their respective "expert groups", and through this collaboration, they piece together the



K-A:Knowledge A, K-B:Knowledge B, K-C:Knowledge C

Fig. 1. Expert Group Activity.

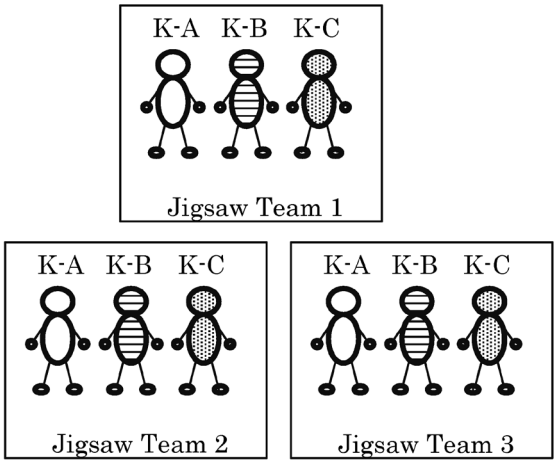


Fig. 2. Jigsaw Team Activity.

whole picture of the essay.

Then, a few groups are selected to present their understanding and comments, and students discuss across groups.

Finally, students think again about the initial questions from a broader point of view and students come up with answers which are much different from the initial ones. Those "before" and "after" answers are compared with each other and the improvement of the answer represents knowledge constructed by students themselves in the lesson.

Results

Active discussions among students are observed most of the time during those collaborative group activities. According to the class survey, more than half of the students responded with "want to learn more by this method." Some even commented that they started to like learning English.

Conclusion

The knowledge-constructive Jigsaw method is successfully applied to EST courses for the university science students. Considering the successful application of the method to EST course in adult class[7], it can be said that jigsaw method can be successfully applied to EST courses for students of various generations.

The encouragement the students have received through active classroom participation might lead them to keep learning academic English to use college-level science materials.

Future work

The areas of scientific contents need to be expanded to include the latest innovation such as artificial intelligence. Also better division of knowledge needs to be continuously researched for EST. Finally, the classroom needs to be equipped with movable desks and chairs with casters in place of fixed ones to better facilitate group activity.

References

1) Griffin P, McGaw B and Care E (2012) *Assessment and Teaching Of 21st Century Skills*. Springer, Netherlands.
2) Curriculum Policy, Faculty of Science, Kanagawa University 2017.
3) Celce-Murcia M (2001) *Teaching English as a Second or Foreign Language*, *Third Edition*. Heinle & Heinle, Boston, MA.
4) Student survey conducted in 2016 by academic affairs, Kanagawa University.
5) Miyake N (2001) The complex jigsaw as an enhancer of collaborative knowledge building in undergraduate introductory cognitive science courses. *Euro CSCL* 2001.
6) Miyake N and Kirschner P (2014) The social and interactive dimensions of collaborative learning. In: *The Cambridge Handbook of the Learning Sciences, Second Ed*. Sawyer K., ed., Cambridge University Press, Combridge. pp. 418-438.
7) Watanabe T and Hirai M (2016) Developing a reading comprehension course in ICT using authentic materials. *Annual Report of JACET SIG on ESP* **18**: 34-37.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：251-255 (2017)

■原　著■

希ガスクラスターの構造とギブズ自由エネルギー

天野　力[1,2]

The Structures of Rare Gas Clusters and Gibbs Free Energy

Chikara Amano[1,2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: amano@kanagawa-u.ac,.jp

Abstract: The relative stability between the icosahedral and c.c.p. cuboctahedral structure for argon, krypton, and xenon clusters was studied by calculating the Gibbs free energy values of the closed-shell clusters for the number of atoms per cluster, $N \leqq 1415$. The values indicated the stability of the icosahedral structure. These results agree with the calculations of classical binding energy values and the electron diffraction experiments of argon clusters for $N \leqq 750$. The indices based on the Gibbs free energy for the relative stability of the icosahedral structure quantitatively agree with those based on classical binding energy values. Thus, the agreemetnt leads to the suggestion that the structural transition to the c.c.p. cuboctahedral structure may occur in the range N=8217-10179. This has not been confirmed since the interpretation of experimental results in this range is complex.
Keywords: cluster structure, Gibbs free energy, rare gas, Lennard-Jones potential, icosahedron, ccp cuboctahedron

序論

電子回折の実験結果の解釈により、超音速ビーム中に生成した希ガスクラスターは原子数$N \leqq 750$で非結晶学的正二十面体構造（ich. と略記する）[1]。すなわちクラスターに特有の構造（クラスター構造）を取ることが示唆された[1-9]。また$2000 \leqq N$[6-8]、特に$N \cong 3000$では正二十面体構造を核に持つ立方最密構造（c.c.p.）の多重双晶[5]、そして$103 \leqq N \leqq 103$では立方最密構造、六方最密構造（h.c.p.）、およびランダム構造を含む複雑な構造（恐らく非平衡構造）[10]を取ると解釈された。

一方、古典力学に基づく結合エネルギーの計算により、希ガスクラスターの構造は原子数の増加に従って正二十面体構造から同じく非結晶学的な十面体構造を経て、c.c.p. 立方八面体構造（c.c.p. と略記する）に至ることが示された[10-14]。筆者は古典的結合エネルギーにゼロ点振動エネルギー補正を行った量子論的結合エネルギーを求め、N=13−1415の閉殻クラスターでは正二十面体構造の方が c.c.p. 立方八面体構造よりも安定であるという古典力学による結果と一致する結果を得た[15]。さらに、生成した希ガスクラスターは有限温度と有限圧力の平衡状態にあることを考えると、ギブズ自由エネルギー値を比較をして安定構造を決定しなければならないと思われる。本論文ではギブズ自由エネルギーを計算して、それらの値により希ガスクラスターの安定構造を検討する。

方法

正二十面体構造または c.c.p. 立方八面体構造を持つ1個の閉殻クラスターのヘルムホルツ自由エネルギー F を計算する。その後PV項を加えてギブズ自由エネルギー G を求める。ヘルムホルツ自由エネルギーは分配関数Zによりを次式で表される。

$$F = -kT\ln Z \qquad (1)$$

通常、分配関数Zは電子（結合）、振動、回転、並進の各自由度の分配関数$Z_{elc}, Z_{vib}, Z_{rot}, Z_{trs}$の積に分解される。

$$Z = Z_{trs}Z_{rot}Z_{vib}Z_{elc} \qquad (2)$$

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

その分解に従ってヘルムホルツ自由エネルギーは和に分解される。

$$F = F_{elc} + F_{vib} + F_{rot} + F_{trs} = -kT\ln Z_{elc} - kT\ln Z_{vib} - kT\ln Z_{rot} - kT\ln Z_{trs} \quad (3)$$

ヘルムホルツ自由エネルギーの電子エネルギーに関する部分は次式で与えられる。

$$F_{elc} = -kT\ln(e^{-\varepsilon_0/kT}) = \varepsilon_0 < 0 \quad (4)$$

ここで電子エネルギー ε_0 は、レナード-ジョーンズポテンシャルを用いた古典力学的結合エネルギーに振動ゼロ点エネルギーを加えたものである。超音速ビーム中のクラスターの温度 T としては 27 K[3] と 32 K[4] の値が報告されているので、本論文では 30.0 K の値を用いた。

ヘルムホルツ自由エネルギーの振動エネルギー部分は次式で与えられる[16]。

$$F_{vib} = kT\sum_{\alpha}\ln(1-e^{-h\omega_\alpha/2\pi kT}) \quad (5)$$

この式は多原子分子に関して任意の温度で成り立つ。α は基準振動を区別する番号である。

ヘルムホルツ自由エネルギーの回転エネルギー部分は次式で与えられる。

$$F_{rot} = kT\ln\frac{(h^2/8\pi^2 I)^{3/2}}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}} \quad (6)$$

この式は多原子分子に関して高温の場合で（実際にはかなり低温まで良い近似式である）かつ主慣性モーメント I が全て等しい球コマ分子に対して妥当な式である[17]。正二十面体構造と c.c.p. 立方八面体構造の閉殻希ガスクラスターはともに球コマ分子である。

最後にヘルムホルツ自由エネルギーの並進エネルギー部分は次式で与えられる。

$$F_{trs} = -kT\ln\left[eV\left(\frac{mkT}{h^2/2\pi}\right)^{3/2}\right] \quad (7)$$

ここで m は 1 個のクラスターの質量、V は 1 個の気体クラスターが占める空間の体積、e はネピア数である。体積 V はビーム中の原子密度の値 1×10^{12} atoms cm-3 [3] から求めた。この原子密度を構成原子数 N で割って各サイズのクラスター密度を計算した。クラスターのサイズ N 分布を考慮すると V は正確には求められないが、2 種の構造に関する Ftrs は等しいので安定性の比較に問題はないだろう。

ヘルムホルツ自由エネルギーに PV の値を加えると目的のギブズ自由エネルギーの値を得る。

$$G = F + PV \quad (8)$$

PV の値は気体の状態方程式 $PV=kT$ を用いて計算した。この値も 2 種の構造に関して等しいので安定性の比較に問題はない。

自由エネルギーの値は Table 1 の換算単位により計算した。

Table 1. Reduced units for Ar, Kr, and Xe[18]

unit	Ar	Kr	Xe
r_0 (/nm)	0.340	0.360	0.410
U_0 (/10^{-23} J)	166	236	305
m_0 (/10^{-26} kg)	6.6336	13.916	21.803
t_0 (/ps)	2.15	2.76	3.47

結果および討論

2 種の構造 c.c.p. と ich. に関する N=13-1415 の範囲にある 1 個の Ar, Kr, Xe 閉殻クラスターのギブズ自由エネルギー値（換算単位）を Table 2 中のセルの上段の値で示す。第 8 閉殻構造（N=2057）以上はメモリー容量の不足のため計算できなかった。有効桁数は Table 1 の値で決まるので 3 桁である。原因は不明であるが、c.c.p. 構造で N=13 の場合のゼロ点エネルギーの値は正しく求められなかった（並進と回転の 6 個の自由度のうち 1 つの自由度のエネルギーがゼロでなく小さな負の値を示した）ため、参考値として記号 * を付した。ギブズ自由エネルギーの値は 3 種の希ガスに関して等しく ich 構造の方が ccp 構造よりも安定であることを示した。この結果は古典的結合エネルギーによる比較、およびゼロ点エネルギー補正を含む量子論的結合エネルギーによる比較の結果と一致した。

Table 2 に於いて ich. 構造に属すセル中の下段の数値は相対的安定性を表す指数 S={E(ich)-E(ccp)/E(ich)}×100 [%] の値を示す。ここで E はギブズ自由エネルギーまたは古典的結合エネルギーを表す。ギブズ自由エネルギーによる S の値は N=147-1415 では希ガスの種類にほとんどよらないことを示した。それらの値は古典的結合エネルギーによる値とほぼ等しいので、ギブズ自由エネルギーの値からも N=8217-10179 の間で ich. から c.c.p. 立方八面体構造への転移が起きることが予想される。また転移が起きる原子数 N は Xe が最も小さく、Kr, Ar の順である。

実験は $N \leqq 750$ の場合は正二十面体[3,4]、$N \cong 3000$ では正二十面体を核に持つ c.c.p. 多重双晶[5-9]、$10^3 \leqq N \leqq 10^3$ の場合では c.c.p., h.c.p., およびラン

Table 2.　Gibbs free energies and classical binding energies for Ar, Kr, and Xe clusters

No. of atoms	c.c.p. Ar	c.c.p. Kr	c.c.p. Xe	c.b.e.	ich. Ar	ich. Kr	ich. Xe	c.b.e.
13	-50.0305*	-49.1447*	-48.1769*	-40.8844	-50.9842 1.9*	-50.8511 3.4*	-50.2829 4.2*	-44.3268 7.8
55	-257.438	-269.385	-274.505	-268.276	-265.374 3.0	-278.274 3.2	-283.892 3.3	-279.248 3.9
147	-786.613	-831.123	-851.794	-854.376	-806.981 2.5	-852.123 2.5	-873.079 2.5	-876.461 2.5
309	-1796.93	-1901.29	-1950.51	-1971.56	-1831.05 1.8	-1936.04 1.8	-1985.52 1.8	-2007.21 1.8
561	-3442.50	-3643.00	-3738.21	-3792.09	-3492.18 1.4	-3693.12 1.4	-3793.37 1.5	-3842.39 1.3
923	-5878.86	-6220.57	-6383.18	-6488.21	-5944.84 1.1	-6286.34 1.0	-6448.74 1.0	-6552.72 0.98
1415	-9261.15	-9798.08	-10053.8	-10232.1	-9343.71 0.88	-9878.51 0.81	-10133.5 0.78	-10308.8 0.74

Table 3.　Zeropoint energies for c.c.p. and icosahedral structures

No. of atoms	c.c.p. Ar	c.c.p. Kr	c.c.p. Xe	ich. Ar	ich. Kr	ich. Xe
13	6.152*	3.366*	2.077*	6.429	3.518	2.171
55	35.31	19.32	11.92	35.83	19.60	12.09
147	105.7	57.83	35.68	106.4	58.19	35.91
309	235.8	129.0	79.60	236.4	129.3	79.80
561	444.1	243.0	149.9	444.2	243.0	145.0
923	749.2	409.9	252.9	748.1	409.3	252.6
1415	1170	639.9	394.8	1167	638.2	393.8

Table 4.　Helmholtz free energies of vibration

No. of atoms	c.c.p. Ar	c.c.p. Kr	c.c.p. Xe	ich. Ar	ich. Kr	ich. Xe
13	-4.561	-3.941	-3.641	-2.369	-2.371	-2.409
55	-12.27	-11.71	-11.62	-9.767	-9.921	-10.22
147	-24.75	-25.17	-26.04	-23.74	-24.45	-25.47
309	-47.24	-48.79	-51.08	-46.32	-48.20	-50.65
561	-79.99	-83.57	-88.23	-79.48	-83.39	-88.20
923	-124.8	-131.6	-139.8	-125.2	-132.2	-140.6
1415	-183.6	-194.9	-208.2	-185.5	-196.9	-210.2

ダム構造を含む複雑な構造（恐らく非平衡構造）[10]と解釈されている。この論文のギブズ自由エネルギーの計算結果は平衡構造に関するものであり、$N \leqq 750$ の範囲で実験結果と一致するが、$3000 \leqq N$ の場合の実験結果とは比較できないものと思われる。

結論

アルゴン、クリプトン、キセノンに関する原子数 N $\leqq$ 1415 の範囲の閉殻クラスターのギブズ自由エネルギーの値の計算結果は、古典的結合エネルギーによるものと同様に、正二十面体構造の方が安定であることを示した。この結果は超音速ビーム中に生成したアルゴンクラスターの電子回折の実験の解釈と原子数 $N \leqq 750$ で一致する。ギブズ自由エネルギーに基づく正二十面体構造の相対的安定性の指標が古典的結合エネルギーに基づくものと定量的にほぼ一

Table 5. Helmholtz free energies of rotation

No. of	c.c.p.			ich.		
atoms	Ar	Kr	Xe	Ar	Kr	Xe
13	-3.289	-2.539	-1.357	-3.269	-2.525	-1.346
55	-4.213	-3.189	-1.859	-4.201	-3.180	-1.852
147	-4.831	-3.623	-2.196	-4.821	-3.616	-2.1909
309	-5.296	-3.950	-2.448	-5.286	-3.943	-2.443
561	-5.668	-4.212	-2.651	-5.659	-4.206	-2.646
923	-5.979	-4.431	-2.820	-5.970	-4.425	-2.816
1415	-6.246	-4.618	-2.965	-6.237	-4.612	-2.961

Table 6. Helmholtz free energies of translation

No. of	c.c.p. or ich.		
atoms	Ar	Kr	Xe
13	-7.698	-5.322	-4.508
55	-8.237	-5.702	-4.802
147	-8.605	-5.960	-5.002
309	-8.883	-6.156	-5.153
561	-9.107	-6.313	-5.275
923	-9.293	-6.444	-5.376
1415	-9.453	-6.556	-5.463

致したことから c.c.p. 立方八面体結晶構造への転移は N=8217-10179 の間で起きることが予想される。しかしこの範囲の実験結果の解釈は複雑であり、理論との比較は難しい。

文献

1) Audit P (1969) Liaisons intermoleculaires dans les jets supersoniques etude par diffraction d' electrons. *J. Phys-Paris* **30**: 192-202.
2) Farges J, Raoult B and Torchet G (1973) Crystalline and noncrysatalline effects in electron diffraction patterns from small clusters in an argon cluster beam. *J. Chem. Phys.* **59**: 3454-3458.
3) Farges J, de Feraudy MF, Raoult B and Torchet G (1983) Noncrystalline structure of argon clusters I. Polyicosahedral structure of Ar_N clusters, 20<N<50. *J. Chem. Phys.* **78**: 5067-5080.
4) Farges J, de Feraudy MF, Raoult B and Torchet G (1986) Noncrystalline structures of argon clusters. II. Multilayer icosahedral structure of Ar_N clusters 50<N<750. *J. Chem. Phys.* **84**: 3491-3501.
5) van de Waal BW (1996) No evidence for size-dependent icosahedral – fcc structural transition for rare gas clusters. *Phys. Rev. Lett.* **76**: 1083-1086.
6) Kovalenko SI, Solnyshkin DD, Bondarenko EA and Verkhovtseva ET (1997) Crystal phase formation and growth in rare-gas clusters. *Low Temp. Phys.* **23**: 140-144.
7) Kovalenko SI, Solnyshkin DD, Bondarenko EA, Verkhovtseva ET and Eremenko VV (1998) Electron diffraction study on the rise of crystal phase in rare-gas and nitrogen clusters. *J. Crystal Growth* **191**: 553-557.
8) Kovalenko SI , Solnyshkin DD and Verkhovtseva ET (2000) On the mechanism of transformation of icosahedral rare-gas clusters into fcc aggtrgations. *Low Temp. Phys.* **26**: 207-209.
9) van de Waal BW. Torchet G and de Feraudy MF (2000) Structure of large argon clusters ArN, 103<N<105: experiments and simulations. *Chem. Phys. Lett.* **331**: 57-63.
10) Hoare MR and Pal P (1972) Geometry and stability of spherical f.c.c. microcrystallites. *Nature Phys. Sci.* **236**: 35-37.
11) Xie J, Northby JA, Freeman DL and Doll JD (1989) Theoretical studies of the energetic and structures of atomic clusters. *J. Chem. Phys.* **91**: 612-619.
12) Raoult B, Farges J, de Feraudy MF and Torchet G (1989) Comparison between icosahedral, decahedral and crystalline Lennard-Jones models containing 500 to 6000 atoms. *Phil. Mag.* **60**: 881-906.
13) Amano C, Niina H and Mikami Y (2009) Molecular dynamics on silver cluster structures along the icosahedral noncrystalline and the cuboctahedral c.c.p. growth sequence. *J. Mol. Structure: THEOCHEM* **904**: 64-68.
14) Amano C, Mikami Y and Mochizuki M (2011) Shielded Lennard-Jones potentials and the crossover of structures of rare gas clusters. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **22**: 1-7.
15) Amano C (2016) Vibrational zero-poin energies and strucutures of rare-gas clusters. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **27**: 3-7.
16) Landau LD and Lifshitz EM (1969) *Statistical Physics.* Pergamon Press, Oxford.
17) Herzberg G (1991) *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*. Krieger Publishing Co. Malabar, Florida.
18) Stillinger FH and Stillinger DK (1990) Computational study of transition dynamics in 55-atom clusters. *J. Chem. Phys.* **93**: 6013-6024.

補遺

ギブズ自由エネルギーの計算に用いた調和近似によるゼロ点エネルギーの値を参考として Table 3 に示した。前に述べたように * 付きの値は参考値である。

2 種の構造のゼロ点エネルギーの値はほとんど等しい。振動および回転自由度に関するヘルムホルツ自由エネルギーの値を各々 Table 4 と 5 に示した。回転自由度に関する自由エネルギーの値は 2 種の構造でほとんど等しく、その差は 0.6-0.1 % であった。並進自由度に関するヘルムホルツ自由エネルギーの値を Table 6 に示した。2 種の構造に関して同じ値であったので一方のみを示した。最後に PV 項の値は 0.2495 (Ar), 0.1755 (Kr), 0.1358 (Xe) であった。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：257-260 (2017)

■原　著■

パリトキシンの SDS-PAGE 解析

上村大輔 [1, 2, 3]　阿部孝宏 [1, 2]　内藤隆之 [1, 2]

SDS-PAGE Analysis of Palytoxin

Daisuke Uemura[1, 2, 3], Takahiro Abe[1, 2] and Takayuki Naito[1, 2],

[1] Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Hiratsuka-City Kanagawa, 259-1293, Japan
[2] Research Institute of Natural Drug-Leads, Kanagawa University, Hiratsuka-City Kanagawa, 259-1293, Japan
[3] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: uemurad@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Many natural products have been isolated from various marine organisms. These natural products, especially huge polyol and polyether compounds, are expected to be promising drug-leads. On the other hand, the accumulation of these compounds in fish and shellfish can cause food poisoning in humans. Therefore, the development of effective methods for the detection of these compounds is important from both academic and public health perspectives. We subjected palytoxin to SDS-PAGE analysis, which is very easy, quick, and inexpensive, to determine whether this approach could be effective for detecting huge natural polyol products. We were able to detect a band of palytoxin by SDS-PAGE analysis, which demonstrated that SDS-PAGE could be useful for detecting polyol and polyether compounds.
Keywords: palytoxin, sds-page, scc

はじめに

1975 年以後、多くの天然物が様々な海洋生物から単離されてきた。特に、symbiodinolide、halichondrin、ciguatoxin、maitotoxin などの「超炭素鎖化合物」“super-carbon-chain compounds”（SCCs）と呼ばれる [1)]、酸素原子で官能化された長い炭素主鎖からなる巨大ポリオールおよびポリエーテル化合物は、天然物化学分野における最も魅力的な分子である [2-8)]。最近、このような二次代謝産物の一次生産体は微細藻類、細菌および真菌であり、共生、食物連鎖等によって蓄積することが示唆されている [9-12)]。 これらの海洋生物には、これらの明確な毒素の未知の誘導体も含まれているため、SCC をより効果的に検出して天然物化学の研究を支援する方法を改善することが重要である。

地球温暖化によって、これらの SCC の魚介類への蓄積はますます一般的になってきている。 これらの蓄積は、海洋毒素のような人体に有害な物質の存在を考慮すると特に重要である。 これらの有害な化合物の 1 つは、イワスナギンチャク（Zoanthidae）の仲間から単離されたパリトキシン（PTX）である [13-16)]。 PTX [MW 2680、マウスに対する 450ng / kg の LD_{50} 値] は、親水性および疎水性の 2 つの領域を有する大きくて非常に複雑な分子である（Fig. 1）。 PTX は、Na / K ポンプを非特異的イオンチャネルに変換する全く独自の機能を持っている [17-20)]。近年、日本政府は PTX が *Aluterus scriptus*、*Ostracion immaculatus*、*Scarus ovifrons* のような魚に生物濃縮していることを警告している。このような理由から、環境保健を促進するために PTX を簡単かつ迅速に検出する方法を特定することは重要になっている。

このような海洋生物が持つ生理活性物質は現在、マウスバイオアッセイ、溶血アッセイ、細胞毒性アッセイなどのインビボアッセイの使用 [21-26)]、および HPLC、蛍光と結合した LC（LC-FLD）および MS / MS（LC-MS / MS）などの化学的 / 分析的方法で検出されている [27,28)]。これらの方法は非常に高性能であるが、高価な機器を必要とする。 したがって、安価で簡便で迅速な検出のためのアッセイ方法の開発がますます求められている。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

そこで私達は、ドデシル硫酸ナトリウム - ポリアクリルアミドゲル電気泳動（SDS-PAGE）に注目した。この手法は低コスト、簡便性および迅速性のためにSCCの検出に適切であると考えた。しかしながら、これまで蛇毒等の高分子量タンパク以外に実験例は無く、先ず非タンパク性天然物がSDS-PAGE分析によって検出できるかどうかを確認する必要があった。

この研究の目的は、ポリアクリルアミドゲル中のPTXの移動度に基づく検出方法を設計することである。

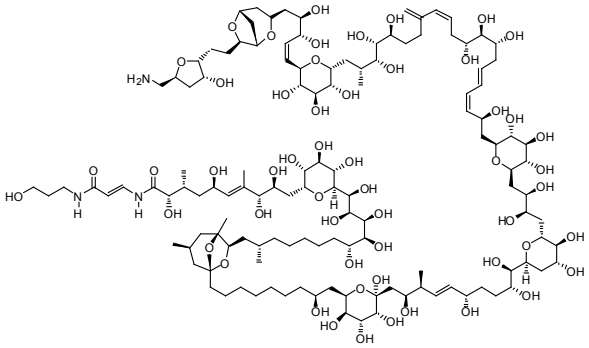


Fig. 1　Structure of palytoxin.

材料と方法

パリトキシンの抽出・精製

抽出と分離は定法に基づいて行った[29]。沖縄の石垣島の海岸から、イワスナギンチャク（*Palythoa tuberculosa*）を採集した。イワスナギンチャクをEtOHで抽出し、抽出物を濾過し、濃縮した。抽出液を逆相オープンカラムクロマトグラフィー（ODSシリカゲル、EtOH-H_2O）により分画した。この抽出物には、ホモ - パリトキシン、ビス - ホモ - パリトキシン、ネオ - パリトキシン、およびデオキシ - パリトキシンを含む、様々なパリトキシンの誘導体が含まれていた。次いで、逆相HPLC（三菱化学、GEL CQP30; EtOH-H_2O）によりさらに単離し、精製されたPTXを得た。単離されたパリトキシン試料を、スペクトル分析を用いて確認した。

パリトキシンのSDS-PAGE解析

単離されたパリトキシンを蒸留水に溶解した。この試料に2×試料緩衝液（Tris-HCl pH6.8 0.25M、グルコース20%、SDS 8%、ブロモフェノールブルー0.02%）を添加した。試料混合物を95℃で5分間加熱し、次いで氷冷水中で15分間冷却した。今回SDS-PAGEにおいて、精製PTXは非還元条件下（β - メルカプトエタノールなし）で分析した。精製されたPTXをTricine-SDS-PAGEゲル上に流した。PTXはT5 / C3スタッキングゲル上で分離し、T18 / C6分離ゲルは3xゲル緩衝液（Tris-HCl pH8.45 3M）で分離した。分離ゲルに4M尿素を添加した。緩衝液はそれぞれ、陰極緩衝液（Tris-HCl pH8.30 100mM、Tricine 100mM、SDS 0.1　%、TEFCO、Japan）および陽極緩衝液（Tris-HCl pH8.90 200mM）を用いた。低分子量タンパク質の分解能を高めるために、トリシンをグリシンに置き換えた[30]。尿素はより低分子量のバンドを鮮明にし、小分子化合物の電気泳動移動度を減少させるために重要である[31]。電気泳動条件は、最初に50Vに設定し、試料が完全に分離ゲルに達するまでこの電圧に維持した。ブロモフェノールブルーがゲルの終わりに達するまで、次の電圧は150Vに設定した。標準的なプロトコールを用いてゲルを銀染色した。

結果

Tricine-SDS-PAGE法および銀染色法でPTXを解析した結果、アクリルアミドゲル上に分子量の異なる2つのバンドが検出された（Fig. 2）。一方のバンドは3.5 ー 6.5kDaの範囲にあり、他方のバンドは1.4 ー 3.5kDaの範囲であった。本研究において、最初は定法に基づきアクリルアミドにグリセロールを添加したが、低分子側のバンドを確認することが

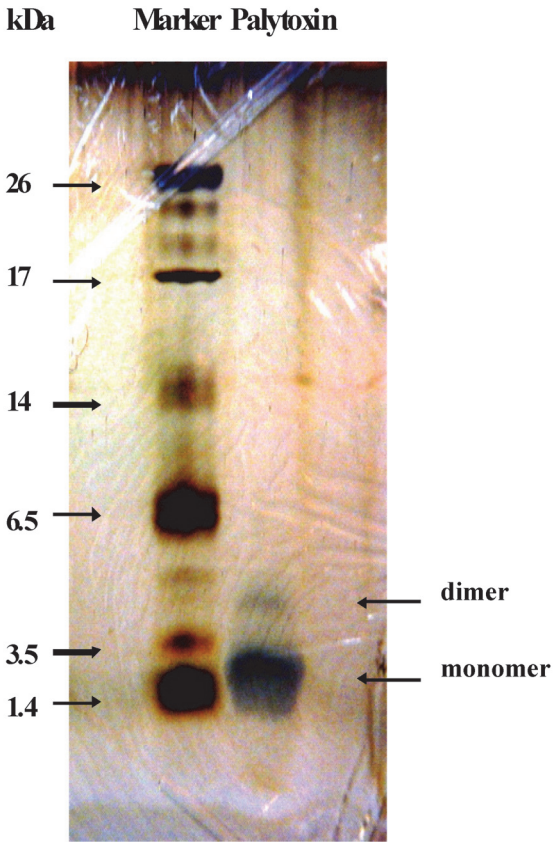


Fig. 2　SDS-PAGE analysis of palytoxin.

できなかった。一方、グリセロールの代わりに尿素を加えたところ、図に示すように低分子量側のバンドを確認することができた。SCC の分析において、トリシン一尿素法が有効であることを確認することができた。また、電気泳動後の染色に関して、PTX のもつ水酸基を標的に銀染色法を用いることにした。しかしながら、ペプチドと異なり感度は著しく低かった。そこで発色溶液との反応時間を調節することで、問題を解決することに成功した。その際、マーカーや試料の濃度を調整することでバックグラウンドを抑え、バンドを検出することに成功した。

討論

この研究で解決すべき問題は、SCC がタンパク質性化合物では無いため、タンパク質マーカーと異なる移動度を有する場合、タンパク質マーカーを用いて標的バンドを帰属できない可能性があることである。 したがって、私達はタンパク質マーカーと比較して分子量から予測される位置に PTX のバンドが存在するかどうかを調べる必要がある。 次に解決すべき問題は、SCC はポリオールとポリエーテル化合物であり、一般的な SDS-PAGE のサンプルであるタンパク質と同様に PTX を染色して検出できるかどうか不明なことである。 特に SCC は一般的な SDS-PAGE 分析のサンプルとしては非常に小さいことも問題である。そのため、私達は検出方法も検討する必要があった。

前述したように、精製 PTX サンプルを用いたにもかかわらず、この Tricine-SDS-PAGE 分析では、アクリルアミドゲル上に分子量の異なる 2 つのバンドが検出された（Fig. 2）。一方のバンドは 3.5 ー 6.5kDa の範囲にあり、他方のバンドは 1.4 ー 3.5kDa の範囲であった。私達は以前に、X 線小角散乱（SAXS）による PTX の形状を調べたところ、PTX が水溶液中に二量体を形成することが明らかにしている [32,33]。したがって、本研究の結果は PTX がその形態に従って 2 つの異なる分子量を示すことが現れた結果だと予測した：PTX 単量体は 2680、PTX 二量体は 5360 である。実際に、低分子量側のバンドの分子量は、タンパク質マーカーによって計算された近似曲線を使用して予想される単量体型の PTX の分子量に非常に近い。一方、もう片方のバンドから予想される分子量は、二量体型の PTX より幾分小さい。今後この仮説を明らかにするために、より多くの分析が必要である。

PTX はポリオール化合物であり、ポリペプチドを含まない。したがって、SDS-PAGE 解析で一般的な CBB 染色は PTX の染色には適切ではない。一方、PTX には多くの水酸基が存在するため、私達は銀染色法を用いることでアクリルアミドゲル上の PTX を検出する事に成功した。この結果は、銀染色が SDS-PAGE 分析において SCC を染色するのに適切であることを示唆した。この SDS-PAGE 法をさらに改良すれば、粗抽出物を分離することができ、化学分析と組み合わせて使用することで、未知サンプルをより容易に同定することができると私達は考えている。

おわりに

私達は、SDS-PAGE 法が巨大なポリオール天然物を検出するのに有効であるかどうかを決定するために、非常に簡単で、迅速で、安価である SDS-PAGE法をパリトキシン分析に適応してみた。結果、私達は SDS-PAGE 分析によってパリオトキシンのバンドを検出することができ、SDS-PAGE 法がポリオール及びポリエーテル化合物の検出に有用であることを示すことができた。今後は CBB 等の染色法を導入することでポリオール以外の天然物の検出方法も開発していく。

この SDS-PAGE 法をさらに改良することで、多様な天然由来のサンプルをより容易に同定することが期待される。

謝辞

本研究は、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「太陽光活用を基盤とするグリーン / ライフイノベーション創出技術研究拠点の形成」、科研費（A）「25242069」の助成を受けて遂行されたものです。また、本研究を進めるに当たり、神奈川大学理学部大平剛先生、安達健先生に多大なご助力をいただきました。深く感謝いたします。

文献

1) Uemura D (1991) Antitumor polyethers. In: *Bioorganic Marine Chemistry*. Scheuer PJ, ed., Springer-Verlag Press, Berlin, Heidelberg. pp.1-31.
2) Kita M, Ohno O, Han C and Uemura D (2010) Bioactive secondary metabolites from symbiotic marine dinoflagellates: Symbiodinolide and durinskiols. *Chem. Rec.* **10**: 57-69.
3) Uemura D, Kita M, Arimoto H and Kitamura M (2009) Recent aspects of chemical ecology: natural toxins, coral communications, and symbiotic relationships. *Pure Appl. Chem.* **81**: 1093-1111.
4) Kita M and Uemura D (2007) Diverse chemical structures and bioactivities of marine toxin: palytoxin and symbiodinolide. In: *Seafood and Freshwater Toxins. Pharmacology, Physiology and Detection, 2nd edition*. Botana LM, ed., Taylor & Francis/CRC Press, Boca Raton. pp. 665-672.

5) Yasumoto T and Murata M (1993) Marine Toxins. *Chem. Rev.* **93**: 1897-1909.
6) Murata M and Yasumoto T (2000) The structure elucidation and biological activities of high molecular weight algal toxins: maitotoxin, prymnesins and zooxanthellatoxins. *Nat. Prod. Rep*. **17**: 293-314.
7) Uemura D (2006) Bioorganic studies on marine natural products-diverse chemical structures and bioactivities. *Chem. Rec.* **6**: 235-287.
8) Kita M and Uemura D (2005) P-56 (-)-Ternatin exhibiting inhibitory effect of fat accumulation from the mushroom Coriolus versicolor. *Chem. Lett*. **34**: 454-459.
9) Shimizu Y (1993) Microalgal metabolites. *Chem. Rev.* **93**: 1685-1698.
10) Shimizu Y (1996) Microalgal metabolites: A new perspective. *Annu. Rev. Microbiol*. **50**: 431-465.
11) Shimizu Y (2003) Microalgal metabolites. *Curr. Opinion Microbiol*. **6**: 236-243.
12) Daranas AH, Norte M and Fernández JJ (2001) Toxic marine microalgae. *Toxicon* **39**: 1101-1132.
13) Moore RE and Scheuer PJ (1971) Palytoxin: a new marine toxin from a coelenterate. *Science* **172**: 495-498.
14) Uemura D, Ueda K, Hirata Y, Naoki H and Iwashita T (1981) Further studies on palytoxin. II. structure of palytoxin. *Tetrahedron Lett*. **22**: 2781-2784.
15) Moore RE and Bartolini G (1981) Structure of palytoxin. *J. Am. Chem. Soc.* **103**: 2491-2494.
16) Cha JK, Christ WJ, Finan JM, Fujioka H, Kishi Y, Klein LL, Ko SS, Leder J, McWhorter WW, Pfaff KP. Jr., Yonaga M, Uemura D and Hirata Y (1982) Stereochemistry of palytoxin. Part 2. C1-C6, C47-C74, and C77-C83 segments. *J. Am. Chem. Soc.* **104**: 7364-7367.
17) Habermann E (1989) Palytoxin acts through Na+, K+-ATPase. *Toxicon* **27**: 1171-1187.
18) Artigas P and Gadsby DC (2003) Na+/K+-pump ligands modulate gating of palytoxin-induced ion channels. P*roc. Natl. Acad. Sci. USA*. **100**: 501-505.
19) Artigas P and Gadsby DC (2004) Large diameter of palytoxin-induced Na/K pump channels and modulation of palytoxin interaction by Na/K pump ligands. *J. Gen. Physiol.* **123**: 357-376.
20) Ito K, Toyoda I, Higashiyama M, Uemura D, Sato MH, Yoshimura SH, Ishii T and Takeyasu K (2003) Channel induction by palytoxin in yeast cells expressing Na+,K+-ATPase or its chimera with sarco/endoplasmic reticulum Cas+-ATPase. *FEBS Lett.* **543**: 108-112.
21) Habermann E, Ahnert-Hilger G, Chhatwal GS and Beress L (1981) Delayed haemolytic action of palytoxin. General characteristics. *Biochim. Biophys. Acta*. **649**: 481-486.
22) Louzao MC, Ares IR, Cagide E, Espiña B, Vilariño N, Alfonso A, Vieytes MR and Botana LM (2011) Cytotoxic effect of palytoxin on mussel. *Toxicon* **57**: 460-469.
23) Louzao MC, Espiña B, Cagide E, Ares IR, Alfonso A, Vieytes MR and Botana LM (2010) Cytotoxic effect of palytoxin on mussel. *Toxicon* **56**: 842-847.
24) Lau CO, Tan CH, Khoo HE, Yuen R, Lewis RJ, Corpuz GP and Bignami GS (1995) Lophozozymus pictor toxin: a fluorescent structural isomer of palytoxin. *Toxicon* **33**: 1373-1377.
25) Cagide E, Louzao MC, Espina B, Vieytes MR, Jaen D, Maman L, Yasumoto T and Botana LM (2009) Production of functionally active palytoxin-like compounds by Mediterranean Ostreopsis cf. siamensis. *Cell Physiol. Biochem*. **23**: 431-440.
26) Espina B, Cagide E, Louzao MC, Fernandez MM, Vieytes MR, Katikou P, Villar A, Jaen D, Maman L and Botana LM (2009) Specific and dynamic detection of palytoxins by in vitro microplate assay with human neuroblastoma cells. *Biosci. Rep*. **29**: 13-23.
27) Dubois JM and Cohen JB (1977) Effect of palytoxin on membrane and potential and current of frog myelinated fibers. *J. Pharmacol. Exp. Ther*. **201**: 145-148.
28) Ito K, Karaki H, Ishida Y, Urakawa N and Deguchi T (1976) Effects of palytoxin on isolated intestinal and vascular smooth muscles. *Jpn J. Pharmacol.* **26**: 683-692.
29) Hirata Y and Uemura D (1985) Toxic compounds of palythoa tuberculosa (coelenterata), palytoxin and its analogs, *YAKUGAKU ZASSHI* **105**: 1-10.
30) Schagger H and von Jagow G (1987) Tricine-sodium dodecyl sulfate-polyacrylamide gel electrophoresis for the separation of proteins in the range from 1 to 100 kDa. *Anal. Biochem*. **166**: 368-379.
31) Jiang S, Liu S, Zhao C and Wu C (2016) Developing protocols of tricine-SDS-PAGE for separation of polypeptides in the mass range 1-30 kDa with minigel electrophoresis system. *Int. J. Electrochem. Sci*. **11**: 640-649.
32) Inuzuka T, Fujisawa T, Arimoto H and Uemura D (2007) Molecular shape of palytoxin in aqueous solution. *Org. Biomol. Chem*. **5**: 897-899.
33) Uemura D (2010) Exploratory research on bioactive natural products with a focus on biological phenomena. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **86**: 190-201.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：261-265 (2017)

■教育論文■

反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (1)

加部義夫 [1, 2]

Organometallic Chemistry Based on Reaction Types and Anecdote of Discoveries (1)

Yoshio Kabe[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kabe@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Organic compounds containing carbon-metal bonds are called organometallic compounds. Such compounds have been known and studied since the 19th century and have been widely used to transform in modern organic chemistry. Many educational benefits arise from the use of reaction types and anecdote of discoveries for undergraduates and graduates in classes of organic and organometallic chemistry. As the first part of this approach, this reports deals with typical elements or metals i.e. Zn, Mg, Li, Cu, and P and Gilman's categorized preparation of organometallic reactions into four reaction types, i.e., direct method, metalation, halogen-metal exchange, metal-metal exchange (transmetalation). Grignard adopted the direct method for an organomagnesium compound (now called a Grignard reagent). Ziegler also applied the same method for oraganolithium compounds in hydrocarbons as a solvent different to the Grignard reagent in ether. Using organolithium compounds, Gilman and Wittig discovered o-metalation and halogen-metal exchange reactions, which exceed the application of the Grignard reaction. In chemistry of organolithium compounds, Wittig serendipitously discovered the P-ylid olefination reaction of carbonyl compounds (now called the Wittig reaction) and benzyne formation. The reaction of P-ylid with carbonyl compounds undergoes a second type of addition elimination reaction. The dehydration reaction is important for the preparation of peptides, nucleotides, and penicilines. Todd, Kohrana and Sheehan discovered and developed acid anhydride-type reagents such as dicyclohehxyl carbodiimide (DCC) as dehydration reagents. Mukaiyama and his group found the oxidation and reduction-type reaction using triphenylphosphine with azodicarboxylic ester (so called Mitsunobu reaction), in which the Arbzov-type reaction of alkoxyposphonium takes place.
Keywords: organometallic compounds, Zn, Mg, Li, Cu, P

はじめに

著者は、20 年以上前（1997 年）から大学専門課程で有機金属化学を講義してきている。講義をはじめて 2 年目に「化学と教育」誌に「反応の分類による現代化学入門」という教育論文を書いた [1]。その教育論文の目的は「化学と教育」の読者である高校の理科教員に現代有機化学を理解してもらうためであった。普通大学の学部の有機化学では、反応機構を勉強し、膨大な数の有機反応を求電子剤と求核剤と反応のタイプに（置換、付加、脱離、付加脱離）などに分類して考えながら理解することを学ぶ。その上で余裕があれば有機金属化学が教えられ、その教え方については千差万別である

先の教育論文では学部の有機化学では実現できない３つのタイプの有機反応が、典型元素や遷移金属元素を用いて可能となることを示し、現代有機化学には有機金属化学の知識が必要不可欠であること、むしろ現代化学と有機金属はイコールであることを示した。そうすることで学部の有機化学と有機金属

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

化学のつながりをつけようとした。

本稿では、この 20 年間の有機金属化学の教育の成果として、有機金属化学を遷移金属と典型金属（元素）について、その特徴的な「反応のタイプ」を解説するとともに、重要な有機金属の反応について具体例を示す。さらにその発見者や発見の「エピソード」も紹介し、専門外の読者に親しみやすいように配慮して、比較的初学者も読了できるような教育的な 2 次文献（読みのもの）も含めて引用文献として収録した。

典型金属（元素）の化学

もっとも古い有機金属は 1849 に Frankland により合成されたジアルキル亜鉛化合物やジアルキル水銀化合物である。その後、1900 年に Grignard によりハロゲン化アルキルマグネシウム（RMgX）試薬や 1930 年に Ziegler たちよりアルキルリチウム化合物が合成されるにおよんで、1954 年 Gilman らは有機金属化合物が生成する反応のタイプが体系的に 4 つに分類できることを示した（図 1 参照）[2,3]。

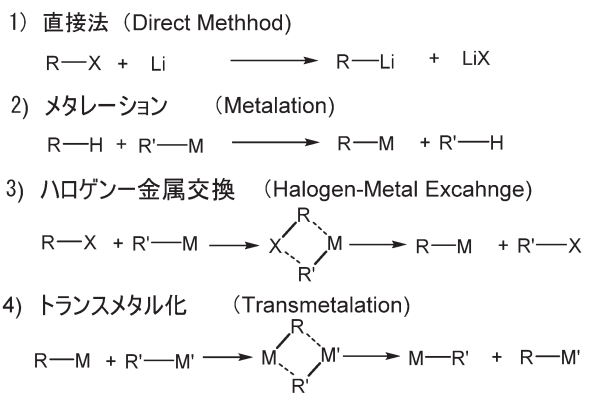


図 1. 有機金属反応の分類.

Zn、Mg、Li と Cu

Frankland がジアルキル亜鉛の合成に成功した理由は、当時入手可能な不活性ガスとして水素ガスを利用した点と、ハロゲンアルキルと金属亜鉛の直接法（図 1, 1）と式 (1)) で、最初に生成するハロゲン化アルキル亜鉛が、ジアルキル亜鉛と Schlenk 平衡にあり加熱蒸留されると生成物のジアルキル亜鉛に片寄るためであった（式 2)。このハロゲン化亜鉛をカルボニル化合物の反応でアルコールが生成することを見出したのが、フランスの Babier である。金属を Mg に変えるが再現性が難しく、学生の Grignard に学位論文のテーマとして与えた [4]。Grignard はエーテル溶媒中に生成するハロゲン化アルキルマグシウムを安定に調整できることを示した (原著論文の英訳と和訳が入手可能 [5,6])。その後 Grignard 試薬は多くの合成反応に応用され、Grignard は同試薬の発明により、1912 年にノーベル化学賞を受賞した（有機物の水素化法を発明した Sabatier と共同受賞）[7]。Gignard 試薬はエーテル中安定で、ハロゲン化アルキル亜鉛よりも求核性が高い。ケトンと Grignard 試薬の反応では、付加反応を起こし、中間体を加水分解すると 2,3 級アルコールを生成する。エステルと Grignard との反応では、一度付加脱離の反応で生じたケトンに対してさらに Grignard 試薬が付加するので、3 級アルコールを生成する (図 2 a, b)。さらに Grignard 試薬が発見されてまもなく、塩基として有機化合物の水素を引き抜く反応（メタレーション、図 1, 2）) を起こし、アセチレンの Grignard 試薬やシクロペンタジエンの Grignard 試薬が調整され、クロロシランとの反応では、後述するように有機ケイ素化合物が合成できることが英国の Kipping により報告された。

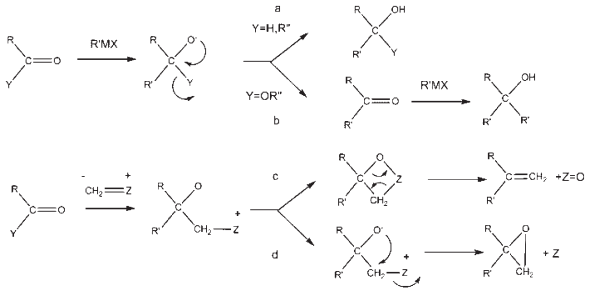
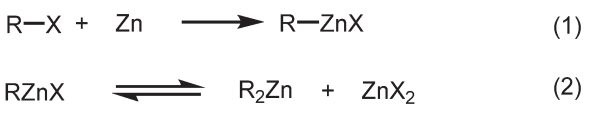
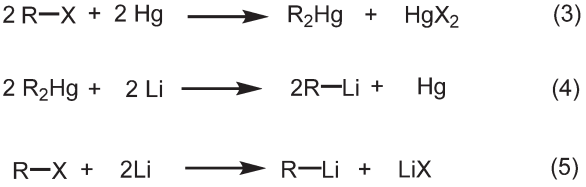


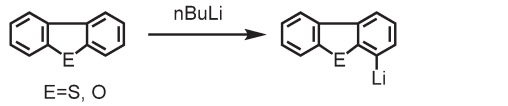
図 2. カルボニル化合物の付加脱離反応.

一方アルキルリチウムは 1914 年に当初 Schlenk らによりハロゲン化アルキルと水銀の直接法（図 1, 1）と式 (3)) から合成されるジアルキル水銀を合成し、それと金属リチウムとのトランスメタル化（図 1, 4）と式 (4)) により合成されていた。これより簡便な方法として、Ziegler はハロゲン化アルキルを炭化水素溶媒中、リチウム粉末と加熱還流する直接法（図 1, 1）と式 (5)) から合成に成功した。アルキルリチウムは Grignard 試薬よりもさらに求核性が高い有機金属化合物で、そのため初期のころはスーパー Grignard とも呼ばれた。このアルキルリチウムの Ziegler らにより簡便な合成方法が発見される

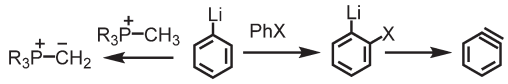




と、アルキルリチウムと種々の有機化合物の反応が検討された。そうした中、Grignard 試薬にない反応が Gilman と Wittg らにより独立に見出された。1 つが新しいメタレーション (図 1, 2) と式 (6)(7)) とハロゲン一金属交換反応（図 1, 3）と式 (8)(9)) である。とくに Wittig は、ハロアレン類の o- リチオ化反応でベンザイン中間体が発生できることや（式 7）、四

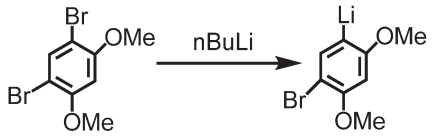


(6)



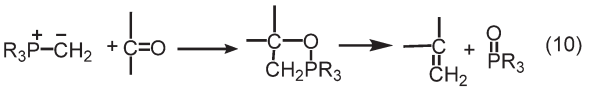
(7)

(8)



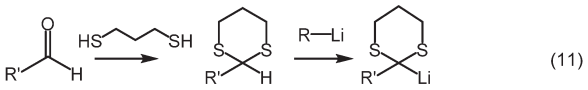
(9)

価のホスホニウム塩とフェニルリチウムから P- イリドが生成し、ケトン類と反応して新しいタイプの付加脱離反応（図 2, c と式 (10)) でオレフィンが合成できることを見出した。Wittig は当初 P の五配位化合物の合成が目的で偶然にこの反応を見出した [7]。P は酸素に対して親和性が高く、つねにホスフィンオキシドとして反応系から生成してくるので、脱酸素反応として、このあと有機合成に広く応用されていく。このカルボニル化合物の位置選択的オレフィンの合成反応により Wittg は 1979 年のノーベル化学賞を受賞した（ヒドロホウ素化反応を発見した Brown との共同受賞）[8-10]。

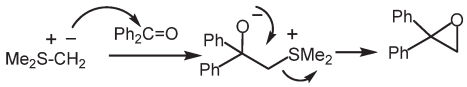


(10)

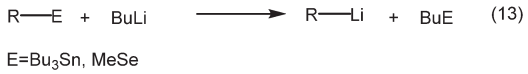
アルキルリチウム化合物の有機合成への応用として、Corey らに 1,3 －ジチアンをはじめとする一連の硫黄化合物のメタレーション (図 1, 2) と式 (11)) とその応用が上げられる [11,12]。この 1,3- ジチアンのメチンの酸性度が対応するアセタールなどよりはるかに大きいことは、大饗らの硫黄化学の反応機構の研究に負うところが大きい [13]。また Corey らにより P －イリドに対して、S- イリド化合物が合成され、カルボニル化合物の反応が検討されたところ新しいタイプの付加脱離反応（図 2, d）と式 (12) のエポキシ化合物の生成を見出した [12]。さらなるアルキルリチウムの合成法としては、スズやセレン化合物とのトランスメタル化（図 1, 4）と式 (13)、佐藤史衛ら



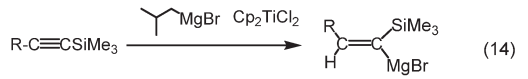
(11)



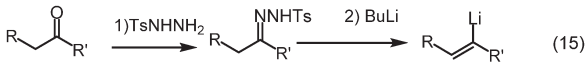
(12)



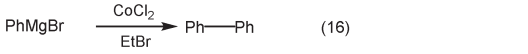
(13)



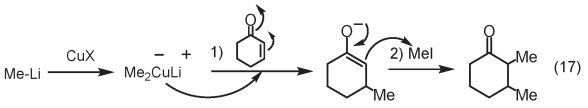
(14)



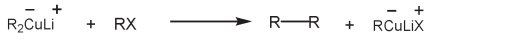
(15)



(16)



(17)

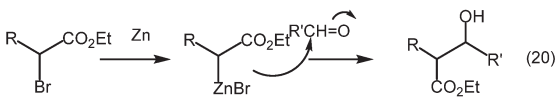


(18)

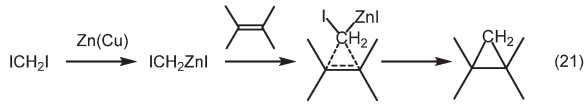
(19)

のヒドロマグネシウム化反応（実際は Cp_2TiH または Cp_2TiHCl 中間体の付加とトランスメタル化を含む）（式 14）[14]、と Shaphiro 反応によるビニルリチウム化合物の合成が上げられる (式 15)。ヒドロマグネシウム化反応の Cp_2TH または Cp_2TiHCl は単離できないが、同族の Cp_2ZrHCl は固体で安定でオレフィンに付加することが、Schwartz により見出されている。

Grignard 試薬への遷移金属の添加効果をはじめて検討したのは、Kharash であり彼のラジカル研究の一端であった。彼は $CoCl_2$ を用いて、Grignard 試薬がハロゲン化アルキル存在下、ホモカップリングすることを見出した（式 (16)）[15]。Grignard 試薬より、カップリング反応に広範囲に用いられる金属が銅である。アルキニルーアルキニルカップリングは Glaser カップリング、アリルーアリルカップリングは Ullman カップリングと呼ばれ、それらの改良法が多く検討されてきた [16]。しかしいずれも量論反応であり、基質と等量の触媒が必要となる。Pd 触媒を用いたクロスカップリングとそのメカニズムにつ



(20)



(21)

いては遷移金属の化学の項で詳しく紹介する。また Kharash は Grignard 試薬が遷移金属存在下、α、β不飽和ケトンに 1,4 付加することも見出している。前述したジアルキル亜鉛は反応性が乏しくカルボニル化合物とは反応しない。これと同様にアルキル銅も反応性がない。Gilmann はアルキルリチウムをアルキル銅に添加することで、溶解性の銅アート錯体が生成することを見出した。この報告を受けて House らが Grignard らのα、β不飽和ケトンの 1,4 付加反応にもアルキル銅と Grignard 試薬からのアート錯体が関与することを明らかにした（式 17)。そして銅アート錯体の求核性の高さが見直され Corey らにより銅アート錯体とのクロスカップリング反応や、Normat らによりアセチレン化合物へのカーボメタル化反応に展開された（式 18, 19）[17]。

Grignard 試薬やアルキルリチウムよりも求核性の低いハロゲン化アルキル亜鉛ではるが、前述した Babier 反応以外にも、Reformatsky 反応（式 20）や Simmon-Smith 反応（式 21）などが亜鉛独特の有用な反応が知られている [18,19]。

P と脱水反応

エステル結合、りん酸エステルやアミド結合は、糖、核酸やペプチドなどの生体構成成分の基本骨格をなし、それらの結合形成反応の重要性は論を待たない。カルボン酸やりん酸とアルコールやアミンとの反応では脱水することで結合が形成されるが、この反応は平衡反応で、完全には進行しない。系外に水を除去したり、さらに反応の添加率を向上させるために脱水剤が開発された。とくに核酸化学において、英国の Todd, 米国の Khorana や抗生剤の合成にはじめて成功した Sheehan らにより開発・応用されたジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) が有名である。この DCC をはじめその後開発された脱水剤の構造の中には酸無水物型構造が共通に見られる（図 3, 1）の囲み）[20]。脱水剤はカルボン酸とアルコールやアミンから水を除去するので、言い換えるアルコールやアミンをアシル化するアシル化剤である。カルボン酸誘導体のなかでも酸無水物が酸ハロゲン化物の次にアシル化の活性が高いことが知られているので、酸無水物型の仮説は妥当と考えられる。

その後、前節で述べた P の脱酸素能力を利用した脱水剤の開発が登場した。向山一門らにより開発されたトリアルキルホスフィンを用いる酸化還元型の脱水剤である（図 3, 2))。向山はα－ニトロプロピオン酸アミドをα－ニトロメタンのナトリウム塩とフェニルイソシアナートから合成しようとしたところ目的物はまったく生成せず、イソシアナートが脱

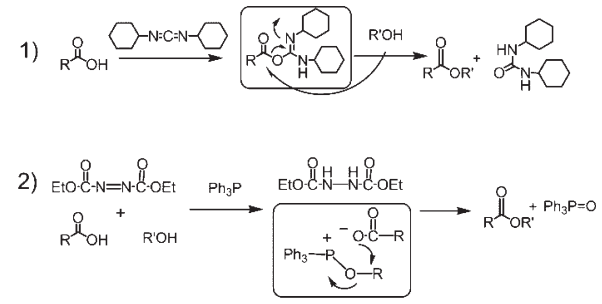
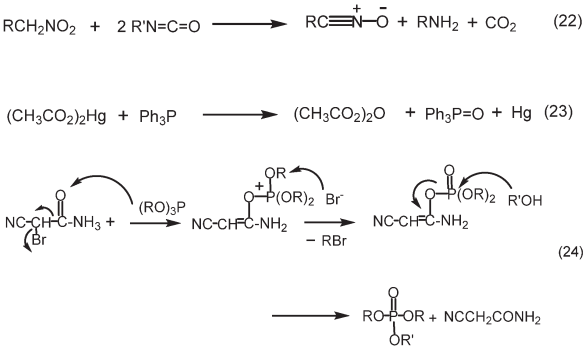


図 3. 酸無水物型脱水剤（DCC 試薬）と酸化還元型脱水剤（光延反応）.



水剤として働きニトリルオキシド中間体が効率よく発生することをつきとめた（式 22)。ここで研究の発想を転換し脱水剤の開発を手がけることになる。当初ホスフィンの脱酸素反応を試みていたが、反応をさらに促進させようと酢酸水銀（Ⅱ）を加えたところ、無水酢酸と金属水銀が生じることを見出した（式 23）[21-26]。ホスフィンはホスフィンオキシドに酸化され 2 価水銀は 0 価に還元されて、酸化還元によって縮合反応が進行することに気がついた。そこで向山・畑らは核酸合成に重要なホスホリル化反応を開発するために、α－シアノアセタミドとトリアルコキシホスフィンがホスホノエノラート中間体（酸無水物型脱水剤）を発生させ、これによるアルコールのホスホリル化反応を検討しホスフィンを用いるホスホリル化反応に成功する (式 24)。しかし向山・光延はこの反応のメカニズムを詳細に検討し、ホスホリル化の中間体はホスホリルエノラートではなく、Arbzov 反応が起きる前のホスホニウム塩のところで、アルコキシ基と交換していることが明らかになった。そのためホスフィンはトリアルコキシホスフィンではなく、トリフェニルホスフィンでも反応が進行させることができる。すなわちα－シアノアセタミドは単に H の受容体として働いていると理解された。その結果、2 H の水素受容体として適切なものを選択する方向に研究が進展し、最終的に見出されたのがアゾジカルボン酸エステルであった。これが世界的に知られる、中性条件という温和な条件で

アルコールが 100% 立体反転で進行する光延反応である（図 3, 2)）[27]。反応中間体はアルコキシホスホニウム塩で Arbuzov 反応により、アシルオキシアニオンが Sn2 型に置換するために立体反転することになる（図 3, 2）の囲い込み)。向山らはさらに研究を展開させ、トリフェニルホスフィンと 2,2’- ジピリジルジスルフィドを用いた酸化還元型反応を合成法として完成させた。従来の脱水縮合反応は水 (H_2O) は２つの分子から OH と H に分けて除去するのに、この酸化還元型脱水反応は O と２H として水を除いており、形式が従来とまったく異なっている。

おわりに

今回は Zn, Mg, Li と P の有機金属化合物について取り上げ、有機金属化合物の合成に使われる 4 つのタイプの反応について述べた。Zn, Mg, Li の有機金属化合物の直接法による合成法と生成する Grignard 試薬の反応や、アルキルリチウム化合物によるメタレーション、ハロゲン－メタル交換反応の発見について解説した。関連として、Ti, Zr, Cu の有機金属化合物についても紹介した。アルキルリチウム化合物を用いた展開として、P- イリド，S- イリドの反応や P 化合物についてはその脱酸素能力に由来する酸化還元脱水反応について、それまでの酸無水物型脱水反応と比較して述べた。

文献

1) 加部義夫 (1999) 反応の分類による現在有機化学入門. *化学と教育* **47**:766-773.
2) Gilman H (1969) Some personal notes on more than one-half cetury of organometallic chemistry. *Adv. Organomet. Chem.* **7**:1-52.
3) Eisch JJ (2002) Henry Gilman: American pioneer in the modern science and technology. *Organometallics*. **25**: 5439-5463.
4) 熊田　誠（1981）グリニャール試薬の発見. *化学* **44**: 34-35.
5) Grignard V [Jones PP and Southwick E 訳](1910) Concerning organomagnesium compounds in solution and their application to the synthesis of acid, alcohol and hydrocarbons. *J. Chem. Educ.* 47:290-299.
6) Grignard V［丸山和博 , 山上佐知子 訳］(1971) 溶液中の有機マグネシウム化合物およびその酸，アルコール，炭化水素合成上の応用. *化学* **26**: 489-506.
7) 熊田　誠（1990）セレンディピティー. *化学* **48**: 844-849.
8) Kagan HB (2012) Victor Grignard and Paul Sabatier: two showcase and laureates of nobel prize for chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**: 7376-7382.
9) Wittig G (1974) From diyls over ylids to my idyll. *Acc. Chem.Res.* **7**: 6-14.
10) Hoffman RW (2001) Wittig and his accomplishements: still relevant beyond his 100th birthday. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**: 1411-1416.
11) Corey EJ and Seebach D (1965) Carbanions of 1,3-dithians reagent for C-C bond formation by nucleophilic displacement and carbonyl addition. *Angew. Chem. Int. Ed.* **4**: 1075-1079.
12) Bloch E (1971) Organosulfur compounds in organic synthesis. *J. Chem. Educ.* **48**: 814-824.
13) 大饗　茂 [編] (1982) *有機硫黄化学 －反応機構編－*. 東京化学同人，東京 .
14) 辻　二郎，佐藤史衛 (1981) トランスメタル化反応. *化学総説* **32**: 203-234.
15) 永坂　晃（1946）遊離機基ラヂカルに関する Karash の研究－グリニャール反応に及ぼす金属ハロゲン化物の影響－. *化学* **2**: 460-467.
16) 伊藤賢一 (2014)「銅の化学」と有機合成における利用. *化学と教育* **62**: 84-87.
17) 山本嘉則，丸山和博 (1977) アート錯体を用いる有機合成反応. *化学* **33**: 661-665
18) 瀧本真徳（2014）亜鉛を用いたる有機合成反応. *化学と教育* **63**: 136-139.
19) 宇根　裕 (1999) サイモン－スミス反応（Simon-Smith reaction) *化学.* **54**: 57-58.
20) Hund CD (1967) Acid anhydride functionality. *J. Chem. Educ.* **45**: 454-460.
21) 向山光昭，畑辻　明（1969）新しい有機合成反応の研究 (1). *化学の領域* **23**: 629-635.
22) 向山光昭，畑辻　明（1969）新しい有機合成反応の研究 (2). *化学の領域* **23**: 707-711.
23) 向山光昭，畑辻　明（1969）新しい有機合成反応の研究 (3). *化学の領域* **23**: 807-812.
24) 向山光昭，畑辻　明（1969）新しい有機合成反応の研究 (4). *化学の領域* **23**: 1072-1081.
25) 向山光昭 (1990) *有機合成反応 (I)(II)*. 東京化学同人，東京.
26) 奈良坂紘一（1998）あくなきチャレンジ精神－文化勲章を受賞した向山光昭先生の業績－. *現代化学* **1998**(1): 42-45.
27) 清水　真 (1994) 光延反応－日本で生まれた華麗なる立体反転反応－. *現代化学* **1994**(6) : 22-27。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：267-270 (2017)

■教育論文■

反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (2)

加部義夫 [1, 2]

Organometallic Chemistry Based on Reaction Types and Anecdote of Discoveries (2)

Yoshio Kabe[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kabe@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Organic compounds containing carbon-metal bonds are called organometallic compounds. Such compounds have been known and studied since the 19th century and have been widely used to transform in modern organic chemistry. Many educational benefits arise from the use of reaction types and anecdote of discoveries for undergraduates and graduates in classes of organic and organometallic chemistry. As the second part of this approach, this reports deals with typical elements or metals, i.e., B and Al. Brown serendipitously discovered the reduction of carbonyl compounds with $NaBH_4$ and the hydroboration of olefins by organoborane R_3BH followed by treatment of alkaline H_2O_2. The reaction types of organoroborane with alkaline H_2O_2 involve the 1,2 rearangement of organoborate as common reaction type of organoborane chemistry. Ziegler found that the distillation of ethyllithium decomposed it into LiH and ethylene. He aimed to achieve a reverse reaction, i.e., ethylene with LiH under pressure to generate EtLi, which would undergo the multiple insertions of ethylene to yield a higher $C_nH_{2n+1}Li$ intermediate similar to high-presure polyethylene (ICI in the UK). Unfortunately, since LiH was insoluble for the reaction, Schlessinger's $LiAlH_4$ was adopted instead. As a result, he discovered hydoralumination as well as carboalumination serendipitously.
Keywords: organometallic compounds, B, Al

はじめに

有機金属化学をその反応のタイプと発見のエピソードから学ぶことを目的に前回では Zn，Mg，Li，Cu，P について紹介した [1]。今回は B，Al について紹介する。

B と Al

ホウ素（B）はあらゆる可能性が検討された典型金属（元素）と言われており、その研究は 1912 年、無機化学分野のドイツの Stock のヒドロホウ素化合物の研究からはじまる。彼は水銀拡散ポンプを利用した真空ラインを自作し、空気中で発火性のヒドロホウ素化合物を取り扱った。そのため晩年は水銀中毒になったと伝えられている。その後米国の同じ無機化学の Lipscomb らにより、現在では普通の実験操作になっているが、低温 X 線結晶構造解析法が開発されヒドロホウ素化合物の構造が明らかにされた。Lipscomb はこのボランの構造研究について 1976 年のノーベル化学賞が授与された [2]。

Stock の著書 “The Hydrides of Boran and Silicon” という本を婚約者（のち夫人）からプレゼントされて、ホウ素の化学にとりこになった人物がいる。その人物こそ米国の Brown である。さっそくかれはシカゴ大の Schlesinger の研究室の門をたたいた [3-5]。Brown は Schlessinger とともに LiH や NaH でホウ素化合物を還元してジボランや $NaBH_4$ を合成する方法を開発した (式 1)。当時第 2 次世界大戦中で、米国はアインシュタインの提案に基づいて、ルーズベルト大統領がナチスドイツより先に原子爆弾を製造するためにマンハッタン計画を開始した。天然存在比が少なく、中性子を照射して核分裂連鎖反

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

応を起こす ^{295}U をガス拡散法で分離しようとするが、UF_4 ガスは腐食性が高く代替えとなる低分子量のウラン化合物が求められた。Schlesinger がこのプロジェクトに参画し Brown と共に気体化合物 $Al(BH_4)_3$ や $U(BH_4)_4$ の合成に成功した (式 2)。しかし原爆製造計画には、同じ頃に Dupont 社が偶然に開発した耐腐食性ポリマーのテフロンが利用された。Brown は先の反応（式 1）で未反応の $B(OCH_3)_3$ をのぞくために溶媒としてアセトンを用いたところ、イソプロピルアルコールが定量的に生成し、$NaBH_4$ がカルボニル化合物の還元剤となることを発見した（式 3）[4]。

この後、Brown は独立すると、有機金属を扱う研究設備が利用できないために、加溶媒分解の反応機構の研究をはじめた。その当時、2-ノルボニルカチオンの σ 電子が非古典的に 2 級カルボカチオン安定化できるかという点が論争になっていた。これを支持する Olah とこれに反対する Brown は再びホウ素化学の研究ができるまで有名な非古典－古典論争を繰り広げた。後になってあの論争がなければホウ素化学がさらに進展してだろうと言われている。

つぎに Brwon は $NaBH_4$ と Schlessinger が独立に合成に成功した $LiAlH_4$ の多くの誘導体を用いてカルボニル化合物との反応を学生に検討させたところ、不飽和脂肪酸では $NaBH_4$ が 2 等量消費されることから、オレフィンに対するヒドロホウ素化反応を見出した (図 1, 1) と式 4)) [3]。さらに有機合成反応として応用できるように、Brown らはトリアルキルボランをアルカリ性 H_2O_2 で処理してアルコールに変換する反応も開発した。この反応にはホウ素の 4 配位アート錯体が α 位に脱離性の置換基が導入されるとアルキル基が 1,2 転移を起こすという、ホウ素化合物ではこの後広くみられる反応のタイプが含まれる（図 1, 2）と式 5))[5]。Brown は新しい有機合成法の開発で前回紹介した Wittig と 1979 年のノーベル化学賞を受賞した。

式 5 の反応のタイプは炭素ではケトン類の過酸化物による酸化でアルキル基の 1,2 転移でエステルを与える Bayer-Viller 反応に類似している [6]。ケイ素では後年、４配位ケイ素化合物を F- の共存下、5 配位に誘導してホウ素と同じアルカリ性 H_2O_2 で処理してアルコールを生成する熊田－玉尾酸化に対応する [7]。Brown 研の出身者で根岸、鈴木章、山本嘉則、Zweifel, Matteson, Larock, Sodequest など、その後もホウ素化学を研究している人物が多くいる。このうち根岸らによりホウ素アート錯体の 1, 2 転移について総説にまとめまられ [8]、この一般性のある反応のいくつかの具体例を以下式 (6) ー (8) に示す。

式 (6) は Brown が鋼板を接合するときのリベットに似ていると言うところの反応で、式 (8) は Zweifel の cis オレフィンの合成、式 (7) で生成する B －エノラートを用いるアルドール反応は六員環遷移状態を経由して、アルドール生成物の非環式立体選択性を制御することが可能である。これを応用して正宗らは合成の神様の Woodward が “hopelessly complex” [9] と嘆いたマクロライド天然物の非環式立体選択的合成を成し遂げている（式 9)。

Brown は自分の名前が H.C.Brwon なので、その頭文字をとると H.C.B でヒドロホウ素化反応を発見する研究者としてもっともふさわしいと自負しており、彼のノーベル賞受賞講演では、化学の進歩はあたかも小さなどんぐりがやがて樫の大木に成長するように小さな偶然の一つ、一つが大きな成果に発展するのだということを強調した [10]。

アルミニウム（Al）の化学も、ある目的意識を持った研究途上における小さな偶然から出発している。1935 年、当時英国の ICI 社が高圧法ポリエチレンの製造に成功した。ICI 社はオランダの Onnes らの高圧・低温化学の研究に興味をもち、共同研究を行った。高圧条件で種々の有機化合物の反応を行ったが、目ぼしい成果が上がらなかった。研究を止めるにあってデータを整理したところ、エチレンガスの高圧条件で、高圧反応容器の底に白い粉末がときどき生成することが明らかとなった。この粉末を分析すると、C と H の組成は 1:1 でエチレンが重合してポリマーを生じたと考えられた。ポリマーが生じる条件は、高圧反応容器に漏れがあり、わずかの酸素が混入すると、酸素がラジカル重合反応の触媒（酸素効果）となっていることもわかった [11]。一方ドイツの Ziegler は、自分の見出したアルキルリチウムをオレフィンに付加する研究を行っていた。アルキルリチウムを蒸留しようとすると水素化リチウム（LiH）とオレフィンが生成することを見出した（式 10)。

そこで Ziegler は LiH がエチレンに付加する反応が繰り返し起きればポリエチレンの製造が可能ではないのかと考えた。実際に逆反応の LiH とエチレンからアルキルリチウムが生成しないか何度も実験したが、LiH の不溶性なためうまくゆかずあきらめかけていた。そこへ米国の Schlesinger のグループがエーテルに可溶な $LiAlH_4$ の合成を論文に発表した。Ziegler はさっそく LiH にかえて $LiAlH_4$ とエチレンの反応を試みたところ AlH_3 がエチレンに付加するヒドロアルミニウム化反応（図 1, 1) E-H, E=Al)（式 11）とさらにトリアルキルアルミニウム (R_3Al) の方が効率よくエチレンと反応しオリゴマーを与えるカルボアルミニウム化反応（図 1, 1）E-C, C=Al)（式 12）を発見した [11-14]。エチレンの約 10 分子が反応

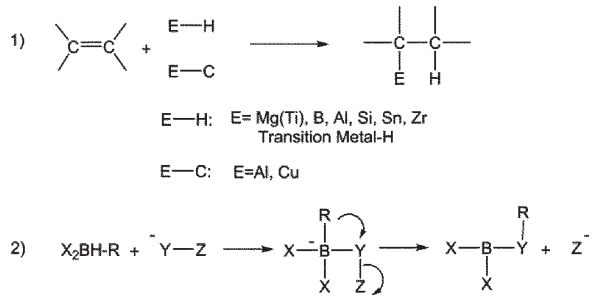
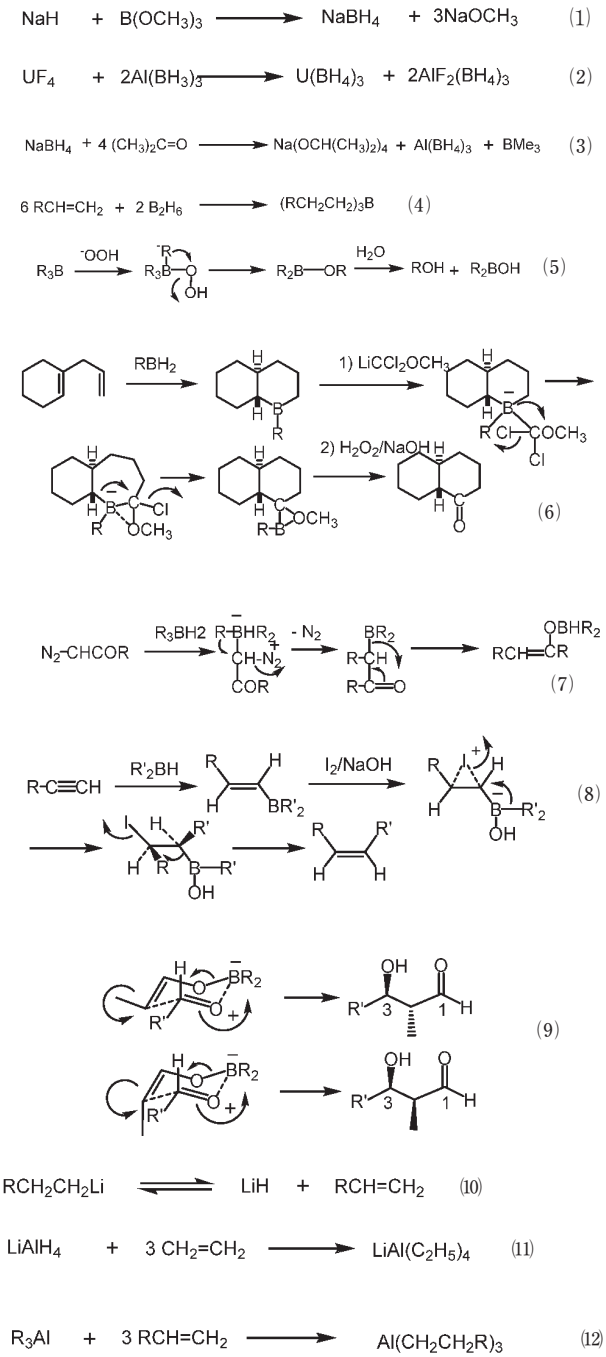
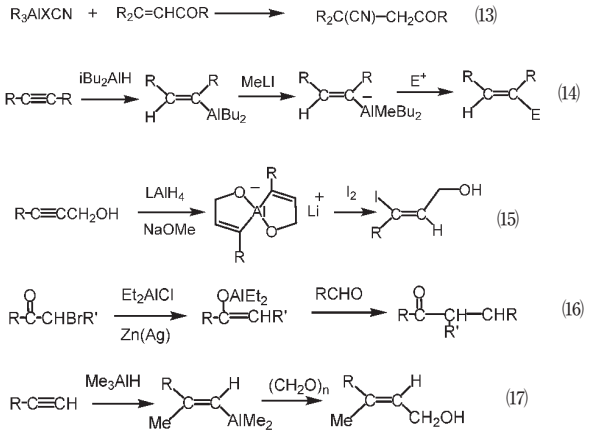


図 1. ヒドロおよびカーボメタル化反応とホウ素アート錯体の 1,2 転移反応.





した生成物を空気で酸化しアルコールにすると高級アルコールの原料に利用された。

この Ziegler の Al の化学後、Ziegler-Natta 触媒の世紀の大発見に至り、Al の化学は工業的に重要な有機金属となる。しかし Al の反応の基礎研究者はその後も数が多くない。そのいくつかを紹介すると、塩野義製薬の永田が開発した Al と HCN の錯体を用いる新しい HCN 付加反応があげられる。ステロイド骨格の核間位への CN 基の導入と続く、官能基化により多くに天然物の合成を報告している（式 13）[15]。Ziegler らにより見出されたヒドロアルミニウム化反応とカーボアルミニウム化反応についてはジイソプロピルアルミニウムヒドロド（iBu_2AlH、DIBAL）が利用可能になり有機合成に広く利用可能となった。Brown の弟子の Zweifel らはヒドロアルミニウム化反応を種々のシスオレフィンの合成に（式 14）、一方 Corey らは入手容易な $LiAlH_4$ とプロパルギルアルコールと反応からトランスオレフィンの合成を開発している（式 15）。山本尚・野崎らはテルペン類の生合成にカルボカチオンが関与することからアルミニウム試薬によりカチオン中間体を発生させて合成制御する研究を展開した[16]。その中で、Reformatsky 型の反応で生成する Al －エノラートとアルデヒドのアルドール反応（式 16）やオキセタン－ホモアリルアルコール転位やベックマン転位反応を見出した。最後に根岸らは Me_3Al を Cp_2ZrCl_2 共存下アセチレン類と反応させるとカーボアルミ化反応が効率よく進行し、一度 MeLi でアート錯体化した後、ホルマリンと反応させるとアリルアルコール類の合成を見出している。この方法は後述するクロスカップリング反応と組み合わせると天然にあるテルペンアルコールの繰り返し合成に展開された（式 17）[17]。

おわりに

今回は B と Al の有機金属化合物について取り上げ、

$NaBH_4$ や $hiAlH_4$ のカルボニル還元反応、水素化有機ホウ素化合物のヒドロホウ素化反応、有機ホウ素化合物のアート錯体の 1, 2 転位反応、水素化有機アルミニウム化合物のヒドロアルミニウム化反応、カルボアルミニウム化反応を解説した。これらの反応は Brown や Ziegler などの研究者により予想外の実験結果を探求することで発見された。

文献

1) 加部義夫 (2017) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (1). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **28**: 261-265.
2) Lipscomb WN (1977) The boranes and their relatives. *Science* **196**:1047-1055.
3) Brown HC [守谷一郎 訳] (1975) *ボラン－私はいかに研究を進めたか*. 東京化学同人，東京.
4) Brown HC (1973) Boranes in organic sythesis. *Adv. Organomet. Chem.* **11**: 1-21.
5) Brown HC (1961) New selective reducing agent. *J. Chem. Educ.* **38**: 173-179.
6) Turner S [湊　宏 訳] (1977) *有機合成デザイン*. 講談社サイエンティフィック，東京.
7) Jones GR and Landais Y (1996) The oxidation of carbon-silicon bond. *Teterahedron* **52**: 7599-7662.
8) Negishi E (1975) Organoboranes and organoborate anions. *J. Chem. Educ.* **52**: 159-165.
9) Woodward RB (1956) *Synthesis in "Perspective in Organic Chemistry."* Interscience Publications, Inc., New York.
10) Brwon HC (1980) From little acrons to tall oaks: from boranes through organoboranes. *Science* **21**: 348-492.
11) Roberts RM [安藤喬志 訳] (1993) *Serendipity セレンディピティー－思いがけない発見・発明のドラマー*. 化学同人，東京.
12) Ziegler K (1968) A forty year's stroll through the realms of organometallic chemistry. *Adv. Organomet. Chem.* **6**: 1-17.
13) Eisch JJ (1983) Karl ziegler master for the unity of pure and applied research. *J. Chem. Educ.* **60**: 1009-1014.
14) Eisch JJ (2012) Fifty years of Ziegler-Natta polymerization: From serendipity to science. A personal account. *Organometallics* **31**: 4917-4932.
15) 永田　亘 , 吉岡美鶴 (1978) ヒドロシアン化反応. *化学総説* **19**: 97-138.
16) 山本　尚、野崎　一 (1978) フムレンの全合成－生合成を手本とした立体選択的合成－ *現代化学* **1994**(3): 53-58.
17) Negishi E and Takahashi T (1985) Organozirconium compounds as new reagents and intermediates. *Aldrichim. Acta.* **18**: 31-48.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：271-275 (2017)

■教育論文■

反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (3)

加部義夫 [1, 2]

Organometallic Chemistry Based on Reaction Types and Anecdote of Discoveries (3)

Yoshio Kabe[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kabe@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Organic compounds containing carbon-metal bonds are called organometallic compounds. Such compounds have been known and studied since the 19th century and have been widely used to transform modern organic chemistry. Many educational benefits arise from the use of reaction types and anecdote of discoveries for undergraduates and graduates in classes of organic and organometallic chemistry. As the third part of this approach, this report deals with typical elements or metals, i.e., Si, Sn and S. Using the Grignard reagent, Kipping tried to prepare organosilanes, especially dalkyldichlorosilane, which undergoes hydrolysis to give silicone (silicon analog of ketone, $R_2Si=O$, now called silanone) via disilanol ($R_2Si(OH)_2$) but failed to obtain a silicone polymer. He was disappointed and did not recommend students to do research on organosilicon chemistry. Dow Cornig applied this silicone polymer to insulation materials for electric cables using the Grignard reaction. Rochow in General Electric (GE) developed the industrial production of silicone (so-called Rochow synthesis) using metallic Si and methyl chloride under a Cu-catalyst in a flow-type reactor. Organic synthesis using organosilicon compounds was developed based on the reaction type, i.e., ß-cation stabilization by silyl groups as intermediates, e.g. the Mukaiyama aldol reaction and Hosomi-Sakurai allylation reaction and others. Organostannane compounds are very toxic, and they have been used as stabilizers of polyvinylchloride and ship bottom paints. It shows similar reaction types to oraganosilicon compounds. The only difference is the promotion of a radical-initiated reaction. Organosulfur compounds have an unpleasant smell. However, they have been useful for the functional transformation of organic compounds. Corey and Trost's group developed a variety of reaction using organosulfur compounds, e.g., dimethylsulfoxide (DMSO) and 1,3-dithian and others, in which pummerer-type reactions of thionium ions take place. The s-ylide is also a key intermediate in the oxidation of alcohol to aldehyde using activated DMS Oreagents. The desulfurization of acyclic and cyclic sulfide is a unique reaction of organosulfur compounds, leading to reduced compounds and olefins.

Keywords: organometallic compounds, Si, Sn and S

はじめに

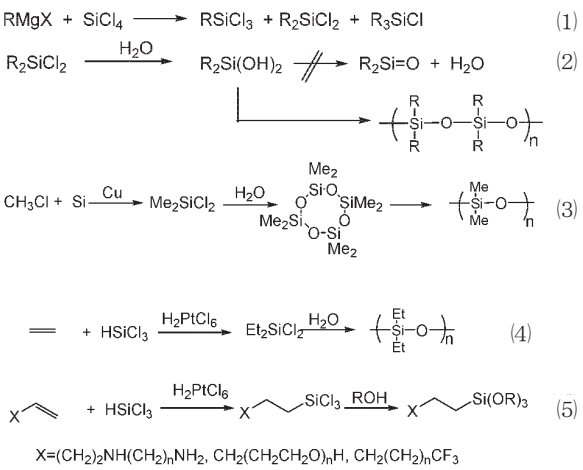
有機金属化学をその反応のタイプと発見のエピソードから学ぶことを目的に前々回 [1] と前回 [2] では Zn, Mg, Cu, Li, P と B, Al について紹介した。今回は Si, Sn, S について紹介する。

Si と Sn

シリコーン高分子は人工の高分子でナイロンやポリエステルなどの炭素系高分子と同じ 1930-40 年代に発明されその歴史は古い [3,4]。20 世紀初頭に有機金属化合物の Grignard 試薬が発明されると英国の化学者の Kipping はテトラクロロシランと Grignard

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

試薬から有機ケイ素化合物を合成した（式 1)。得られたジアルキルジクロロシランを加水分解して一度炭素化合物のアルコールに相当するシラノールを合成し、その脱水反応で炭素化合物のケトンに相当するシリコンを合成しようと試みた。しかし生成したものはガム状物質のシリコーン高分子であった (式 2)。ちなみに当時はまだ高分子の存在は確立していないので Kipping は高分子と認識していなかった。Kipping は彼の最終講義でケイ素の将来はまったく望みがないと結論した。しかし電化製品が普及し始めた 1930 年代米国で Cornig Glass 社の Hyde が Kipping の論文を参考にしてシリコーン高分子を電気コードの被覆材に使おうとして Grignard 法による合成を試みた。この Hyde の研究所を見学に訪れた General Electric（GE）社の Rochow が Hyde の研究を知り、工業的に応用可能なジメチルジクロロシランの合成法を発明した。この方法は Rochow 法または金属ケイ素から直接合成できるので直接法と呼ばれている。金属ケイ素と塩化メチルを銅触媒として流通式反応管で反応させてジメチルジクロロシランにする方法で、生成物には他の種々のクロロシランが副生するので分別蒸留を行う必要がある（式 3)。現在も世界のケイ素関連企業はこの方法を採用してジメチルジクロロシランを合成しその加水分解からジメチルシリコーン高分子を生産している。シリコーン高分子はオイルであるが、Rochow 法の副生成物のメチルトリクロロシランを架橋剤として添加することでシリコーンゴムやシリコーン樹脂を製造している。シリコーン高分子は主鎖骨格がケイ素―酸素からなり、ケイ酸塩（砂）と同じであることから当時魔法の砂と呼ばれた。シリコーン高分子の主鎖はコイル状を形成する性質があり発水性や通気性を有する。さらに耐熱性、耐酸性、絶縁性があることから電気部品の絶縁材、自動車や土木・建築関係のシーリング剤､化粧品､シャンプーなどの添加剤、工業製品や歯型など離型剤などに用いられる。とくに都心のガラスばりの超高層ビルが可能なのは窓ガラスのシーリング剤として耐候性の良いシリコーンシーリング剤が利用できるようなったおかげと言われている。さらに炭素材料にない生体適合性をもっているので整形医科材料や酸素透過性が良いことからコンタクトレンズとして古くから利用されている。Rochow 法の副生成物として種々のクロロシランの他に水素化ケイ素化合物が生成する。この水素化ケイ素化合物を白金触媒存在下アルケンやアルキンと反応させると付加反応することが、米国 Union Carbide(UCC) 社の Spier により発見された（式 4)。ヒドロシリル化と呼ばれる前回紹介したヒドロホウ



素化反応やヒドロアルミニウム反応と同じタイプの反応である（加部 (2017) 図 1, E-H E=Si)[2]。UCC 社はこの反応をジエチルジクロロシランの合成に応用し、Rochow 法より炭素数の多いシリコーン高分子を合成した。ところがその熱分解温度は、ジメチルシリコーンの 200 ～ 300 度に対して 120 度と低く新しいシリコーン高分子にはなりえなかった。しかしこのヒドロシリル化反応を三塩化ケイ素に適用し、続く加水分解で合成できるトリアルコキシシランはシランカップリング剤としてガラスやシリカと炭素材料を接合すケイ素化合物として広く利用されている（式 5)。

さて Rochow 法の反応生成物を蒸留した後に残る釜残にはケイ素―ケイ素結合をもつヘキサメチルジシランが多量に含まれている。これを明らかにしたのが東芝シリコーンの熊田である。熊田は後に大阪市立大学、京大で教鞭をとりケイ素化学分野の多くの研究者を育てた。これ以後低配位のケイ素化合物の化学が、Rochow の弟子（West や Seyferth)、カナダの Brook や熊田らに続く研究者によって大きく発展した。

一方アルコールやアミンなどの極性な化合物を分析ガスクロマトグラフィー分析するときにシリル化し分析を容易にする補助剤として有機ケイ素化合物が使われてきた。シリル基は一般に有機化合物の活性な水素と置換することで等価体（プロトンダミー）または保護基として利用できる。まず Corey らにより有機合成のときにアルコールを保護するのに使われはじめ、さらに通常ケトンの互変異性体として不安定なエノールエーテルもシリル化することで単離できることが Stork らにより示された。このシリルエノールエーテルは四塩化チタン存在下種々のアルデヒドやケトンとアルドール反応をする。向山により開発した反応である（図 1, 1))。通常のアルドール反応は塩基性条件で行われるのに対して酸性条件

でしかも交差型反応が可能である。同様な酸性条件のアリルケイ素化合物を用いたアリル化反応が櫻井・細見らにより開発され（図 1, 2)）、ビニルケイ素化合物を用いたビニル化反応が英国の Fleming により開発され（図 1, 3)）、有機ケイ素化合物の有機合成への応用が発展した。これら有用なケイ素試薬は、いずれもケイ素基による中間体のβーカチオンの安定化が反応の駆動力である（図 1）[5-8]。さらにβーシリル置換エポキシドカチオンは酸分解するとアルデヒドを生成することが Stork らにより開発された（図 1, 4)）。反応メカニズムを考えると、同じくβーシリルカチオンが考えられ、類似した反応としては Darzen 反応が指摘される [9]。1,2 脱離および 1,4 脱離によるオレフィンやキノジメタンの生成が Peterson や伊藤らにより開発され（図 1, 5）と 6)）、その場合にはケイ素の酸素親和力や F- による脱シリル化が利用される。

スズ（Sn）の化学は、青銅（スズと銅の合金）や単体の金属（ゼロ価のズズ）として数千年もの昔から知られており、数々の遺跡から出土している。有機ズズ化合物はスズ単体に較べて、はるかに毒性が高いことが知られている。最初の有機スズ化合物は 1849 年 Frankland により Me_2SiI_2 が合成された。第 2 次大戦後、高分子化学工業が勃興し、ポリ塩化ビニルが電気コードの絶縁材や建築材料として広く利用されると、ポリ塩化ビニルの安定化剤として有機スズ化合物が工業的に大量に生産されるようになった。アクリルクロリド型中間体に有機スズが反応し塩素との交換反応により、アリルスルフィドまたはアリルエステルを形成しポリエンの生成を抑える（式 6）[10]。トリブチルスズ（Bu_3SnX）やトリフェニルスズ（Ph_3SnX）を有する化合物が船底や漁網のフジツボや海藻の付着を防ぐ防汚材として、1960 年代から使用されてきた。しかし 1970 年代に内分泌攪乱化学物質として毒性が明らかになり、海洋汚染が進行したために、特定のスズ化合物の製造、輸入および使用が禁止された [11]。オレフィンのヒドロスタニル化反応は、無触媒で進行することが、Van der Kerk により見出されたと（加部 (2017)[2] 図 1, 1) と式 7)[12]。その後、アゾイソブチロニトリル (AIBN) などのラジカル開始剤を用いるヒドロスタニル化反応が報告され、ラジカル反応によるハロゲン化アルキルのハロゲン引き抜きや、右田・小杉らによりアリル化反応が見出された (式 8, 9)[13]。Barton らによりアルコールをザンテートエステルに変換した後、Bu_3SnH で処理すると対応する炭化水素が得られる反応が開発された（式 10）[14]。これらのラジカルの反応を炭素環の合成に利用したのが Stork の研究である（式 11）[15]。前述したケイ素のようなβーシリルカチオンの安定化を利用した有機合成反応が開発され（図 1, 1)ー 6)）それらすべてのタイプの反応が Sn でも知られている。ケイ素との違いは、Sn-エノラートとアルデヒドの反応が、エノラートの立体化学に関係なくエリスロ体のみが生成し、アリルスタナンなどルイス酸またはプロトン酸で活性化て生じたカチオン中心がβ位ばかりかγ、δ位と遠距までスズから電子を供与されて反応を促進すること

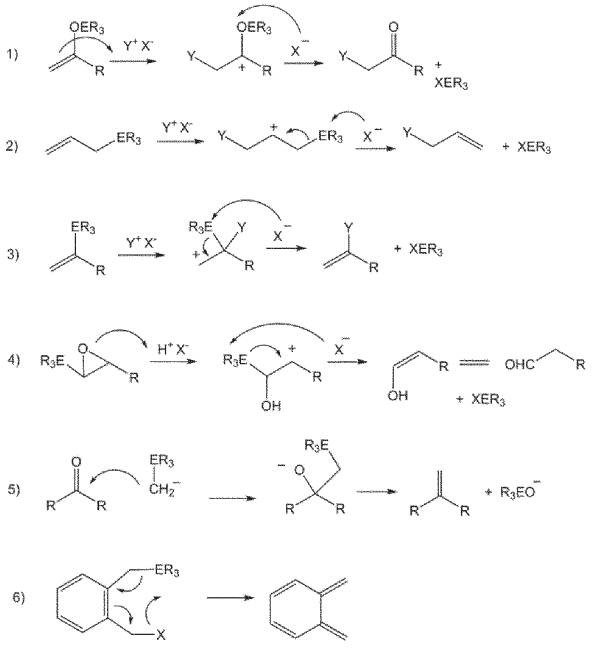
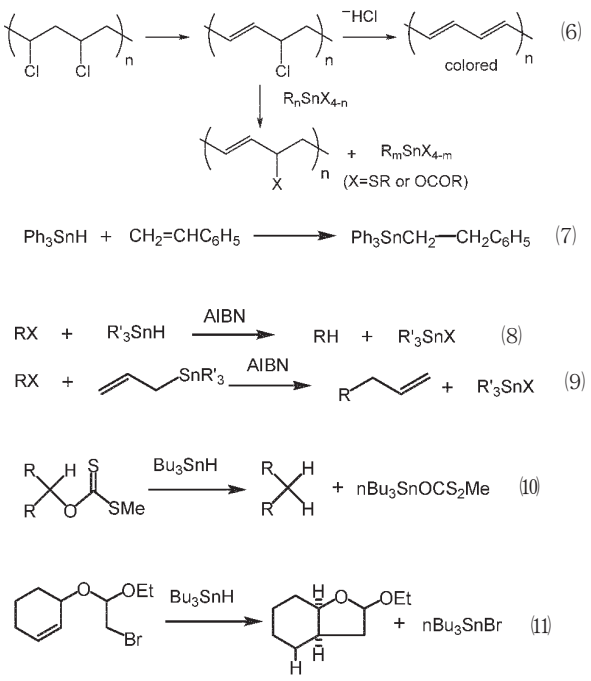


図 1. ケイ素およびスズ試薬と求電子剤からβーシリルカチオンの生成と関連反応（E=Si または Sn, Y ＝求電子）.



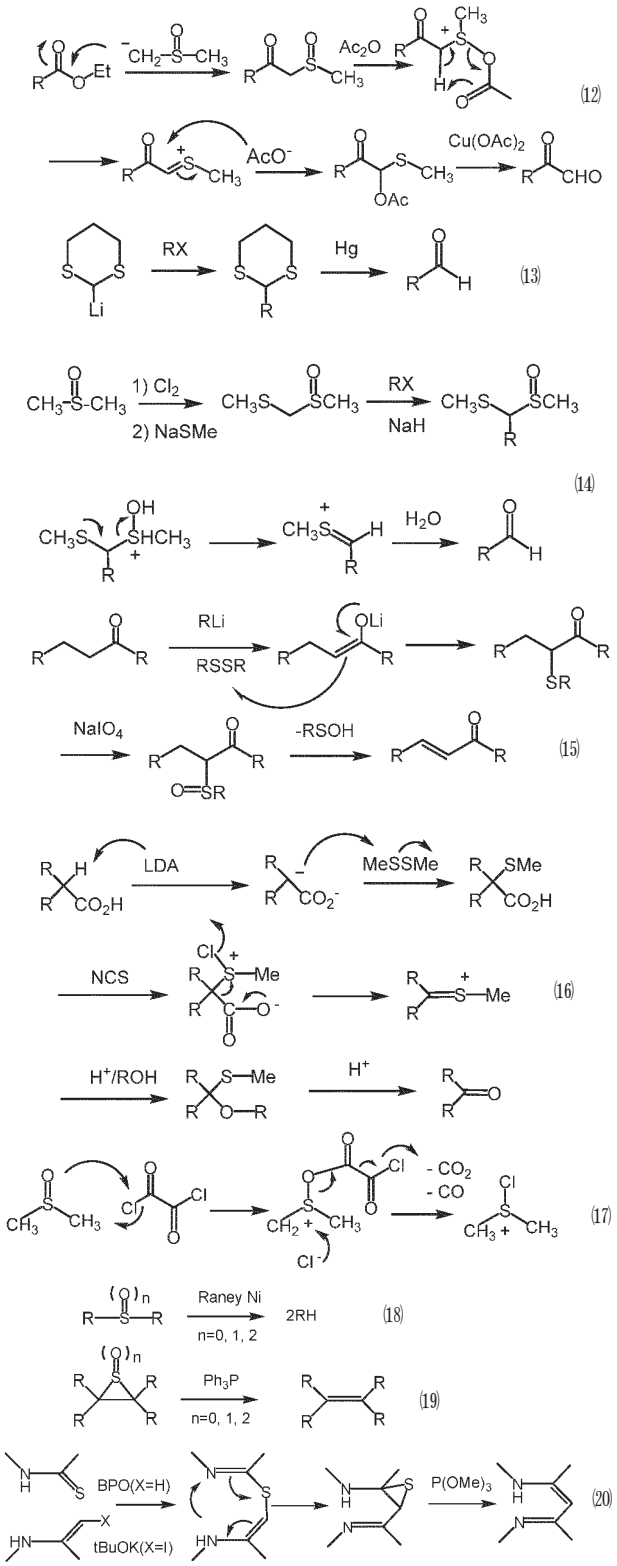
ができる。

S と官能基変換反応

ソーダ ($NaHCO_3$) の合成法としてフランスの Leblanc によって開発された Leblanc 法はフランス革命前夜、イギリスに伝わり、イギリスにはじめての化学工業を発展させたが、副生する H_2SO_4 で河川が汚染され、世界最初の環境条例であるアルカリ条例が施行された。H_2SO_4 を単体硫黄として回収し、その後単体硫黄はゴムの製造において加硫剤として使われた。銅硫化物から銅精錬が行われているので、銅鉱山には硫酸の製造プラントが併設された。H_2SO_4 は電解メッキの溶剤などとして用途が確保された。一方有機硫黄の化学は第 2 次大戦の後、非プロトン性極性溶媒として、ジメチルホルアミド（DMF）などと一緒に、ジメチルスルホキシド（MeSOMe:DMSO）の反応溶媒と反応剤としての利用からはじまった [16-19]。一般に有機硫黄化合物は悪臭を有し、微量のメチルメルカプタンが都市ガスなどの漏れ検出に使われている。さらに濃度が低いとステーキなどのよい匂いの成分ともなる。

DMSO は NaH を用いてメタレーションにより DMSO アニオンを発生でき、そのアニオンとのエステルの反応では生成するβケトスルホキシドを酸無水物で処理すると Pummerer 転位が起き、グリオキサールのヘミチオアセタールが生成する（式 12）。Pummerer 反応はチオニウム中間体を経由して硫黄上の酸素が炭素に移る転位反応である。

初回のアルキルリチウム [1] のところで述べた Corey が開発した 1,3- ジチアンはメチン基が容易にメタレーションされて安定なリチウム化合物を与える。これにハロゲン化アルキルでアルキル化後、1,3-ジチアンをケトンに変換できるとケトンの合成が確立する（式 13）。極性反転と言われる変換反応である。酸で容易にケトンに変換できる有機硫黄化合物として、小倉・土橋らによりホルムアルデヒドジメチルチオアセタールスルホキシド（FAMSO）が開発された。FAMSO はアルキル化後、酸性条件で Pummerer 中間体を経由して容易にケトンに変換される（式 14）[20]。このように有機硫黄化合物を利用して有機化合物の酸化状態を制御する反応が開発された。酸化状態を制御するというよりは、有機合成化学のなかでは官能基変換と呼ばれる研究になる。Trost らはケトンの Li- エノラートを求電子的に、ジスルフィドでスルフェニル化し、ついで酸化後、スルフェン酸 (RSOH) 脱離により、α、β－不飽和ケトンを合成した（式 15）。さらに Trost と田丸らはカルボン酸のジアニオンをスルフェニル化し、N- クロロスクシミドでハロゲン化し、最後に加水分解すると酸化的に脱炭酸と同時にケトンが生成する合成法を開発した（式 16）[21]。



ここまで見てきたのは、Pummerer（チオニウム）中間体を利用した酸化状態の制御であるが、もう 1 つは、アルキルリチウム [1] のところで紹介した、硫黄イリド中間体を利用したアルコールからアルデヒ

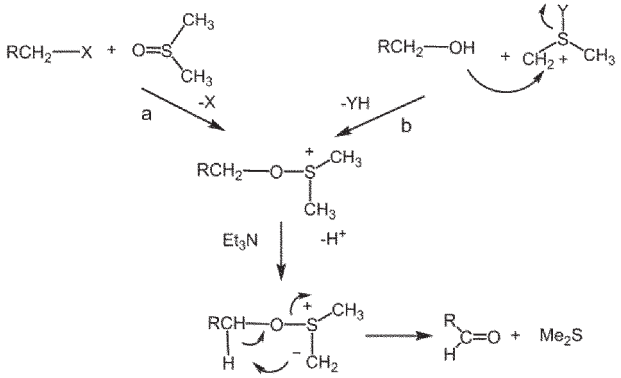


図 2.　活性 DMSO 試薬　(a) DCC, (b) Cl_2/Et_3N または $(COCl)_2/Et_3N$.

ドの選択的な酸化反応である（図 2 a、b）[22-24]。2 つのルートからアルコキシスルホニウム中間体を生成させ、スルホニウムのメチル基の水素をアミンで引き抜くと硫黄イリドが生成する。この硫黄イリドがさらに分子内でアルコールから水素を引き抜いて分解するとアルデヒドが選択的に生成する。このタイプの反応で今でもよく使われる反応が低温で DMSO とオキサリルクロライドからジメチルクロロスルホニウムを発生させる Swern 酸化である（式 17）[25]。硫黄化合物を用いた酸化状態の制御法であり官能基変換ともいわれるが、他の元素にない硫黄の特有のものとして脱硫反応が上げられる。Raney Ni などを用いると硫黄を除き還元状態をつくることができる（式 18)。さらに硫黄の小員環化合物であるチイランはホスフィンなどで容易に脱硫され硫黄を除きオレフィンを生成できる（式 19）[16,20]。合成の神様の Woodward の偉業であるビタミン B_{12} の全合成において A,B,C,D 環のそれぞれを結合するために、このチイランの脱硫反応が巧みに利用された（式 20）[26]。

おわりに

今回は Si, Sn と S について取り上げ、シリコーン高分子の発見と工業化、水素化有機ケイ素化合物のヒドロシリル化反応、有機ケイ素化合物の保護基や合成試薬としての利用を紹介した。有機スズ化合物はラジカル的性質を有する違いについて述べた。有機硫黄化合物について有機化合物の官能基変換反応に利用される典型元素であることを解説した。

文献

1) 加部義夫 (2017) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (1). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **28**: 261-265.
2) 加部義夫 (2017) 反応のタイプと発見のエピソードで学ぶ有機金属化学 (2). *Sci. J. Kanagawa Univ.* **28**: 267-270.
3) Rochow EG [信越化学中央研究所 訳] (1986) *シリコーンの化学.* 丸善出版，東京.
4) Seyfeth D (2001) Dimethylchlorosilane and direct synthesis of methylchlorosilanes. The key to the silicone industry. *Organometallics* **20**:4978-4992.
5) Fleming I (1975) Si, P, S: Elements for organometallic synthesis. *Chem. Ind*. **1975**(6): 449-455.
6) Colvin EW (1975) Silicon in organic synthesis. *Chem. Soc. Rev*.**7**:15-64.
7) Fleming I (1981) Some uses of silicon compounds in organic sythesis. *Chem. Soc. Rev*. **10**: 83-111.
8) 園田　昇，村井真二 (1976) ケイ素と有機合成．*化学* **31**: 823-831.
9) 目　武雄 (1972) 有機反応の類比思考の一例（有機化学覚え書き）．*化学の領域* **26**: 1049-1051.
10) 大寺純蔵 (1987) 有機スズ化合物－毒と薬は背中あわせー．*化学* **42**：675-680。
11) 美田　剛 (2014) 有機合成化学に用いるスズ試薬－比較的安定で、反応性は富む金属スズ (IV) には毒性ありー．*化学と教育* **62**:400-403.
12) 永井洋一郎 (1969) ヒドロスタニル化 . *化学の領域* **23**: 233-240.
13) 小杉正紀、佐野　寛、右田俊彦 (1988) スズを利用する合成反応の特徴 ヘテロ元素の有機化学－その特異性をいかに利用するか．*化学* **115**（増刊）：57-65.
14) 山本嘉則 (1982) スズー使い方のコツ 有機合成の新反応剤－設計と使い方のコツ．*化学* **96**（増刊）：155-164.
15) 野崎　一，大寺純蔵，佐藤恒夫 (1989) 有機スズ反応剤と精密化学合成．*有機合成化学協会誌* **48**: 90-101。
16) Blook E (1971) Organosulfun compounds in organic synthesis. *J.Chem. Educ.* **48**: 814-724.
17) Wallace TJ (1964) Recent advances in the base-catalyzed reaction of sulfur compounds. *J. Chem. Educ.* **41**:542-549.
18) 佐藤武雄 (1964) ジメチルスルホキシドの有機反応における溶媒および試薬としての利用（その 1）．*有機合成化学協会誌* **23**: 768-777.
19) 佐藤武雄 (1964) ジメチルスルホキシドの有機反応における溶媒および試薬としての利用（その 2）．*有機合成化学協会誌* **23**: 867-875.
20) 小倉克之 (1976) 硫黄と有機合成．*化学* **32**: 894-903.
21) 吉田善一 (1975) 酸化的脱炭酸および脱シアノ化反応．*化学* **31**: p646-649.
22) Haines AH (1976) Topics in organic chemistry-oxidation and reduction, part2 some recent development in oxidation organic chemistry. *Chem. Ind*. **1976**(10): 883-887.
23) Mancuso AJ and Swern D (1981) Activated dimethyl sulfoxide: useful reagents for snthesis synthesis. *Synthesis* **1981**(3): 165-185.
24) Tidwell TT (1990) Oxidation of alcohols by activated dimehytl sulfoxide and related reaction: an update. *Synthesis* **1990**(10): 857-870.
25) 大村章活 (1997) 化学の基礎 有機人名反応 スワーン酸化（Swern Oxidation）．*化学* **52**: 50-51.
26) Nocolau KC and Sorensen EJ (1996) *Classics in Total Sythesis*. VCH, Germany.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：277-280 (2017)

■原　著■

リン中心ラジカルの N-ビニルピロリドンへの付加反応速度定数に対するパルス ESR 法を用いた研究

河合明雄 [1, 2]

Pulsed ESR Study on Addition Reaction Rate Constants of Phosphine-centered Radical to N-vinylpyrrolidone

Akio Kawai[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: ft101996ec@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The addition rate constant, *k*, of the diphenylphosphinoxide radical to N-vinylpyrrolidone was measured by means of pulsed ESR combined with the laser photolysis technique. The *k* value does not depend on solvent polarity, which was reasonably interpreted by the addition reaction theory with enthalpy and charge transfer effects on the barrier height.
Keywords: addition rate constant, pulsed ESR, pyrrolidone, dynamic electron polarization

はじめに

ラジカルのオレフィン類への付加反応は、重合反応におけるポリマー成長の中心的な役割を果たすことは言うまでも無く、安価な樹脂に官能基を導入して付加価値の高い樹脂を生成するグラフト反応でも重要な過程である。このようなラジカルの付加反応の起こり易さについては、生成物の情報をもとに、オレフィン類の電子状態に対する官能基の影響を考慮した考察がなされる。しかし、ラジカルの付加反応速度を支配する因子を正しく理解するためには、速度定数に基づいた議論が重要である。

ラジカルの付加反応速度定数は、計測が難しい場合が多く、その値を正確に測定した例はあまりない。一般的な反応条件においては、ラジカルは短寿命かつ低濃度である。このような化学種の時間分解計測は、汎用的な装置では難しい。可視紫外レーザー光を用いる過渡吸収法は、短寿命種の時間分解計測に有力である。しかし、重合反応やグラフト反応で実用的なラジカルに関しては、一部のリン中心ラジカルなどを除き[1]、ほとんどのラジカルで光吸収が弱く、過渡吸収法の適用は容易ではない。

ラジカルの選択的観測手段としては、ESR 分光法が古くから知られるが、感度が過渡吸収法に比べて低いため、ラジカルの時間分解計測は困難であった。筆者らは、この ESR 分光法をラジカルの付加反応に対する時間分解計測手段とするため、ラジカルが光分解で生じる際に発生する dynamic electron polarization (DEP) とよばれる一種の分極を利用して感度向上をはかる研究に取り組んだ。DEP は、ラジカルの持つ磁化を著しく増大させるため、ESR の感度が飛躍的に増大し、時間分解計測を可能にさせる。さらには、近年のパルスマイクロ波発生技術の向上や ESR 共振器の改良、信号デジタル処理の大幅な向上により、パルス ESR 法のラジカル付加反応観測への適用が可能になった[2–4]。

本研究では、リン中心ラジカルのアクリル酸エステルへの付加反応について、その反応機構や速度定数測定を行った。特に、反応速度定数に対する溶媒の極性効果に着目した。ラジカルの付加反応速度に対する簡単なモデルに基づき、得られた速度定数の大きさを議論する。

時間分解 ESR 法による反応中間体の同定

本論文で紹介する先端的 ESR 分光法は、パルスレーザーと同期させて ESR を時間分解観測する時間分解 ESR(TR-ESR) 法と、レーザーに同期してパルスマイクロ波を試料に照射するパルス ESR 法である。TR-ESR 法は、μ 秒 (10^{-6} s) 程度の時間幅で ESR スペクトルを観測する方法で、反応中間体ラジカルの同定に用いることができる。図 1 a は、重合

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

開始反応によく用いられる 2,4,6-trimethylbenzoyl-diphenylphosphinoxide (TPO) のトルエン溶液に対し 355nm レーザー光分解を行った場合の TR-ESR スペクトルである。TR-ESR の観測は、レーザー照射後 0.5 ～ 1.0μs の時間幅で行った。この系では、図 2a) に示したような α 開裂反応が期待される。これを反映し、得られた TR-ESR スペクトルにはリン中心ラジカル (DPPO) の 2 重分裂およびベンゾイルラジカルの一重ピーク (中心付近) がみられる。なお TR-ESR では、汎用の ESR 装置で使う磁場変調は行わない。そのため、スペクトルは通常の吸収線形で表され、一般的な ESR スペクトルの微分波形表示とは異なっている。

次に、この系にオレフィン類の一例として N-vinylpyrrolidone (VPN) を加えた場合のスペクトルを図 1 b に示した。図 1 a にはない新たなバンドがおよそ 82.5 G の二重分裂でみられる。このバンドの超微細構造を詳細に解析した結果、図 2 b に示した付加反応で生じたラジカルであると結論した。

このようなスペクトル解析から、光分解による DPPO 生成とそれに続く VPN に付加したラジカルの発生が明確に示された。

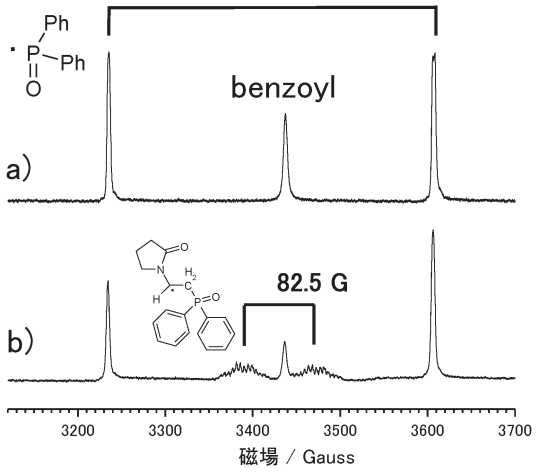


図 1. DPPO 付加にタイする TR-ESR スペクトル.

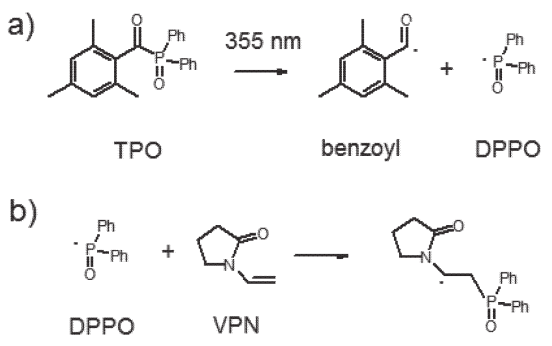


図 2. DPPO 生成 (a) と VPN の付加 (b).

パルス ESR 法による付加反応速度定数の決定

今回の DPPO ラジカルと VPN の反応では、明瞭な TR-ESR スペクトルが観測された。従ってこの強度の解析から、反応速度定数が求まるのではと期待される。しかし、TR-ESR 測定では、観測のためのマイクロ波が信号強度に対して時定数を伴って影響する。また、感度向上に貢献しているラジカルの DEP は、ある寿命をもって消失する。これらの効果を考慮した解析を行うことは意外に難しく、TR-ESR 法による速度定数の決定は容易ではない。

本研究の速度定数決定では、マイクロ波の定常的な照射は行わず、パルス ESR 法を用いている。この方法では、パルスレーザー励起で生じたラジカルに対し、パルスマイクロ波を照射してラジカル集団の電子スピンにコヒーレンスを発生させる。このコヒーレンスは、ラジカル固有の時定数で減衰するが、ラジカル自体が付加反応で消失すれば、コヒーレンス信号強度の減衰速度もその分だけ速くなる。この減衰速度を反応剤である VPN の濃度に対して観測し、速度定数を決定する。コヒーレンスの観測は、電子スピンエコーの強度をモニターすることで容易に行える。

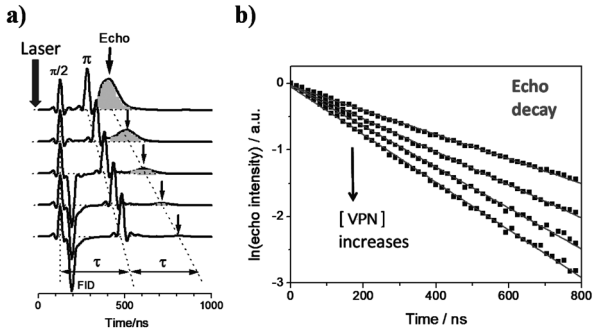


図 3. スピンエコー (a) とその時間減衰 (b).

図 3 に具体的な観測例を示す。図 3a は、DPPO ラジカルのピークに磁場を固定し、その共鳴周波数のパルスマイクロ波を 2 回に分けて照射した場合である。始めのパルスで発生したコヒーレンスが、時間 τ 遅れて照射した 2 番目のパルスによって操作され、2 つのパルス間隔の 2 倍すなわち 2τ の時刻に電子スピンエコーのピークとして現れている。このエコー強度は、τ が長くなると小さくなる。すなわち、スピンのコヒーレンスが時間間隔 τ の間に失われていることを表している。図 3b は、エコー強度の対数を 2 τ に対してプロットしたもので、エコーは指数関数的に減衰する。この反応系に VPN が加わると、

ラジカルの付加反応速度を反映してエコー減衰速度が速くなる。この過程は、以下の式 (1) に従う。

$$\frac{d[echo]}{dt} = -(\frac{1}{T_M^*} + k_1[VPN])[echo] \qquad (1)$$

ただし、[echo] はエコー強度、T_M* は DPPO ラジカルのスピンエコー強度減衰時間、k_1 は付加反応速度定数、[VPN] は VPN 濃度を表す。

今回観測した DPPO ラジカルのエコー減衰速度を、反応系に加えた VPN 濃度に対してプロットしたものを、図 4 に示した。図には、溶媒として無極性のトルエンおよび極性のアセトニトリルを用いた場合のデータが示されており、いずれの溶媒でもよい直線関係が得られた。これらのプロットを式 (1) に従って解析することで、DPPO ラジカルの VPN への付加反応速度定数を図中の値のように決定した。得られた速度定数は、どちらの溶媒中でも 10^7 $M^{-1}s^{-1}$ 程度であり、ラジカルとオレフィンの反応としては比較的大きな値であった。速度定数は、アセトニトリル中の方がわずかに大きな値であった。しかし、両者の差は、各溶媒中での拡散速度に違いがあることを考慮すると、無視できる程度の大きさである。

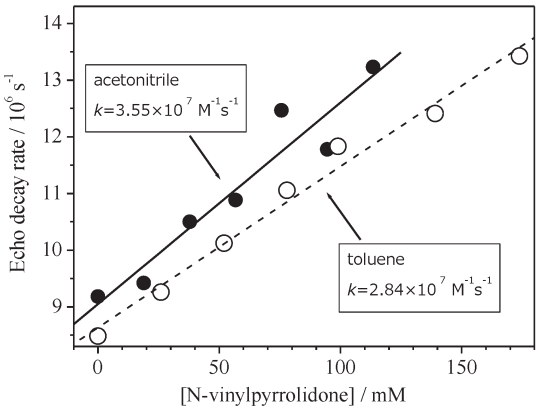


図 4.　DPPO 付加の Stern Volmer プロット.

付加反応速度の理論モデルによる評価

ラジカルのオレフィンへの付加反応速度定数を支配する活性化エネルギー Ea について、これまでの反応理論では 2 つの因子が重要とされてきた [5,6]。すなわち、反応前後のエンタルピー変化 ΔH による寄与と、反応する 2 つの分子の間に働く電荷移動 (CT) 相互作用による寄与である。図 5 に、この考え方を模式的に表したものを示す。前者は、反応前後の ΔH が大きいほど効果が大きく、Ea の低下を表すエネルギー ΔE_{enth} が大きくなる。後者は、CT が強く働くほど CT 状態エネルギーが低下し、反応の遷移状態に対し強い摂動を与える。この効果でも Ea が変化し、ΔE_{CT} だけエネルギーが低下する。CT 状態は、反応する 2 分子の間で電荷が移動し、イオン対の性質を帯びたものであるため、溶媒の極性の影響を受け易いと推測される。今回の実験結果では、付加反応の速度定数がほとんど溶媒極性効果を受けなかったと解釈できる。このことを理論的に理解するため、DPPO ラジカルと VPN の間の付加反応について、ΔE_{enth} および ΔE_{CT} を量子化学計算で評価した。

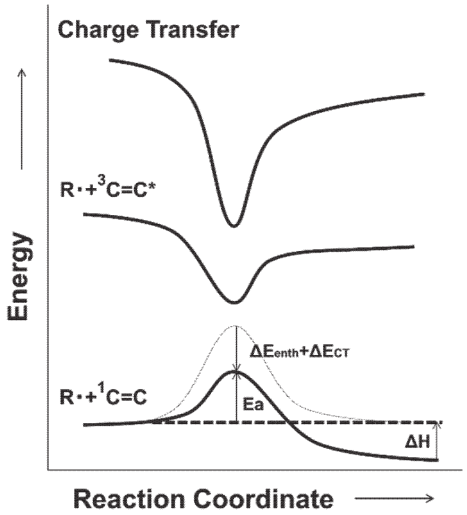


図 5.　ラジカル付加の反応ポテンシャル.

表 1 は、ΔE_{enth} および ΔE_{CT} を既報 [2] に従って計算したものである。この計算法では、ΔE_{enth} に関しては ΔE_{enth}=−0.22 ΔH で表される経験的な式 [6] を用い、ΔE_{CT} については Parr らのモデル [7] に基づいてイオン化エネルギーと電子親和力から算出している。これらの計算では、反応に関与する分子のエネルギーと構造が必要で、これらは量子化学計算で与えた。この方法の利点は、極めて低コストで活性化エネルギーを算出できることである。なお、本研究の計算では、溶媒の影響は取り込まず、真空中での値を計算している。

今回の DPPO が VPN に付加する反応では、エンタルピーの効果が 12.83 kJ mol^{-1} であるのに対し、電荷移動の効果はわずかに 0.1675 kJ mol^{-1} である。このことは、この反応系に対する電荷移動状態の影響が極めて小さいことを示唆する。実験では、無極性のトルエン (誘電率 2.38) と極性の高いアセトニトリル (誘電率 35.94) で、ほとんど速度定数が変わらないことが示された。溶媒極性は、CT 状態に大

表 1.　DPPO 付加反応での活性化エネルギーの変化

ΔE_{enth} / kJ mol^{-1}	ΔE_{CT} / kJ mol^{-1}	$\Delta E_{enth}+\Delta E_{CT}$ / kJ mol^{-1}
12.83	0.1675	12.99

きな影響を与えると考えられるが、今回観測した速度定数にはこの効果は見られなかった。この結果は、反応の活性化エネルギーが反応前後のエンタルピー変化で支配されるという理論的考察と合致した。

おわりに

ラジカルのオレフィンへの付加反応は、極めて広範に利用されている基本的な化学反応である。このような反応に対し、速度定数を正確に測定することでその化学反応の仕組みを厳密に理解することは、理学的観点から重要である。20 世紀末のパルス ESR 計測法の発展や、その計測を助ける DEP 発生現象の理解の深遠化が、他の方法では難しかったラジカルの速度定数測定を可能にした。本論文では、このような研究の一環として、溶媒極性効果について、実測データをもとに議論した。

総合理学研究所開設 30 年の節目にあたる 2017 年には、レーザー同期パルス ESR 測定装置が設置された。このような先端的計測法の導入により、広範な化学反応系に対する速度定数計測の研究が総合理学研究所で進み、反応論の発展に寄与することを期待したい。また、化学分野で重要な応用がなされているグラフト化や光重合について、基礎的な知見をもとに貢献することを、将来にむけた抱負としたい。

文献

1) Sumiyoshi T, Schnabel W, Henne A and Lechtken P (1985) On the photolysis of acylphosphineoxides. 1. laser flash-photolysis studies with 2,4,6-trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide. *Polymer* **26**: 141-146.
2) Takahashi H, Marushima Y, Tsuji K, Shibuya K and Kawai A (2015) Addition rate constants of phosphorus- and carbon-centered radicals to double bond of monomers as studied by a pulsed electron paramagnetic resonance method. *J. Phys. Chem. A* **119**: 8261-8268.
3) Takahashi H, Hagiwara K and Kawai A (2016) Pulsed EPR measurements on reaction rate constants for addition of photo-generated radicals to double bonds of diethyl fumarate and diethyl maleate. *Mol.Phys.* **114**: 3093-3103.
4) Weber M, Khudyakov IV and Turro NJ (2002) Electron spin resonance and laser flash photolysis study of radical addition to binyl acrylate and related alkenes. *J. Phys. Chem. A* **106**: 1938-1945.
5) Fischer H and Radom L (2001) Factors controlling the addition of carbon-centered radicals to alkenes-an experimental and theoretical perspective. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**: 1340-1371.
6) Lalevé J, Allonas X and Fouassier JP (2004) Reactivity of carbon-centered radicals toward acrylate double bonds: relative contribution of polar vs enthalpy effects. *J. Phys. Chem. A* **108**: 4326-4334.
7) Parr RG and Pearson RG (1983) Absolute hardness-companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **105**: 7512-7516.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：281-283 (2017)

■教育論文■

研究成果の「無機化学Ⅱ」（教職課程の教科に関する科目）的解釈

川本達也 [1, 2]

Interpretation of Research Results Based on “Inorganic Chemistry II” (Subjects Related to the Field of Specialization)

Tatsuya Kawamoto[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kaw@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: “Inorganic Chemistry II” covers an introduction to modern atomic theory, periodicity in the periodic table of the elements, molecular orbital theory for the interpretation of chemical bonding, acid-base and oxidation-reduction concepts, and the properties and states of matter. Now I am teaching “Inorganic Chemistry II” to second-year students. In this paper, I interpret our research results based on “Inorganic Chemistry II”.
Keywords: inorganic chemistry II, chemical bonding, properties and states of matter, research results

はじめに

教職課程「教科に関する科目」のひとつとして「無機化学Ⅱ」（典型元素化学）を担当している。その「無機化学Ⅱ」では周期表の 1，2 族と 12 ～ 18 族の元素である典型元素の化学とともに、それを理解するために必要な基礎的事項についての講義を行っている。具体的な項目としては、1. 無機化学とは、2. ボーアの原子模型（軌道）、3. 電子配置と周期表、4. 元素の一般的性質（イオン化エネルギー、電子親和力、電気陰性度、原子半径、イオン半径）、5. 化学結合（イオン結合、共有結合、金属結合）、6. 共鳴構造、7. 混成軌道と電子対反発則（原子価結合法）、8. 分子軌道論、9. 二原子分子の構造（等核二原子分子、異核二原子分子）、10. 水素の化合物とハロゲン化物、11. オキソ酸、12. 酸と塩基、13. 酸化と還元、14. s ブロック元素と p ブロック元素、等がある。

一方、研究に関しては、これまで無機化学のひとつの分野である錯体化学について、主に新規錯体の合成を中心に研究を進めてきた。たとえば、2- アミノベンゼンチオールとベンズアルデヒドの反応により 2- フェニルベンゾチアゾリンを合成し、それに酢酸ニッケル (II) の四水和物を反応させることでシッフ塩基ニッケル (II) 錯体を合成した。さらにこの錯体をトルエン中にて還流することで炭素－炭素結合の形成を介してノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体を導いた[1)]。なお、ノンイノセントな配位子を有する金属錯体とは、結合状態を一義的に決めることができない錯体のことであり、その要因は π 電子の非局在化にあるとされている。ここでは、この反応および生成物に注目し、「無機化学Ⅱ」の学修内容に基づいた解釈を試みた。

元素の性質

2- アミノフェノールとベンズアルデヒドの反応からは炭素原子と窒素原子間に二重結合を有するシッフ塩基が生成する（図 1 a）のに対して、2- アミノベンゼンチオールとベンズアルデヒドの反応からはシッフ塩基ではなく、2- フェニルベンゾチアゾリンを生成する（図 1 b）。

周期表において酸素と硫黄は同族に位置するが、これは、その両者の性質の違いを反映した結果と考えることができる。ここでは、両元素の違いを「無機化学Ⅱ」の授業内容から、電気陰性度と原子半径に基づいて図 1 の反応を考察する。硫黄は酸素より原子半径が大きい。このためにより分極しやすい。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

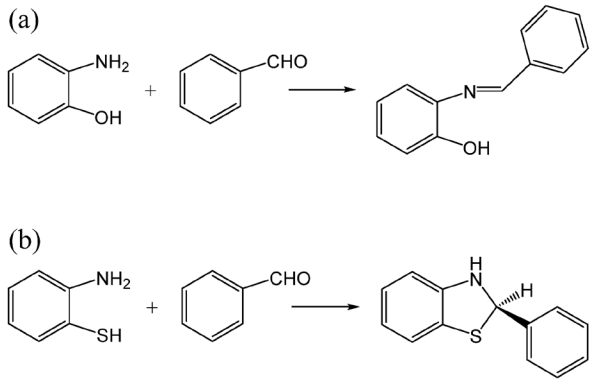


図 1. シック塩基 (a) とベンゾチアゾリン (b).

また、「原子半径およびイオン半径は電気陰性度が大きいほど小さい」とした講義の通り、硫黄の電気陰性度は酸素ほど大きくなく、むしろ炭素に近い。これらの性質が、硫黄が炭素との共有結合性の高い結合を好み、酸素は水素との（硫黄－炭素結合と比較して）イオン結合性の高い結合を選択したと考えることができる。

化学平衡

図 1 b より得られた 2- フェニルベンゾチアゾリンと酢酸ニッケル (Ⅱ) 四水和物を反応させることにより、シッフ塩基錯体を合成することができる。さらに、シッフ塩基錯体をトルエン中にて還流することでノンイノセントな配位子を有する錯体へと変換することができる。まず、シッフ塩基錯体の形成は図 2 のように考えられている。

2- フェニルベンゾチアゾリンとその異性体とも言えるシッフ塩基は、溶液中、化学平衡の状態（「無機化学Ⅱ」の授業内容）にあり、そこにニッケル (II) イオンを加えることでシッフ塩基錯体が生成する。この場合、元々 2- フェニルベンゾチアゾリンとシッフ塩基の平衡は 2- フェニルベンゾチアゾリンの方に片寄っていると考えられるが、金属イオン（ここではニッケル (II) イオン）が存在することで錯体を形成し、錯体が形成されることに伴って平衡はシッフ塩基側に片寄るとされている。これは、シッフ塩基が錯体として沈殿を形成し、それによって減少したシッフ塩基を補うように平衡が右側に片寄ると考えることができる。また、電子対反発則 (VSEPR) から考えると、ニッケル錯体は四面体構造になるはずだが、実際には平面四角形とみなすことができる。これは、「無機化学Ⅱ」の講義の中でも注意している「電子対反発則は d 電子が結合に関与する遷移金属の化合物に対しては必ずしも有効でない」ことを示す実例である。

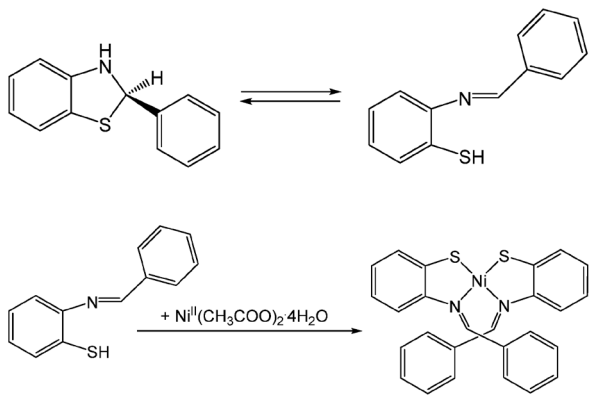


図 2. 含流シッフ塩基ニッケル錯体の形成.

共鳴（極限構造式）

次に得られるノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体の形成は図 3 のように書き表すことができる。

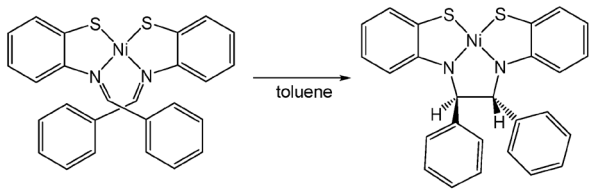


図 3. ノンイノセントな配位子を有するニッケル錯体の形成.

シッフ塩基錯体のイミン炭素同士が結合を形成して得られるのがノンイノセントな配位子を有する錯体である。しかし、この錯体を図 3 のように書き表すと中心金属のニッケルイオンは＋ 4 価ということになる。そこで、当初このような錯体は「無機化学Ⅱ」の授業内容にもある共鳴の考え方に基づいて解釈されてきた（図 4 ）。

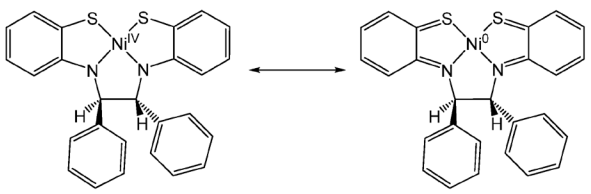


図 4. 極限構造式.

図 4 のそれぞれが極限構造式であり、左側の錯体はニッケル (IV) 錯体を意味し、右側の錯体はニッケル (0) 錯体を表している。なお、図 2 の上の式は平衡を表しており、「無機化学Ⅱ」による解釈でも式の左と右では原子（核）の位置が異なるため、極限構造式にはなりえない。今現在は、分子軌道法より図 5 に示すようなジラジカルな化合物としてノンイノセントな配位子を有する錯体は理解されている。なお、分子軌道法の基礎となるところは「無機化学Ⅱ」でも講義している。

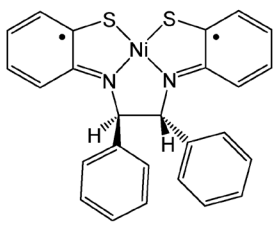


図 5. ノンイノセントな配位子を有する錯体の電子状態.

おわりに

最新の研究もこれまでに積み上げられた多くの研究成果の上に成り立っていることは当たり前のこととしてきたが、今回、授業で取り扱っている内容に基づいて自分たちの研究成果を見直したところ、ひとつの実験事実も想像以上にいろいろなところで授業内容と関係していることがわかった。このことは、少し見方を変えることでひとつの実験結果もいろいろな解釈の仕方が可能であることを意味しており、広い視野に立って様々な角度から実験事実を見ることのできる能力を身に付けることの重要性を改めて認識させられた。

文献

1) Kawamoto T, Kuma H and Kushi Y (1997) Valence isomerization. Synthesis and characterization of cobalt and nickel complexes with non-innocent N2S2 ligand. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **70**: 1599-1606.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：285-287 (2017)

■教育論文■

有機反応における金属イオンの役割をどのように教えるか

木原伸浩 [1, 2]

How Should We Teach About the Role of Metal Iions in Organic Reactions?

Nobuhiro Kihara[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kihara@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: To discuss the reaction, the role of electrons and/or electron pairs is essential. Although the chemical reaction is taught based on atoms in high school, the reaction should be taught based on electrons in university. The role of electron pairs is especially important in organic chemistry. Metal ion such as sodium ion is present in a nucleophile as the counter ion of anion, and it appear to contribute nothing to the reaction because very positive metal ion does not accept electron pair. To consider the mechanism of organic reactions, i.e., how the electron pairs change their combination, the metal ions should be ignored. In this way, students can understand how the atoms change their counter part concomitantly with the rearrangement of electron pairs. After the students come to understand the reaction mechanism, the role of metal ions in the organic reaction can be introduced gradually.
Keywords: organic reaction, SN_2 reaction, metal ion, nucleophile, grignard reaction, reduction of amide

はじめに

筆者は「有機化学Ⅰ」の授業を担当している。「有機化学Ⅰ」は「教科に関する科目」の１つで、有機化学の一連の授業の入口に相当する。

「有機化学Ⅰ」は学生が本格的に有機反応を学ぶ初めての授業である。もちろん、高校の化学の授業でも有機反応は習うが、高校では「どのような反応があるか」は習うものの、「どのようにして反応が起こるか」は習わない。そのため、高校生は有機化学を暗記物であると認識している（これは、授業の始めにいつも確認している）。しかし、それでは「教科書に載っていない反応」には対応できず、しかも、「教科書に載っていない反応」の方が遥かに多い。「そこで何が起こっているか」を理解せずに、「このような反応がある」では、有機反応を「学んだ」とは言えない。

「有機化学Ⅰ」の役割は、もちろん有機化学の一分野を学ぶことでもあるが、それ以上に、有機反応を体系的に捉える基礎を据えることにある。そのとき、高校の化学では「主役」であった金属イオンは、有機化学では完全な「脇役」に成り下がる。本論文では、高校で教える化学との対比を通じて、有機化学を教える上で、金属イオンをどのように取り扱い、学生の意識をどのように変えるべきか、考察する。

「反応する」の主語は電子

「化学」を学ぶ上で、高校と大学でもっとも違うのは、反応の「主体」である。

高校では原子やイオンが反応すると考える。たとえば、水素と酸素が反応して水ができる反応では

$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

水素分子の中の水素原子が酸素分子の中の酸素原子と「反応」して水ができると教えられる。すなわち、「反応する」の主語は原子あるいは分子である。

大学でも、反応全体を見るときにはそれと変わらない。しかし、それでは、なぜ原子のやり取り−反応−が起こるのか、理解できない。これでは、有機化学は暗記物になってしまう。大学の化学では、なぜそのような反応が起こるのか−反応機構−を理解するこ

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

とが重要になる。それによって、有機反応を総体的に理解することができるようになり、新しい反応や化合物を開発することが可能になる。

反応とは結合の変化であるから、反応機構とは、どのように原子が結合を変えるか、その仕組みである。そして、結合とは共有電子対のことであるので、反応機構とは、電子対がどのように変化していくか、である。したがって、大学の化学においては、「反応する」の主語は電子（対）となる。

「有機化学 I」の講義においてもっとも重要なことは、「反応する」の主語が原子ではなく電子（対）であることをしっかりと認識させることである。原子ではなく、電子（対）の振る舞いに注目させることで、化学は高校レベルを脱して大学レベルとなることができる。

金属イオンの役割あるいは無役割

有機化学でも無機化学でも反応の仕組みは同一なので、「有機化学 I」の講義においては、まず学生がよく知っている、電子対の変化も理解しやすい反応から始めている。たとえば、水酸化ナトリウムと塩化水素の反応である。生成物が食塩と水であることを知らない学生はいない。

$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O$

しかし、この反応が「どのように起こるか」については高校では学ばない。「有機化学 I」ではこの反応が「どのように起こるか」を考えることから始めている。

この反応で、電子（対）の振る舞いに注目させるために、まず、ナトリウムイオンが「何もしていない」ことに学生の注意を喚起する。ナトリウムイオンは常にナトリウムイオンであるため、この反応中、変化していない。すなわち、ナトリウムイオンは反応に全く関与していない。したがって、「生成物」にナトリウムイオンは関係しない。すなわち、食塩（塩化ナトリウム）は大事な生成物ではない。大事な生成物は水である。

この結論は、明らかな結論であるにも関わらず、学生に動揺を引き起こす。学生は、水酸化ナトリウムと塩化水素の反応の生成物は食塩と水であり、特に食塩に注目するように習ってきたからである。実際の実験では、水酸化ナトリウムの水溶液を塩酸で中和し、水を蒸発させて食塩を得る。したがって、食塩が大事な生成物であるかのように見える。本当は水が大事な生成物であるにも関わらず、水は蒸発させて取り除かれてしまう。そもそも、反応を水溶液中で行っているので、水が生成物であることは極めて分かりにくい。

実際の実験では、必ずしも「反応で起こっていること」を反映した物質が手元に得られるわけではない。化学を学ぶ際には、実際の実験のことを議論しているのか、反応を議論しているのか、明確にする必要がある。「有機化学 I」では（反応機構を考えるときには）反応だけに注目する。

反応に関与しないナトリウムイオンを除くと、反応式は次のようになる。

$HO^- + HCl \rightarrow HO–H + Cl^-$

ここで、負電荷を非共有電子対に書き直し、結合を共有電子対に書き直すと、この反応は次のようになり、

$HO: + H:Cl \rightarrow HO:H + Cl:$

このように書いて見ると、酸素上の非共有電子対が水素との間の共有電子対に変わり、水素と塩素との間の共有電子対が塩素上の非共有電子対に変化していることが分かる。このような、非共有電子対と共有電子対の間の交換が、「水酸化ナトリウムと塩化水素の反応」の本質であり、これを理解することが、「どのように反応が起こるか」を理解する第一歩である。

このことが分かると、次のような単純な有機反応も「どのように起こるか」分かる。

$NaOH + CH_3Cl \rightarrow NaCl + CH_3OH$

やはりナトリウムイオンは反応に関与しないので、ナトリウムイオンを除くと

$HO^- + CH_3Cl \rightarrow HO–CH_3 + Cl^-$

あるいは

$HO: + CH_3:Cl \rightarrow HO: CH_3 + Cl:$

となり、水酸化ナトリウムと塩化水素の反応と全く同じように、非共有電子対と共有電子対の交換が起こっていることが理解できる。

このように、金属イオンを反応に関与しないとして「無視させる」ことは、有機反応を理解するために、「有機化学 I」のレベルでは重要である。このレベルにおいて、金属イオンは陰イオン（非共有電子対を持っている）を導くためだけの存在であり、それ以上の存在価値はない。金属イオンがナトリウムでもカリウムでも、全く関係ない。

講義に出てこない学生は、NaOH と CH_3Cl の反応生成物を問うと NaCl と答える。それに対して、講義を聞いている学生は、まず Na^+ を消去するところから考え始める。こうなれば、有機化学の理解は容易になる。

グリニャール試薬

「有機化学 I」の最後のところで、重要な有機金属試薬であるグリニャール試薬が登場する。グリニャー

ル試薬は有機ハロゲン化物と金属マグネシウムとの反応で生じる有機金属試薬である。

$RX + Mg \rightarrow RMgX$

ここでも、グリニャール試薬を発生させた後で金属イオンを「無視させる」。マグネシウムイオンは第2属の元素なので+2価をとり、–1価のハロゲン化物イオンと合わさった^{+}MgXは+1価のイオンとしてふるまう。したがって、

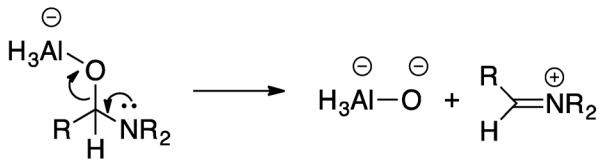
$RMgX = R^{-} + {}^{+}MgX$

となり、グリニャール試薬が炭素アニオンであることが自然に導入できる。実際、MgXの部分はそれ以後の反応に関与しない（ように見える）。

本当は、グリニャール試薬中で炭素–マグネシウム結合は共有結合であり、グリニャール試薬は「炭素アニオン等価体」と言うべきである。また、もし炭素上の金属を常に完全に無視できるならば、有機金属試薬は全て同じ炭素アニオンということになるが、そのようなことはない。有機金属試薬の反応性は金属によって異なり、それは炭素–金属結合の共有結合性のためである。しかし、「有機化学I」あるいは「有機化学II」および「有機化学III」のレベルでグリニャール反応を理解する上では、グリニャール試薬中のアルキル基が炭素アニオンとしてふるまうということだけが重要なのであって、グリニャール試薬が「本当はどうか」という議論は、本質的に重要ではない。

無視できない金属イオン

では金属イオンは常に「何もしていない」のだろうか。金属イオンが無視できない反応は、理学部化学科の有機化学の講義体系では「有機化学IV」で初めて現われる。アミドの$LiAlH_4$による還元である。ここでは、ヒドリドが付加したアニオンがAlと結合していることが重要で、そのために、鍵過程でOアニオンの脱離が起こりうる。



教員の役割は、この反応が出てくるまでに電子（対）の動きを十分に学生に修得さることであろう。そうすれば、基本的に金属イオンは無視してよいが、そうでない場合もある、とアルミニウムの特殊性を元に例外を認めることができる。しかし、金属イオンは「基本的に」無視できると学んでいないと、金属イオンの役割を過剰に意識し、このような反応も理解できなくなるおそれがある。

グリニャール試薬の反応においても、大学院で学ぶ有機化学においては、MgXの部分が重要な役割を果たす場合がある。それだけではなく、単純なRO^{-}のような求核剤とアルカリ金属イオンとの組み合わせでも、アルカリ金属イオンが何であるかによってRO^{-}の反応性には違いが生じる。いずれの場合も、有機反応に金属イオンが関与するような例外を徐々に増やしていくことで、金属イオンが無視できない「場合もある」ことを学ぶべきである。原則としては金属イオンを「無視する」ところから始めることで、むしろ金属イオンの役割を学ぶことができるのではないだろうか。

おわりに

小学校では「小さな数から大きな数は引けない」と習うが、中学校では負の数を習う。中学校では負の数の平方根は無いと習うが高等学校では虚数を習う。では「小さな数から大きな数は引けない」ということが間違いなのかといえば、そうではないであろう。小学生はまず「引き算」という概念を学ぶ必要がある。そのとき、「小さな数から大きな数は引けない」ということは、「引き算」の概念と密接に関係する。「負の数」という概念は、「引き算」の概念が十分に身についてから導入しないと、危険である。同様に、「虚数」の概念を導入するのは、平方根の概念が十分に身に付いてからであるべきである。

このように、基本的な概念をまず学び、そこから高度な概念を学んでいくのは学習の基本である。そのとき、高度な概念に含まれる、複雑化をもたらすような要素は除いておかなければならない。有機反応における金属イオンの役割は、まさにそのようなところにあると言えるであろう。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：289-291 (2017)

■教育論文■

学際的研究成果を「化学概論」（教職課程の教科に関する科目）の内容に活かす

菅原　正[1, 2]

Content of “Essential Chemistry” Inspired by Interdisciplinary Research

Tadashi Sugawara[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: sugawara-t@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Essential Chemistry” covers contemporary views of atoms and molecules, structures and properties of matter, the environment and energy, chemical reactions, and the chemistry of life. Through these topics, students understand fundamental issues of the chemistry, the characteristics of chemical approaches, and the position of chemistry in natural science. The author has expanded his research into boundary areas between chemistry and physics, or biology; Magnetism and conductivity of organic materials, proton dynamics of hydrogen bonded tautomeric molecules, chemical reactions in molecular crystals, and artificial model protocells. Hence, a syllabus of Essential Chemistry should be inspired by interdisciplinary research conducted by a lecturer.

Keywords: essential chemistry, atoms and molecules, environment and energy, chemical reactions, chemistry of life, interdisciplinary research

はじめに

筆者は、教職課程「教科に関する科目」の一つとして「化学概論」を担当している。畢竟、講義とは、現代の最先端の話題を手際よく並べて解説するのではなく、特定の分野（化学）の考え方、方法論をしっかり身につけることで、１）新発見をもとに新しい学問分野を切り開ける人材 ２）自らの周りにある課題を（必要あれば他の専門家と協力して）解決できる人材 ３）化学の進歩を正確に社会（中学・高校では生徒）に伝えることができる人材（中高教員は、その中核を担うといえるのではないか）を育てることにある。

化学の捉え方

筆者はこれまでに２冊の教科書を表しているが、その主旨を理解していただくために、濱田氏（当時放送大学教授）との共編である放送大学印刷教材「現代化学」について、著者が著した趣旨説明を引用する[1)]。

現代ほど化学と人間の係わりの重要性が露わになった時代は無いのではないか。地球を取り巻く環境では、温暖化、オゾン層の破壊等の問題が喧伝されている。エネルギー問題に関しては、炭素エネルギー資源の枯渇への対応が懸案となっている。また環境を汚染しない機能物質の設計指針などすでに対応が始まっている課題もある。一方で、化学の進歩は、このような文明を担っている人間も含め、生命システムの仕組みを化学の言葉で語ることが可能になりつつある。本教材では、現代化学を従来の物理化学、分析化学、無機化学、有機化学といった区分ではなく、化学とは本来どのような学問であるかという原点に立ち返りつつ、「エネルギー、機能物質、生命と健康」という切り口で論ずることで、現代社会を取り巻く宇宙および地球環境と諸問題との係わりを見据えたい。また、本教材でも明らかになったように、化学と人間社会は双方向的に進歩してきたことが分かる。優れた研究およびその応用の時間的推移の中に、時代の進歩が透けて見えてくるのではないだろうか。最後に、将来の化学の発展のあり方を示唆する方針の一つとして、本教材の３つのテーマを統合することで浮かび上がる、「生体システムに学ぶ物質

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

設計（バイオインスパイアード・マテリアル）」の考え方を紹介する。

一方、著者が編者の一人である「超分子の化学」では、現在物質化学の中でも、最も注目されている超分子の考え方を、既にある超分子を分類して語るのでは無く、分子間力を中心に論じた。著者が著した前書きを引用する[2]。

そもそも超分子の化学は、ペダーセンのクラウンエーテルの発見に端を発し、複数の分子が分子間力で一定の構造をもつ構造体を形成することで、個々の分子では実現できない機能や物性を発揮させる研究分野である。構造体の美しさや予想外の性質が現れることから、多くの研究者の興味を引き付け、この 20 年ぐらいに急速に発展した。今なお多くの成果が挙がり、進歩しつつある分野である。そうした分野を教科書で取り上げると、じきに教科書の内容が分野の進歩に追い越され、寿命の短いものになりがちである。本教科書はそのような弊を避けるために、最先端の成果を手際よく並べるというスタイルの教科書ではなく、超分子の特徴はどこにあるか、超分子を形成する分子間力には、どのような種類があり、どの様な原理に基づいているかという点に焦点をあてることとした。この教科書の読者が将来研究者として自ら研究を始める時に、「必要とされる構造体を構築するにはどのような分子を用意し、どのような点に注意して構造化すればよいか」を立案できる基礎が身についていることが重要だからである。

化学概論の内容

ところで表題の「化学概論」の講義に当たっては、受講生が、現代化学の基礎となる原子、分子、電子の振る舞いについて明確なイメージが持てるよう、視覚的に分かり易い図版を多用して講義すること、またその基礎の上にたって、身の回りの物質の構造や機能、環境やエネルギーの問題、物質変化の仕組みを学び、さらに生命現象を化学で理解する手がかりを修得させることを目的としている。中高教員を目指す受講生が化学について一歩踏み込んで理解できると共に、自然科学の他分野との繋がりに気付くような講義内容となっている。以下に、具体的な講義内容を紹介する。

1. 化学の成り立ち
   1) 原子の誕生 2) 原子の中の電子 3) 電子の軌道 4) 原子の周期性 5) 分子の形成（その１） 6) 同（その２） 7) 多原子分子の構造（その１） 8) 同（その２） 9) 復習
2. 物質の構造と性質
   10) 結合の極性 11) イオン結合とイオン性結晶 12) 配位結合 13) 分子間力と分子集合体 14) 物質の三態 15) 復習
3. 環境とエネルギーの化学
   16) 大気環境の化学 17) エネルギー変換の化学 18) 熱力学の考え方（その１） 19) 同（その２） 20) 光と分子 21) 光合成の原理と太陽電池 22) 復習
4. 化学反応の仕組み
   23) 酸化と還元 24) 酸と塩基 25) 反応と平衡 26) 結合の切断と組み換え 27) 物質の設計と合成
5. 化学から見た生命
   28) 生体を支える高分子・超分子 29) 物質と生命をつなぐソフトマター 30) 全体のまとめ

学際的研究

化学概論のような講義を担当する教員は、自らの研究のスタンスとして、化学を芯に据えながら、他分野の研究者も関心をもつような研究を行うことが大事ではないかと思っている。筆者は化学研究の中でも、顕著な物性現象を発現する分子システムの構築、その物性測定、および物性発現の機構解明を専門とし[3,4]、１）分子が担ったスピンが分子内、さらには分子集合体内で整列する「分子スピン」の研究（図 1）[5–8]、および、「分子スピン」と次に述べる「分子性導体」を融合させることで実現した、「有機磁性・導電性共存系」の研究、２）分子内で混合原子価状態を形成しうるダイマー型ドナーを用いた「分子性導体」の研究（図 2）[9]、および、その発展である金ナノ粒子を有機分子でつくったワイヤー分子で連結したネットワークの電子輸送の研究[10]、３）互変異性分子の分子内あるいは分子間の水素結合に沿った「プロト

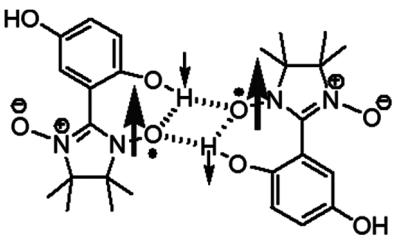


図 1. 分子間の水素結合を介したスピン配列.

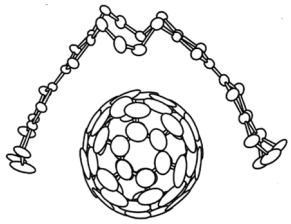


図 2. 2 量体ドナーが C60 を取り込んだ超分子の結晶.

ン移動に起因する誘電性」の研究で成果を挙げて来た[11,12]、４）さらに、化学反応の場を結晶相とすることで見えてくる「基底三重項の反応性中間体の特異な挙動」に関し重要な知見を得た[13]。この間、筆者は分子システムの方法論を生命科学に展開することを構想し、西暦 2000 年度から、５）「化学で人工細胞を作る」研究を開始した。幸いこの十数年間に予想以上の進展があり、人工細胞モデルといえるような分子システムが出現しつつある（図 3）[14–17]。

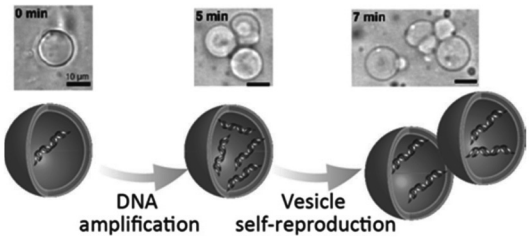


図 3. 膜分子の原料の添加で、DNA 増殖と連携して起こる人工細胞の分裂.

おわりに

これらの研究成果は、いずれも学術論文のほかに多くの総説、解説書にまとめられており、関連文献（主に書籍・総説）を以下に載せる。これらの経験が化学概論の講義に活かせるよう努力を続けている。

文献

1) 菅原　正，木村榮一 (2013) *超分子の化学*．化学の指針シリーズ . 裳華房，東京 .
2) 濱田嘉昭，菅原　正 (2013) *現代化学* . 放送大学教育振興会，東京.
3) 菅原　正 (2009) 分子の機能を引きだす化学．*化学のブレークスルー有機化学編，化学 5 月号別冊*．化学同人編集部編，化学同人，東京．pp. 48-53.
4) 菅原　正 (1997) 役立つ分子をデザインする．*物（もの）とはその機能と変換*．第 11 回「大学と科学」公開シンポジウム組織委員会編．pp. 30-45
5) 菅原　正，鈴木健太郎 (2014) 有機分子磁性の基礎 . *CSJ カレントレビュー 16 スピン化学が拓く分子磁性の新展開：設計から機能化まで* , *Part Ⅰ , 2 章* . 化学同人 , 東京 . pp. 13-23.
6) 菅原　正 (2014) 有機分子結晶が拓くスピンエレクトロニクス . *現代化学* **520**: 44-45.
7) Sugawara T and Miyazaki A (2012) Magnetism and conductivity, Chap 1. In: *Handbook of Multifunctional Molecular Materials*. Ouahab L, ed., Pan Stanford Publishing Ltd, Florida. pp. 1-48.
8) 菅原　正 , 小松英司 , 鈴木健太郎 (2011) ついに出来た！磁性と導電性を併せ持つ有機物質－分子スピンエレクトロニクスへの展開－．*現代化学* **481**: 49-53.
9) 菅原　正 , 泉岡　明 (1998) 有機導電体の設計と合成 . *化学総説 , パイ電子系有機固体* . 城田靖彦編 , 学会出版センター , 東京 . pp. 3-20.
10) 菅原　正 (2004) 金ナノ粒子ネットワークで回路をつくる . *先端科学シリーズ VI* . 日本化学会編 , 丸善 , 東京．pp.136-145.
11) 菅原　正 , 持田智行 (1995) プロトンダイナミックスを利用した低次元有機誘電体の設計 . *固体物理特集号* **30**: 137-146.
12) 菅原　正 (1994) 互変異性過程を内包する水素結合系結晶の結晶内ダイナミックス . *日本結晶学会誌* **36**: 356-362.
13) Sugawara T (1998) Chemical transformation, Chap. 3.5. In: *Functionality of Molecular System I*. Nagakura S and Honda K, eds., Springer Verlag, New York. pp. 152-172.
14) 菅原　正 (2015) 人工細胞への構成的アプローチ . *パリティ* **30**: 64-66.
15) Sugawara T, Kurihara K and Suzuki K (2013) Constructivce approach towards protocells, Chap 18. In: *Enginering of Chemical Complexity*. Mikhailov AS and Ertl G, eds., World Scientific, New Jersey. pp. 359-374.
16) 菅原　正 (2010) 生命らしさを分子システムで再構築する , 第 3 章 . *現代生物科学入門 9 巻 , 合成生物学* . 浅島　誠 , 黒岩常祥 , 原雄治編 , 岩波書店 , 東京 . pp. 67-120.
17) 菅原　正 (2010) 化学で挑む生命の起源 . *科学* **89**: 712-720.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：293-297 (2017)

■総　説■

マクロレベルの変化を示す柔らかい分子集合体

鈴木健太郎 [1, 2]

Molecule-Based Soft Matter Exhibiting Macroscopic Phenomena

Kentaro Suzuki[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: suzuken@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In this review, three investigations of soft matter composed of amphiphiles exhibiting characteristic macroscopic phenomena were introduced: (1) Association-mediated chromism of an aqueous solution of an amphiphilic organic radical triggered by the addition of sodium chloride (table salt), (2) Construction of magneto-elastica in collagen containing a tubular giant vesicle under a high static magnetic field, and (3) Phototaxis of oil droplets comprising a caged fatty acid.

Keywords: soft matter, amphiphile, chromism, morphology, phototaxis

はじめに

筆者は2013年度より、本学の総合理学プログラムの２年生を対象とする「サイエンスコミュニケーション」における講師の１人として講義を担当している。筆者の思うサイエンスコミュニケーションは、科学リテラシーの基礎となる社会との間のコミュニケーションだけではなく、科学者同士の間における分野を超えたコミュニケーションも含まれると考えている。社会という広い集合から見れば、科学という狭いコミュニティの中いる我々は、科学者という共通のカテゴリに分類される。しかし、科学者同士といえども分野を超えたコミュニケーションにはそれなりの壁が存在し、研究者間の常識の置き所の違いが、スムーズな情報伝達を難しくしていることも少なくない。このたび、理学全般を包括する本誌への執筆の機会を得たことから、分野の違う研究者を意識した研究紹介を試みた。

分子がつくる「色」「かたち」「うごき」

自然界に存在する生命や構造物には、様々な色やかたち、うごき（これらを含めて、以降パターンと呼ぶ）が見られるものが多く存在する。人がつくった物質であっても、意図しないパターンが出現することも少なくない。その中には、造物主の存在や人間の関与を疑ってしまうほど巧妙なものが見つかることさえある。自然界に存在するパターンは古くから人々の興味を引き、数多くの議論がなされてきた。寺田寅彦の門人である平田森三が理化学研究所に居たころ、キリンの背中に刻まれる特徴的な斑目模様の出現と、自身の研究テーマであった乾燥粘土表面に出現するひび割れ模様との間には、共通のカラクリがあるに違いないとの文章を著し、その主張に大反対する本職の動物学者との間で、激しい議論が行われたことはよく知られている[1, 2)]。印象的なパターンが人の手を借りることなく現れる原因は、木々のたわみのように、ほぼ力学だけで説明可能なものもあれば、分子レベルのダイナミクスが本質的に重要な場合もある。比較的小さな分子であっても、物質内部で分子同士が相互作用し、協同的に振る舞うことで、巨視的なパターン出現を生み出すことがある。特に、ソフトマターと呼ばれる柔らかい分子集合体では、構造体内部で分子が作り出す様々な変化が伝わりやすく、興味深いパターンが出現しやすい傾向にある。筆者は現在、両親媒性分子（水にも油にも親和性のある分子）が集合化して作り出すソフトマターを対象に研究を行っているが、そのような研究の中に､印象深いパターンー「色」「かたち」「うごき」ーがしばしば見出される。予想外に出現するこれらのパターンは、いわば分子が我々に示す言葉のようなものであり、無味乾燥な物質界に科学的彩りを加えてくれるように感じる。このような特徴を持った

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

三つの研究成果について、ここに紹介する。

分子の協同効果が色を変える

図１に、ある目的で合成した分子（図２）を水に溶かした溶液の写真を示した。ただ水に溶かしただけでは、この分子の水溶液は赤い色を示す。しかし、この水溶液に食塩を添加すると、溶液は青く変色した[3]。この挙動だけを見れば、この分子が、食塩を感じるセンサーを備えているのではと考えがちである。しかし、この分子の構造は図２に示すとおりであり、水に対する親和性を持つ部位（親水部）、油に対して親和性を持つ部位（疎水部）および、疎水部に導入された色を呈する部位の三つの部品しか持たず、食塩濃度を感応する部位はない。

この色の変化の原因を解明するために、様々な有機溶媒に溶解した際の色の変化を分光学的に確認したところ、溶媒の極性（誘電率 ε で特徴付けられ、標準的な溶媒の中では水が最も大きな値を持つ）の違いが、色の変化をもたらすことを確認した。誘電率の減少と共に、溶液の色は赤から青へと変化する。溶媒の誘電率によって溶液の色が変わる現象は珍しくないが、それはあくまで溶媒自体を変えた場合の話である。同じ水を溶媒にしていながら、食塩の有無で色が変化する理由はこれだけでは説明できない。これを説明するには、もうひとつ、分子の協同的振る舞いを考える必要がある。本分子のように、同一分子内に親水部と疎水部を持つ分子を両親媒性分子と呼ぶが、両親媒性分子の水溶液は一般に、特徴的な濃度依存性を示す。低濃度では、水中の分子は互いに離れているが、濃度が増大すると分子同士が集合化する。水中に加えられた食塩は、これと同じ挙動を両親媒性分子に促し、より低い濃度で分子の集合化が起こるようになる。多数の両親媒性分子が集まって集合体を形成すると、水との相性が悪い疎水部を、自らの親水部で覆い隠す。その結果、集合体内部には水の入り込めない疎水的な環境が形成され、誘電率の大きな水の影響が消失する。これによって、誘電率の高い水中にありながら、誘電率の低い溶媒に溶かした場合に観測される色を示すようになる。図１で見られる塩添加による色の変化は、このような原因で説明された。

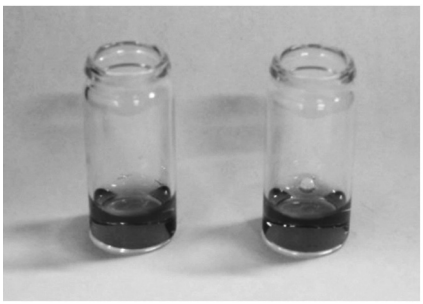


図 1. 図 2 に示した分子の水溶液（濃度：0.25 mM）は赤色を呈す（左）が，溶液に食塩を加えると青色に変色する（右）.

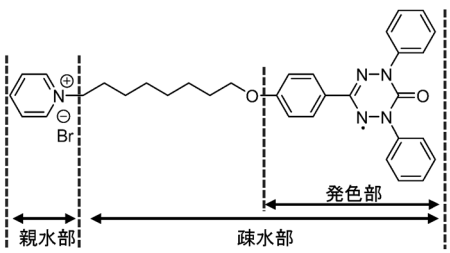


図 2. 食塩の添加により水溶液状態での色を変える分子.

分子の協同効果が形を作る

方位磁針に代表されるように、磁石は磁場を感じて向きを変える。一方で、磁性を持たない物質であっても、十分に強い磁場中であれば、その向きは変わる。磁場中にある分子は、その内部の電子の影響によって、磁場によって幾ばくか不安定を受ける。そのため、内部で分子が整列している物質を磁場中に置く場合、分子を横切る磁場ができる限り小さくなる方向を選ぶことで、磁場による不安定化を小さくできる。水面や水中のような動きやすい環境に置かれた物質では、磁場によって好みの方向へと自発的に配向する現象が見られる。この磁場に対する物質の興味深い応答が、分子が集合化してできた柔らかい構造体でどのように現れるかを調べるために、コラーゲンを内封したチューブの磁場応答に関する研究を行った[4]。

リン脂質（前節で紹介した両親媒性分子の一種）は水中で集合化して様々な構造体を形成し、チューブもそのひとつである。通常このチューブは磁場中で、チューブの長軸方向を磁場の方向に一致させるように配向する。一方、繊維状構造をつくるタンパク質であるコラーゲンは、磁場に直行するような配向をすることが知られている。それでは、これら拮抗する磁場応答性を持つ成分を組み合わせたコラーゲンを内封したチューブは、どのような配向を示すだろうか。実際に実験してみたところ、見慣れない曲線状の構造体が出現した（図３）。

先にも述べたように、磁石でない物体が磁場中で取り得る向きは、物質を形成する分子が磁場から受ける影響を最小限とするものが選ばれる。ところが、曲線構造には、構造体内に様々な向きの分子が存在するので、磁場の影響が最小化されているとは言い難い。このような構造出現の原因を求め文献を紐解いたところ、17-18 世紀のヤコブ　ベルヌーイやレ

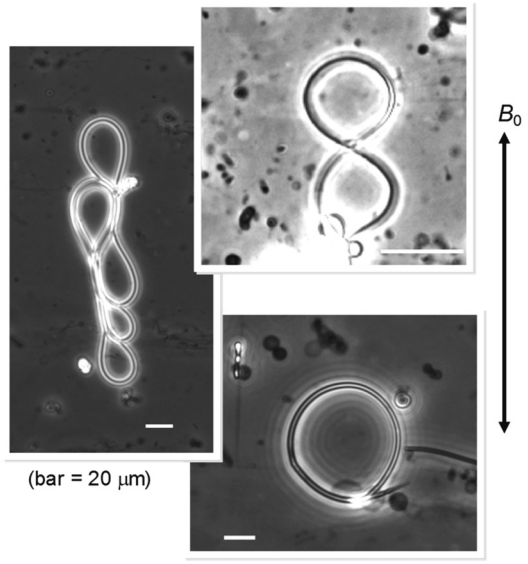


図 3.　コラーゲンを含有したベシクルチューブが 14 T の静磁場中でつくる曲線構造.

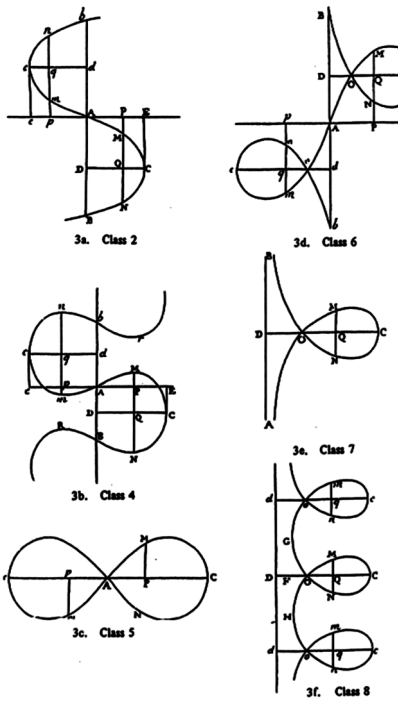


図 4.　オイラーの著書中にあるエラスティカ曲線[5].

オンハルト　オイラーの仕事に行き着いた[5]。彼らの研究の中に、力場下にある弾性棒が自発的につくるエラスティカと呼ばれる曲線構造（図 4）があり、それがまさに今回得られた構造と酷似していた。そこで、チューブを弾性体と見なし、それが磁場によって変形されると仮定して数値的に解いてみたところ、その構造を再現することができた。

ところで、理論式が示すところでは、エラスティカが出現する条件は、弾性のある棒状の構造体が力場下にあれば良く、コラーゲンを含まないチューブであってもエラスティカになりそうなものである。にもかかわらず、コラーゲンの含有時にのみエラスティカが現れた理由は何だろうか？　それは、チューブの磁場配向とコラーゲンの磁場配向の向きが拮抗しており、チューブ全体の磁場配向性が弱められたことによると考えられる。通常の条件ではチューブの弾性の効果は、磁場による配向の効果よりずっと弱い。そのため、弾性の効果はほとんど具現化せず、配向のみが観測されることとなる。コラーゲンの導入により、磁場応答性が弾性と同程度まで弱められたことによって、弾性と外場の間のもうひとつの拮抗が実現したことが、エラスティカを生み出したのであろう。

分子の協同効果でうごきだす

「うごき」が生命現象を代表する特徴的なダイナミクスである。動物のうごきについては説明するまでもないが、植物であってもうごきを巧妙に利用している。2013 年のノーベル生理学医学賞のテーマである「小胞輸送」には、細胞内での輸送現象が巧妙に利用されている[6]。モータータンパクのような、うごきを作り出す分子に関する研究は比較的長い歴史を持つが、うごきそのものを対象とする研究は、近年、化学だけでなく物理や生物の分野で注目が集まりつつある。

分子の機能性部位を、光照射下の光分解反応によって切断できる置換基で修飾することで機能を失わせ、光によって本来の機能を獲得できるような分子のことをケージド化合物と呼ぶ。代表的な植物油であるオレイン酸のケージド化合物（図 5）を、別の目的で合成し、弱塩基性の緩衝液中でその分子からなる粒径数十 μm の油滴に光分解反応を促す紫外線を照射したところ、その油滴が照射された紫外線に向かって動き出すことを偶然発見した（図 6）[7]。照射する光の向きを変えれば、そのうごきは自在にコントロールでき、また光を止めれば動きを止めることができる。これまでにも、自ら動く分子集合体の研究は知られていたが、このように顕著な走光性を示した例はほとんど報告がなかった。

この現象を解明するには、二つの要因について考える必要がある。一つは、そもそもなぜ油滴が動くのかという点である。ケージドオレイン酸に紫外線照射するとオレイン酸を生じ（図 5）、弱塩基性の条件では界面活性のあるオレート（脱プロトン体）へと変化する。もし油滴の表面でオレートが生成すれば、その界面活性によって油滴表面の表面張力は減

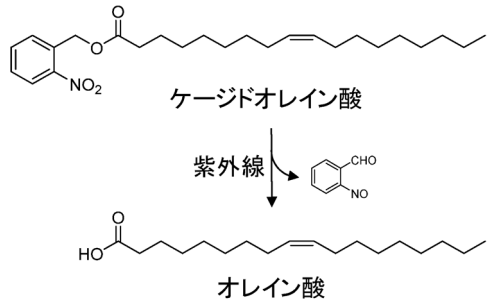


図 5. 動く油滴の主成分であるケージドオレイン酸．紫外線が照射されると分子の一部を切断し，塩基性水中で界面活性を示すオレイン酸へと変化する．

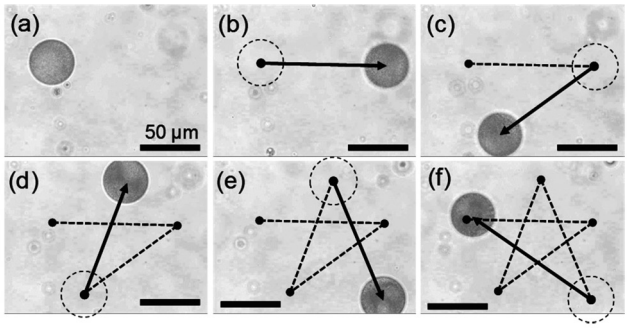


図 6. 照射された紫外線方向に向かって動く油滴．初期位置にある油滴 (a) に右方向から紫外線照射すると油滴は右に移動する (b)．油滴の駆動方向は紫外線照射方向で制御できる (b-f)．紫外線照射をやめると油滴は停止する (f).

少することとなる。もし、油滴表面での光分解反応が不均一に進行すれば、油滴表面に表面張力の異なるサイトが共存することになる。物体の表面に、表面張力が異なる部位があると、その周辺の水は、表面張力の低い側から高い側へと流れ出すことが知られており (マランゴニ効果)、これが油滴の駆動力になっていると考えられる。では、この不均一性はいかにして生み出されるのだろうか？　これが二つ目の要因である。ケージドオレイン酸が示す化学反応は、特定の波長の紫外線を吸収することで起こるので、試料への紫外線侵入距離が増大すれば、それに応じて油滴内部での紫外線強度は減衰する。この油滴系の場合、紫外線の侵入距離が 50 μm を超えると、その強度が一割以下となると計算された。この減衰の効果により、活発な光分解反応が起こる照射面側で優先的に表面張力が低下するという、均衡の破れた状況が生み出される。この表面張力の勾配が、マランゴニ効果を引き起こし油滴は駆動されるものと考えられる。最も表面張力が低下する領域が光源に近い面に限定されるので、油滴は常に光源に向かって運動することとなる。

光の方向を感じて移動する現象は、生物の世界では「走光性」として知られており、植物のように光合成を行いながらも動物のような運動を示すミドリムシの例は有名である。生物の示す走光性では、光エネルギーを直接運動に変換するのではなく、センサーで光を感じ取り、その方向への運動を効率化するような運動制御を行うことで、光の強度に依存しない走光性が実現されている。本系での運動の直接の原因は光エネルギーであるが、油滴内部に対流を作り出すことで運動を効率化する機構を内在しており、その点において生物の走光性に類似した特徴を有しているといえよう。

おわりに

本稿では、両親媒性分子が作る柔らかい分子集合体に関する研究において、パターンー「色」「かたち」「うごき」ーをキーワードに、あまり専門的になり過ぎないよう留意して自身の研究の紹介を試みた。一見不思議に思える巨視的な現象が、分子レベルのダイナミクスを起点とする集合体全体のダイナミクスとして実現されていく面白さを、幾ばくかでも感じ取って頂ければ幸いである。

もし、本研究の詳細に興味を持って頂けた場合は、それぞれの研究の原著 [3,4,7] や、日本語での総説 [8,9] を参考にされたい。

謝辞

本稿で紹介した研究は、JSPS 科研費 JP25870837、JP25247070、JP25103009、JP16K05759 の助成を受けたものである。

文献

1) 平田森三 (2003) *キリンのまだら–自然界の統計現象を巡るエッセイ*．岩波書店，東京 .
2) 松下　貢 (2014) *キリンの斑論争と寺田寅彦*，岩波書店，東京.
3) Suzuki K, Matsushita MM, Hayashi H, Koga N and Sugawara T (2008) Association-mediated chromism of amphiphilic triphenyl-6-oxoverdazyl. *New J. Chem*. **32**: 2201-2208.
4) Suzuki K, Toyota T, Sato K, Iwasaka M, Ueno S and Sugawara T (2007) Characteristic curved structure derived from collagen-containing tubular giant vesicles under static magnetic field. *Chem. Phys. Lett*. **440**: 286-290.
5) 松谷茂樹 (2003) エラスティカを巡る数理：ベルヌイ，オイラーから現代まで．*応用数理* **13**: 48-60.
6) Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K and Walter P (2010) 細胞内における小胞の移動，13 章．*細胞の分子生物学 第五版*．中村桂子，松原謙一監訳，ニュートンプレス，東京，pp. 749-812.
7) Suzuki K and Sugawara T (2016) Phototaxis of oil droplets comprising a caged fatty acid tightly linked to internal convection. *ChemPhysChem* **17**: 2300-2303.

8) 菅原　正, 鈴木健太郎, 豊田太郎 (2009) ソフトマターがしなう・動く・生長するする・増える－両親媒性分子集合体のダイナミックモルフォロジー. *日本物理学会誌* **64**: 2-11.
9) 鈴木健太郎, 菅原　正 (2016) 走光性を示す自己駆動油滴. *豊田研究報告* **69**: 87-71.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：299-301 (2017)

■教育論文■

湘南ひらつかキャンパスにおけるＸ線を用いた構造解析の測定、解析環境について
－ 化学特別講義の１トピックとして －

力石紀子 [1, 2]

Structural Analysis Using X-ray Diffraction in “Special Topics in Chemistry” on Shonan Hiratsuka Campus

Noriko Chikaraishi Kasuga[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: chikan01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Special Topics in Chemistry contains three topics on major structural analyses: MS, Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and X-ray analysis as well as orbital interactions of inorganic coordination complexes for graduate students. I report on hard and soft environments of X-ray analysis, on Shonan Hiratsuka Campus, a useful tool for structural determination in lectures and research.

Keywords: special yopics in vhemistry, dtructural snalysis, X-ray snalysis, powder diffraction, crystal and molecular structure, X-ray reflectivity

はじめに

理科の専修免許の授業科目、化学特別講義では、研究で用いられる分子構造解析に必要な基礎知識を身につけることを目標としている。講義内容は、よく用いられる三つの主要な分子構造解析方法（核磁気共鳴法、質量分析法、Ｘ線回折法）と無機配位化合物について、オムニバス方式で基礎から応用まで含むものとなっている。

有機、無機化合物の合成、応用に関する研究論文をジャーナルに投稿する際、種々の機器分析結果を載せて新規化合物を得たことを証明することが求められる。装置、ソフトウエアの進歩により、Ｘ線解析による構造解析結果も頻繁に目にするようになってきた。筆者も光照射による分子内転位化合物が生成したこと (Fig. 1)[1] やかご型に折りたたまれた２核銀 (I)-*N*- 複素環カルベン錯体が得られたこと (Fig. 2)[2] の根拠として、Ｘ線結晶解析結果を論文に記載した。単結晶Ｘ線解析の他、私学助成により導入された粉末Ｘ線回折装置には、Ｘ線反射率測定による薄膜の評価等のオプションも導入されており、構造解析の幅も広がってきている。

今回、講義で担当しているＸ線を用いた構造解析等の現状について、神奈川大学湘南ひらつかキャン

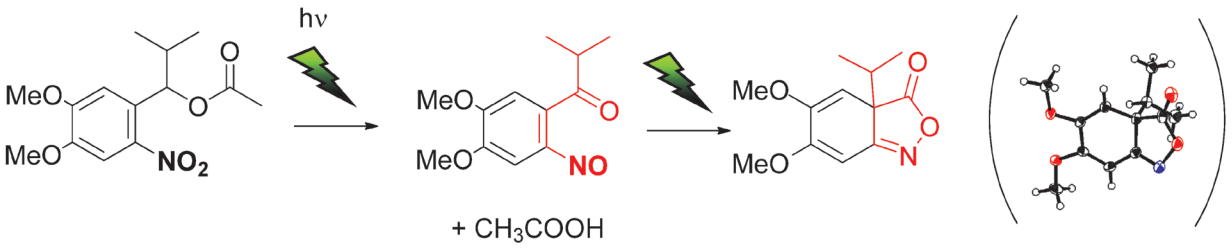


Fig. 1　Photoreaction of 2-nitrobenzyl esters [1].

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

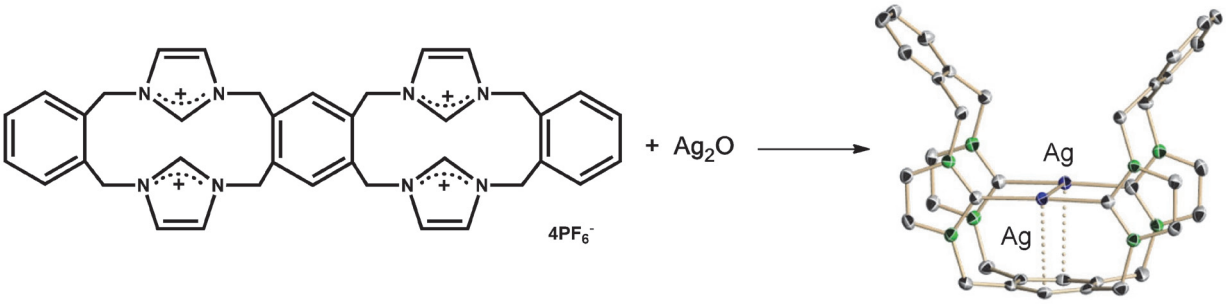


Fig. 2　Synthetic scheme of the caged silver(I) complex with N-heterocycliccarbene ligand [2].

パス (SHC) でのX線回折装置および解析ソフトウエア等の環境について報告する。

単結晶X線回折計

ハイテクリサーチ棟には、株式会社リガク製の回折計２台（VariMax with Saturn, R-Axis Rapid II）とブルカー社製回折計１台 (SMART APEXII) が設置されている。精度よくデータを得るため、低温装置も付属している。これらは、多くの先生方の尽力によりハイテクリサーチや私学助成により設置された装置である。大学院生は一定の講習を受けると自身で測定、解析ができる。

Varimax with Saturn は回転陰極型X線発生装置 (Mo)、CCD 検出器が備えられている。データ収集は CrystalClear を用いて行い、AlicePro でデータ処理を行うのが現在一般的である。測定室の PC にはデータ解析ソフトウエア CrystalStructure がインストールされているが、Yadokari や WinGX を PC にインストールすると、回折データを研究室に持ち帰ることにより学部生も解析を行うことができる。

Rapid は管球をX線源とし、IP 検出器を備えた回折計であり、データ収集は RapidAuto で行う。

Smart も管球をX線源とするが、CCD 検出器を備えた回折計。全反射コリメーターを後から追加している。反射データは SAINT, SADABS で補正、空間群決定を行い、解析は PC に搭載されている SHELXTL が使用できる。

さらに個人的に結晶解析の解析ソフトウエアを開発している研究室を検索し、個別にアカデミックユーザーとして登録すると、SIR を初めとして種々の最新ソフトウエアを無料でダウンロードできる。新しいバージョンに対応していないソフトウエアパッケージもある。インストールの際各ホームページで自身の使っているパッケージで使用可能かチェックすることも必要である。11 号館の PC 室のコンピュータには、授業用に低分子単結晶解析ソフトウエア WinGX がインストールされている。いずれの回折計で収集したデータも持ち帰ってじっくり解析できる環境にある。

また、これまでに世界中で行われた単結晶X線解析された結果が、ケンブリッジデータベースに集められている。受益者負担ではあるが、年度末に希望すると研究室単位で登録、利用が可能である。

粉末X線回折計

同じ部屋には株式会社リガク製の回折計２台（試料水平多目的X線回折装置 UltimaIV と SmartLab）も設置されている。これらの２台も登録した大学院生は自身で研究に利用できる。これらの粉末X線回折装置は、化学特別講義の他、理科の教職課程「教科に関する科目」物質科学実験 1、２、地学実験でも使用されている。回折計は Cu 管球をX線発生源とし、高速X線検出器 Dtex を使った集中法、平行法により回折データを収集できる。平行法が使えるため、以前測定対象とならなかった起伏がある試料、繊維の塊のような幅広い固体も測定の対象となった。また、試料ホルダーは水平にセットできるようになっており、粉末を落とす心配がなくなった。

SmartLab では集中法による測定操作がより簡便となった。UltimaIV にはオプションとして、複数のアタッチメントがある。そのため、X線反射率にる薄膜構造の解析（膜厚、ラフネス、密度）ができる。温度可変装置もあり、熱分析をしながら粉末X線回折データを測定することもできる。

また、粉末回折データベース (JCPDS-International Centre for Diffraction Data, ICDD) のライセンスがあるので、多成分を含む物質の同定も行える。解析ソフトウエアとして、GlobalFit, ThermoPlus2, Nano-Solver, PDXL2 が測定室の PC にインストールされており、基本データ処理から定性、定量、結晶子サイズなど応用解析やリートベルト解析・未知結晶構造解析まで対応が可能な環境となっている。

おわりに

X線回折装置、解析ソフトの進歩により、得られた新規物質の多結晶、単結晶があれば、その立体構造

が精度よく、容易に得られるようになってきた。各装置は共用機器委員会のもと、小委員会により、管理、運営されている。詳細については担当者を紹介する。４軸を激しく動かす装置であること、かつ稼働時間率が高いため、修理等発生して測定日時を変更することがある。予約状況やその他の連絡事項は学内のサーバーに掲載しているので、参照下さい。不明な点等ございましたら、メール、電話等で連絡下さい。

文献

1) Sakamoto R, Morozumi S, Yanagawa Y, Toyama M, Takayama A, Kasuga NC and Nomiya K (2016) Synthesis, characterization and structure-activity relationship of the antimicrobial activities of dinuclear *N-heterocyclic* carbene (NHC) silver(I) complexes *J. Inorg. Biochem.* **163**: 110-117.

2) Kasuga, NC, Saito Y, Okamura N, Miyazaki T, Satou H, Watanabe K, Ohta T, Morimoto S and Yamaguchi K (2016) Influences of alpha-substituent in 4,5-dimethoxy-2-nitrobenzyl-protected esters on both photocleavage rate and subsequent photoreaction of the generated 2-nitrosophenyl ketones: A novel photorearrangement of 2-nitrosophenyl ketones. *J. Photochem. Photobiol. A* **321**: 41-47.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：303-305 (2017)

■教育論文■

有機化学における基本原理とアナロジーの理解

辻　勇人[1, 2]

Understanding Fundamental Principles and Analogy in Organic Reactions

Hayato Tsuji[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: tsujiha@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: This manuscript discusses the significance of understanding similarity and analogy in the study of organic chemistry to help students learn efficiently. Examples are given in the context of electrophilic reactions learned in the course of Organic Chemistry II and seminar in the laboratory. The significance of the integrated education program is also emphasized..

Keywords: electrophilic addition and substitution, stability of compounds, analogy of reactivity, application to advanced studies

はじめに

有機化学は暗記科目である、と多くの学生が感じているであろう。しかも、習熟度によってその意味合いが違うかと思われる。すなわち、初学者は教科書に書かれた膨大な量の項目を丸暗記する必要があると認識する。一方、研究室に配属された学生は、教科書で習った事柄と最先端研究とのギャップが大きく、新たに覚えることが増える。ここから、学部学習の前後のギャップを埋めることが重要であるという点が浮かんでくる。もちろん新しいことを習う上では、覚えるべきことがらが増えるが、単なる丸暗記では身についたことにならない。本稿では、有機化学の学習における、各段階の学生が直面する問題の解決を目指した筆者の取り組みを記すとともに、分野の垣根を越えた教育方法についての問題提起を行う。

なぜ暗記科目となるのか

まずは、「前」のギャップを埋めるべく、学部の担当授業における工夫について記す。教職課程「教科に関する科目」のひとつである「有機化学 II」（学部２年生前期配当）を担当しており、「ボルハルト・ショアー有機化学（上・下巻）」[1)] の教科書にしたがって、炭素―炭素不飽和結合をもつ有機化合物（アルケン、アルキン、ベンゼン誘導体）の反応性を主に扱っている。分厚い教科書を開いてみると、物質ごとに膨大な反応が取り上げられている。期末試験範囲は複数の章に亘るため、これらを全部覚えるのは大変であるし、覚えたところで有機化学を理解したとはいえない。そもそも、暗記しないといけないと認識される原因は高校化学での学習方法にさかのぼると思われる

高校化学での習い方

「有機化学 II」の範囲にも取り上げる題材で、高校化学でも習うものを例に挙げる。図１のように、エチレンと臭素（Br_2）を反応させると「付加」が起こり、1,2-ジブロモエタンができる。その一方で、芳香族化合物であるベンゼンと臭素（$FeBr_3$ などの触媒が必要）では、ベンゼン環の水素が「置換」し、ブロモベンゼンが得られると習う（図 1）。

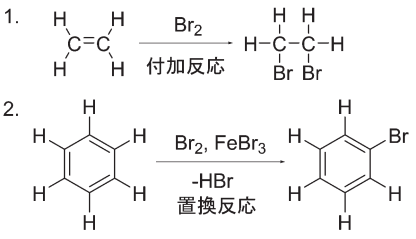


図 1. 高校で学ぶ不飽和化合物の反応の例.

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

反応の中身はブラックボックスなので、反応パターンを別々に記憶しなければならない。習う側からすると、『反応する物質（エチレン or ベンゼン）によって違う反応が起こると暗記しないといけないではないか。有機は暗記科目だ。』となるのも仕方がない。

大学では、共通する基本原理に注目

大学の勉強では、高校よりもたくさんのことを単に覚えるのではなく、学んだことを結びつける「情報の化学反応」を起こすことが重要である。有機化学では、物質の構造や安定性に基づいて反応機構を学び、「反応がどのように起こるのか」「なぜそうなるのか」を理解することがねらいである。

では、上の反応例は大学ではどうなるか。これらの反応プロセスには共通点がある。これらの反応はともに「求電子的（electrophilic）反応」に分類される。求電子的反応とは、正電荷を持つ化学種または正に分極した化学種である求電子剤が、炭素―炭素不飽和結合のπ電子に対して攻撃をする反応である。非常に単純化すれば、プラス（求電子剤）とマイナス（π電子）の相互作用である。

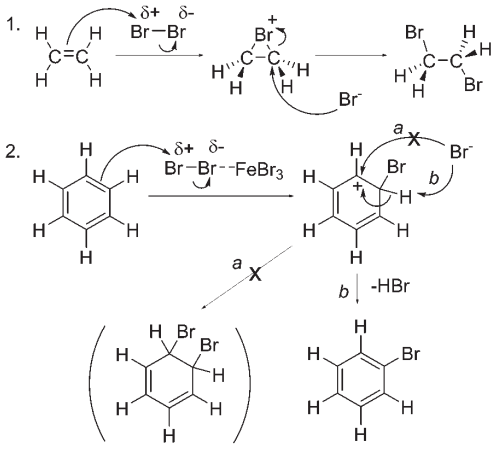


図 2. 大学で学ぶ反応機構.

図 2 のように、ともに 2 段階で進行する反応で、1 段階目が「共通点」である求電子的攻撃の段階である。すなわち、正に分極した臭素原子が、エチレンやベンゼン環のπ電子に求電子的に攻撃し、カチオン種（正電荷をもつ物質）を生成するという点が共通している。電子の流れを巻き矢印の書き方が同じであることが見て取れる。

生成物の違いを出じるのは 2 段階目である。ここでは、"Br^+" の求電子攻撃の結果残った Br^- が求核剤として作用するか、塩基として作用するかという、作用上の違いがあるが、これは生成物の安定性の違いに由来するものである。すなわち、通常のアルケン（2-1）では付加する方がエネルギー的に有利であるのに対し、ベンゼン（2-2）では、ベンゼン環の非常に高い安定性のために、"Br^+" の求電子攻撃によって一旦壊されたベンゼン環構造を復活させる方がエネルギー的に安定なのである。そのために、カチオン性中間体に対して Br^- が炭素に求核攻撃（a のパス）してベンゼン環が壊された付加生成物を与えるよりも、塩基として H^+ を引き抜いてベンゼン環構造を復活させる b のパスが選ばれる。このように、求電子攻撃という情報に加えて、物質の安定性という情報の両方を考えることで、２つの物質の反応性の違いが理解できる。

以上のように、一つ一つのアウトプットを丸暗記するのではなく、基本的な原理を理解して使えるようになることが重要である。実際、教科書の章が変わっても共通する基本原理で理解できることは多い。この点を読み取るスキルが大学で身につけるべきことだと教える必要があろう。

なお、「有機化学 II」の授業では学修効果を高めるため、講義では基本的に板書で進めており、履修生が自分で書いて理解できるよう工夫している。以前に習ったことや、同じ回に出てきた一見違うように見える反応でも、そこにある共通原理を繰り返し強調している。また、重要なポイントを把握しやすいように毎回の小テストと、「学習チェックシート」の配布を行っている。チェックシートでは難易度を三段階（基本：★☆☆、少し高度：★★☆、高度：★★★）で示し、重要事項の確認はもちろんのこと、進度の把握や復習に活用してもらっている。今後は、現状の教科書の章立てに沿って進めるだけではなく、従来とは違う切り口に基づいた教え方など、さらに工夫していきたいと考えている。

最先端とのギャップ

次に、学部教育後のギャップについて考えてみる。分厚い教科書を学び終えて、いざ研究室で実践！となった際、学生たちは最先端研究とのギャップに直面し、さらなる勉強が必要となる。勉強の一環として、筆者の研究室のセミナーでは、最新の学術論文を学生に発表してもらっている。論文をチェックしていると、見たこともないような新しい反応が次々に出てくる。それらの反応を全て単に丸暗記しようとしても無理がある。実は、新しい論文に出ている反応でも、既に教科書で学んだ反応のアナロジーで理解できるケースが非常に多い。セミナーではそこに気づくように補足説明を入れる工夫をしている。

例えば、金属によって活性化された炭素―炭素不飽和結合への求核的付加反応という、学部教科書で

は習ったことのない反応も、ハロヒドリンの生成機構のアナロジーとして理解可能である。このようなアナロジーや基本原理への回帰を自ら見出す能力を涵養することで、最先端とのギャップは急速に縮まるであろう。新着論文を読むスキルの向上に留まらず、自身の実験が上手く行かない時に、次に何を試すべきなのかを考える上でも役立つ。

インテグレート化学教育プログラムの必要性

しかしながら、研究室での勉強はさらに大変である。筆者の研究室であれば、対象は有機反応に留まらず、広い分野の知識とその活用も求められる。金属錯体の構造や電子状態、反応速度論、光励起状態、物性を理解するための分子軌道や遷移の選択則、分子と他の物質（金属や別の分子等）との相互作用等々である。無機化学や物理化学の範囲とされていたことや、超分子などの分野の知識が、わんさかと必要になってくる。

もちろん、いくつかの基本原理とアナロジーに基づいて考えれば理解できることもあるが、やはり限界がある。必要な情報はおさえつつ、それらを活かす必要がある。最先端の研究が一つの分野だけで閉じなくなってきている状況を鑑みるに、教育にも分野横断の必要性があるのは明らかである。分野の垣根を越えたインテグレート化学教育プログラムを新たに開発することが今後の課題であろう。例えば、ブタジエンの分子軌道を Hückel 法で解いて、次の時間に電子環状反応を習うなど。学習者にとっても、多様な分野のことがらが互いに明確に関連づけられることで、学習のモチベーションにもつながるし、記憶の定着にも良い影響を与えるだろう。

おわりに

大学に入るまでに学ぶ事柄が減っている一方で、最先端の科学は日々加速度的に進化しているという今日の状況において、詰め込むのではなく基本となる原理をしっかり身につけさせ、考えさせることに時間を割く必要がある。つまり、覚えるべきことはきちんと覚えて、それを使いこなすことによって、ものの理（ことわり）が見える人材を育てるのが理学部の重要な役割であろう。また、このようなセンスが身についた学生が教職をとり、中学高校で化学を教えることで、より多くの人に化学の面白さを伝えていくことにもつながるであろう。

文献

1) Volharolt KPC and Schore NE［古賀憲司，野依良治，村橋俊一 監訳］(1996) *ボルハルト・ショアー現代有機化学 日本語版第6版*．化学同人，東京．

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：307-308 (2017)

■教育論文■

研究成果の「分析化学Ⅱ」（教職課程の教科に関する科目）的解釈

西本右子 [1, 2]

Interpretation of Research Results Based on “Analytical Chemistry II” (Aubjects Related to the Field of Specialization)

Yuko Nishimoto[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: y24moto@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: “Analytical Chemistry II” covers an introduction to instrumental analysis, periodicity in the periodic table of the elements, molecular orbital theory for the interpretation of chemical bonding, acid-base and oxidation-reduction concepts, and the properties and states of matter. Now I am teaching “Analytical Chemistry II” to second-year students. In this paper, I interpret our research results based on “Analytical Chemistry II”.

Keywords: analytical chemistry II, instrumental analysis, combined instrumental analysis, research results

はじめに

教職課程「教科に関する科目」のひとつである「分析化学Ⅱ」（機器分析入門）を担当している。「分析化学Ⅱ」では機器分析手法の原理・得られる情報・解析法について知識を習得することを目標としている。試料と目的に応じて、多くの手法からどの手法を選択し、どのように測定すれば良いか、得られた情報は正しいか、正しく判断できることが最終目標である。授業では機器分析法の入門的事項を取り扱い、吸光光度法、原子吸光分析法、発光分析法、電気分析法、クロマトグラフィー、X 線を用いた分析法、熱分析その他の主として基本的な手法について、原理・操作法・解析法・得られる情報について解説している。測定手法ごとに必要な前処理についても触れている。

一方、研究に関しては、機器分析を駆使して、環境分析を中心に進めてきた。対象は、機能水、室内環境汚染物質等の吸着材、ヒドロゲル、河川水・海水・下水及び土壌、金属や石質の歴史考古資料である。また用いている手法は、熱分析、吸光光度法や FT-IR, NMR の各種分光法、ガスクロマトグラフィー、GC-MS、ICP 発光分析、蛍光 X 線分析などである。ここではこれらの手法を用いた研究例を示し、「分析化学Ⅱ」の学修内容に基づいた解釈を試みた。

熱分析及び複合分析

廃棄物系バイオマスに着目し，建築発生木材やおが屑，リンゴ搾汁残さ等の炭化物を揮発性有機化合物 (VOC) 吸着材として有効利用することを目的とし，熱分析手法を用いた吸着特性の評価を行っている [1)]。バイオマスの特性は原料によって異なり，炭化物では焼成温度の影響が大きい。VOC の吸着材には，吸着特性に加えて脱離過程の評価が重要である。熱重量分析 (TG) や発生気体質量分析 (EGA-MS) は吸着材に吸着した VOC の脱離過程の評価法として有用である。比表面積がほぼ等しいコットンリンターの炭化物を 1 時間水蒸気賦活処理した活性炭と、市販の活性炭であるクラコール ®GG は BET 比表面積は 918 と 936 m^2/g と近く、*p*-xylene や toluene の吸着量もほぼ等しいが、脱離量はクラコール ®GG が多く、コットンリンターの炭化物を賦活処理した活性炭からはほとんど脱離しないことがわかった。他にもバイオマスを原料とする場合、原料によって VOC の吸脱着傾向が異なることが多い。両者の違いは加熱時の VOC の脱離過程から初めて明らかとなるこ

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

とがわかる。ここでは、両者の違いを「分析化学Ⅱ」の授業内容から考察する。熱分析は物理的性質を温度の関数として測定する手法である。加熱時の物質と表面に吸着した物質（VOC）との相互作用の強さによって脱離過程が異なることは、質量の変化と脱離する分子種の分子量をモニターして初めて明らかになるといえる。

熱可逆性の加熱ゲルであるメチルセルロースヒドロゲルはポリエチレングリコール（PEG）の添加によりゲル化温度を低下させることができる。どちらも生体適合型のポリマーであるため医薬分野で用いられるが、ゲル化過程のメカニズムには不明な点が多かった。我々は複合分析手法である DSC-Raman 測定と ^{17}O NMR によって、PEG を介したメチルセルロースの緩やかなゲル化が低温で起こるため、ゲル化温度が低下するが、さらに温度を上げると介在した PEG がはずれてメチルセルロース間のみの作用によるヒドロゲルが生成することを示した[2]。この結果は個々の機器分析手法のみでは充分わからなかった現象が、複数の分析手法を組み合わせて初めて理解できるようになることを示している。個々の手法は「分析化学Ⅱ」で取り上げている。又授業では GC-MS, ICP-MS, DSC-XRD などの複合分析の手法についても取り上げている。

ICP 発光分析

有害な試薬を用いずに河川水・温泉水等の環境水中の有害元素や稀少元素（レアメタル）を分離濃縮するシステムとして、凍結・融解過程に注目してきた。

現在研究開発が進んでいる分離・分析法の多くは、微量・希薄試料を対象とした高感度な手法が多い。試薬の使用料も少なく環境配慮型分析法として有用ではあるが、一方で比較的多くの試料を扱う環境試料に適用できる手法の開発は多くない。有害な試薬を用いずに、数百ｍＬ～Ｌ単位での試料の分離・濃縮を行うことを目的とし、試料には著者らが継続して測定を行っている相模湾の平塚市周辺の海域で採取した海水及び相模湾への流入河川である金目川の河川水を使用している。B, Fe, Cr については NaCl と氷の共融混合物中に濃縮できることがわかった[3]。

測定には ICP 発光分析を用いた。ICP 発光分析は「分析化学Ⅱ」の授業で取り上げており、授業中に測定例として近隣河川水及び海水の分析値を示している。研究結果が授業内容に取り上げられる例と考えている。

蛍光 X 線分析

蛍光 X 線分析は非破壊分析手法の一つと考えることができ、測定試料に与えるダメージは小さい。そのため考古資料や文化財試料などの破壊分析が許可されない試料の分析に用いられることが多い。我々も出土銭や出土砥石、尾張七宝等の分析を行ってきた。また一部破壊が許される試料では酸溶解後前述の ICP 発光分析によって元素分析を行い、非破壊で行った蛍光 X 線分析と結果を比較した[4]。機器分析の前処理については「分析化学Ⅱ」の授業で取り上げており、また蛍光 X 線分析の長所として，前処理が不要または簡略化できることを示している。

おわりに

最近の研究例を中心に機器分析手法が重要な役割をになっている結果を示した。現在我々が行っている研究には測定手法の開発や改良も含まれるが、それらも含めて多くが「分析化学Ⅱ」で取り上げている機器分析手法によって得られた結果に基づいている。

文献

1) 猪股尚也 , 西本右子 (2015) 熱分析手法によるバイオマス炭化物の VOC 吸脱着特性評価. *熱測定* **42** : 104-109.
2) Nishimoto Y, Eguchi H, Shimoda E and Suzuki T (2015) Analysis of water state and gelation of methylcellulose thermo-reversible hydrogels by thermal analysis and NMR. *Anal. Sci.* **31**: 929-934.
3) 武井尊也，鈴木祥弘，金澤謙一，西本右子 (2016) 相模湾河口域海水及び流入河川水の元素濃度. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **27:** 81-84.
4) Nishimoto Y (2016) Elemental analysis of historical and archaeological resources. *Scientific Instrument News* **7**: 24-31.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：309-312 (2017)

■教育論文■

研究成果と「物理化学 III（反応論）」の学修課題の関連

平田善則[1, 2]

Association between Research Results and Physical Chemistry III (Chemical Reaction).

Yoshinori Hirata[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: hiratay@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: "Physical Chemistry III (Chemical reaction) " leads on from basic kinetics, and covers several topics that are necessary to understand the fundamental aspects of chemical reactions. How experimental data are collected and manipulated to obtain kinetic quantities, such as rate constants and activation energies, is emphasized. The important role of 'intermediates' for the elucidation of the reaction mechanism is also stressed. In this paper, the association between our research results and "Physical Chemistry Ⅲ " is considerd.

Keywords: kinetics, reaction mechanism, rate constants, activation energies, charge separation and recombination, photophysics

はじめに

私は 3 年次後期の「物理化学 III（反応論）」を担当している。これは科目名からわかるように、化学反応速度、及び化学反応論についての理解を深めるために必要なものである。理学部化学科のカリキュラムでは物理化学に関して、1 年次後期から基礎物理化学 I、II、物理化学 I、II 等の講義があり、主に量子化学、化学熱力学について学修する。本講義ではこれらの内容を踏まえ、反応速度の取り扱い法と反応メカニズムの解析法の関係、更に進んで、反応論の基礎について解説する。化学反応は化学の中心的課題であり、化学の様々な分野の基礎として欠くことができないので、講義とは順番が逆になるが、1、2 年次の演習、学生実験にも関連したテーマが含まれている。また、卒業研究では更に発展させた内容の研究成果が要求される。

本講義では物質が時間とともに変化する過程を調べることの重要性が特に強調される。しかし、その意味が十分には理解されていないようである。これは学生実験では十分高速な時間分解能の測定が行われていないので、反応を原系が生成系に変化する過程としか理解できないことが主な原因となっている。多くの反応では、反応中間体が重要な役割を演じており、それらの挙動を知らないと反応メカニズムを考えることができない。このことを体験として身に着けていないことが反応を十分に理解できない原因になるが、それで済む場合も多いかもしれない。しかし、研究では様々な中間体の検出とそれらの動的挙動の直接的追跡、構造に関する知見が必須である。

次式のような中間体 I を含む二分子反応を考える

$$A + B \longrightarrow I \longrightarrow C$$

ここで、反応中間体である I として励起状態、イオン種、あるいは中性のラジカルのように様々な可能性が考えられる。これが検出でき、どのようなものかがわかれば、反応メカニズムを決める重要な根拠となる。このような反応として、多くの拡散律速反応が知られているが、最初の部分が律速段階となるので I の濃度は低く、検出は容易ではない。一方、I の寿命が拡散と比べて長ければ、I は検出されやすいが、I ⟶ C と競争する反応が増える結果、反応収量が低下し、実用的な反応ではなくなる可能性が高い。以下ではいくつかの研究結果を例として、反応中間体に関する知見を得ることの重要性とこれに関する「物理化学 III」での取り扱いについて述べる。

溶液中の光イオン化とラジカルイオン

溶液反応の中間体としてしばしば観測されるものに

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

ラジカルイオン(対)がある。特に、溶媒和により電荷が大きく安定化される高極性溶媒中で重要な役割を演じることが多い。極性溶媒中では解離イオンがしばしば観測されるが、エキシプレックス、イオン対は反応中間体として働くことが多く、その動的挙動を観測し、役割を理解することが反応メカニズム解明に必要である。

エキシプレックスは電子励起された電子供与体(受容体)と基底状態の電子受容体(供与体)により生成される錯体である。特有な蛍光を発するものも知られているため、多くの研究が行われてきたが、無蛍光性のものが反応中間体として特に重要である。講義では蛍光が観測されれば電子励起状態が関与していること、蛍光寿命はマイクロ秒程度からピコ秒以下まで幅が広く、蛍光と競争する過程が増えると蛍光が弱くなること、Stern-Volmer (SV) プロットから消光速度定数が求められることを説明している。

3年次配当の物質科学実験Iではアントラセン (Ant) - *p*- ジシアノベンゼン (Q) 系のアセトニトリル中のSVプロットにより消光速度定数を求めている。ここで生成するエキシプレックスは無蛍光性のイオン対であり、この実験では検出できないが、目的が消光速度定数の測定であるため、蛍光が観測されないことは解析を容易にすることに役立っている。しかし、反応中間体についての知見は得られず、消光のメカニズムを明らかにすることもできない。こうした目的には中間体の検出と追跡が必須である。講義では問題にしている中間体に特徴的な物理量を十分な時間分解能、精度で測定しなければならないと教えているが、系により様々な測定法が考えられる。

光電荷分離過程では励起状態のスペクトルの帰属とイオン種の同定が重要である。前者は蛍光寿命測定により、後者は放射線分解により容易に行える場合が多い。例えば、電子が安定化されるアルコール中の放射線分解によりアニオン種が、ハロゲンを含む溶媒中ではカチオンが安定化されるのでそのスペクトルが得られることが多い。

吸収スペクトルだけでは区別できない解離イオンとイオン対を区別することは特に重要であり、そのためには光電流測定が用いられる。こうした測定の結果、Scheme 1に示すようにアントラセンの蛍光状態Ant*から*p*- ジシアノベンゼンQへの電子移動が起こりイオン対が生成し、高極性溶媒中ではさらに解離イオンが生成することが示された。

$$\mathrm{Ant} \longrightarrow \mathrm{Ant}^* \qquad \text{Excitation of Ant}$$

$$\mathrm{Ant}^* \longrightarrow \mathrm{Ant} + h\nu_f \qquad \text{Fluorescence}$$

$$\mathrm{Ant}^* + \mathrm{Q} \longrightarrow \mathrm{Ant}^+ \cdots \mathrm{Q}^- \qquad \text{Exciplex formation}$$

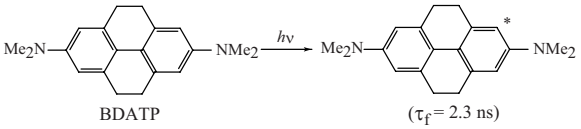
$$\mathrm{Ant}^+ \cdots \mathrm{Q}^- \longrightarrow \mathrm{Ant}^+ + \mathrm{Q}^- \qquad \text{Dissociation of exciplex}$$

$$\mathrm{Ant}^+ + \mathrm{Q}^- \longrightarrow \mathrm{Ant} + \mathrm{Q} \qquad \text{Recomb. of radical ions}$$

Scheme 1

反応メカニズムの解明にはこのように種々の化学種の動的挙動の解析が必要であり、授業では微分速度式の導出法、解法についても解説している。

高極性溶媒中のイオン種の生成にはここで述べた分子間の電子移動によるものが多いが、特に大きな電子親和力を持たない溶媒分子、あるいはその集合体への電子移動によるものも観測されている。2,7-ビスジメチルアミノテトラヒドロピレン (BDATP) のアセトニトリル中の光イオン化は次のようなものである[1]。アセトニトリル中の蛍光寿命は2.3 nsとイオン化の起らない無極性溶媒中の10~nsに比べて短く、$BDATP^+$の吸収の立ち上がり時間が蛍光寿命と一致するのでイオン化は蛍光状態から起こることがわかる。一方、光電流の立ち上がり時間はそれより遅い9.8 nsである。したがって、過渡吸収測定で短い時間に観測されたカチオンは解離イオンではなく、イオン対である。これから、イオン化のメカニズムはScheme 2のようになる。



$$\mathrm{BDATP}^* \xrightarrow{2.3\ \mathrm{ns}} \mathrm{BDATP}^+ \cdots (\mathrm{CH3CN})_2^- \xrightarrow{9.8\ \mathrm{ns}} \mathrm{BDATP}^+ + (\mathrm{CH3CN})_2^-$$

Scheme 2

溶媒中に放出された電子はアセトニトリルダイマーアニオン $(CH_3CN)_2^-$ として安定化されることもわかった。さらに、100 ns程度の時間領域ではカチオンの吸収スペクトルには大きな変化は見られないが、光電流には顕著な減衰が見られ、$(CH_3CN)_2^-$ の吸収も消失する。これは $(CH_3CN)_2^-$ が易動度の小さな、より大きなイオン種に変化することを示唆する。このように複数の測定手段を組み合わせることで反応に関わる化学種の変化を詳細に解明できる。

ジフェニルアセチレンの光物理過程

Fig. 1にヘキサン中のジフェニルアセチレン (DPA) のピコ秒過渡吸収スペクトルを示す[2]。このスペクトルが初めて測定されたとき、試料の光反応による劣化は無視できる程度であることと、遅延時間が大きなときに観測される、410 nm付近に極大を持つ吸収がDPAの$T_n \leftarrow T_1$遷移に帰属されること、吸

収、及び蛍光スペクトルには顕著な振動構造が観測され、蛍光の短波長端のピークは吸収の長波長端のピークと重なり、0-0 帯であることが知られていた。過渡吸収測定では、励起はほぼ 0-0 帯へ行っており、その波長のモル吸光係数は 1×10^4 dm^3 mol^{-1} cm^{-1} であった。以上から、通常の解釈では光励起は蛍光状態へ行われており、図のスペクトルで、励起直後に観測された 500 nm に極大を持つ、10 ps 程度の吸収を $S_n \leftarrow S_1$ 遷移に帰属することになる。しかし、図から 500 nm の吸収の減衰に伴い 430, 600 nm に極大を持つ吸収が立ち上がり、その減衰とともに T_1 状態が生成することがわかる。多くの芳香族化合物では S_1 状態と T_1 状態の間に長寿命の電子励起状態は存在しないため、430, 600 nm の吸収帯の帰属に困難を生じた。

この課題に関する最初の論文では 430, 600 nm の吸収の帰属に必要になる、十分な測定結果は得られなかったが、500 nm の吸収を S_2、430, 600 nm の吸収を S_1 に帰属した。しかし、S_2 が 10 ps 近い長寿命になることは説明できなかった。

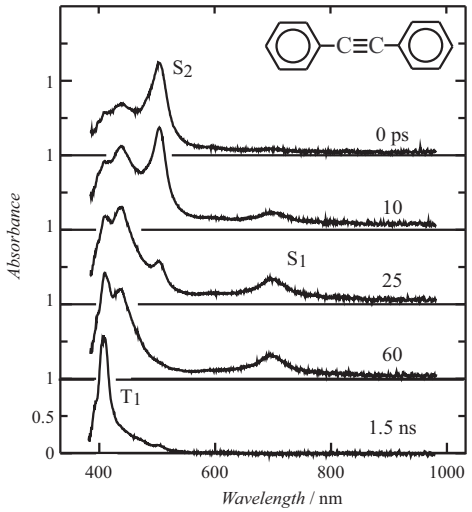


Fig. 1. Picosecond time-resolved absorption spectra of diphenylacetylene in *n*-hexane at room temperature.

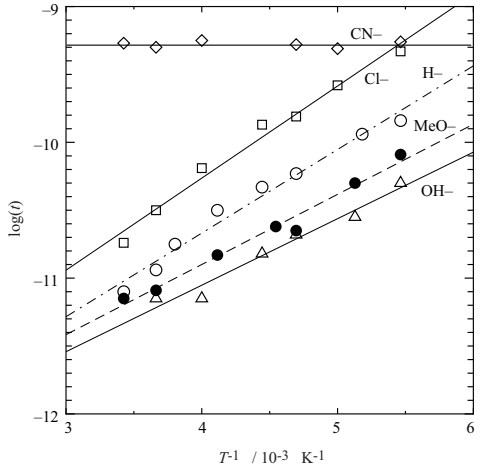


Fig. 2. Temperature dependence of the fluorescence state lifetime of several DPA derivatives in *n*-hexane.

DPA の蛍光状態 (S_2) の寿命には Fig. 2 に示すように顕著な温度効果が観測され、活性化エネルギーは約 1000 cm^{-1} であった。また、多くの溶媒で、溶媒効果は小さいが、パラ位に電子吸引性の置換基を持つ CN-DPA のような誘導体では温度依存性は観測されなかった。この結果はメカニズムを考える上で重要であり、CN-DPA では DPA と比べ、S_1 と S_2 が逆転することが予想された。しかし、活性化エネルギーの生じる原因はわからなかった。

多くの芳香族化合物と異なる現象が起きていることが明らかになったのは 3 種の反応中間体が観測され、それらの経時変化が授業でも詳しく説明している典型的な逐次反応によることが示されたためである。また、活性化エネルギーも反応メカニズム解明に重要なもので、その測定法、解析法についても解説している。

その後いくつかの研究グループから以下の報告があり、現在ではほぼ満足な帰属が行われている。

1. ピコ秒過渡ラマンスペクトル測定の結果、430, 600 nm の吸収を与える励起状態ではアセチレン結合の振動数が低波数にシフトし、三重結合より二重結合の値に近い [3]。
2. *ab initio* 分子軌道計算の結果、アセチレン型で低エネルギーに現れる $^1B_{1u}$ と比べ、中央の炭素が sp^2 のスチルベン型の ^1A_u（基底状態から禁制）が低エネルギーになるので、蛍光状態 ($^1B_{1u}$) は S_2 となる [4]。
3. MO 計算からパラ位に電子吸引性の置換基を導入するとスチルベン型の ^1A_u(A") のエネルギーはアセチレン型の ^1B_u(A') よりも高くなる [4]。

1 の報告では電子状態により安定な立体構造が大きく異なることが示された。蛍光状態では中央の 2 つの炭素が *sp* 的であり、三重結合を形成するが、この状態から中央の 2 つの sp^2 的な炭素を持つ、ビラジカル構造の励起状態 (S_1) へ緩和する。

2, 3 は電子励起状態の MO 計算であり、より詳細な帰属を可能にするが、さらなる実験的検証も必要と思われる。これらは基底状態の安定構造についての、あるいは CIS 法の計算であるが、現在では電子励起状態の構造最適化も可能である。Fig. 3 に示すポテンシャルエネルギー曲線は C ≡ C − C の結合角 ϕ のみを固定し、他の構造パラメーターを最低励起一重項状態に対して最適化しており、活性化エネルギー等の値は 2.,3. の結果と比べ改良されている。DPA では ϕ =180° に、基底状態から強く双極子許

容の B_{1u} 状態の極小が観測され、これが蛍光状態になる。一方、これより 1900 cm^{-1} 低い所に基底状態から禁制の A_u 状態の極小 ($\phi \approx 130°$) が現れる。これら 2 つのポテンシャル曲線は 150° 付近で交差し、活性化エネルギーは約 3400 cm^{-1} 程度と予想されるが、実測値とくらべ、かなり大きい。実際にはこの遷移は電子状態の対称性から b_g の振動が必要な非断熱遷移になり、そのエネルギーギャップの計算は容易ではないが、活性化エネルギーは小さくなる。Table 1 に活性化エネルギー E_a と反応エネルギー E_r を示す。

p- 位に置換基を導入した誘導体でも B_{1u} (DCN-DPB)、A_1 (Am-DPA) の極小は ϕ =180° に、A_u (A") の極小は 150° 付近に観測されるが、DCN-DPA では B_{1u} が A_u より低い。これから DCN-DPA では蛍光状態からの遷移が発熱になり、活性化エネルギーも他の誘導体より大きく、遷移が起こらないことがわかる。シアノ基を一つ導入した CN-DPA でも同様

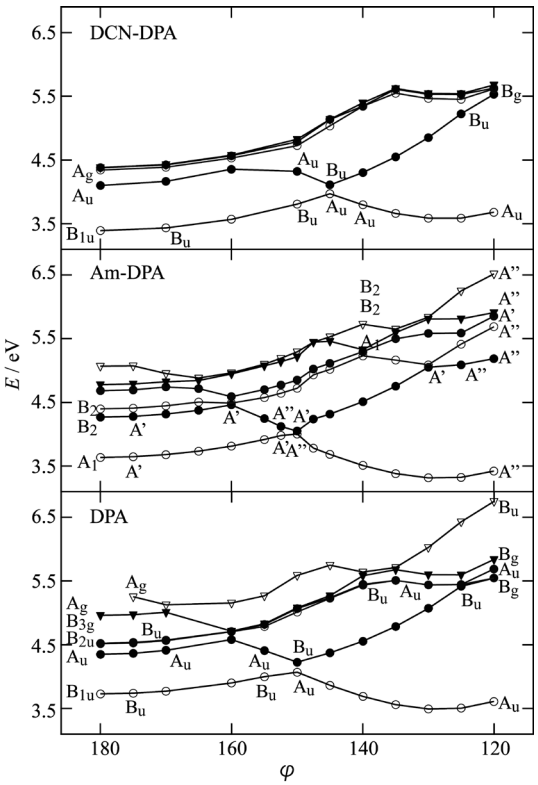


Fig. 3. Electronic states of diphenylacetylene derivatives at optimized geometries for a given C ≡ C − C angle, ϕ .

Table 1. Comparison of calculated and measured barriers E_a cm^{-1} and stabilization of the A_u (A") state at bent geometry with respect to the B_{1u} (A_1) geometry

	E_a: calc.	E_a: meas.	E_r
DPA	3400	1100	−1900
DCN-DPA	5500	—	1600
Am-DPA	3100	600	−1300

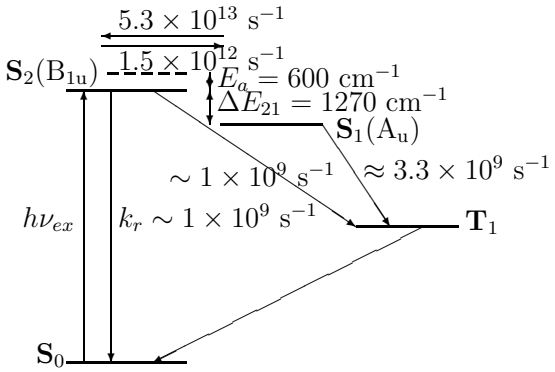


Fig. 4. Energy diagram of *p*-amino-diphenylacetylene.

であった。アミノ基を導入した Am-DPA では逆に、反応エネルギー、活性化エネルギーとも DPA より小さくなり、Fig. 4 に示すように逆反応も観測された。

おわりに

研究を行う上で、化学反応の理解、反応メカニズムの解明は必須であるが、本解説により授業で取り扱っている反応中間体の検出と動的挙動の解析、構造に関する知見を得ることの重要性がより身近に感じられた。計算化学は「物理化学 III」の講義では扱わない内容ではあるが、実験ではわからない詳細な情報が得られるので、その実験的検証に十分注意を払えば有力な研究手法となり得ることを示すことができた。また、研究では多くの授業で扱う内容を含め、総合的に考える必要性を改めて認識させられた。

講義では反応論の解説まで行いたいと考えてはいるが、時間の制約もあり、その前段階である反応速度論が大半を占める。しかし、ここで将来の研究を視野に、測定法・解析法まで含めた速度論について、詳細に説明することは有意義であろう。

文献

1) Hirata Y, Mataga N, Sakata Y and Misumi S (1982) Electron photoejection from the relaxed fluorescence state of bis (dimethylamino)-tetrahydropyrene in acetonitrile solution. Impotrance of solute-solvent exciplex interactions. *J. Phys. Chem*. **86**: 1508-1511.
2) Hirata Y, Okada T, Mataga N and Nomoto T (1992) Picosecond time-resolved absorption spectrum measurements on the higher excited singlet state of diphenylacetylene. *J. Phys. Chem*. **96**: 6559-6563.
3) Ishibashi T and Hamaguchi H (1997) The central CC bond stretch frequencies and structure of S2 and S1 diphenylacetylene in solution studied by picosecond teme-resolved CARS spectroscopy. *Chem. Phys. Lett*. **264**: 551 555.
4) Zgierski MZ and Lim EC (2004) Nature of the 'dark' state in diphenylacetylene and related molecules: state switch from the linear $\pi\pi^*$ state to the bent $\pi\sigma^*$ state. *Chem. Phys. Lett*. **387**: 352-355.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：313-316 (2017)

■教育論文■

分析化学から環境化学へ橋渡しする学生実験テーマの策定：排ガス中の窒素酸化物（NO_x）の吸光光度定量

堀　久男[1, 2]

Development of an Experimental Theme to Bridge Analytical Chemistry with Environmental Chemistry : Spectrophotometric Determination of Nitrogen Oxide (NO_x) in Flue Gas

Hisao Hori[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: h-hori@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: An experimental theme that bridges traditional analytical chemistry with environmental chemistry was developed as a theme aimed at 3rd year students at the Department of Chemistry. The theme is quantification analysis of NO_x in flue gas by means of spectrophotometry, which is based on the Japanese Industrial Standard (JIS) method K 0104.
Keywords: analytical chemistry, environmental chemistry, nitrogen oxide, spectrophotometry

はじめに

かねてから著者が担当している本学化学科 3 年生を対象とした学生実験で、古典的な分析化学の世界と我々の生活に密接に関係する環境化学の世界を結びつけるテーマを実施したいと考えてきた。その場合、学生が興味を持ち、かつ 2 時限分の時間（180 分）に収まるような内容にしなければならない（本学では化学科 3 年生の学生実験は通しで 3 時限分あるが、準備、説明、片づけ、データ整理等の時間も必要なため）。

学生に授業の合間等に化学のどういうところが好きかと質問すると、「先端材料の開発は持続的社会の発展に重要」といった、就職の面接で答えるような回答は聞いたことがなく、「試薬を加えると溶液の色がぱっと変わる場面が感動する」とか「マイクロバブルの実験で透明な水が乳白色になったのが面白かった」等の答えが多い。やや幼稚な印象を受けるかもしれないが、色の変化を美しいと感じることは人間にとって古今東西を問わず普遍的なことで、学問や研究を志す動機としても実は大変重要なことではないだろうか。

分析化学の世界で色の濃淡を利用した化学物質の定量方法は周知のとおり吸光光度法である[1,2]。古くから知られている方法ではあるものの、分析対象成分のみ選択的に発色させてその吸光度を測定して定量することは機器分析技術が発達した現在でもなお重要である。例えば窒素酸化物（NO_x）を定量するザルツマン吸光光度法やアンモニアを定量するインドフェノール青吸光光度法等は環境計量士の国家試験問題として毎年のように出題されており、環境分析の世界でも簡易な方法として今なお使用されている。こういう方法は環境分析の分野だけでなく、触媒化学等の分野でも生成物の定量法としてよく使われており、簡易でかつ費用もかからない定量法として今後もその輝きを失うことはないであろう。実際、触媒反応の研究者が数年で完了する研究テーマのために 500 万円のイオンクロマトグラフを購入することは非効率で置き場所にも困るであろう。吸光光度法なら分光光度計はどこにでもあるし、試薬や器具の費用も 10 万円もしない。水溶液中の鉄イオンのうち、Fe^{2+} のみ定量したい場合には *o* - フェナントロリン吸光光度法が適用できるが、機器分析法はこういう課題には対応が難しいのではないだろうか。

以上の背景から著者は日本工業規格（JIS）K 0104「排ガス中の窒素酸化物分析方法」[3] の中の「ナフチルエチレンジアミン吸光光度法（NEDA 法）」に基づいた定量分析方法を学生実験の 1 テーマとして策定し、2011 年度から毎年修正を加えながら実施してきた。ここではその内容を紹介したい。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

実験の概略

窒素酸化物（NO_x）は工場、自動車、家庭等における燃焼プロセスから発生する大気汚染物質である。環境影響が問題となるのは主に一酸化窒素（NO）と二酸化窒素（NO_2）であり、JIS ではその合量（$NO+NO_2$）を NO_x と定義している。本実験では① 注射筒で模擬排ガスを採取し、そこにアルカリ性過酸化水素水（吸収液）を入れて、ガス中の NO_x 分子を液中に亜硝酸イオン（NO_2^-）として吸収させる、② 別途亜硝酸ナトリウム（$NaNO_2$）の水溶液から NO_2^- 標準液を数種調製する、③ ①の吸収液および②の標準液のそれぞれにスルファニルアミド・塩酸溶液および *N*-1- ナフチルエチレンジアミン（NEDA）溶液を加えて NO_2^- をジアゾ化合物にすることで溶液を赤紫に発色させる、④発色液の 545 nm における吸光度を分光光度計で測定する、⑤ ④において標準液の発色液が示した吸光度から検量線（吸光度と濃度の関係を示す直線）を作成し、そこに吸収液の発色液が示した吸光度を当てはめることで吸収液中の NO_2^- 濃度を求める、⑥ 採取した模擬排ガス中にあった NO_x 分子は全て吸収液中の NO_2^- イオンになったと考える、という一連の手順で模擬排ガス中の NO_x の濃度（ppm）を求める。この実験の手順を図 1 にまとめる。

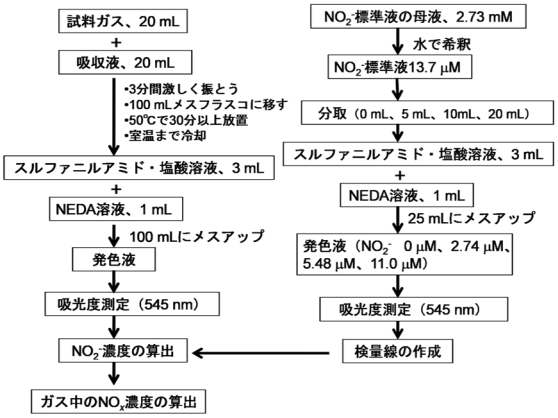


図 1. 実験手順の概略.

実験方法

器具の準備

学生は 2 名 1 組となり各組ごとに以下のものを用意する。薬さじ 1 個、注射筒 1 個、枝付きピペッター 1 個、水（脱イオン水）が入った洗瓶 1 個、メスシリンダー（水採取用 50 ~ 100 mL）1 個、ビーカー（50 ~ 100 mL）3 個、ビーカー（200 ~ 300 mL）1 個、メスフラスコ（50 mL）2 個、メスフラスコ（100 mL）1 個、メスフラスコ（200 mL）2 個、メスフラスコ（25 mL）4 個、ホールピペット（1 mL）2 本、ホールピペット（5 mL）1 本、メスピペット（10 mL）1 本、廃液を一時的に保管するためのビーカー（300 mL）1 個。フラスコダイバーリング（湯浴で用いる）1 個。1 mL ホールピペット用のジョイント 1 個。

また、グループ全体で共通で使う器具はメスシリンダー（50 ~ 100 mL 程度、塩酸採取用）1 本、ホールピペット（10 mL、過酸化水素水および硫酸銅溶液採取用）各 1 本、および吸光度測定用セル 2 個である。

試薬の調製

まず、以下の (1)~(4) の試薬を調製する。使用する水は全て脱イオン水である。

(1) 3% 過酸化水素水、0.5 mM 硫酸銅溶液

(2) 0.5% スルファニルアミド -10% 塩酸混合溶液

スルファニルアミド 0.25 g を計りとり、50 mL ~ 100 mL のビーカーに入れる。そこに水約 20 mL と濃塩酸 15 mL を加えて溶解させた後、50 mL メスフラスコに移す。秤線まで水を加え、蓋をして振り混ぜておく。

(3) 0.1% NEDA 溶液

N-1- ナフチルエチレンジアミン・二塩酸塩（NEDA・2HCl）0.05 g を計りとり、50 mL ~ 100 mL のビーカーに入れる。水を 20 mL 程度加えて溶解させた後、50 mL メスフラスコに移し、メスアップ後、蓋をして振り混ぜておく。

(4) NO_2^- 標準液

教員または実験補助者（TA）が亜硝酸ナトリウム 0.0188 g を水 100 mL に入れた溶液（NO_2^- 2.73 mM）数十 mL を用意する。学生はこの 1 mL をホールピペットで 200 mL メスフラスコに入れ、水でメスアップして NO_2^- 13.7 μM 標準液を調製する。

試料ガスの採取（教員または TA が立ち会う）

模擬排ガスは採取口が付いたガスバックに入っている。注射筒はピストン（内筒）があらかじめ外筒の底まで押されていて（目盛 0 mL）、コックも閉じてあること（レバーが横）を確認する。ガスバックの採取口に注射筒の針を注意深く刺し、コックを開けてピストンをゆっくりと引くことでガスを 20 mL 採取し（注射筒の目盛で見る）、コックを閉めてからゆっくり針を抜き、注射筒を実験台の安全な場所に静置する。

吸収液の調製

水酸化ナトリウム 1.6 g を計りとり、200 ~ 300 mL のビーカーに入れる。ここに水約 100 mL を入れ、3% 過酸化水素水 10 mL を専用のホールピペットで加

え、さらに 0.5 mM 硫酸銅溶液 10 mL を専用のホールピペットで加えてから、200 mL メスフラスコに移し、メスアップ後、蓋をして振り混ぜる。

吸収操作（教員または TA が立ち会う）

吸収液の 40 mL 程度を 50 mL ~ 100 mL のビーカーに入れ、その液に試料ガスを入れた注射筒の針を入れ、コックを開けてピストンをゆっくり引き、吸収液を注射筒内に 20 mL 入れて開閉コックを閉じる。次に注射筒から針をはずし（回すと外れる。なくさないように注意する）、注射筒を注意深く 3 分以上、周りの人に注意しながら上下に激しく振る（両手でピストンが外れないように押さえながら振る）。この吸収液を 100 mL メスフラスコに移し、さらに注射筒内を約 10 mL の水で 2 回洗浄し、その洗浄液もそのメスフラスコに入れる（まだメスアップしない）。このメスフラスコを 50℃の湯浴にフラスコダイバーリング（メスフラスコが湯浴内で倒れないようにするための重り）をつけて置き、30 分以上加熱する。加熱操作は長いほど良い。この時、H_2O_2 の分解に伴いガスが出るのでメスフラスコの蓋は強く締めないこと。5 分に 1 回程度メスフラスコをゆっくり振り、蓋を緩めて発生したガスをフラスコ外へ逃がす。この加熱処理の間に「注射筒の洗浄」と「NO_2^- 標準液の作成」を行う。二手に分かれて一人は加熱中のメスフラスコの管理と注射筒の洗浄を、もう一人は NO_2^- イオン標準液の作成を行うと良い。

注射筒の洗浄

注射筒は水道水で洗浄後（針もつけて針の中も良く洗う）、純水で十分すすぐ。この際ピストンが動かなくなる場合があるが、その時は必ず指導教員もしくは TA に報告する（無理に動かすと壊れる）。また回収した廃液は指定された廃液タンクへ入れる。

NO_2^- 標準液の作成と発色操作

上述 (4) で調製した NO_2^- 標準液を 25 mL メスフラスコ 4 本に 5 mL のホールピペットでそれぞれ 0 mL（ブランク）、5 mL、10mL、20 mL ずつ入れる。それぞれのメスフラスコに用意した 0.5% スルファニルアミド -10% 塩酸混合溶液をメスピペットで 3 mL、用意した 0.1 % NEDA 溶液をホールピペットで 1 mL の順に加え、水でメスアップ後、蓋をして少し振り混ぜてから室温で 15 分以上放置する。この際、どのフラスコに NO_2^- 標準液を何 mL 入れたのか分からなくならないようにフラスコにラベルを張る。放置中は時々振り混ぜるとよい。

吸収液の発色操作

加熱した吸収液が入った 100 mL メスフラスコを室温まで冷却する（流水を使うとよい）。ここに 0.5 % スルファニルアミド −10% 塩酸混合溶液 3 mL、0.1 % NEDA 溶液 1 mL を加え、水でメスアップ後、蓋をして振り混ぜ、室温で 15 分以上放置する。

吸光度の測定（教員または TA が立ち会う）

分光光度計の測定波長を 545 nm に合わせる。まず試料側および参照側に 6 ~ 8 分目程度純水を入れた石英セルを入れ、ゼロ合わせを行う。次に NO_2^- 標準液の発色液 4 種および吸収液の発色液について、順番に石英セルに 6 ~ 8 分目入れ、試料側にセットして吸光度を記録する。石英セルは同じものを繰り返し使うので試料を変えるごとに純水で洗浄後、測定直前の試料の少量で共洗いしてから用いる（参照側は純水なのでそのまま使い続けてよい）。試料を共洗いに使いすぎて測定時に足りなくならないように注意する。

検量線の作成と吸収液中の NO_2^- 濃度の算出

NO_2^- 標準液について、それぞれの濃度と吸光度をグラフにする。上述の操作では NO_2^- 標準液（13.7 μM）をメスフラスコ 4 本にそれぞれ 0 mL、5 mL、10 mL、および 20 mL ずつ入れ、最後に 25 mL までメスアップしたことから吸光度測定に用いた標準液中の NO_2^- の濃度はそれぞれ 0 μM、2.74 μM、5.48 μM、11.0 μM である。図 2 に検量線の例を示す。作成した検量線に吸収液の発色液が示した吸光度を当てはめ、吸収液の発色液中の NO_2^- 濃度（μM）を求める。

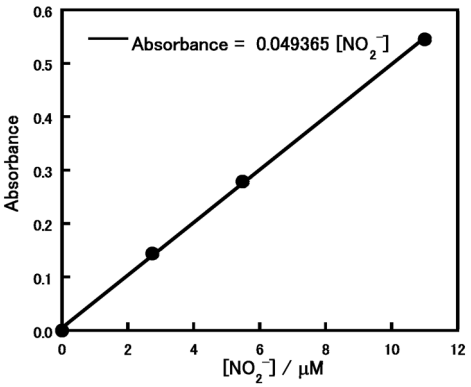


図 2. 検量線の例.

模擬排ガス中の NO_x 濃度の算出

吸収液の発色液の全量は 100 mL である。この液の NO_2^- 濃度（μM）と発色液量（100 mL）から採取ガスに由来する NO_2^- イオンの物質量（モル数）を求

める。これが採取したガス 20 mL 中の NO_x 分子の物質量 (A) と等しいと考える。一方､ガスの体積 (20 mL)、実験室の温度、および圧力（1 気圧）から採取した 20 mL のガスの総物質量（n）を求める（理想気体と仮定する。PV = nRT で P = 1 atm、V = 20 $\times 10^{-3}$ L、T = 実験室の熱力学温度、を代入して n を求める)。すると模擬排ガス中の NO_x 濃度（C、単位は ppm）は 1 式より計算できる。

$$C = A/n \times 10^6 \qquad (1)$$

レポートについて

学生には単に分析法の原理の概略、実験方法、検量線データ、求められた NO_x 濃度と途中の計算方法について記述するだけでなく、考察を各自工夫して充分に書くよう指導する。

分析法の原理

本実験テーマにおける NO_x の吸収操作や、発色操作は以下の原理に基づいている。

NO_x の吸収

NO および NO_2 ガスを適当な液体に吸収させるわけであるが、NO_2 は水に可溶であるのに対し、NO は難溶であるため、水のみで両者を吸収させることはできない。そこでアルカリ性（pH 13）にした過酸化水素水を用いる。この吸収液を使うことで NO および NO_2 は全て NO_2^- となって液中に取り込まれる。硫酸銅はこの吸収を促進する効果がある。H_2O_2 はガスが吸収された後も液中に存在している。H_2O_2 はこの後に行なわれる NO_2^- と発色試薬との反応を妨害するため、発色試薬を加える前に 50 ℃に加熱して分解する。

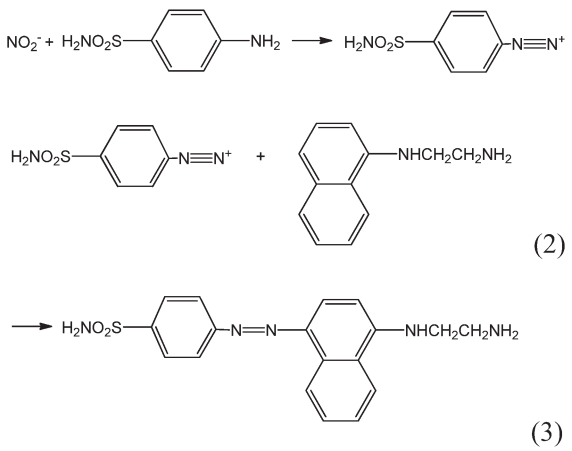


図 3. 発色の機構.

発色試薬

NO_2^- に対して選択的に反応し、かつ発色するような試薬を用いる必要がある。図 3 に示したように本実験では NO_2^- はまずスルファニルアミドと反応し（2 式)、さらに NEDA と反応して（3 式）ジアゾ化合物となり、赤紫色を呈することを利用している。

おわりに

学生実験では JIS 法のような複雑な手順は実施できないため内容をかなり簡略化している。このため定量値の正確さは損なわれてしまうが、正確な値を求めることよりも原理や操作を学ばせることが目的なのでご了解願いたい。また、試料ガスとしては数百 ppm の NO_x 標準ガス（NO もしくは NO_2 であるが、NO の方が安定である）を使用することが望ましい。濃度は適宜変化させ、測定値がどう変わるか観察している。測定値は理論値に比べて低く出る場合が多く、回収率としては 80% 台が多い。これは吸収操作が不十分であることが主因と思われる。最新の JIS では吸収液の組成（アルカリ性過酸化水素水ー ぎ酸ナトリウム）や加熱温度（80℃）が本実験の場合と異なっているため今後はそのあたりを改良しようと考えている。

謝辞

この実験テーマは慶應義塾大学理工学部応用化学科の鈴木孝治教授（現名誉教授）のご指導、ご協力により策定したものである。鈴木孝治先生に深く謝意を表する。

文献

1) 黒田六郎，杉谷嘉則，渋川雅美 (2010) *分析化学*．裳華房，東京.
2) 合原　眞，今任稔彦，岩永達人，氏本菊次郎，吉塚和治, 脇田久伸 (2009) *環境分析化学*. 三共出版, 東京.
3) JIS ハンドブック 52-1 (2015) 環境測定 I -1，K 0104. *排ガス中の窒素酸化物分析方法*. 日本規格協会，東京．pp. 855-883.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：317-320 (2017)

■教育論文■

学生実験におけるキレート滴定
ー 身近なミネラルウォーターを題材として ー

松永　諭 [1, 2]

Chelate Titration in Student Experiment with Mineral Water as a Sample

Satoshi Matsunaga[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: matsunaga@jindai.jp

Abstract: Chelate titrations rely on the formation of a complex between metal ions (analyte) and ligands (titrant). In particular, the titration of calcium and magnesium ions and the determination of water hardness using the chelating agent EDTA have been performed in basic courses of chemistry in many universities. In this paper, the experiments conducted by students to determine the hardness of mineral water by chelate titration using EDTA are described.

Keywords: chelate titration, mineral water, water hardness, EDTA, calcium, magnesium

はじめに

金属イオンと配位子による錯体形成反応を利用した滴定を錯滴定とよび、その中でも複数の配位点を有する多座配位子による安定な錯体（キレート錯体とよばれる）を形成することを利用したものがキレート滴定と分類される。キレート滴定は、1945 年にエチレンジアミン四酢酸（EDTA）による Ca^{2+} イオンの滴定法が G. Schwarzenbach によって報告された事に端を発し、金属イオンの滴定法として以後急速に発展した。対象金属イオンは多岐にわたり、溶液の条件を適宜調整することで複数の金属イオンが共存する中から目的の金属イオンのみを定量する手法も数多く知られている [1]。

キレート滴定の利用として最もよく知られているのは、Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度の EDTA による定量、すなわち水の硬度測定である。競合する機器分析として、原子吸光法、誘導プラズマ発光分析法 (ICP-AES)、蛍光 X 線法などがあり、水の硬度測定のみが目的であれば小さいポータブル硬度測定器も市販されている（例えば、ポータブル全硬度測定器 HI96735，ハンナインスツルメンツ・ジャパン株式会社）。しかし、EDTA を用いたキレート滴定により、これら高価な機器がなくても水の硬度を精度よく定量することができる。さらにホールピペットやメスフラスコなど基本的な測容器具の使い方、データや有効数字の取扱いなど、化学分析の基本である正確な容量分析技術を学べるだけでなく、キレート滴定では溶液中の金属イオンの性質、それを利用した共存元素の遮蔽（マスキング）、錯体形成反応の基本など、溶液中での金属イオンの性質を理解する上で格好の題材であるため、高校や大学課程の学生実験で広く実施されている。

本学の学生実験科目である「基礎化学実験」においても、以前からキレート滴定による Ca^{2+} と Mg^{2+} の定量実験をおこなっている。この実験では、炭酸カルシウムと塩化マグネシウムを用いて調製した試料溶液を、EDTA 標準溶液（0.1 M）を用いて滴定し、Ca^{2+} と Mg^{2+} の合計濃度を定量している。さらに、Mg^{2+} イオンが pH 10-11 程度の狭い pH 範囲でのみ滴定可能である事を利用し、試料溶液を pH 13 に調整し Ca^{2+} イオン濃度を定量し、その後 pH 10 に戻し Mg^{2+} を定量する、いわゆる分別定量もおこなっている。

本論文では、調整した試料溶液ではなく、学生にとって身近なミネラルウォーター類（もしくは水道水）を試料溶液とした Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンの定量による硬度測定について、その背景や考えられる

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

教育的効果を具体的な実験例を交えて述べることとする。

水の硬度

硬度とは、水に含まれる Ca^{2+} と Mg^{2+} イオンの量を示す指標である。現在の日本では、アメリカでの基準であるアメリカ硬度を用いる事がほとんどである。アメリカ硬度は、水中に含まれる Ca^{2+} と Mg^{2+} イオンをそれに対応する $CaCO_3$（分子量：100.1）の重量に換算して、1 L 中に 1 mg 含む溶液を 1 とし、単位は mg/L で表される。$CaCO_3$ の分子量がほぼ 100 であるため、1 L 中に含まれる Ca^{2+} と Mg^{2+} の物質量 (mmol) の値に 100 をかけることで、硬度を簡単に計算することができる。例えば、水 1 L に Ca^{2+} と Mg^{2+} が合計で 0.01 mmol 含まれる場合、硬度は 1 mg/L となる。水の硬度の定義としては他にも、ドイツ硬度 (°D)、イギリス硬度 (°E)、フランス硬度 (°f) などがあるが、日本では特に断りがない限りアメリカ硬度を用いている。

我々が普段口にする水は、この硬度によって軟水と硬水に分類される。WHO（世界保健機関）の基準では以下の様に分類している。

軟水	0 ～ 60 mg/L
中程度の軟水	60 ～ 120 mg/L
硬水	120 ～ 180 mg/L
非常な硬水	180 mg/L ～

つまり、Ca^{2+} と Mg^{2+} イオンの含有量が少ないと口当たりの良い軟らかい水であり、含有量が多いと口当たりが重く苦みを感じる硬い水となる。水の硬度の違いは、大地を形成する地殻の違いや地下での滞留時間の違いに由来し、日本国内の水の多くは軟水、ヨーロッパや北米には硬水が多く存在する。水の硬度は飲用の際の味の違いだけでなく、その土地の食文化にも色濃く影響を与えている。例えば、和食の基本である鰹節や昆布でとる出汁は、硬水ではうまみを充分に引き出すことができない。和食は軟水に囲まれた日本だからこそ育まれた食文化であるといえる。一方で、西洋の肉を煮込む料理では、硬水を使うことで硬水中に多量に含まれる Ca^{2+} イオンと肉や血の臭み成分が結合し、灰汁として取り除くことができる。その土地の水に適した調理法が発達し、水の硬度がその土地の文化に多大な影響をあたえてきたことがわかる。

ミネラルウォーター類の定義

食品衛生法では、地下水等のうち飲用適の水（カルシウム、マグネシウム等および pH 値を除き水道法に適合する水のこと）を容器に詰めたものをミネラルウォーター類と規定している。ミネラルウォーター類はさらに、原水の種類と製造過程の処理方法により、ナチュラルウォーター、ナチュラルミネラルウォーター、ミネラルウォーター、ボトルドウォーターの 4 種類に分類される（表 1）。次項で述べるように、学生実験で用いる水はある程度硬度が高い硬水が適しており、その多くはナチュラルミネラルウォーターに分類される。

表 1. ミネラルウォーター類の分類 (ミネラルウォーター類の品質表示ガイドラインより)

名称	原水と処理方法
ナチュラルウォーター	特定の水源から採取された地下水を原水とし、沈殿、ろ過、加熱殺菌以外の物理的･化学的処理をおこなわないもの
ナチュラルミネラルウォーター	ナチュラルウォーターのうち、地表から浸透し、地下を移動中又は滞留中に地層中の無機塩類が溶解した地下水を原水としたもの
ミネラルウォーター	ナチュラルミネラルウォーターを原水とし、ミネラルの調整、ばっ気、複数の水源から採水したものの混合等がおこなわれているもの
ボトルドウォーター	上記以外のもの

ミネラルウォーター類を用いる利点

「基礎化学実験」のキレート滴定では Ca^{2+} および Mg^{2+} を含む試料溶液（両イオンとも 0.01 M）を予め調整しておき、それぞれの濃度を EDTA 標準溶液 (0.01 M) により定量する実験をおこなってきた。しかし、教員側で調整した得体の知れない謎の試料溶液の Ca^{2+} および Mg^{2+} イオン濃度を定量するよりも、学生にとって身近なミネラルウォーター類（もしくは水道水）を試料溶液として Ca^{2+} および Mg^{2+} イオンを定量し水の硬度算出をした方が、より学生の興味を引き出せるのではないかと考えている。ミネラルウォーター類を用いる利点としては、(1) 試料溶液の調整が不要で毎回安定した結果が得られる、(2) 実験で得られた Ca^{2+} および Mg^{2+} の含有量および硬度を表示ラベルと比較可能、(3) 様々な硬度のミネラルウォーター類が市販されているため実験設計の自由度が高い、(4) 安価であり入手が容易、(5) より身近

な具体例を使って分析化学を学ぶことができイメージしやすい等が挙げられる。

ミネラルウォーターの選定

試料として用いるミネラルウォーター類としては、ある程度硬度が高いものを使用する方が実験を計画しやすい。軟水を用いる場合は、多量の試料溶液を用いるか、もしくはEDTA標準溶液を低濃度に設定する必要がある。例えば、軟水のCRYSTAL GEYSER®（硬度38 mg/L）を試料に用いて、EDTA標準溶液(0.01 M)の滴定量が15 mL程度で終点をむかえるようにするには、1回の滴定に400 mL程度のCRYSTAL GEYSER®が試料として必要になる。同じ滴定を3回おこなうため、実験者グループあたり1.2 L必要になってしまう。硬度が300 mg/L程度の試料溶液であれば、1回の滴定に50 mL程度ですむ。これでも若干使用量が多いため、EDTA標準溶液の濃度を薄め(0.003 M程度)に設定すると、試料溶液の使用量が15mL程度ととなり学生実験としては適切な使用量となる。硬度300 mg/L程度のミネラルウォーター類としては、evian®(304 mg/L)やVittel®(315 mg/L)がある。もっと硬度が高くて入手容易なものとしてContrex®があり、その硬度は1468 mg/Lと非常に高い（硬水に慣れていない人が飲むと下痢をしてしまう)。しかし、Contrex®はCa^{2+}に比べMg^{2+}イオン濃度が低いため分別定量をおこないにくく、またエリオクロム・ブラックT指示薬（EBT指示薬）の変色が鈍く終点を見極めることが難しいため、学生実験のキレート滴定の試料としては扱いにくいであろう。また、ミネラルウォーター類には炭酸を注入したものの含まれ、例えば硬度400程度の炭酸水としてPerrier®があるが、扱いやすい硬度ではあるものの、炭酸の気泡が発生するためホールピペットやメスフラスコで正確に測りとることが難しい。以上から、硬度と入手容易さから、evian®(304 mg/L)やVittel®(315 mg/L)が学生実験で使用する試料に適していると思われる。

水道水の硬度は、石鹸等の泡立ち等への影響を防止する観点から300 mg/L以下と水道水質基準で決められ、おいしさの観点から水質管理目標設定項目の目標値は10ー100 mg/Lに設定されている[2)]。硬度は浄水場や季節によっても変動があるが、神奈川県では概ね60 mg/L程度である。硬度が低く、試料使用量が多くなるが、自宅の水道水をペットボトルなどで学生に持参してもらうことが可能なので、使用量が多くてもさほど問題はない。居住地域による硬度の違いが出れることで学生が興味を持ちやすくなり、取水場や浄水場の地理的要因も含めた豊かな考察が可能になり面白い。

実際の実験操作

ミネラルウォーター類もしくは水道水を試料溶液に用いたキレート滴定の実験操作を以下に示す。

Ca^{2+}とMg^{2+}の合計量の滴定

ホールピペットを用いて、試料溶液evian®を15 mL（もしくは水道水を80 mL）を200 mLコニカルビーカーに測りとる。これに蒸留水を加えて全量を約50 mLにする（水道水の場合はそのままでよい)。この溶液にNH_3-NH_4Cl緩衝溶液(pH 10)を2 mLとEBT指示薬を加える。EDTA標準溶液（0.003 M）で滴定をおこなう。

Ca_2^+の滴定

ホールピペットを用いて、試料溶液evian®を20 mL（もしくは水道水を100 mL）を200 mLコニカルビーカーに測りとる。これに蒸留水を加えて全量を約50 mLにする（水道水の場合はそのままでよい)。この溶液にKOH水溶液（8 mol/L）を加えてpH 13に調整する。ゼラチン溶液を2ー3滴とNN指示薬を加える。EDTA標準溶液(0.003 M)で滴定をおこなう。

Mg^{2+}の滴定

Ca^{2+}の滴定をおこなった溶液に、NH_3-NH_4Cl緩衝溶液(pH 10)を10 mL加え数分間煮沸する（沈殿した$Mg(OH)_2$を完全に溶かす）した後、NH_3-NH_4Cl緩衝溶液(pH 10)をさらに2 mL追加する。EBT指示薬を加え、試料溶液の温度が80ºC以下にならないように注意しながら、EDTA標準溶液（0.003 M）で滴定をおこなう。

おわりに

ここでは、ミネラルウォーター類もしくは水道水を試料溶液としたキレート滴定による硬度測定について述べた。現在おこなっている基礎化学実験でのキレート滴定実験との違いは、教員側で調製した試料溶液をミネラルウォーター類（もしくは水道水）に変更する点と、Ca^{2+}とMg^{2+}濃度を求めるだけでなくそこから水の硬度算出までおこなう点である。これだけの違いであるが、学生にとって身近なミネラルウォーターの硬度測定を題材にした方が興味を持ちやすくイメージしやすいはずである。なぜならばミネラルウォーター類の硬度測定は、味覚、世界の地理的要因、各国の食文化など様々な背景と密接に関係しており、学生の持っている知識と関連づけて分析化学を学習することができるからである。一般

的なキレート滴定実験における考察（例えば測容器具の許容誤差や各イオンと EDTA との反応や呈色について）だけでなく、もっと多角的に考察できる題材を与えることによって、広い視点で化学を捉えることにつながり学習効果が向上すると考えている。

文献

1) 上野景平（1967）*キレート滴定法* . 南江堂 , 東京.
2) 神奈川県水道水質センターホームページ（http://www.pref.kanagawa.jp/cnt/f701/p758045.html）.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：321-323 (2017)

■原　著■

分子のエネルギーの揺らぎに関する一つの考察

松原世明 [1, 2]

An Insight into the Fluctuation of the Energy of a Molecule

Toshiaki Matsubara[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: matsubara@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: We analyzed the energy fluctuation of a molecule that is considered to be related to its reactivity. As a result, it turned out that the energy fluctuation of the reaction region of the molecule is amplified by the effect of the thermal motion of the environment if the environment is different, even though the number of degrees of freedom is the same.
Keywords: molecular dynamics, thermal motion, environmental effect, fluctuation of energy

はじめに

多重スケールモデルの ONIOM 法 [1] は酵素のような巨大分子も効率よく正確に計算できる。しかしながら、酵素のような巨大分子は熱運動によって揺らいでおり、このことが反応性や機能と関係していることが指摘されている。熱振動を考慮することで化学反応の新たな描像が見えてくると期待されるが、ONIOM 法では分子の熱運動を露に取り扱えない。そこで我々は、熱運動を考慮できるように ONIOM 法と分子動力学法を統合した ONIOM- 分子動力学法 [2] を開発した。これまでに、抗癌剤の作用発現に重要な役割を果たすシチジンデアミナーゼ [3] やシトシンデアミナーゼ [4] の酵素反応に応用し、反応には直接関与しない周辺アミノ酸残基が熱運動を通して基質をエネルギー的に不安定で反応し易い状態にしていることを実証するとともに、そのアミノ酸残基の特定に成功した。また、遷移金属錯体反応に応用し、置換基の熱運動によって反応部分のエネルギーの揺らぎは増幅され反応が進行し易くなることを明らかにした [5,6]。さらに、熱振動を考慮することで化学反応の推進力や溶媒効果の新たな側面についても報告した [7,8]。

$Pt(PR_3)_2$ 錯体への H_2 分子の酸化的付加反応の逆反応である cis-$Pt(H)_2(PR_3)_2$ からの H_2 の還元的脱離反応は、R= t-Bu のような嵩高い置換基の場合、反応は容易に起こる。この反応について ONIOM- 分子動力学法により解析した結果 [5]、t-Bu 基のような嵩高い置換基の場合、従来の立体効果は反応部分 cis-$Pt(H)_2(PH_3)_2$ のエネルギー障壁を低くし、さらに熱運動の効果は反応部分 cis-$Pt(H)_2(PH_3)_2$ のエネルギーの揺らぎを大きくすることが分かった。この結果は、置換基などの環境の効果には、従来の立体効果の他に熱運動の効果が存在していることを示唆している。我々は、この熱運動の効果を静的な立体効果に対して環境の動的効果と名付けた [4]。分子の反応部分のエネルギーの揺らぎの大きさは、分子の反応性と大きく関連していると考えられる。反応部分のエネルギーの揺らぎが大きくなれば、反応はより進行し易くなると考えられる。式 1[5] に表されるように、

$$T = \sqrt{\frac{2}{f}} \frac{\sigma_E}{k_B} \qquad (1)$$

エネルギーの揺らぎが大きくなることは温度が上昇したことに相当する。式 1 の T は温度、f は自由度、σ_E はエネルギーの揺らぎ、k_B はボルツマン定数である。

しかしながら、式 1 から分かるように、温度が一定の場合、自由度が異なるとエネルギーの揺らぎも異なる。嵩高い t-Bu 基の場合のように分子全体の原子数が増加すると分子全体の自由度が増加し、分子全体のエネルギーの揺らぎも増加することになる。したがって、環境の熱運動の効果とは別に、分子全体のエネルギーの揺らぎの増大が反応部分のエネルギーの揺らぎを増大させた可能性は否定できない。そこで、このような疑念を取り除くために、分子全

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

体の自由度が同じで環境が異なるモデル分子を用い、環境の熱運動が反応部分のエネルギーの揺らぎに与える影響を調べた。

計算方法

モデル分子は、図 1 に示す自由度が同じで環境が異なるジヒドリド白金錯体 **1n**、**1t**、同じく自由度が同じで環境が異なる C=C 二重結合を持つ有機分子 **2n**、**2t**、**3n**、**3t** を用いた。中心部分（反応部分）は、ジヒドリド白金錯体では cis-$Pt(H)_2(PH_3)_2$、有機分子では CH_2=CH_2 とし、それ以外の置換基は環境部分とした。ONIOM- 分子動力学法を用い、温度一定（300 K）で 100 ps 分子を熱運動させた。分子のエネルギー計算は、ONIOM(HF:MM3) レベルで行った。Hartree-Fock（HF）計算の基底関数は、有機分子には 3-21G 基底、ジヒドリド白金錯体には既報 [5] のものと同様のものを用いた。

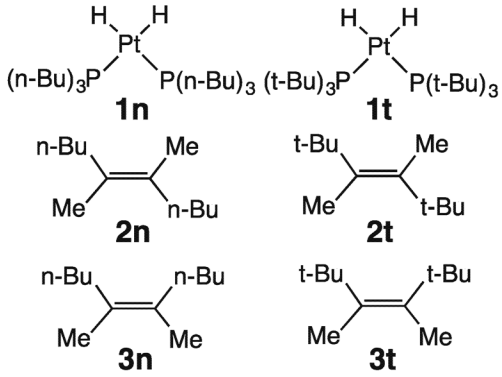


図 1. 自由度が同じで環境が異なるモデル分子．ジヒドリド白金錯体 **1n**，**1t** と C=C 二重結合を持つ有機分子 **2n**，**2t**，**3n**，**3t**.

結果と考察

図 1 の cis-$Pt(H)_2(PR_3)_2$ (R=n-Bu, t-Bu) **1n**、**1t** の ONIOM- 分子動力学シミュレーションを行い、ポテンシャルエネルギーの揺らぎについて解析した。ポテンシャルエネルギーの揺らぎの理論値は式 1 から計算できる。分子全体のポテンシャルエネルギーの揺らぎは、R=n-Bu および R=t-Bu の場合ともに式 1 から計算された理論値とほぼ一致した。しかしながら、反応部分 cis-$Pt(H)_2(PH_3)_2$ のポテンシャルエネルギーの揺らぎは、R=n-Bu の場合は理論値とほぼ一致したが、R=t-Bu の場合は理論値の 2 倍大きかった（図 2）。このように、R=n-Bu および R=t-Bu の間で、分子全体の自由度は同じであっても環境が異なると反応部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎに差が生じることが示された。R=t-Bu の場合は、嵩高い t-Bu 基の熱運動によって反応部分のエネルギー

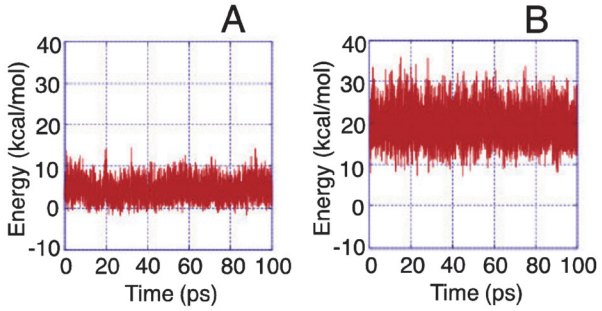


図 2. ジヒドリド白金錯体の反応部分 cis-$Pt(H)_2(PH_3)_2$ のポテンシャルエネルギーの経時変化．A: **1n** の場合，B: **1t** の場合.

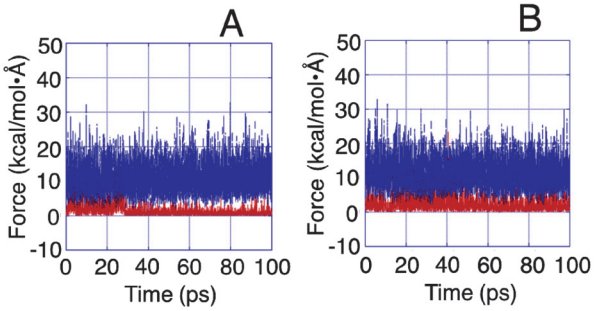


図 3. ジヒドリド白金錯体の反応部分 cis-$Pt(H)_2(PH_3)_2$ の 2 つのヒドリド H（A，B）が環境部分から受ける力の経時変化．赤：**1n** の場合，青：**1t** の場合.

の揺らぎが大きくなり、反応し易い状態になっていることを示唆している。ポテンシャルエネルギーの平均値の大きさの差には、置換基の立体効果の差が反映されている。R=t-Bu の場合の方が立体効果は大きく平均値は大きい。

さらに、反応部分が環境部分から受ける力を解析し、R=n-Bu と R=t-Bu の場合の間で比較した。その結果、環境部分から受ける力の揺らぎも嵩高い t-Bu 基の場合の方が大きかった（図 3）。

図 1 の C=C 二重結合を持つ有機分子 **2n**、**2t**、**3n**、**3t** の場合も同様に、中心部分 CH_2=CH_2 のポテンシャルエネルギーの揺らぎは、**2n** と **2t** の間では 1.8 倍、**3n** と **3t** の間では 2.5 倍、n-Bu 基よりも t-Bu 基の場合の方が大きかった。n-Bu 基の場合の中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎは理論値とほぼ一致した。このように、ジヒドリド白金錯体の場合と同様に、分子全体の自由度は同じであっても環境の違いによって中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎの大きさに差が生じることが示された。また、ONIOM- 分子動力学シミュレーションの代わりに、分子全体を分子力学（MM）法で分子動力学シミュレーションを行い同様の解析を行っても同様の結果が得られた。このことから、t-Bu 基の場合の中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎの増加は、ONIOM- 分子動力学法の人工的産物では

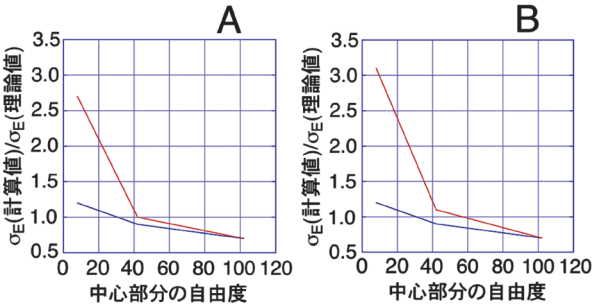


図 4. **2n**，**2t**（A）および **3n**，**3t**（B）の中心部分の領域を広げた時の中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎ σ_E の計算値と理論値の比の変化 . 青：n-Bu 基の場合，赤：t-Bu 基の場合.

ないことが確認できた。

さらに、環境の動的効果による中心部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎの増加が中心部分の範囲を広げる（環境部分は狭くする）とどのように変化するか調べた。その結果、図 4 に示すように、中心部分の領域を広げると t-Bu 基の場合に増大していたポテンシャルエネルギーの揺らぎの増加の程度は小さくなり理論値に近づくことが分かった。一方、n-Bu 基の場合は、もともと理論値に近く、中心部分の領域を広げても揺らぎの増加の程度は小さいままだった。このことから、中心部分のある領域でポテンシャルエネルギーの揺らぎが明らかに増大していることが分かる。

おわりに

分子全体の自由度が同じであっても、環境が異なると環境の動的効果によって反応部分のポテンシャルエネルギーの揺らぎが増大し反応し易い状態になることが示された。反応は分子全体からみてごく限られた領域で起こるため、特に、巨大な分子系や複雑な分子系では環境の効果が重要となるであろう。その意味で我々が見いだした環境の動的効果は、反応性の評価の精度を左右する重要な因子であると考えられる。反応性の議論は、反応のエネルギー障壁の大きさばかりでなく推進力の大きさも重要であると考えられることから、今後、環境の動的効果と反応性の関係を明らかにする必要がある。

文献

1) Svensson M, Humbel S, Froese RDJ, Matsubara T, Sieber S and Morokuma K (1996) ONIOM: A multilayered integrated MO + MM method for geometry optimizations and single point energy predictions. A yest for diels-alder reactions and $Pt(P(t\text{-}Bu)_3)_2 + H_2$ oxidative addition. *J. Phys. Chem.* **100**: 19357-19363.
2) Matsubara T, Dupuis M and Aida M (2007) The ONIOM molecular dynamics method for biochemical applications: cytidine deaminase. *Chem. Phys. Lett.* **437**: 138-142.
3) Matsubara T, Dupuis M and Aida M (2007) Ab initio ONIOM-molecular dynamics (MD) study on the deamination reaction by cytidine deaminase. *J. Phys. Chem. B* **111**: 9965-9974.
4) Matsubara T, Dupuis M and Aida M (2008) An insight into the environmental effects of the pocket of the active site of the enzyme. Ab initio ONIOM-molecular dynamics (MD) study on cytosine deaminase. *J. Comput. Chem.* **29**: 458-465.
5) Matsubara T (2008) Application of the ONIOM-molecular dynamics method to the organometallic reaction $Cis\text{-}(H)_2Pt(PR_3)_2 \rightarrow H_2 + Pt(PR_3)_2$ (R = H, Me, Ph, and t-Bu). An insight into the dynamical environmental effects. *J. Phys. Chem. A* **112**: 9886-9894.
6) Matsubara T (2009) Dynamical behavior of the H_2 molecule of the $PtH(H_2)[P(t\text{-}Bu)_3]_2^+$ complex. A theory of chemical reactivity. *J. Phys. Chem. A* **113**: 3227-3236.
7) Matsubara T and Ito T (2016) Quantum mechanical and molecular dynamics studies of the reaction mechanism of the nucleophilic substitution at the Si atom. *J. Phys. Chem. A* **120**: 2636-2646.
8) Matsubara T and Ito T (2017) Theoretical study of the heterolytic σ bond cleavage on the Ge=O bond of germanone. An insight into the driving force from both electronic and dynamical aspects. *J. Phys. Chem. A* **121**: 1768－1778.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：325-328 (2017)

■総　説■

2-ニトロベンジルアルコール誘導体を用いた光応答性材料の開発

山口和夫 [1, 2]

Development of Photoresponsive Materials Using 2-Nitrobenzyl Alcohol Derivatives

Kazuo Yamaguchi[1, 2]

[1] Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kazu@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Several compounds with 2-nitrobenzyl moieties were synthesized and employed as precursors of photoresponsive materials. Hydrophobic compounds bearing perfluoroalkoxy groups on aromatic rings were employed as surface-modifying agents to fabricate self-assembled monolayers (SAMs) on inorganic substrates and build a hydrophilic-hydrophobic patterned film by photoirradiation through a photomask. It was demonstrated that this film was useful for the fabrication of electronic devices, such as an organic thin film transistor. SAM containing polyethylene oxide (PEO) connected with 2-nitrobenzyl carbamate is non-cell-adhesive, but the surface is changed to cell-adhesive by photoirradiation. This substrate is termed a 'caged cell-culturing substrate'. Cell patterning was successfully achieved on the substrate irradiated through a photomask. A block copolymer of hydrophobic polystyrene (PS) and hydrophilic PEO connected with a 2-nitrobenzyl linker was synthesized to prepare polymersomes with a bilayer structure in an aqueous solution, followed by observation of the photodegradation and photoinduced release of entrapped solutes. A block copolymer of crystalline poly(e-caprolactone) (PCL) and amorphous PS connected with a 2-nitrobenzyl linker was synthesized to elucidate the crystallization behavior and crystal orientation of PCL confined in nanodomains, such as nano-sphere, -cylinder, and -lamellae, before and after photoirradiation.

Keywords: 2-nitrobenzyl alcohol, silane coupling agents, block copolymer, cell adhesive substrate, polymersome

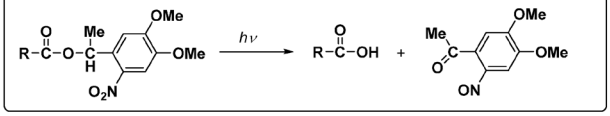
はじめに

2-ニトロベンジル誘導体は、光で除去可能な有機合成ための保護基として開発され、その後 ATP などの生体関連化合物を光照射で発生させるケージド化合物として広く利用されてきた。最近では、感光性分子として、高分子科学、材料科学の分野でも非常に注目を集めている [1)]。我々は、すでにカルボン酸、アルコール、アミン、チオールなどの官能基を 2-ニトロベンジル誘導体として保護したシランカップリング剤の合成、これらを用いたガラスやシリコンウェハの表面修飾とフォトマスクを用いた光照射による官能基のパターニング法の開発について報告している [2)]。本研究では、2-ニトロベンジルアルコール誘導体から得られる光応答性の表面修飾剤とブロックコポリマーを中心とする高分子材料の開発に関する我々の最近の成果について報告する [3-18)]。

光応答性化合物の合成

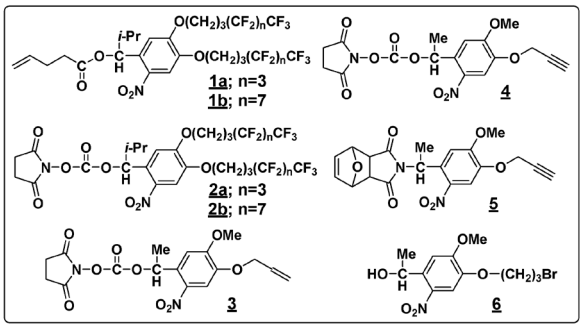
2-ニトロベンジルアルコール誘導体として、1-（4,5-ジメトキシ -2- ニトロフェニル）エタノールが広く用いられており、そのカルボン酸エステルは光照射により開裂し、カルボン酸が再生し、同時に 2-ニトロソアセトフェノンを副生する（Scheme 1）[1)]。

Scheme 1. Photolysis of 1-(4,5-dimethoxy-2-nitrophenyl)ethyl ester

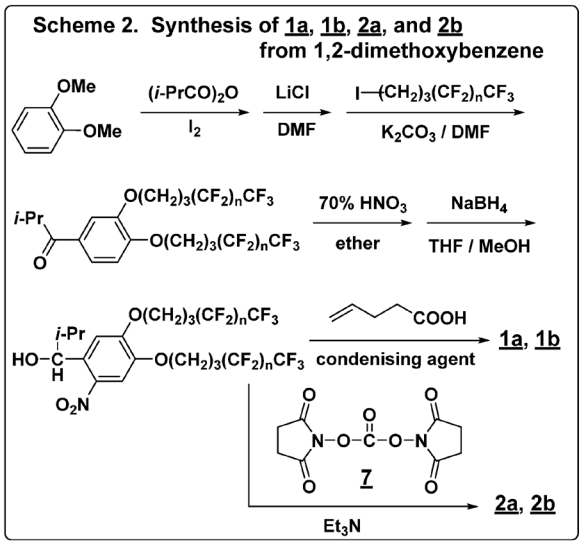


©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

我々は、ベンジル位の置換基としてメチル基の代わりにイソプロピル基を導入すると光分解速度が増大することを見出している[3]。またベンゼン環の置換基としてメトキシ基の代わりにパーフルオロアルキル基を持つ化合物は、表面修飾剤として用いたときに撥水性を付与することができると期待された。そこで、光感受性が高く撥水性を持つ誘導体の鍵中間体として、1, 2 を選んだ。また、2-ニトロベンジル構造を介して両末端に異なる反応性基を持つ光分解性リンカーとして、3 – 6 を選んだ。

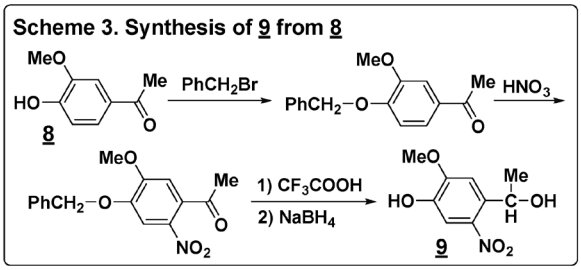


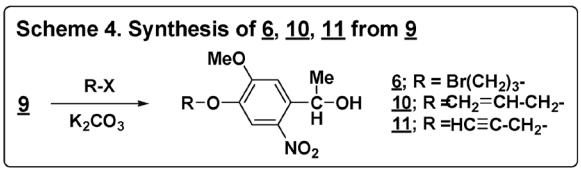
まず、市販の 1,2-ジメトキシベンゼンを出発原料として、アシル化、脱メチル化、パーフルオロアルキルエーテルへの変換、ニトロ化、還元を経てパーフルオロ鎖長の異なる 2 種のアルコール誘導体を得た。そのアルコールに対し、4-ペンテン酸を縮合させパーフルオロ鎖長の異なるエステル 1a, 1b を、ジスクシノイミジルカーボナート 7 を反応させ活性カーボナート 2a, 2b を、それぞれ Scheme 2 に示すようにして得た。

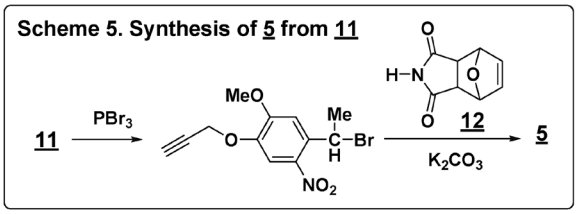


また、光分解性リンカー 3 – 6 は、以下のように合成した。まず市販の 7 を出発原料として、ヒドロキシ基をベンジルエーテルとして保護した後、ニトロ化、脱保護、還元により中間体 8 を合成した（Scheme 3）、8 とハロゲン化物との反応により、対応する 6, 9, 10 を得た（Scheme 4）。

続いて、2a, 2b の合成と同様に 11 と 9, 10 との反応によりそれぞれ 3, 4 を得た。10 のブロモ化に続き、12 とのカップリングにより 5 を得た（Scheme 5）。



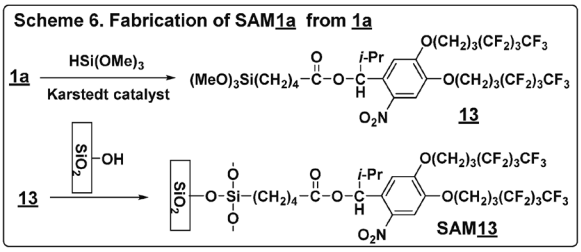


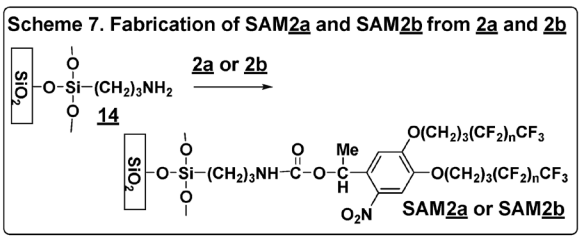


基板に固定した光応答性材料の調製と応用

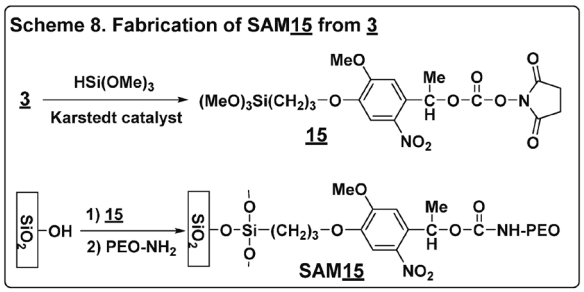
パーフルオロアルコキシ基をベンゼン環の置換基として持つ 2-ニトロベンジルエステルやカルバマート型シランカップリング剤を用いて、ガラスやシランカップリング剤を用いて、ガラスやシリコンウェハなどの基板上に自己組織化単分子膜（self-assembled monolayer, SAM）を調製した。4-ペンテン酸 2-ニトロベンジル 1a を Karstedt 触媒によりヒドロシリル化して得られるシランカップリング剤 13 で基板を修飾して得られるエステルを持つ SAM13（Scheme 6）は、パーフルオロアルコキシ基の導入により撥水性を示しベンジル位に導入したイソプロピル基により感度が向上し、光照射により容易に親水性のカルボン酸に変換された[4]。

また、中間体 2a, 2b を用いてアミノ化基板 14 にカルバマートとして結合させた SAM2a と SAM2b を調製した（Scheme 7）。光照射によりカルボン酸を発生させるエステル型 SAM1a とアミンを発生させるカルバマート型の SAM2a を組み合わせ、フォトマスクを用いた光照射によるパターニングにより、多機能性 SAM の構築法を開発することができた[5]。さらに、パーフルオロアルキル鎖長の長い SAM2b を用いることにより、銀電極の配線を可能にした[6]。これらの SAM は、プリンタブルエレクトロニクスの作製の基盤技術として有用である。



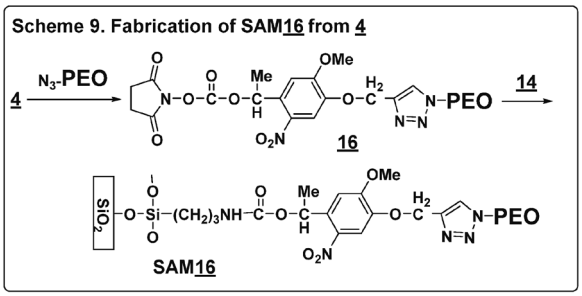


Karstedt 触媒を用いた 3 のヒドロシリル化により得たシランカップリング剤 15 でガラス基板を、続いて末端アミノ化ポリエチレンオキシド（PEO-NH_2）で処理することにより、基板上に固定した光応答性材料 SAM15 を調製した（Scheme 8）[7,8]。



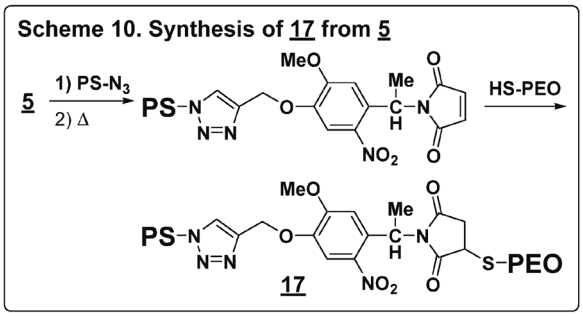
4 のアルキンと末端アジド化ポリエチレンオキシド（PEO-N_3, Mw=5,000）とのクリック反応（Huisgen 付加環化反応）を行うことにより、16 を得た。さらに、16 とアミノ化基板 14 と反応させることにより、SAM16 を調製した（Scheme 9）[9]。また、96 穴ウェルプレート上に調製した SAM16 を用いて細胞移動定量用プラットフォームを作製することができた[10]。

これらの材料を用いてフォトマスクを介した光照射により、細胞接着性と非接着性の表面を作製し、細胞のパターニングを実現することできた。この細胞パターン形成可能な基板を、我々は”ケージド細胞培養基板“と呼んでおり、SAM16 基板のカバーガラスを用いたガラスボトムディッシュの実用化を目指して、現在検討している。

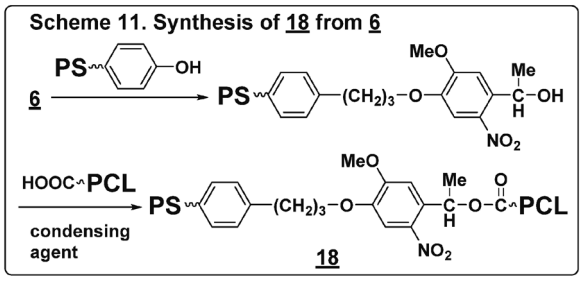


ブロックポリマーから光応答性材料の調製と応用

5, 6 を用いて、段階的に構造の異なる 2 種類の末端官能基化ポリマーを反応させることにより、光分解性の 2- ニトロベンジル基で連結されたブロックコポリマー 15, 16 を合成した。3 に末端アジド化ポリスチレン（PS-N3）を反応させ、ついでフラン付加体を加熱脱保護して生成させたマレイミドに、末端チオール化ポリエチレンオキシド（HS-PEO）を反応させることにより光分解性基で連結した両親媒性ブロックコポリマー 15 を合成した（Scheme 10）[11,12]。15 から調製したポリマーソームが、光照射により内包物を放出することも明らかにした。



また、6 に対して末端フェノール化ポリスチレンを反応させたのち、末端カルボキシ化ポリ（ε- カプロラクトン）（HOOC-PCL）との縮合反応により光分解性基で連結されたブロック鎖の分子量が異なる種々のブロック共重合体 16 を合成した（Scheme 11）。16 は、非晶性のポリスチレン（PS）と結晶性のポリ（ε- カプロラクトン）（PCL）からなるブロックコポリマーである。ミクロ相分離形成後、光照射により非晶性のポリスチレン内にスフェア、ラメラ、シリンダー状の PCL を閉じ込めることができる。これを利用して、ミクロドメイン中の PCL の結晶化挙動や結晶配向性について明らかにすることができた[13-18]。



おわりに

末端反応性の 2- ニトロベンジルアルコール誘導体を種々合成し、これらを用いて光応答性 SAM を作製し、バイオ材料やエレクトロニクス材料への応用の可能性を示すことができた。また、光分解性リンカーを

用いて、光切断可能なブロック共重合体を合成することができた。これらのブロック共重合体は、両親媒性高分子として光応答性ポリマーソームを調製することができ、またナノドメインに閉じ込められた結晶性ブロック成分の結晶化挙動の解析に有用であることが分かった。

謝辞

本研究で開発した光応答性材料の合成は、筆者らの研究室で行ってきた。その応用として、シランカップリング剤を用いた細胞培養基板は、物質材料研究機構の中西淳グループリーダーとの共同研究であり、ブロックコポリマーを用いたミクロドメイン中の結晶化挙動は、東京工業大学の野島修一教授、石曽根隆教授との共同研究である。ここで、共同研究者の方々に深く感謝の意を表します。

文献

1) Zhao H, Sterner ES, Coughlin EB and Theato P (2012) o-Nitrobenzyl alcohol derivatives: Opportunities in polymer and materials science. *Macromolecules* **45**: 1723-1736.
2) 山口和夫，中西　淳，中山秀一 (2007) 光分解性シランカップリング剤による自己組織化単分子膜のパターニング未来材料．**7**: 18-28.
3) Kasuga NC, Saito Y, Okamura N, Miyazaki T, Satou H, Watanabe K, Ohta T, Morimoto S and Yamaguchi K (2016) Influences of alpha-substituent in 2-nitrobenzyl-protected esters on both photocleavage rate and subsequent photoreaction of the generated 2-nitrosoketones: A novel photorearrangement of 2-nitrosoketones. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **321**: 41-47.
4) Konishi T, Hashimoto T, Sato N, Nakajima K and Yamaguchi K (2016) Substituent effects at the benzyl position and aromatic ring of silane coupling agents containing 2-nitrobenzyl esters on photosensitivity and hydrophobic surface of the self-assembled monolayer (SAM). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**: 125–134.
5) Konishi T and Yamaguchi K (2016) Fabrication of bifunctional surfaces from a patterned self-assembled monolayer of 2-nitrobenzyl carbamate-bearing silane coupling agent. *Chem. Lett.* **2016**, **45**: 469-471.
6) Konishi T and Yamaguchi K (2016) Surface control of a photoresponsive self-assembled monolayer and selective deposition of Ag nanoparticulate ink. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**:481-489.
7) Kikuchi Y, Nakanishi Y, Nakayama H, Shimizu T, Yoshino Y, Yamaguchi K, Yoshida Y and Horiike Y (2008) Grafting poly(ethylene glycol) to a glass surface via a photocleavable linker for light-induced cell micropatterning and cell proliferation control. *Chem. Lett.* **37**: 1062-1063.
8) Nakayama H, Nakanishi J, Shimizu T, Yoshino Y, Iwai H, Kaneko S, Horiike Y and Yamaguchi K (2010) Silane coupling agent bearing a photoremovable succinimidyl carbonate for patterning amines on glass and silicon surfaces with controlled surface densities. *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces* **76**:, 88-97.
9) Kaneko S, Yamaguchi K and Nakanishi J (2013) Dynamic substrate based on photocleavable poly(ethylene glycol): Zeta potential determines the capability of geometrical cell confinement. *Langmuir* **29**: 7300-7308.
10) Kamimura K, Scheideler O, Shimizu Y, Yamamoto S, Yamaguchi K and Nakanishi J (2015) Facile preparation of a photoactivatable surface on a 96-well plate: a versatile and multiplex cell migration assay platform. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**: 14159-14167.
11) Yamamoto S, Nakahama S and Yamaguchi K (2013) A heterobifunctional linker bearing azide-reactive alkyne and thiol-reactive maleimide connected with *N*-(2-nitrobenzyl)imide to synthesize photocleavable diblock copolymers. *Chem. Lett.* **42**: 791-793.
12) Yamamoto S, Tochigi H, Yamazaki S, Nakahama S and Yamaguchi K (2016) Synthesis of amphiphilic diblock copolymer using heterobifunctional linkers connected by a photodegradable *N*-(2-nitrobenzyl) imide structure and available for two different click chemistries. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **89**: 424-429.
13) Nojima S, Ohguma Y, Kadena K, Ishizone T, Iwasaki Y and Yamaguchi K (2010)　Crystal orientation of poly（ε-caprolactone) homopolymers confined in cylindrical nanodomains. *Macromolecules* **43**: 3916-3923.
14) Nakagawa S, Kadena K, Ishizone T, Nojima S, Shimizu T, Yamaguchi K and Nakahama S (2012) Crystallization behavior and crystal orientation of poly (ε-caprolactone) homopolymers confined in nanocyclinders: Effects of nanocylinder dimension. *Macromolecules* **45**: 1892-1900.
15) Nakagawa S, Tanaka T, Ishizone T, Nojima S, Kakiuchi Y, Yamaguchi K and Nakahama S (2013) Crystallization behavior of poly（ε-caprolactone) chains confined in nanocylinders: Effects of block chains tethered to nanocylinder interfaces. *Macromolecules* **46**: 2199-2205.
16) Nakagawa S, Tanaka T, Ishizone T, Nojima S, Kamimura K, Yamaguchi K and Nakahama S (2014) Crystallization behavior of poly (ε-caprolactone) chains confined in lamellar nanodomains. *Polymer* **55**: 4394-4400.
17) Nakagawa S, Ishizone T, Nojima S, Kamimura K, Yamaguchi K and Nakahama S (2015) Effects of chain-ends tethering on the crystallization behavior of poly (ε-caprolactone) confined in lamellar nanodomains. *Macromolecules* **48**: 7138-7145.
18) Nakagawa S, Yoneguchi Y, Ishizone T, Nojima S, Yamaguchi K and Nakahama S (2017) Crystal orientation of poly (ε-caprolactone) chains confined in lamellar nanodomains: Effects of chain-ends tethering to nanodomaininterfaces. *Polymer* **112**: 116-124.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：329-332 (2017)

■総　説■

中心体の個数と繊毛の本数を決める分子機構

安達　健[1, 2]

Molecular Mechanisms that Control the Numbers of Centrioles and Cilia

Takeshi Adachi[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: adachi-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In animal cell division, centrioles duplicate once per cell cycle and act as the microtubule organizing center. Centrioles are composed of microtubules arranged into a structure showing nine-fold symmetry. Recently, proteomic analysis revealed many structural proteins of centrioles, and genetic approaches identified proteins that play a central role in centriole duplication. In centriole duplication, SPD-2/Cep192, ZYG-1/Plk4, SAS-5/Ana2/STIL, SAS-6, and SAS-4/CPAP are recruited to the mother centrioles and form the daughter centrioles. Importantly, SAS-6 is localized to the inside of the centrioles and is essential for establishing nine-fold symmetry. Centrioles often transform into basal bodies that extend microtubules of ciliary shafts. Cilium formation is repressed by the centriolar proteins CP110 and Cep97. The numbers of cilia (basal bodies) are determined by the characteristics of each cell. For example, cells of the kidney tubule lumen extend only one cilium, whereas cells of airway epithelium form hundreds of cilia (multicilia). The basal bodies of multicilia are formed in deutersome that promotes *de novo* centriole biogenesis. More recently, transcription factors controlling the genesis of multicilia were reported (e.g., multicilin, GEMC1, and Foxj1). In cells of some species, the numbers of cilia and flagella are strictly determined. Cells of unikont species extend only one flagellum, while cells of bikonts extend two flagella. The molecular mechanisms that determine the flagella numbers of unikonts and bikonts remain unknown. Also atypically shaped cilia and flagella (such as star-like-shaped flagella of crayfish sperms and wing-like-shaped cilia of nematode sensory cilia) are formed by unknown mechanisms. Understanding the mechanisms controlling various ciliary shapes will provide insights into the mechanisms of general cellular microstructure formation

Keywords: centriole, cilia, flagella, multicilia, microtubule

はじめに

動物細胞が分裂する際には、中心小体が１回だけ複製され、中心小体から伸長した微小管は分裂時に重要な役割を果たす。静止期の細胞では中心小体は基底小体となり繊毛を形成する。繊毛の本数は一細胞あたり１本から数百本までさまざまである。本稿では、中心小体複製の分子機構、および繊毛数の制御について最近の知見を総括した。

中心小体の機能と構造

動物細胞が分裂する際には、両極に配置した中心小体が微小管形成中心として機能することにより紡錘体が形成される。紡錘体は染色体の正確な分配や細胞質の分裂に必須の役割を果たす。中心小体は、9回対称に配置した一組の３連微小管が直交したものである。筒状の中心小体の内部にある cartwheel 構造の主要な構成因子は SAS-6 であり、SAS-6 は９回対称構造の形成に重要である[1-3]。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

中心小体の複製

G1/S 期に母中心小体から娘中心小体が一度だけ複製される。G1 期の中心小体ペアは connecting fiber により互いに繋がれている。S 期にはそれぞれの中心小体に娘中心小体が形成され始める。G2 期に娘中心小体が伸長し、M 期には 2 組の中心小体ペアが出来上がる。

クラミドモナス *Chlamydomonas reinhardtii* および線虫 *Caenorhabditis elegans* をモデルとした研究により、中心小体複製の分子機構が徐々に明らかになった。はじめに SPD-2/Cep192 が母中心小体にリクルートされ、ZYG-1/Plk4 が取り込まれて、SAS-5/Ana2/STIL と SAS-6 の複合体が cartwheel 構造を形成し、その後に SAS-4/CPAP が 3 連微小管の周辺に結合する [4]。中心小体複製を開始させる因子については不明な点が多い。ショウジョウバエでは Sak/Plk4, dSAS-6 の過剰発現は中心小体を過剰形成させるが、dSAS-4 の過剰発現はそうではない [5]。ごく最近、SPD-2 の上流で機能する SAS-7 が発見された。SAS-7 は SPD-2 を母中心小体へ集積させる [6]。中心小体複製開始の制御については不明な点が多いが、G1/S 期の Cdk2 が中心小体複製を開始させると考えられている [7]。

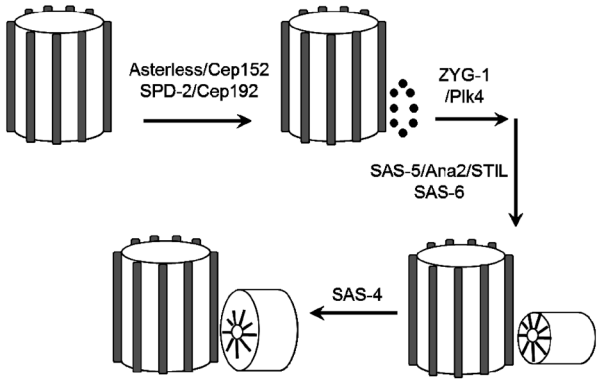


図 1. 中心小体複製の分子機構.

基底小体の構造・繊毛の形成

繊毛は静止期にある細胞に存在する。繊毛の基部にある基底小体は中心小体が変換したものである。G0 期の中心小体ペアは細胞表面に移動し基底小体となり、母中心小体から微小管が伸長して繊毛を形成する。CP110 と Cep97 は中心小体に結合して繊毛の形成を抑制している [8]。

Multicilia の形成

ヒト気管上皮細胞は一細胞当たり多数の繊毛を持つ。これら繊毛の基底小体は、中心小体複製とは異なり、deutersome と呼ばれる花型状の構造体で合成される [9,10]。multicilia 形成の分子機構は近年になり急速に理解が進んだ [11]。

CCDC78 は deutersome の構成因子のひとつであり、Cep152 をリクルートするのに必要である [9]。Cep63 は母中心小体依存的に複数の基底小体を形成し、そのパラログの Deup1 は母中心小体非依存的に deutersome から複数の基底小体を形成する [10]。Cyclin O は deutersome の形成に関わる。Cyclin O の変異は気管支炎の原因となり、multicilia 形成に異常を引き起こす [12,13]。coiled-coil 蛋白質の Multicilin は multiciliated cell (MCC) に分化させるために必要十分な機能を持つ [14]。multicilin に類似したドメインを持つ GEMC1 (GMNC) を欠損するマウスは水頭症などの繊毛病様表現型を示し、multiciliated cell (MCC) が形成されない [15,16]。転写因子の E2f4, E2f5, DP1 と Multicilin は複合体を形成し、中心小体形成に必要な遺伝子の発現を上昇させ、他の cell cycle genes の発現を off のままに保つ [17]。Forkhead 転写因子の Foxj1 は multicilia の形成に必要であり、その発現は multicilin により制御される [18]。proto-oncogene の Myb は繊毛形成に必要であり、Myb は Foxj1 の発現を制御する [19]。RFX 転写因子は線虫の繊毛形成に必要であり、鞭毛内輸送に関わる多数の遺伝子の発現を制御する [20]。RFX 転写因子の Rfx2 は MCC に発現し、繊毛の形成に必要であり、Foxj1 の chromatin loop への結合を補強する [21]。Rfx3 を欠損するマウスは内臓逆位の表現型を示し、ノード繊毛の形成に異常を示す [22]。miR-34/449 は MCC に限局的に発現し、その欠損により繊毛形成が異常になる。この異常は CP110 の発現抑制によって回復する [23]。miR-34b は Myb の発現量を適切に保つ役割がある [24]。miR-449 は Notch/Delta 経路の Delta-like1 と Notch1 の発現を抑制することにより MCC の分化を促進する [25]。

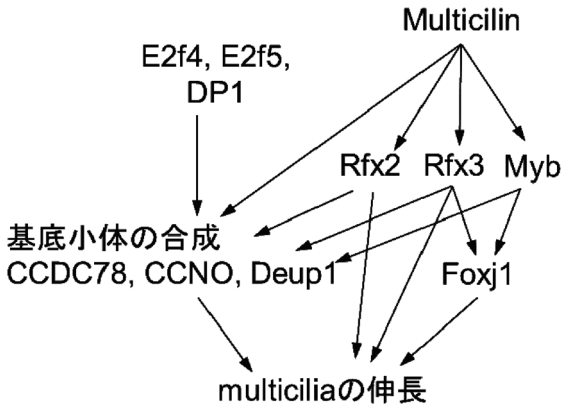


図 1. Multicilia の形成の分子機構.

おわりに

中心小体（基底小体）は、細胞分裂および繊毛形成時に微小管形成中心として機能する。細胞分裂時の中心小体複製を開始させる因子について今後も解析が進むと予想される。multicilia 形成における基底小体複製の分子機構については、急速に知見が得られて全体像が見え始めたが、MCC の分化機構については未解明の点が多い。進化上、ユニコンタとバイコンタの分岐は早い時期に起こったとされる。鞭毛が 1 本もしくは 2 本の場合、その本数は極めて厳密に決定されるが、その分子機構は明らかではない。また、生物種によっては非典型的な形態を示す繊毛・鞭毛も珍しくない[26]。これらの形成機構は、繊毛さらには細胞微細形態の制御という点から見ても興味深いといえる。

文献

1) Nakazawa Y, Hiraki M, Kamiya R and Hirono M (2007) SAS-6 is a cartwheel protein that establishes the 9-fold symmetry of the centriole. *Curr Biol.* **18**: 2169-74.
2) Kitagawa D, Vakonakis I, Olieric N, Hilbert M, Keller D, Olieric V, Bortfeld M, Erat MC, Flückiger I, Gönczy P and Steinmetz MO (2011) Structural basis of the 9-fold symmetry of centrioles. *Cell*. **144**: 364-75.
3) van Breugel M, Hirono M, Andreeva A, Yanagisawa HA, Yamaguchi S, Nakazawa Y, Morgner N, Petrovich M, Ebong IO, Robinson CV, Johnson CM, Veprintsev D and Zuber B (2011) Structures of SAS-6 suggest its organization in centrioles. *Science*. **331**: 1196-9.
4) Dong G (2015) Building a ninefold symmetrical barrel: structural dissections of centriole assembly. *Open Biol. doi:* **10**.1098/rsob.150082.
5) Peel N, Stevens NR, Basto R and Raff JW (2007) Overexpressing centriole-replication proteins in vivo Induces centriole overduplication and *de novo* formation. *Curr Biol*. **17**: 834-843.
6) Sugioka K, Hamill DR, Lowry JB and McNeely ME, Enrick M, Richter AC, Kiebler LE, Priess JR and Bowerman B (2017) Centriolar SAS-7 acts upstream of SPD-2 to regulate centriole assembly and pericentriolar material formation. *Elife*. doi: **10**.7554/eLife.20353.
7) Okuda M, Horn HF, Tarapore P, Tokuyama Y, Smulian AG, Chan PK, Knudsen ES, Hofmann IA, Snyder JD, Bove KE and Fukasawa K (2000) Nucleophosmin/B23 is a target of CDK2/cyclin E in centrosome duplication. *Cell*. **103**: 127-40.
8) Spektor A, Tsang WY, Khoo D and Dynlacht BD (2007) Cep97 and CP110 suppress a cilia assembly program. *Cell*. **130**: 678-90.
9) Klos Dehring DA, Vladar EK, Werner ME, Mitchell JW, Hwang P and Mitchell BJ (2013) Deuterosome-mediated centriole biogenesis. *Dev Cell*. **27**: 103-12.
10) Zhao H, Zhu L, Zhu Y, Cao J, Li S, Huang Q, Xu T, Huang X, Yan X and Zhu X (2013) The cep63 paralogue deup1 enables massive *de novo* centriole biogenesis for vertebrate multiciliogenesis. *Nat Cell Biol*. **12**: 1434-44.
11) Brooks ER and Wallingford JB (2014) Multiciliated cells. *Curr Biol*. **24**: 973-82.
12) Wallmeier J, Al-Mutairi DA, Chen CT, Loges NT, Pennekamp P, Menchen T, Ma L, Shamseldin HE, Olbrich H, Dougherty GW, Werner C, Alsabah BH, Köhler G, Jaspers M, Boon M, Griese M, Schmitt-Grohé S, Zimmermann T, Koerner-Rettberg C, Horak E, Kintner C, Alkuraya FS and Omran H (2014) Mutations in CCNO result in congenital mucociliary clearance disorder with reduced generation of multiple motile cilia. *Nat. Genet*. **46**: 646-651.
13) Funk MC, Bera AN, Menchen T, Kuales G, Thriene K, Lienkamp SS, Dengjel J, Omran H, Frank M and Arnold SJ (2015) Cyclin O (Ccno) functions during deuterosome-mediated centriole amplification of multiciliated cells. *EMBO J*. **34**: 1078-1089.
14) Stubbs JL, Vladar EK, Axelrod JD and Kintner C (2012) Multicilin promotes centriole assembly and ciliogenesis during multiciliate cell differentiation. *Nat Cell Biol*. **14**: 140-7.
15) Zhou F, Narasimhan V, Shboul M, Chong YL, Reversade B and Roy S (2015) gmnc is a master regulator of the multiciliated cell differentiation pogram. *Curr Biol*. **25**: 3267-73.
16) Terre B, Piergiovanni G, Segura-Bayona S, Gil-Gomez G, Youssef SA, Attolini CS, Wilsch-Brauninger M, Jung C, Rojas AM, Marjanovi M, Knobel PA, Palenzuela L, Lopez-Rovira T, Forrow S, Huttner WB, Valverde MA, de Bruin A, Costanzo V and Stracker TH (2016) GEMC1 is a critical regulator of multiciliated cell differentiation. *EMBO J*. **35**: 942-60.
17) Ma L, Quigley I, Omran H and Kintner C (2014) Multicilin drives centriole biogenesis via E2f proteins. *Genes Dev*. **28**: 1461-71.
18) Stubbs JL, Oishi I, Izpisua Belmonte JC and Kintner C (2008) The forkhead protein Foxj1 specifies node-like cilia in Xenopus and zebrafish embryos. *Nat Genet*. **40**: 1454-60.
19) Tan FE, Vladar EK, Ma L, Fuentealba LC, Hoh R, Espinoza FH, Axelrod JD, Alvarez-Buylla A, Stearns T, Kintner C and Krasnow MA (2013) Myb promotes centriole amplification and later steps of the multiciliogenesis program. *Development*. **140**: 4277-86.
20) Swoboda P, Adler HT and Thomas JH (2000) The RFX-type transcription factor DAF-19 regulates sensory neuron cilium formation in *C. elegans*. *Mol Cell*. **5**: 411-21.
21) Quigley IK and Kintner C (2017) Rfx2 stabilizes Foxj1 binding at chromatin loops to enable multiciliated cell gene expression. *PLoS genet. doi:* 10.1371/journal.pgen.1006538.
22) Bonnafe E, Touka M, AitLounis A, Baas D, Barras E, Ucla C, Moreau A, Flamant F, Dubruille R, Couble P, Collignon J, Durand B and Reith W (2004) The transcription factor RFX3 directs nodal cilium development and left-right asymmetry specification. *Mol Cell Biol*. **24**: 4417-27.
23) Song R, Walentek P, Sponer N, Klimke A, Lee JS,

Dixon G, Harland R, Wan Y, Lishko P, Lize M, Kessel M and He L (2014) miR-34/449 miRNAs are required for motile ciliogenesis by repressing cp110. *Nature* **510**: 115-20.

24) Wang L, Fu C, Fan H, Du T, Dong M, Chen Y, Jin Y, Zhou Y, Deng M, Gu A, Jing Q, Liu T and Zhou Y (2013) miR-34b regulates multiciliogenesis during organ formation in zebrafish. *Development*. **140**: 2755-64.

25) Marcet B, Chevalier B, Luxardi G, Coraux C, Zaragosi LE, Cibois M, Robbe-Sermesant K, Jolly T, Cardinaud B, Moreilhon C, Giovannini-Chami L, Nawrocki-Raby B, Birembaut P, Waldmann R, Kodjabachian L and Barbry P (2011) Control of vertebrate multiciliogenesis by miR-449 through direct repression of the Delta/Notch pathway. *Nat Cell Biol*. **13**: 693-9.

26) Pitnick S, Hosken DJ and Birkhead TR (2009) Sperm morphological diversity. In: *Sperm Biology: An Evolutionary Perspective*. Birkhead TR, Hosken DJ and Pitnick S, eds., Academic Press, New York. pp. 69-149.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：333-336 (2017)

■教育論文■

顕微鏡の発達と高等植物における減数分裂期染色体に関する研究の進歩

安積良隆 [1, 2, 3]

Development of Microscopes and Progress of Studies of Meiotic Chromosomes of Higher Plants

Yoshitaka Azumi[1, 2, 3]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] Research Institute for Integral Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[3] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: adumiy01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The study of meiosis has progressed with the development of microscopes. The first microscope was invented in the Netherlands in the 1690s and then microscopes were applied to observations in various fields. As a result of application to living things, Robert Hooke discovered and coined the term “cells”; Karl Wilhelm von Nägeli identitied structures in cells, which are now called chromosomes; Eduard Adolf Strasburger observed the meiosis of plants. In the 19th century, modern light microscopes became commercially available, accelerating the progress of cell biology research. In the 20th century, genetics flourished, which indicated the importance of chromosomes as carrier of genes and explained the behavior of chromosomes during meiosis. The invention and utilization of electron microscopes and confocal laser scanning microscopes have enabled us to observe chiasma and the synaptonemal complex between homologous chromosomes. Around the 1990s, *Arabidopsis thaliana* and rice were adopted as model plants, and meiotic mutants and their mutated genes have been analyzed. Plant molecular genetics, which has prospered using model plants as research materials, has deepened our understanding of the molecular mechanism of plant meiosis, by promoting cooperation among the isolation of meiotic mutants by genetics, identification of mutated genes by molecular biology, and phenotype analysis using advanced microscopes.

Keywords: microscope, meiosis, higher plants, chromosome

はじめに

細胞生物学は細胞の機能や構造を理解することを目指したものであり、その研究は様々な手法を取り込むことで発展してきた。機能に関する研究は 19 世に始まった生化学や遺伝学、さらに 20 世紀なってから大きく花開く分子生物学の手法に依るところが大きい。一方、構造に関する研究は歴史が古く、古代ギリシャの時代に端を発すると言える。アリストテレスは非常に鋭い観察眼を持った研究者として知られる。初期の研究は対象物を目で観察し、それをどう解釈するかを議論するものであった。人間の眼の解像度では 0.1 mm 以下のものは内部に構造があったとしても認識することはできない。そのため人類は直径 10 μm 程度の細胞の存在を長い間知ることができなかった。しかし、レンズ磨きの技術が発展し 1590 年ごろオランダのハンス・ヤンセン、サハリアス・ヤンセン親子らによって顕微鏡が発明されて、ミクロの世界が人類の前に開けた。生物もその観察対象となり、1665 年にロバート・フックは Micrographia に細胞（cell）を記載している。このころが細胞学の始まりとされる。微生物学の父とも称されるアントニ・ファン・レーウェンフックは様々な微生物を発見したが、その他にもヒトや動物の組

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

織などについても多くの記録を残している。1838 年と 1839 年にマティアス・ヤーコプ・シュライデンとテオドール・シュワンはそれぞれ、植物と動物は細胞からできているという細胞説を発表した。

植物の減数分裂期染色体の構造解析

1850 年ごろ、カール・ツアイス社が誕生し、近代的な顕微鏡が生産されるようになった。1900 年ごろには、光学顕微鏡の解像度は限界である 0.1 μm に達した。真核生物の場合、染色技術を利用すれば、細胞内の構造が識別できる解像度である。

1874 年ヴァルター・フレミングはサンショウウオで、染色体が凝縮し姉妹染色体に分離する有糸分裂の様子を観察した。1875 年、被子植物の重複受精の研究で有名なエードゥアルト・アードルフ・シュトラースブルガーはムラサキツユクサで有糸分裂を観察した。1888 年にシュトラースブルガーは植物の雄しべや雌しべで染色体数が半分になる分裂を発見し、減数分裂（meiosis）と名付けた。彼は生物が種ごとに一定数の染色体を持っていることに気付き、この減数分裂は受精によって染色体数が倍加するのを防ぎ、染色体数を世代を通じて一定数に保つための分裂であると推察した。

シロイヌナズナ（*Arabidopsis thaliana*、ゲノムサイズ;約 130 Mbp）がモデル生物に選定されるまでは、トウモロコシ（*Zea mays*、ゲノムサイズ；約 2300 Mbp）やコムギ属（*Triticum*、約 17000 Mbp）やトマト（*Solanum lycopersicum*、約 900 Mbp）など比較的、染色体の大きな植物が多く染色体研究に用いられた。初期の観察では染色体を大きさや形で染色体を識別していた。

バーバラ・マクリントックは、トウモロコシを用いて染色体と遺伝の関係を解き明かす研究を行っていた。彼女は酢酸カーミンで染色体を染色し、微小な染色体領域（遺伝子）を染め分ける技法を編み出し、染色体の詳細な観察を行った。同じ染色体上の遺伝子はまとまって遺伝する連鎖の現象を明らかにし、1931 年にはトウモロコシの染色体地図を作成した[1]。また、減数分裂時に観察される染色体間の乗り換えが遺伝的組換えと関係があることを示した。1950 年に当時あまり理解されなかったがトウモロコシの可動性遺伝因子トランスポゾンの論文を発表し[2]、後にノーベル賞を受賞する。

コムギ（染色体の基本数＝ 7、2n ＝ 14）には 4 倍体や 6 倍体が存在する。通常のパンコムギは 6 倍体で AABBDD の同祖のゲノムを 3 組有する。同祖染色体は相同染色体とは区別され、減数分裂時に対合しない。これは *Ph（Ph1）* によって制御されることが示されている[3]。AABB ゲノムを有するマカロニコムギと DD ゲノムを有するタルホコムギを交配してパンコムギを再構成するなどコムギの進化の解明に貢献した木原均は、1930 年にコムギの研究を通じてゲノムを「生物をその生物たらしめるのに必須な最小限の染色体セット」と定義した。

電子顕微鏡が進歩し、1960 年ごろには動物の精子形成時の減数分裂で相同染色体間にシナプトネマ複合体が形成されるのが認識されるようになった[4]。1980 年ごろにはトマトなどの植物でシナプトネマ複合体や交差の形状の詳細が報告された[5]。

遺伝学的解析との融合

1990 年ごろ、シロイヌナズナはゲノムサイズが小さい、一世代の時間が短いなどの理由でモデル植物に選ばれたが、染色体が小さく、染色による染色体の識別は難しかった。しかし、固定したシロイヌナズナの細胞壁を酵素で消化しプロトプラスト化した後、染色体をスライドガラスに付着させ、DAPI で染色する方法が開発されて（消化展開法）、非常に鮮明な染色体画像が得られるようになった[6]。また、多くの研究者・研究機関から各種組織からの cDNA クローン、全ゲノムを網羅する BAC クローン、タグ付き変異体などがリソースセンターに提供されており、誰でも配布を受けることができる。2000 年に遺伝子が存在しないと考えられる繰り返し配列のみの領域を除きゲノムの全塩基配列が決定された[7]。そのおかげで、様々な染色体上の領域の塩基配列情報を容易に入手することができるようになった。その情報や BAC クローンを元に作成したプローブを用いて Fluorescent *in situ* Hybridization（FISH）実験を行い、蛍光顕微鏡でシグナルを検出することで、染色体上の領域が減数分裂時にどのように配置を変えるかなどを調べることができる[8]。遺伝子の機能解析のための変異体の単離も数多く行われ、現在では、ほとんどの遺伝子の変異体を入手できる。減数分裂期相同組換えの出発点である DNA 二本鎖切断を行う AtSPO11-1[9]、AtSPO11-2[10]、二本鎖切断の修復に必要な、減数分裂特異的なリコンビナーゼ AtDMC1[11]、AtRAD50[12]、AtRAD51[13]、AtMRE11[14]、正常な減数分裂期染色体凝縮に必要 SYN1/DIF1[15,16]、SWITCH1/DYAD[17,18]、対合に必要な ASY1[19]、AHP2[20]、DSY1[21]、DSY10[22] などをコードする遺伝子の変異体が単離され、これらの原因遺伝子の解析が進められている。これらは減数分裂を正常に行えない変異体を単離し、その原因遺伝子を同定するという順遺伝学的手法の解析結果であるが、関係すると思われる遺伝子の変異体を入手して表現

型を解析する逆遺伝学的な研究も行われている。筆者らもトランスポゾンタギング法を用いて減数分裂変異体*solo dancers*（sds）を単離した[23]。この変異体の原因遺伝子は減数分裂時のみに発現するサイクリンをコードしていることが判明した。消化展開法を用いた染色体の観察により、この変異体では相同染色体の対合が正常に保持されないことが明らかになった。これは相同染色体の対合にSDS蛋白質と結合して働くCDKが必要であることを示唆する。このように植物でも減数分裂の分子遺伝学的な解析が進み、減数分裂に関わる多くの遺伝子が明らかにされている。

光学顕微鏡も構造化照明顕微鏡（Structured Illumination Microscopy；SIM）、確率的光学再構築顕微鏡（Stochastic optical reconstruction microscopy；STORM）、誘導放出抑制（Stimulated emission depletion；STED）顕微鏡などが開発され、解像度が格段に向上した。SIMを用いて、減数分裂期の染色体の軸蛋白質の組成が調べられ、ASY1蛋白質の除去とシナプトネマ蛋白質の重合にはAAA+ ATPaseであるAtPCH2が重要であることが示されている[24]。

おわりに

減数分裂の分子機構の研究は単細胞の酵母菌でのものが、変異体の入手し易さや表現型の解析の容易さなどのために先行してきた。近年、高性能な顕微鏡の開発と、モデル植物を中心とした植物での様々な分子遺伝学の手法の開拓は、多細胞生物である高等植物でも詳細な減数分裂期染色体の構造・挙動とそれに必要な蛋白質を明らかにしてきた。しかし、植物で行われた研究の殆どが固定された細胞での観察で、酵母菌の減数分裂期染色体のホーステール運動の観察と行ったライブ観察はまだ行われていない。植物を材料として、二光子励起（Two-photon excitation；TPE）顕微鏡を用いた組織の深部にある細胞の構造解析が進められている[25]。葯や胚珠の中にある花粉母細胞や胚嚢母細胞の減数分裂のライブ観察にもTPE顕微鏡は有効と考えられ、その活用が期待される。

二本鎖DNAがヒストン八量体に巻きついたヌクレオソーム構造から染色体までの折り畳みの過程は、いくつかモデルが提案されているが[26]、体細胞分裂時のものも結論が出ていない。減数分裂時の折り畳みも基本的には同じ過程を経るものと考えられるが、減数分裂には第一分裂と第二分裂があり、それぞれに固有の構造と制御機構があると考えられる。特に第一分裂時には、相同染色体が対合する段階があるので一気に凝縮するのではなく、複雑に制御されているものと思われる。この凝縮過程の解明は今後の大きな課題であろう。

次世代シークエンサーの性能が向上し、今では個々の生物種のゲノムの全塩基配列を決定することは短期間で行われるようになっている。様々な生物種のゲノムの塩基配列とその減数分裂期染色体の構造を高性能の顕微鏡で解析すれば、配列と染色体構造の関係が解明できるのではないかと考えられる。また、植物においてもゲノム編集技術が日進月歩で発達を続けているので、特定の部位に欠失・置換などの変異を生じさせて、それが減数分裂期の染色体の構造や挙動に与える影響が調べられれば、興味深い結果が得られると考えられる。

文献

1) Creighton HB and McClintock B (1931) A correlation of cytological and genetical crossing-over in zea mays. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **17**: 492–497.
2) McClintock B (1950) The origin and behavior of mutable loci in maize. *Genetics* **36**: 344-355.
3) Riley R (1974) Cytogenetics of chromosome pairing in wheat. *Genetics* **78**: 193-203.
4) Moses MJ (1958) The relation between the axial complex of meiotic prophase chromosomes and chromosome pairing in a salamander *(Plethodon cinereus)*. *J. Biophys. Biochem. Cytol.* **4**: 633-638.
5) Stack ST (1984) Heterochromatin, the synaptonemal complex and crossing over. *J. Cell Sci.* **71**: 159-176.
6) Ross KJ, Fransz P and Jones GH (1996) A light microscopic atlas of meiosis in arabidopsis thaliana. *Chromosome Res.* **4**: 507-516.
7) Arabidopsis Genome Initiative (2000) Analysis of the genome sequence of the flowering plant arabidopsis thaliana. *Nature* **408**: 796-815.
8) Lysak MA, Fransz PF, Ali HB and Schubert I (2001) Chromosome painting in arabidopsis thaliana. *Plant J.* **28**: 689-697.
9) Grelon M, Vezon D, Gendrot G and Pelletier G (2001) AtSPO11-1 is necessary for efficient meiotic recombination in plants. *EMBO J.* **20**: 589-600.
10) Stacey NJ, Kuromori T, Azumi Y, Roberts G, Breuer C, Wada T, Maxwell A, Roberts K and Sugimoto-Shirasu K (2006) Arabidopsis SPO11-2 functions with SPO11-1 in meiotic recombination. *Plant J.* **48**: 206-216.
11) Klimyuk VI and Jones JD (1997) AtDMC1, the arabidopsis homologue of the yeast DMC1 gene: characterization, transposon-induced allelic variation and meiosis-associated expression. *Plant J.* **11**: 1-14.
12) Gallego ME, Jeanneau M, Granier F, Bouchez D, Bechtold N and White CI (2001) Disruption of the Arabidopsis RAD50 gene leads to plant sterility and MMS sensitivity. *Plant J.* **25**: 31-41.
13) Doutriaux MP, Couteau F, Bergounioux C, White C (1998) Isolation and characterisation of the RAD51 and DMC1 homologs from arabidopsis thaliana. *Mol. Gen. Genet.* **257**: 283-291.
14) Bundock P and Hooykaas P (2002) Severe develop-

mental defects, hypersensitivity to DNA-damaging agents, and lengthened telomeres in arabidopsis MRE11 mutants. *Plant Cell* **14**: 2451-2462.
15) Peirson BN, Bowling SE and Makaroff CA (1997) A defect in synapsis causes male sterility in a T-DNA-tagged Arabidopsis thaliana mutant. *Plant J.* **11**: 659-669.
16) Bhatt AM(1), Lister C, Page T, Fransz P, Findlay K, Jones GH, Dickinson HG and Dean C (1999) The DIF1 gene of arabidopsis is required for meiotic chromosome segregation and belongs to the REC8/RAD21 cohesin gene family. *Plant J.* **19**: 463-472.
17) Mercier R(1), Vezon D, Bullier E, Motamayor JC, Sellier A, Lefèvre F, Pelletier G and Horlow C (2001) SWITCH1 (SWI1): a novel protein required for the establishment of sister chromatid cohesion and for bivalent formation at meiosis. *Genes Dev.* **15**: 1859-71.
18) Siddiqi I(1), Ganesh G, Grossniklaus U and Subbiah V (2000) The dyad gene is required for progression through female meiosis in Arabidopsis. *Development* **127**: 197-207.
19) Caryl AP, Armstrong SJ, Jones GH and Franklin FC (2000) A homologue of the yeast HOP1 gene is inactivated in the Arabidopsis meiotic mutant asy1. *Chromosoma* **109**: 62-71.
20) Schommer C, Beven A, Lawrenson T, Shaw P Sablowski R (2003) AHP2 is required for bivalent formation and for segregation of homologous chromosomes in Arabidopsis meiosis. *Plant J.* **36**: 1-11.
21) Sanchez Moran E, Armstrong SJ, Santos JL, Franklin FC and Jones GH (2001) Chiasma formation in arabidopsis thaliana accession wassileskija and in two meiotic mutants. *Chromosome Res.* **9**: 121-128.
22) Boateng KA, Yang X, Dong F, Owen HA, and Makaroff CA (2008) SWI1 is required for meiotic chromosome remodeling events. *Mol. Plant* **1**: 620-633
23) Azumi Y, Liu D, Zhao D, Li W, Wang G, Hu Y and Ma H (2002) Homolog interaction during meiotic prophase I in arabidopsis requires the SOLO DANCERS gene encoding a novel cyclin-like protein. *EMBO J.* **21**: 3081-3095.
24) Lambing C, Osman K, Nuntasoontorn K, West A, Higgins JD, Copenhaver GP, Yang J, Armstrong SJ, Mechtler K(3), Roitinger E and Franklin FC (2015) Arabidopsis PCH2 mediates meiotic chromosome remodeling and maturation of crossovers. *PLoS Genet.* **11**:e1005372. doi: 10.1371.
25) Kurihara D, Mizuta Y, Sato Y and Higashiyama T. ClearSee: a rapid optical clearing reagent for whole-plant fluorescence imaging. *Development* **142**:4168-79.
26) Song F, Chen P, Sun D, Wang M, Dong L, Liang D, Xu RM, Zhu P and Li G (2014) Cryo-EM study of the chromatin fiber reveals a double helix twisted by tetranucleosomal units. *Science* **344**:376-380.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：337-339 (2017)

■教育論文■

光合成細菌の研究と科学教育への活用

井上和仁 [1, 2]

Research on Photosynthetic Bacteria and Application to Science Education

Kazuhito Inoue[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: inoue-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Prokaryotes with photosynthetic ability include cyanobacteria, purple photosynthetic bacteria and green sulfur photosynthetic bacteria. Among them, cyanobacteria (also known as blue-green algae) have an ancestor in common with the chloroplasts of plants and perform plant-type photosynthesis that generates oxygen by decomposing water. However, purple photosynthetic bacteria and green sulfur photosynthetic bacteria are not able to use water as an electron donor and do not generate oxygen. Generally, among photosynthetic prokaryotes, those that do not generate oxygen are collectively referred to as photosynthetic bacteria. In this paper, an overview of the role played by photosynthetic bacteria in biological research is provided, and how to deal with these studies in lectures such as "General biology", "Basic botany", "Plant physiology", and "Biological chemistry" is discussed.

Keywords: biological chemistry, general biology, plant physiology, photosynthesis, photosynthetic bacteria

はじめに

光合成能を持つ原核生物にはシアノバクテリア、紅色光合成細菌、緑色硫黄光合成細菌などが知られている。このうちシアノバクテリア（別称：藍藻、ラン色細菌）は植物の葉緑体と共通の祖先を持ち、水を分解して酸素を発生する植物型光合成を行う。一方、紅色光合成細菌や緑色硫黄光合成細菌は、電子供与体として水を用いることができず、植物やシアノバクテリアのような酸素発生を伴う光合成は行えない。一般に、光合成原核生物のうち酸素を発生しないものを光合成細菌と総称し、前述した二つの光合成細菌に加えて、クロロフレクサス（糸状滑走性光合成細菌）、ヘリオバクテリアなどが知られている。紅色光合成細菌は水素または硫化物と二酸化炭素の存在下で光独立栄養的に生育する紅色硫黄細菌と、コハク酸などの有機酸の存在下で光従属栄養的に生育する紅色非（無）硫黄細菌に大きく区別できる [1)]。また、緑色硫黄光合成細菌は硫化水素やチオ硫酸塩などの硫化物を光合成の電子供与体として嫌気的光独立栄養で生育する [2)]。本稿では光合成細菌が生物学の研究で果たした役割を概観するとともに、これらの研究を著者が担当している教職課程「教科に関する科目」である「生物学概論」と「基礎植物学」、生物科学科の専攻科目「生物化学 I」「植物生理学」においてどのように取り扱うべきかを考察する。

光合成で発生する酸素の由来

植物の光合成の全反応式は次のようにまとめられる。

$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6O_2$　　式 (1)

興味深いことに、van Niel CB (1897-1985) は光合成で酸素を発生しない紅色硫黄光合成細菌や緑色硫黄光合成細菌の研究から、植物の光合成で発生する酸素は水由来であることを推測した [3)]。これらの光合成細菌は硫化水素を利用して光合成を行い、反応式は次のようになる。

$6CO_2 + 12\ H_2S \rightarrow 6(CH_2O) + 12S + 6H_2O$　　式 (2)

式 (2) から二酸化炭素は硫化水素によって還元され、硫化水素は酸化されて硫黄粒を形成する。このことから光合成は光によって駆動される酸化還元反

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

応であり、硫化水素は電子供与体 (Acceptor) として機能しており、式 (3) のように一般化できる。

$CO_2 + 2H_2A \rightarrow 2A + CH_2O + H_2O$　　式 (3)

光合成反応の本質を見抜いた van Niel は、植物の光合成では水が電子供与体となり、水が酸化されて酸素が発生すると考え、これは後に Hill R（1899-1991）によって実験的に証明され [4]、植物の光合成の全体式は次のように記述することが多くなった。

$6CO_2 + 12H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + 6H_2O + 6O_2$　　式 (4)

光化学反応中心

光合成での光エネルギーの化学エネルギーへの変換は光化学系と呼ばれる反応系で行われ、植物には光化学系Ⅱと光化学系Ⅰの 2 種類の光化学系が存在する。光合成の最初の反応は光合成色素による光吸収で、そのエネルギーは励起エネルギーとして反応中心に存在する反応中心クロロフィルに移動する。反応中心クロロフィルは特殊な環境に置かれたクロロフィルの二量体（スペシャル・ペアー）で、光化学系Ⅱでは P680、光化学系Ⅰでは P700 と呼ばれる [5]。励起された反応中心クロロフィルから電子が放出され、この電子は一次電子受容体、さらに、二次、三次の電子受容体へと次々と受け渡される。反応中心に多くの電子受容体が存在するのは、電子を放出して正電荷を持った反応中心クロロフィルから電子を引き離して電荷の再結合を防ぐことにあると考えられる。光化学系は複雑な膜タンパク質複合体として存在するが、その詳細な構造が最初に明らかにされたのは、Deisenhofer J（1943-），Huber R. (1937-), Michel H. (1948-) による紅色非硫黄光合成細菌 *Rhodopseudomonas viridis* の反応中心の結晶構造の解析である [6]。この研究は膜タンパク質として構造の詳細が解かれた最初の例であり、3 人は 1988 年のノーベル化学賞を受賞した。

この研究は植物の二つの光化学系の反応中心の構造と機能についての理解を飛躍的に高め、光合成の初期反応に関する理解に大きく貢献した。また、光化学系 II のコア反応中心と紅色光合成細菌の反応中心には高い相同性が見られることから、光合成の進化に関する興味を高めた。

光合成の初期進化

酸化された反応中心クロロフィルは外部の電子源から電子を得て再還元される。光化学系Ⅱ反応中心のチラコイドの内腔側にはマンガンクラスターを触媒中心に持つ酸素発生系（水分解系）があり、水の酸化によって放出された電子によって $P680^+$ が還元される。$P700^+$ は光化学系Ⅱで還元されたプラストキノン (PQH_2) からシトクロム b_6f 複合体を経て、最終的にはチラコイドの内腔に存在する銅タンパク質であるプラストシアニン（PCy）に渡った電子により還元される。プラストキノンは脂溶性の物質でチラコイド膜内部にキノンプールとして大量の分子が存在している。光化学系Ⅱとシトクロム b_6f 複合体の間でのキノンを介した H^+ の移動と電子伝達はキノンサイクルと呼ばれ、チラコイド膜を隔て内腔とストロマとの間に大きな H^+ の濃度勾配、すなわち電気化学ポテンシャルを形成する。この電気化学ポテンシャルを利用して F 型 ATP アーゼ CF_0-CF_1 複合体が ADP と無機リン酸を結合して ATP を合成する。二酸化炭素固定反応（カルビン回路）は光合成電子伝達系で合成された ATP と NADPH により駆動される。

上述した水から $NADP^+$ に至る電子伝達系は Z スキームまたは直線的な電子伝達系と呼ばれるが、条件により、光化学系Ⅰだけを使った循環的な電子伝達系も働く。この場合は、光化学系Ⅰからの電子がフェレドキシン (Fd) を経由してシトクロム b_6f 複合体に渡り酸化型の PQ を還元しストロマ側の H^+ を利用して PQH_2 となる。チラコイド膜中に遊離した PQH_2 はシトクロム b_6f 複合体の還元型キノンの結合部位に到達すると内腔側へ H^+ を放出し、チラコイド膜を隔てた H^+ の濃度勾配を形成し CF_0-CF_1 複合体での ATP 合成に利用される。循環的な電子伝達系では光化学系 II は駆動しないので、水の分解は起こらない [5]。

一方、光合成細菌は 1 種類の光化学系しか持たないので、循環的な電子伝達によってのみ H^+ の濃度勾配を形成する。紅色光合成細菌と光化学系 II のコア反応中心には高い相同性が見られ、どちらもキノン類を電子受容体として用いていることから、これらの反応中心には進化的な関連性が高いことが予想された。一方、光化学系Ⅰは電子受容体に鉄硫黄クラスターを用いており、その起源を紅色光合成細菌の反応中心に求めるには無理があった。以前から緑色硫黄光合成細菌の光化学反応中心は紅色光合成細菌とは異なり電子受容体として鉄硫黄クラスターを用いているらしいことは指摘されていたが、この反応中心は極端に酸素に感受性であり生化学的な解析が遅れていた。著者らのグループも含め、いくつかの研究グループにより緑色硫黄光合成細菌の反応中心の単離精製が進み、緑色硫黄光合成細菌の反応中心と光化学系Ⅰに進化的な関連性が高いことが明らかとなり、光化学反応中心は鉄硫黄型（I 型）とキノン型（II 型）の二つに大別されることとなった [2]。となると、次は、光化学系Ⅰと II を持ち、酸素発生

型の光合成を行うシアノバクテリアはどのように誕生したのか、その進化過程に関しては現在も活発に議論が続いている[7,8]。

講義科目での扱い

光合成は食物連鎖を支える重要な代謝系であり、小学校、中学校、高等学校の理科においても重要な学習課題となっている。神奈川大学理学部生物科学科では「生物学概論 I」で代謝系の異化と同化の部分、「生物化学 I」ではエネルギー代謝の部分で、酸素呼吸を学んだあとに、関連してミトコンドリアと葉緑体での反応の比較に触れている。また、「基礎植物学」と「植物生理学」で光合成の詳細に触れていく。初学年では光合成と呼吸は同化と異化という形で、対立する概念として学習が進むことが多いようであるが、著者が担当している講義では、光合成細菌を材料として得られてきた研究例を紹介しながら、呼吸と光合成は基本的には同じ仕組み・原理（酸化還元反応）で行われていて、生命のエネルギー代謝の中で連続した機能であることを理解させるようにしている。さらに、ミトコンドリアの起源は紅色光合成細菌と同じα－プロテオバクテリアであり、シアノバクテリアが始めた酸素発生型光合成の進化やオルガネラの起源など辿っていくと生命の起源に迫っていくことなど、これから解き明かさなければならない課題も紹介することで、学生の生物学に対する好奇心を喚起し、理解を深めさせることができるようにしている。

おわりに

植物の光合成過程は非常に複雑であるので、光合成細菌という比較的シンプルなシステムを持つ生物を研究材料にして、光合成の本質に迫る研究がいくつもなされてきた。講義においてもこのシンプルなシステムを紹介しながら、光合成の理解を図ることが可能であると考えられる。また、光合成は、光という物理学、化学、工学と共通した「光科学」の一分野であると捉えることができるし、地球科学、環境科学など学際的な課題にも通じている。細分化しすぎる現代科学の中で、光合成は科学の総合的な学修を図る上で、中心的なテーマであると思われる。今後も、光合成細菌などを材料に専門領域の研究を進めながら、担当講義に反映させていくことを実践していきたいと考えている。

文献

1) 小川拓郎，井上和仁 (2006) 紅色細菌．*光合成微生物の機能と応用．* 上原赫監修，シーエムシー出版，東京．pp.81-90.
2) Sakurai H, Kusumoto N and Inoue K (1996) Function of the reaction center of green sulfur bacteria. *Photochem. Photobiol.* **64**:5-13.
3) van Niel CB (1932) On the morphology and physiology of the purple and green sulphur bacteria. *Arch. mikrobiol.* **3**:1-112.
4) Hill R (1937) Oxygen evolved by isolated chloroplasts. *Nature* **139**: 881-882.
5) Blankenship RE (2010) The light reactions. *In: Plant Physiology, 5th, Ed.* Taiz L and Zeiger E, eds., Sinauer Association Inc. Publishers, Massachusetts. USA. pp.163-197.
6) Deisenhofer J, Epp O, Miki K, Huber R and Michel H (1984) X-ray structure analysis of a membrane protein complex. Electron density map at 3 Å resolution and a model of the chromophores of the photosynthetic reaction center from *Rhodopseudomonas viridis*. *J. Mol. Biol.* **180**: 385-398.
7) Xiong J, Inoue K and Bauer CE (1998) Tracking molecular evolution of photosynthesis by characterization of a major photosynthesis gene cluster from *Heliobacillus mobilis*. *Proc Natl. Acad. USA* **95**: 14851-14856.
8) Xiong J, Fischer WM, Inoue K, Nakahara M and Bauer CE (2000) Molecular evidence for the early evolution of photosynthesis. *Science* **289**: 1724-1730.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：341-346 (2017)

■総　説■

日本海要素植物の起源に関する植物地理学と分子系統地理学からのアプローチの接点

岩崎貴也 [1, 2]

Contact of Two Approaches of Classical Phytogeography and Recent Phylogeography to Reveal the Origins of Sea of Japan Side Element Plants

Takaya Iwasaki[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: iwasaki-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The Sea of Japan side area is characterized by heavy snowfall in winter. In this area, many endemic plant species, which is called the Sea of Japan side element, are distributed with similar geographic distribution ranges. They have been suggested to have originated from closely related species or intraspecific taxa distributed in the Pacific Ocean side area via adaptive evolution. In this review, initially, we reorganized the knowledge of classical phytogeography and that of recent phylogeography. This indicated: (1) that intraspecific taxa are more important because of the clear and close relationships with the Pacific Ocean side populations, (2) the existence of genetic differentiation between the Sea of Japan side area and the Pacific Ocean side is common even when there are no morphological variations, and (3) each of the Sea of Japan side element plants have might arisen from multiple origins. This information suggests that population genomics approaches are necessary to reveal the evolutionary history of this element because it have undergone rapid and complex evolution. Finally, we propose four population demographic scenarios to explain the origins of the Sea of Japan side element. A comparative population genomics approach by applying these scenarios to multiple co-distributed species is important to clarify the evolution. This approach will also be effective for the study of other area-endemic plant groups.

Keywords: Sea of Japan side element, endemic plants, phylogeography, adaptive evolution

はじめに

日本には約 7500 種の陸上植物が分布し、その中で約 1800 種が固有種であるとされる [1)]。この固有種の種数は世界でも有数であり、それほど広いとまでは言えない国土の中に、様々な独自の生物種が分布している。この理由としては、日本列島がアジア大陸からある程度隔離された島嶼であったこと、南北に長く、亜寒帯から亜熱帯まで幅広い気候が存在すること、氷期にもほとんど氷河が卓越せず、生物種が日本列島内に生き残りやすかったこと、地形が複雑で地理的な隔離が生じやすかったことなどが考えられている [1,2)]。

これら固有種の中には、比較的広い範囲で地理的にまとまって分布する地域固有植物種群が存在することが知られている [2,3)]。それらは○○要素といった名称で呼ばれ、本総説で注目する日本海側の多雪地域に分布する日本海要素 [4)] の他に、本州・四国・九州の太平洋側に隔離されながら分布するソハヤキ（襲早紀）要素 [5)]、中部山岳地帯や富士山、伊豆などの地域にまとまって分布するフォッサマグナ要素 [6)]、愛知県や岐阜県周辺の湿地や丘陵地などに分布する東海丘陵要素 [7)]、岡山県西部の阿哲地域に分布する阿哲要素などが代表的なものとして知られている。

なぜこれらの地域にだけ、まとまって固有種が分布しているのだろうか。何かこの地域には新種を生

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

み出す要因が存在しているのだろうか。この問題を考える際には、その地域で新種が形成された「新固有」と、元は他地域に分布していた種が気候変動や大陸移動の結果として日本列島のある地域にだけ生き残った「古固有（あるいは遺存固有）」とを分けて考える必要がある[1]。ただし、一属一種の単型属かつ固有属として分類され、起源が古い古固有であることが明らかな種（例えば、シラネアオイ属のシラネアオイ、トガクシソウ属のトガクシソウ）を除き、その区別は困難であることが多い。つまり、現在、同じような分布を示す固有種のグループが、同じ要因によって進化したものなのか、それとも偶然そこに生き残っているだけなのかが分からないのである。このことが地域固有植物種群の進化メカニズムの解明を困難にしている。

1970 年代頃の植物地理学の分野では、当時の植物分類・分布・形態変異の知見を総動員し、本総説で注目する地域固有植物種群をはじめ、植物多様性研究が解き明かすべき重要な問題が多数提唱された[2,3]。これらの業績は、植物地理学の分野における金字塔であり、当時は無かった遺伝子解析を活用する現在の植物多様性研究においても強い影響力を持ち続けている[8]。

一方、植物地理学研究で用いられる遺伝子解析技術やコンピュータによるシミュレーション手法、そして生物の分布を客観的に解析することのできる地理情報システム（GIS; Geographic Information System）技術は、近年に大幅な発展を遂げた[9-11]。これにより、従来の植物地理学が提唱した様々な問題の解明に、再び本腰を入れて取り組むべき時代が来ている。本総説では地域固有植物種群、特にその中の日本海要素に着目し、これまでの植物地理学の知見を改めて整理した上で、近年に盛んに行われてきた分子系統地理学の知見との比較を行う。これら両分野の接点を探し出すことにより、日本海要素をはじめとする地域固有植物種群の進化史を解明する手がかりとしたい。

従来の植物地理学における日本海要素

「国境の長いトンネルを抜けると雪国であった」と川端康成の小説『雪国』の冒頭にあるように、日本列島の日本海側には世界的にも有数の豪雪地帯が広がっている（図 1）。

日本海側地域では積雪が 2 ～ 3m を超えることも珍しくなく、これは植物の生態にも大きな影響を及ぼしている。ただし、積雪の効果には植物にとってのメリット（積雪下の地表はほぼ 0℃に保たれて凍らないこと、春先の雪融け水により芽吹き時期に水分が供給されることなど）と、デメリット（積雪下は暗黒で光合成ができないこと、雪腐れ菌に冒されやすいこと、雪の重さにより幹や枝が折れたり曲げられたりすること、積雪期間が長いと生育期間が制限されること）がある[12-15]。日本海側の豪雪というと、生物にとって厳しい環境というイメージを我々は持ちがちだが、うまく適応できれば植物にとっては逆に空きニッチとして利用できるチャンスでもある。また、この豪雪を生み出している原因の一つである日本の脊梁山脈自体が、日本海側地域と太平洋側地域の間での生物の移動を妨げる物理的障壁にもなっている。

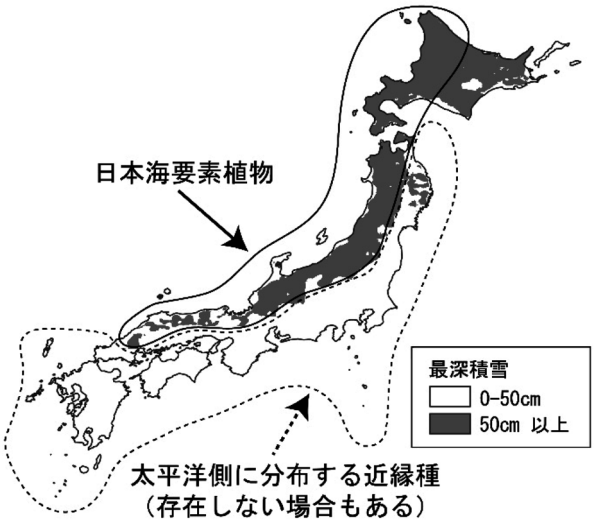


図 1. 最深積雪と日本海要素植物の分布.

このような特異な環境かつ地理的に隔離されやすいという条件は、生物の適応進化を促し、地域固有の種の進化に繋がる。はじめにでも述べたように、植物ではこの豪雪で特徴付けられる日本海側気候に適応して進化したと思われる 200 以上の固有植物の種（変種も多く含まれる）群、日本海要素の存在が知られている[2-4]。これらの類型については「日本の植物区系」[3] などの中で詳しく議論されており、

① 古い時代の遺存固有と思われるグループ（シラネアオイ、トガクシショウマなど）
② 太平洋側に近縁種と思われる対応種を持つグループ（トキワイカリソウや､スミレサイシンなど）
③ 本州中部以北では日本海側にだけ分布するが、西日本では日本海側太平洋側の両方に分布するグループ（チョウジギク、タムシバなど）
④ ②のグループと同様に太平洋側に対応種をもつが、別種のレベルにまでは分化しておらず変種などの種内変異のレベルに留まっているグループ（ハイイヌツゲ、ツルシキミなど）

という 4 つのグループに分類されている。

これらのうち、多雪で特徴付けられる日本海側気候の環境条件に適応して新たに進化した新固有のグループは、主に④と、②や③のごく一部のみである可能性が高い。現在みられる日本海側の多雪気候は、暖かい対馬暖流が対馬海峡を経て日本海側に流入することが必須であり[16,17]、それが形成されたのは一番最近では最終氷期終了後、それ以前でもおそらく第四紀中の間氷期であろうと思われる。従って、固有属や、はっきりとした別種のレベルにまで、この短い時間で進化した可能性は低く、多くは変種などの種内変異レベルの違いに留まっていると考えられるからである。また、日本海側と太平洋側が脊梁山脈で分けられているとはいえ、その地理的分断は完全ではなく、境界線付近で起こる両者間の遺伝子流動も、完全な分化のタイミングを遅らせる方向に働いたと思われる。

この主に④のグループに属する日本海要素の中でも、特に樹木の変種レベルの分化に着目すると、同じメカニズムで進化したことを示唆する共通の形態形質が多数存在する。例えば落葉広葉樹では葉の大型・薄型化や葉の毛の増加、常緑樹では樹形の小型化・匍匐型化などが共通の特徴として知られており、それぞれ春先の雪融け水の有効利用、冬の多雪に対する物理的耐性などとして獲得した適応形質であると考えられている[18-20]。ブナでは、日本海側と太平洋側で相互移植実験をした場合に、本来の生育環境と違う場所で成長が著しく悪くなることが報告されており[21]、材の性質や生理形質など、様々な形質による適応進化が起きていることが示唆されている。同じように、オオミスミソウ[22]やハクサンカメバヒキオコシなどの草本植物でも、種内変異のレベルで、日本海側地域で葉が大型になるという共通の特徴が知られており、雪融け水の有効活用や気候に合わせた光合成特性など、何らかの適応形質である可能性がある。また、太平洋側に同種内の別変種が分布する場合、分布境界付近では交雑由来と思われる中間型が見られることが多い。このことは、太平洋側の変種から日本海側の変種が、ごく最近に日本海側気候に適応して進化した、あるいは進化しつつある新固有の種である可能性を示唆している。従ってこれらの植物群は、様々な異なる進化的由来を含むと思われる日本海要素植物の中でも、特に最近起こった共通の進化的背景を持ち、進化生物学的に扱いやすいグループであると思われる。

分子系統地理学の観点から見た日本海要素

ここでまず、もう一方の視点である分子系統地理学について整理したい。分子系統地理学は、現生生物を主な対象とし、その種内にみられる集団遺伝学的構造（遺伝的多様性の分布、種内系統の地理的パターンや集団分化の程度）から、その生物が辿ってきた分布変遷史を明らかにしようとする研究分野である。従来の植物地理学を含む生物地理学の分野と対立するものではなく、その中に新しく登場した一分野である。既に世界中で様々な生物を対象に研究が行われており、現在でもその勢いは衰えていない[23]。もちろん日本でも盛んに研究が行われ、動植物問わず、様々な生物種について遺伝的分化の地理的パターンが報告されている[24-26]。

本総説で着目している日本海要素の植物では、ツリバナやブナ、キブシ、スギなど、変種などで日本海側 - 太平洋側地域間での形態的分化が知られているいくつかの樹種で、日本海側集団と太平洋側集団の間に明瞭な遺伝的分化が存在することが報告されている[27-32]。さらに興味深いことに、ウワミズザクラやホオノキ、トチノキなど、日本海側 - 太平洋側間での形態的分化が知られていない種でも明瞭な遺伝的分化が報告されている[30,33]。このことは、形態的分化の存在は遺伝的分化と必ずしも関係なく、あくまで中立な集団分化の歴史として、日本海側 - 太平洋側間での共通の分化が存在する可能性を示唆している。しかし、葉緑体 DNA や少数の核 DNA マーカーを用いた遺伝解析では解像度不足であり、これらの種内で、日本海側地域集団がどのような歴史的過程を経て分化したかについてはまだほとんど分かっていない。

一方、日本海側集団がそもそも単一起源なのかについても注意する必要がある。日本列島では、東日本と西日本の間での遺伝的分化が、樹木・草本・森林性昆虫までの幅広い生物でかなり共通してみられることが知られている[34]。つまり、日本海側集団の中でも、北陸〜東北地方の集団と、中国地方日本海側の集団は起源が異なる可能性がある。また、東北以北も別起源である可能性がある。スギの例では、東北北部の日本海側集団と、北陸以南の日本海側集団とが遺伝的に分化しており、最終氷期最盛期には既に別々の逃避地に分断されていたことが示唆されている[32]。従来の分類に基づく日本海要素の均質性は、日本海側気候への適応に関連する形態形質に影響を受けており、それが単一起源で生まれたものかどうかは別の問題である。日本海要素の進化について考える際には、この点を忘れないようにする必要がある。

比較集団ゲノミクスによるアプローチ

近年の分子系統地理学的解析では、非モデル生物でも次世代シークエンサーによるゲノムワイドな変異解析が可能となり、コアレセントシミュレーションを組み合わせた集団ゲノミクス解析によって、詳細な集団動態についての統計的な歴史推定が可能となってきている[35,36]。これにより、従来の分子系統地理学で用いられてきたオルガネラ DNA や少数の核遺伝子を用いた解析では解明できなかった複雑な分化の歴史が推定・検証できる。実際にコアレセントシミュレーションを分子系統地理学において活用する際の流れや注意点については、いくつかの総説や本が出ているので参照されたい[9-11]。特に日本海要素のような、最近に新しく進化したグループでは、分化前から残る祖先多型や分化後の遺伝子流動の影響が大きいと考えられ、コアレセント理論に基づく集団動態の解析は正確な分化の歴史を推定する上で必須である。

集団ゲノミクス解析を行う際には、事前にどのような集団動態シナリオを設定するかが最も重要となる。日本海要素植物の進化史について、これまでの植物地理学の知見や、近年に得られた分子系統地理学の知見を総合すると、

A. 日本列島全体に広く分布していた大集団が、そのままちぎれるように二つに分かれた（単一起源、急激な有効集団サイズの変化無し）

B. 日本列島全体に広く分布していた大集団、あるいは主に太平洋側に分布していた大集団から、ほんの一部の集団だけが日本海側で生き残って分化した（単一起源、日本海側集団で急激な有効集団サイズの変化有り）

C. 西日本・東日本（あるいは、東北以北とそれ以南）の間で分化した 2 つの太平洋側集団（あるいはそれぞれで日本海側まで広がった 2 つの大集団）から、そのままそれぞれの中でちぎれるように、日本海側集団と太平洋側集団に分かれた（複数起源、急激な有効集団サイズの変化無し）

D. 西日本・東日本（あるいは、東北以北とそれ以南）の間で分化した 2 つの太平洋側集団（あるいはそれぞれで日本海側まで広がった 2 つの大集団）から、それぞれの中の一部の集団だけが日本海側で生き残って分化した（複数起源、日本海側集団で有効集団サイズの変化有り）

という A-D の 4 シナリオが有力候補として考えられる（図 2）。

シナリオ B や D で注目しているように、分化の際に急激な有効集団サイズの変化を伴ったかどうかは重要である。もし少数の個体だけが日本海側集団で生き残ったのであれば、現在の日本海側集団は遺伝的多様性がかなり低くなっており、必ずしも適応的ではない形質も含めて様々な性質が集団内で均一になっているかもしれない。逆に、急激な有効集団サイズの変化を伴わず、広域に分布する大集団がちぎれるように分化した場合には、日本海側気候への適応に関係する特定の機能遺伝子のみに強い自然選択がかかっている可能性が考えられる。ゲノムスキャンなどの解析を行うことで、そういった適応遺伝子を特定することも可能だろう。実際にスギでは日本海側 - 太平洋側の適応的分化に関係したと思われる遺伝子領域が検出されており[31,37]、多くの種で知見が集まれば、適応遺伝子の観点からの日本海要素の進化メカニズムの解明も可能となるかもしれない。また、前の節で述べたように、日本海側集団が単一起源でない可能性にも注意を払うべきである（シナリオ C, D に相当）。最後に、これらの集団動態シナリオをシミュレーションで検証する際には、何世代前という形で分岐年代も同時に推定可能である。世代時間や分子進化速度における不確実性の問題から、正確な絶対年代の推定には困難が伴うが[10]、最終氷期頃に分化したのか、それよりも何回も前の古い氷期のタイミングで分化したのかといった大まかな歴史の推定までができれば、日本海要素の進化史の解明という目的上、大きな意味があるだろう。

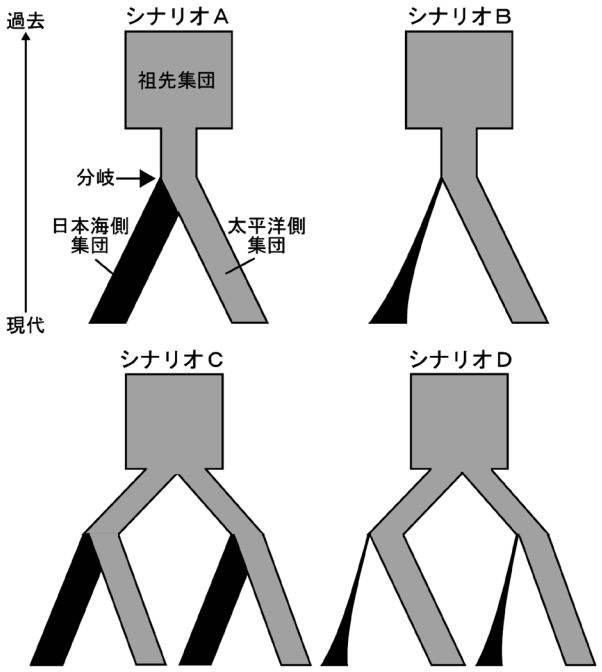


図 2. 日本海側集団（日本海要素に相当）の起源に関する 4 つの集団動態シナリオ.

最終的な目的は日本海要素という地域固有植物種群における進化史の解明であり、単一種の集団ゲノ

ミクスに留まらず、同所的に生育する複数の植物種で同時に解析・比較を行う比較集団ゲノミクスまでが必要である。つまり、日本海要素に含まれる多くの種が、同じような集団動態シナリオ・分岐年代で分化しているのか、それとも種によって大きく異なるのかまで含めて、比較・検証が行われなければならない。1種だけでもこの進化史の推定にはかなりの労力が伴うが、RAD-Seq[38] や MIG-Seq[39] など、非モデル生物でのゲノム網羅的多型解析を目的に開発された遺伝解析手法を用いれば、比較集団ゲノミクスは十分に実行可能な段階に来ている。実現できれば、これまで分布型だけに基づいて評価されてきた日本海要素の植物群について歴史面からその進化的実体を解明でき、日本の生物多様性形成史について重要な知見を得ることができるだろう。

おわりに

本総説では、日本の地域固有植物種群の中でも代表的なグループである日本海要素に着目した。最初に古典的な植物地理学の知見を改めて整理し、最近の分子系統地理学的研究で得られた知見との比較を行うことで、この植物群の進化史に関する問題点を明らかにした。その結果、変種などの種内レベルで分化している植物種に着目すべきであること、日本海側地域と太平洋側地域間での明瞭な形態的分化の有無に関わらず、両地域の集団間での遺伝的分化は広く共通してみられること、日本海側集団は単一起源とは限らず、西日本と東日本、あるいは北東北と北陸で別々に太平洋側から起源した可能性が存在することなどが分かった。これらの情報は、この固有種群の進化は有効集団サイズや祖先多型が関係する複雑な歴史を持っており、コアレセント理論に基づく集団ゲノミクス的な解析が必須であることを示唆している。本総説では、古典的な植物地理学の知見と、最近の分子系統地理学の知見とを比較することで、日本海要素の進化史に関する集団動態シナリオについて、有力な候補を4つ提示した。集団ゲノミクス解析では、最初に設定した集団動態シナリオ以外を検証することはできないため、シナリオ作成には慎重さが求められる。今回のように、温故知新的に古典的な植物地理学の知見を活用することで、有力な集団動態シナリオをうまく作成することができるだろう。これを多種系について同時に適用する比較集団ゲノミクスを行うことで、どのような進化史によって日本海要素植物が形成されたかを解明することができる。

このようなアプローチは、他の地域固有植物種群の進化史解明にも有効であると思われる。日本海要素では、特異な日本海側気候への適応進化が予想されるが、もしかすると他の植物種群では、適応進化による新固有の割合が小さく、遺存的に残っている古固有の割合が大きいかもしれない。この総説をきっかけに、比較集団ゲノミクスによる地域固有植物種群の進化史の解明が進み、日本の生物多様性がどのような歴史によって形成されてきたのかが明らかになることを願っている。

文献

1) 加藤雅啓，海老原淳 (2011) *日本の固有植物*．東海大学出版会，秦野，神奈川．
2) 堀田　満 (1974) *植物の分布と分化*．三省堂，東京．
3) 前川文夫 (1977) *日本の植物区系*．玉川大学出版部，東京．
4) 福岡誠行 (1966) 日本海要素の分布様式について．*北陸の植物* **15**: 63-80.
5) 村田　源，小山博滋 (1976) 襲速紀要素について．*国立科学博物館専報* **9**: 111-121.
6) 高橋秀男 (1971) *フォッサ・マグナ要素の植物*．神奈川県立博物館，横浜．
7) 植田邦彦 (1989) 東海丘陵要素の植物地理：I. 定義 . *植物分類・地理* **40**: 190-202.
8) 植田邦彦 (2012) *植物地理の自然史―植物のダイナミクスにアプローチする―*．北海道大学出版会，札幌．
9) 岩崎貴也，阪口翔太，横山良太，高見泰興，大澤剛士，池田紘士，陶山佳久 (2014) 生物地理学とその関連分野における地理情報システム技術の基礎と応用．*日本生態学会誌* **64**:183-199.
10) 岩崎貴也，阪口翔太，津田吉晃 (2016) 分子系統地理学に生態ニッチモデリングがもたらす新展開と課題．*植物地理・分類研究* **64**:1-15.
11) 池田　啓，小泉逸郎 (2013) *系統地理学　DNA が解き明かす生きものの自然史*．文一総合出版，東京．
12) 酒井　昭 (1977) 植物の積雪に対する適応．*低温科學生物篇* **34**: 47-76.
13) 酒井　昭 (1982) *植物の耐凍性と寒冷適応*．学会出版センター，東京．
14) 酒井　昭 (2003) *植物の耐寒戦略 寒極の森林から熱帯雨林まで*．北海道大学図書刊行会，札幌．
15) 清水善和 (2014) 日本列島における森林の成立過程と植生帯のとらえ方：東アジアの視点から．*地域学研究* **27**: 19-75
16) Ono Y (1984) Last glacial paleoclimate reconstructed from glacial and periglacial landforms in Japan. *Geographical Review of Japan Series B* **57**: 87-100.
17) 中川　毅，西田　詩，安田喜憲 (2002) 日本海沿岸，北陸地方における最終氷期―完新世変動に伴う気温と季節性の変動の復元．*地学雑誌* **111**: 900-911.
18) Kume A and Tanaka C (1996) Adaptation of stomatal response of Camellia rusticana to a heavy snowfall environment: Winter drought and net photosynthesis. *Ecol. Res.* **11**: 207-216.
19) Kume A, Tanaka C, Matsumoto S and Ino Y (1998) Physiological tolerance of *Camellia rusticana leaves* to heavy snowfall environments: The effects of prolonged snow cover on evergreen leaves. *Ecol. Res.* **13**: 117-124.
20) Tateishi M, Kumagai To, Suyama Y and Hiura T (2010) Differences in transpiration characteristics of

Japanese beech trees, *Fagus crenata,* in Japan. *Tree Physiol.* **30**:748-760.
21) 小山泰広 (2015) 交互移植実験による遺伝子撹乱の検証 形態と成長にあらわれた効果. *地図でわかる樹木の種苗移動ガイドライン*. 津村義彦・陶山佳久 編. 文一総合出版, 東京. pp.35-40.
22) 馬淵智生 (1980) スハマソウとミスミソウの集団変異 . *種生物学研究* **4**: 54-67.
23) Avise JC (2000) Phylogeography: the history and formation of species. Harvard University Press, Cambridge, MA.
24) 渡辺勝敏, 高橋洋, 北村晃寿, 横山良太, 北川忠生, 武島弘彦, 佐藤俊平, 山本祥一郎, 竹花佑介, 向井貴彦 (2006) 日本産淡水魚類の分布域形成史：系統地理的アプローチとその展望. *魚類学雑誌* **53**: 1-38.
25) 玉手英利 (2013) 遺伝的多様性から見えてくる日本の哺乳類相：過去・現在・未来 (遺伝的多様性から眺めた日本の森林). *地球環境* **18**: 159-167.
26) 津村義彦, 陶山義彦 (2015) *地図でわかる樹木の種苗移動ガイドライン*. 文一総合出版, 東京.
27) Fujii N, Tomaru N, Okuyama K, Koike T, Mikami T and Ueda K (2002) Chloroplast DNA phylogeography of *Fagus crenata* (Fagaceae) in Japan. *Plant Syst. Evol.* **232**: 21-33.
28) Ohi T, Wakabayashi M, Wu S and Murata J (2003) Phylogeography of *Stachyurus praecox* (Stachyuraceae) in the Japanese Archipelago Based on Chloroplast DNA Haplotypes. *Journal of Japanese Botany* **78**: 1-14.
29) Hiraoka K and Tomaru N (2009) Genetic divergence in nuclear genomes between populations of *Fagus crenata* along the Japan Sea and Pacific sides of Japan. *J. Plant Res.* **122**: 269-282.
30) Iwasaki T, Aoki K, Seo A and Murakami N (2012) Comparative phylogeography of four component species of deciduous broad-leaved forests in Japan based on chloroplast DNA variation. *J. Plant Res.* **125**: 207-221.
31) Tsumura Y, Uchiyama K, Moriguchi Y, Ueno S and Ihara-Ujino T (2012) Genome scanning for detecting adaptive genes along environmental gradients in the Japanese conifer, *Cryptomeria japonica*. *Heredity* **109**: 349-360.
32) Kimura MK, Uchiyama K, Nakao K, Moriguchi Y, San Jose-Maldia L and Tsumura Y (2014) Evidence for cryptic northern refugia in the last glacial period in *Cryptomeria japonica*. *Ann. Bot.* **114**: 1687-1700.
33) Sugahara K, Kaneko Y, Ito S, Yamanaka K, Sakio H, Hoshizaki K, Suzuki W, Yamanaka N and Setoguchi H (2011) Phylogeography of Japanese horse chestnut (*Aesculus turbinata*) in the Japanese Archipelago based on chloroplast DNA haplotypes. *J. Plant Res.* **124**: 75-83-83.
34) Aoki K, Kato M and Murakami N (2009) Phylogeographical patterns of a generalist acorn weevil: insight into the biogeographical history of broadleaved deciduous and evergreen forests. *BMC Evol. Biol.* **9**: 103.
35) Knowles LL, Carstens BC and Sunnucks P (2009) Estimating a geographically explicit model of population divergence. *Evolution* **61**: 477-493.
36) Tsuda Y, Nakao K, Ide Y and Tsumura Y (2015) The population demography of Betula maximowicziana, a cool-temperate tree species in Japan, in relation to the last glacial period: its admixture-like genetic structure is the result of simple population splitting not admixing. *Mol. Ecol.* **24**: 1403-1418.
37) Tsumura Y, Kado T, Takahashi T, Tani N, Ujino-Ihara T and Iwata H (2007) Genome Scan to Detect Genetic Structure and Adaptive Genes of Natural Populations of *Cryptomeria japonica*. *Genetics* **176**: 2393-2403.
38) Rowe HC, Renaut S and Guggisberg A (2011) RAD in the realm of next-generation sequencing technologies. *Mol. Ecol.* **20**: 3499-3502.
39) Suyama Y and Matsuki Y (2015) MIG-seq: an effective PCR-based method for genome-wide single-nucleotide polymorphism genotyping using the next-generation sequencing platform. *Sci. Rep.* **5**: 16963.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：347-348 (2017)

■教育論文■

高等学校「生物基礎」に利用可能な教材「ホルモンの働きを簡単に観察する方法」の開発

大平　剛[1, 2]

Development of a Teaching Activity Involving Observation of a Hormonal Action for Biological Education at High Schools

Tsuyoshi Ohira[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: ohirat-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: In order to develop teaching materials for an easy observation method of a hormonal action for biological education at high schools, we chose a red pigment concentrating hormone (RPCH) of the northern pink shrimp *Pandalus eous*. When we injected 10 ng of the RPCH into *P. eous*, the body color of the shrimps began to change 3 minutes after injection. After 30 minutes, the RPCH injection had completely turned their body color to white. This experiment is very easy and safe. Also, the bioassay can be done within school hours. Therefore, we think that this experiment may be useful as a teaching activity for biological education at high schools..

Keywords: teaching activity, biological education at high schools, hormonal action, red pigment concentrating hormone (RPCH), Pandalus eous

はじめに

高等学校「生物基礎」の授業において、「生物の体内環境の維持」でホルモンによる体内環境の調節を勉強する。東京書籍が出版している教科書では観察実験として「ホルモンによる魚の心拍数の変化」という実験例を紹介している[1)]。本稿では高等学校の 50 分授業で実施可能な「ホルモンの働きを簡単に観察する方法」の開発について述べる。

材料と方法

実験動物

活ホッコクアカエビは佐渡海洋深層水分水施設から購入した。購入後のホッコクアカエビはエアレーションした水温 0 度から 1 度の海水で一時的に飼育した。

ホッコクアカエビの赤色色素凝集ホルモン（RPCH）の化学合成

ホッコクアカエビ *Pandalus eous* の RPCH を化学合成した。化学合成したホッコクアカエビ RPCH を凍結乾燥し、10 ng/100 μL の濃度になるようにリン酸緩衝生理食塩水（PBS）に溶解した。

ホッコクアカエビ RPCH の投与実験

ホッコクアカエビの頭胸部に数字を書いたビニールテープをはり付け、個体識別できるようにした。次に、番号順に 5 尾のホッコクアカエビを氷上に並べ、デジタルカメラを用いて注射前の写真を撮影した。そして、ホッコクアカエビ RPCH を 10 ng ずつ 5 尾に注射し、30 分後に同様の方法で写真を撮影した。対照実験は、PRCH の代わりに PBS を 100 μL 注射し、同様に注射前と注射後に写真撮影した。

結果

RPCH を注射したホッコクアカエビは注射 3 分後ぐらいから体色が明化し始め、30 分後には体色が完全に白色化した（図 1）。ネガティブコントロールの PBS を注射したホッコクアカエビの体色に変化は観察されなかった（図 1）。

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

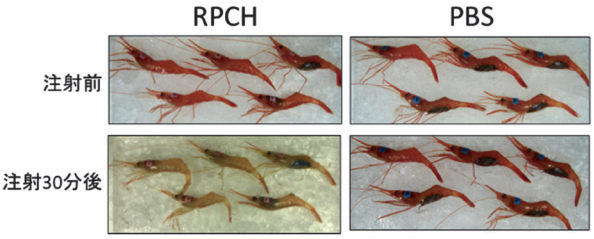


図 1. ホッコクアカエビ赤色色素凝集ホルモン（RPCH）の投与実験．左側はホッコクアカエビ RPCH を 10 ng 注射した群，右側はリン酸緩衝生理食塩水 (PBS) を投与した群、上段は注射前，下段は注射 30 分後の写真である．

討論

RPCH は無脊椎動物のペプチドホルモンとして初めて同定された分子であり、その成果は科学雑誌の最高峰 Science 誌に掲載された [2]。授業の冒頭では、RPCH の生理作用だけでなく、RPCH の輝かしい発見の歴史についても学習することができる。

かつて、活きたホッコクアカエビを首都圏で購入することはできなかった。しかし、近年の畜養技術や輸送技術の向上により活きたホッコクアカエビを通信販売で購入できるようになった。また、11 月から 7 月までの 9 ヶ月間は購入が可能である。8 月は夏休み期間中なので、9 月と 10 月の 2 ヶ月間を除けば生物基礎の授業でホッコクアカエビを使うことができる。

これまでに、クルマエビの RPCH が精製・単離され、RPCH の生物活性が調べられている [3]。クルマエビの場合、内在性の RPCH を除くために眼柄を切除している。そして、翌日には色素胞の色素顆粒が拡散し、体色が暗化する。クルマエビ RPCH の生物活性は、この眼柄切除個体に注射することで調べられた。一方、ホッコクアカエビは赤色素胞が密に存在し、眼柄を切除しない状態でも赤色素顆粒が拡散している。そのため、ホッコクアカエビの場合は、眼柄切除のような特別な処置は必要なく、購入したその日に RPCH の注射実験を行うことができる。

ホルモンの生物活性を調べるのは時間がかかるのが一般的である [4]。例えば、比較的反応が早い甲殻類血糖上昇ホルモンの場合でも、注射 2 時間後に採血し、血糖値の変化を調べている。それと比べ、ホッコクアカエビの RPCH 注射実験では、わずか 3 分後から体色が変化し始め、30 分後には変化が最大となった。そのため、高校の授業時間の 50 分間以内に、ホッコクアカエビを用いた RPCH の効果を見る実験は充分に行うことができる。注射器を使う点が注意を要するが、この作業のみ教員が行うようにすれば、教室内で実施することができると考えている。

おわりに

高校生物の授業は教科書を用いた座学が一般的である。本稿の実験を通して、ホルモンの働きを理解し、興味を持ってくれる高校生が増えることを期待している。

文献

1) 浅島　誠 他 21 名 (2015) *新編生物基礎*．東京書籍，東京 .
2) Fernlund P and Josefsson L (1972) Crustacean color-change hormone: amino acid sequence and chemical synthesis. *Science* **177**: 173-175.
3) Yang WJ, Aida K and Nagasawa H (1999). Characterization of chromatophorotropic neuropeptides from the kuruma prawn *Penaeus japonicus*. *Gen. Comp. Endocrinol*. **114**: 415-424.
4) Katayama H, Ohira T and Nagasawa H (2013) Crustacean peptide hormones: structure, gene expression and function. *Aqua. BioSci. Monogr*. **6**: 49-90.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：349-351 (2017)

■教育論文■

ニジマスから教壇へ

小笠原　強 [1, 2]

From “Rainbow Trout” to a Class

Tsuyoshi Ogasawara[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: ogasat01@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Students aiming the teaching staffs of the junior/senior high school have to register some of the training classes. They study rainbow trout in a biological training class. The course introduces the students to true significance of the forms of the living organisms, which actually trace an evolutionary adaptation. The program proceeds with scientific sketches including the internal organs and the skeletons as much. Facing the beautiful fish, the students unexpectedly develop the ability of thinking. The principle of schooling seems to be teaching of the thinking habit. When our students become teachers, this program will be a useful information.

Keywords: training class, rainbow trout, evolutionary adaptation, thinking habit

はじめに

きわめて単純、つまり小学高学年なみの実習である。ニジマスのスケッチを主とする。生物科学科一年の必修科目であり、他学科も含めた教職課程の関連科目である。本科目の動物編ではニジマスと貝類を取り扱い、植物編では二、三の草本の観察を行う。いずれにしても、分析機器などを一切用いない簡素質素な実験実習である。学生は当初はいぶかしがることしきりである。大学なるところ、世間で言う最先端分析機器を使用しての実習を期待する。大学、とりわけ理学部の何たるかを理解するには、相当の時間がかかる。もっともなことである。“Observation is fundamental to all science.”とはよくぞ言ったものである。サイエンスに神がいるとすれば、われら理系教員はその宣託を子羊たちに伝える下僕である。

ニジマスを見つめて

さてニジマスである。近郊の養魚業者から購入している。マーケットに出まわる食糧である。レジャー遊漁にも相当に需要があるらしい。当日の午前中に150尾ほど搬入する。実習室ベランダに大タライを並べて活魚輸送車から移行する。本種は養成種ながられっきとした寒冷種サケ科の魚類である。実習は冬季に行うので活魚の管理に問題ない。ニジマスを捕獲しないことには実習が始まらない。一人一尾である。河川でサカナを捕えた幼少期をもつのはこの教授のみである。若手スタッフも総出で奮闘する。サケ科は、言わずと知れた水界のトップランナーである。実験台に持ち込んだニジマスはまず水槽中で10分間ほど学生と対峙する。食材から実験動物に切り替わることを意識させることもある。この魚類の運動のさまをじっくりと観察し、体制が水という物理環境に如何に適合しているかを体感させるという目論みである。しかし、この「企画」はどうも効果がうすい。レポートには記載が見られない。ものごとを目視観察して事象の真をとらえるというシステム回路は、相当の才の裏打ちが必要か。すべての解剖行程が完了した後で、再び別の生体を観察すればよいのかも知れないが、予算と手間が許せばのことである。初学者に安易な観察を課すことには問題がある。基本的な最低限の既成知見のガイダンスがあっての観察であろう。いずれにしても、「暗記」という古来からの学修技術が不可欠である。ものごとの理屈を理解しないままでの先人の残した結果のみを問うのが暗記の一定義である。これが為に「暗記」の

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

ステータスは昨今低下しているが、われわれの日常周囲にはこれで賄われていることがかなり多いことに気づく。因果関係の時間凝縮が暗記である。それなくしては人間という動物の進展はあり得ない。未来の教員には、折に触れてこのことを考えてもらっている。実習は学生と教員とのコミュニケーションの場でもある。ニジマスを前にしてたわいのない雑談と哲学？が交錯する。いわゆる双方向性授業の典型である。座学の講義では不可能である。「暗記」を上手く取り扱うことである。後の学修・体験により「暗記」のかなりの部分は輪郭を顕す。

麻酔下ではあるが、まず魚類の外形をしらべる。生きものに限らず、外のカタチは、もっともらしく生物学では外部形態というが、これはとりもなおさずある物体の、それを取り囲む環境との接点である。物体は外形で存在している。こと生きものについては、これが極めて顕著であることは言うまでもない。レーシングカー、タクシー、クレーン車の比ではない。植物の葉のカタチの多様さに驚くこともある。サバ、ヒラメ、ウナギを見るまでもなく、サカナもまた実に多様なカタチをもち、種数も著しく多岐にわたる。魚類は脊椎動物種の実に半数以上を占める。背骨のある動物の間違いない代表選手である。因にわれわれ人間は、否ヒトは承知のように *Homo sapiens* 一属一種である。ニジマスはその流線型から生活生態の様子が垣間みられる。実習生は航空機や新幹線との類似性を直感的に見てとる。生命四十億年の歴史のエキスは実習でしか浸透しない。生命は流体力学を当のむかしから計算し尽くしている。ニジマスが航空機や新幹線に似ているのではなく、その逆である。単純なことではある。大学教員は研究者でもある。多少の偏向はさておき、真の教育者でもあろう。ここのところを未来の教員である教職課程を履修する実習生に前向きに吸収してほしい。ヒントは至る所にある。外形のスケッチである。ケント紙というスケッチ用の用紙を学生ははじめて知る。ニジマスがイワシになる場合もある。物差しで計測し各部の比率を補正してやり直しとなる。サケ科魚類はそれなりの特徴をもつ。高級な図説・図鑑は写真ではなく、手描きである。彩色する場合もある。魚類分類学専門分野では鱗の枚数まで正確である。縦横のディメンションもこれ正確無比であることは言うまでもない。亜種、新種の決定的な証拠となる。実習生 100 余名のなかには、優れた作品をのこす者もたまにあらわれる。中枢神経系がよく機能した結果であり、それなりの迫力を感じる。絵画では洋の東西を問わず精緻画がある。科学スケッチと絵画とは別ものと解説はしているが、実のところその境界は明瞭ではないのかも知れない。絵が苦手なので、スケッチも下手とは実習生の定番のいい訳である。絵ごころ以前の事象観察への執念の問題であろう。こうなると芸術もサイエンスも垣根がなくなる。与えるインパクトはつよい。

見えない部分

腹をひらく。いわゆる解剖である。「見えないところに何があるのか。」初体験の実習生はさておき、幾度やってもスタッフ一同ソワソワときめくのは何故だろう。外から見えないところを見たいのはサイエンスの原点か。原点が単純な箇所を指すのであるなら、そうかもしれない。ニジマスは先に外回りをじっくり観察した個体を冷凍保存して再び使用する。旧来のこの手の実習ではホルマリン保存して、次のステップに移るのが定番ではあるが、洗浄にかなりの手間ひまもかかり、ホルマリン臭も完全には抜けない。サカナを使用するので、われわれはすぐに冷凍保存と解凍を思いついた。実習生にも何ら抵抗はない。解剖ハサミを使用する。先端までよく切れる。初学者の実習だからこそハイグレードのハサミを用意した。道具の重要さを体感してもらうためである。ハサミは紙や布を裁断するものとの先入観があり、実習生はスタッフのデモに驚く。解剖のデモンストレーションは、教材提示装置なる小型ビデオカメラで行う。拡大が自在であり、二面ある大スクリーンに投影される。限られたスタッフで二教室同時に 100 名程度の実習生に画像情報を同時に伝達することが出来る。当学科では開設間もない時分より、このような方式で実施している。解剖にはメスやカミソリなどの刃物ではなく、実はハサミが主役となる。簡単に分解でき清掃も楽である。一本一本はまたそれなりの使い道もある。ともかく、脇腹を開く。ハサミの切削角度がよいと、何とも言えないチチという心地よい金属音がする。このチャンスを逃さず、道具に関心を持ってほしい旨を実習生にアナウンスする。効果てきめんである。諸内臓器官がそのすがたを顕す。形状も維持されて、色合いも良好である。冷凍・解凍のせいである。限られた空間（体腔）に実にコンパクトに、あるべき位置に配置された内臓は機能美の極致であろう。生命数十億年の進化のデザインでもある。ここでまたスケッチである。内臓自然図という。ありのままの内蔵の位置関係とサイズを正確に図示する。スケッチを主体とする実習を企画した当初の懸念とは裏腹に、実習生は毎年毎回熱心にスケッチに勤しむ。事物を観察してイラストとして記録する行動は、人間本来のものであるのかも知れない。視覚をとおして脳神経回路に入力された

情報は再構築され、手先の筋肉により紙面にアウトプットされる。スケッチならずとも、いわゆる「教育」の原点かも知れない。PC を中心に添えたスマートな教育が主流となりつつある昨今、この原点らしきところが保持されるかどうか、少し考えてみる必要はなかろうか。実習生の一部は中高の教員を目指す。スケッチをしながらひと時立ち止まってほしい。開腹して顕われた内臓器官には、いくら観察しても名称のラベルは付いていない。簡略な解剖図版プリント資料を配布しているが、「これ何ですか？」の質問があがる。スタッフは安易には答えない。実習生は観念して自ら図版を見て臓器の見当をつける。実習も活況にさしかかる。「肺はどこにありますか？」の問に大まじめに探索する者もいる。実に素直な実習生ではある。ニジマスは肉食であり、強靭な胃とストレートな腸をもつ。貯蔵器官である肝臓は巨大であり、脂肪肝も認められる。養殖個体の特徴が見てとれる。心臓はエラの直下に位置し、かなり丈夫な膜組織で保護される。腎臓は背骨に沿う赤紫の部分である。実習生はどうしても、かつての保健体育の人体解剖図を思い浮かべるらしい。逆にわれわれの原型がニジマスで完成されている。魚類は下等脊椎動物、つまり脊椎動物の当初のバージョンである。ヒトはその大部分を継承しているに過ぎない。この辺はスタッフの一言が功を奏する。換気は行うものの、実習室は強烈なサカナ臭である。帰りの電車の中で振り向かれることもあろうか。熱心な実習のご褒美である。

内臓器官のあとは骨格である。大鍋で湯煎する。割り箸で筋肉を除くが、そうとう根気のいる作業となる。連接しているように見えた骨格は小片になり、半分ほどは何処かに消えてなくなる。魚類には関節がほとんどなく筋肉で体裁を保つ。その理由についてはやさしい問のようで、大半の実習生は即答する。完全ではないが、分解した骨片は黒いボール紙上に接着して再構築する。サカナらしい最終の土台がレリーフとなって再現される。これに内臓器官が配置され、筋肉が付着して表皮が覆う。迅速で柔軟な運動を行う優れた水生動物、魚類が完成する。中心に支柱が貫通した脊椎動物の原型である。硬度と柔軟性とを備えるメカニズムである。

おわりに

ニジマス実習のテキストは著しく簡素であり、ページ数もおどろくほど少ない。スタッフの手抜きでもあるが、マニュアル偏重を避ける狙いもある。度の過ぎるマニュアルはむしろ弊害がある。本実習はアクシデントあり、サプライズありの紆余曲折の連続である。マニュアル派の学生にとってはさぞかし不満ではあろうが、整然とは進行しない実習もまたそれなりに一理はある。意図的ではないにしろ、指導する者、される者が渾然一体となり、ひとつの方向に向かう時、そこに発現する何かがあるのではなかろうか。時間の余裕があるなら、否、大学こそが常に「ゆとり教育」の現場であるべきであろう。スタッフはニジマスを与えるだけで退室する。学生諸君はこれを材料に班ごとに動物学の実習を考えて自由に行う。かつての帝国大学での実習はさもありなん。一見エリート向けの教育だが、思わぬ結果を生む可能性はある。いずれにしても、マニュアルから一瞬たりとも眼を離さずせかせかと作業のみに専念する実習は避けたい。一時惑い佇んで段取りを考える。効率的ではないが、ニジマスの実習のかくれた狙いである。大学というところの使命をいまさら自問することがある。時節のニーズに応え、とりわけ理系では最先端の知識・技術を獲得することも必要であろう。それ以前に、自ら思考する習慣をつけ、訓練を行うところではなかろうか。「教育」の古来普遍の原点もこの辺にありそうな気がしてならない。一尾のニジマスが未来の「先生」の小さな水先案内役になるなら幸いである。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：353-354 (2017)

■教育論文■

生物科学科この 10 年の教育についての雑感

金沢謙一 [1, 2]

Miscellaneous Thoughts on Education for the Last Ten Years in the Department of Biological Sciences

Ken'ichi Kanazawa[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kanazawa@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: For the last ten years, the students of the Department of Biological Sciences have remarkably changed: They seem to be mentally immature and naïve, and with their scholastic ability 30 percent students are not able to understand the primer lectures, while 20 percent students, usually from countryside, have the capability to achieve success at higher levels. Corresponding to this situation, the curriculum of our department was revised 4 years ago. My miscellaneous thoughts in the inevitable change will be mentioned here.
Keywords: Biological Department, Kanagawa University, curriculum, thoughts

はじめに

神奈川大学に赴任したのは 14 年前、すでに不惑を過ぎていたものの、いにしえの教え通り事が進む筈もなく、試行錯誤を繰り返してきた。理学部の気質か、大学や大学教育について考えることは、学生時代からしばしばあった。大学教育では、学生の自主性を重んじ、大人として扱い、彼らが己の意思で高い専門能力を備えた大学教養人たる人間へと成長し、自立して己の道を生きるよう育て務めることが、差し詰め、教員の使命と思われる。これを成し遂げることが社会における教員の責務であろうが、現実はそう易々たるものではない。私の礎である昭和の学生時代は遠く過ぎ去り、平成も三十年近くを経て、社会の変遷と共に学生の意識、能力、学力は変貌し、大学の存在そのものが問われる時代となった。大学に理想をもち、大望を抱けども、その任は重く、道は遠い。しかし、どのような状況にあるにせよ、大学教員の使命と責務は変わらず、異なるのはその任を果たすための考え方と手段、限られた時間でどこまで辿りつけるかの違いのみであろう。

昨今の状況

私が赴任した 2004 年頃と比較して、学生の学力低下は明白であり、精神的幼さには驚愕せざるを得ない。この事態を思慮して生物科学科では 2014 年度にカリキュラムの大改定が行われた。それ以前、生物学の主柱的基礎教育として独自の英語テキストによる「基礎生物学演習」が必修科目として 1 年次に配当されていた。しかしながら、2010 年頃にはおよそ 3 割の学生がその学修に付いて来ることができず、その主たる原因は国語、数学、英語、化学の学力不足にあるように思われた。しかもその半数はこれらの中学程度の学力も怪しいように見えた。一方、上位 2 割の学生、特に地方から志をもって入学した学生では、大学教育に臨む十分な学力を持ちながらも、所詮、衆寡敵せず、朱に交われば赤くなるが如く、しだいに平均的低水準へと降下迎合する様子が見られた。この状況を省みて、生物科学科の全学生を本気で相手にするつもりならば、もはや、学生間の能力差は度を超えており、平均的教育で事態を収拾することは不可能との結論に至った。高い専門能力を備え自立した大学教養人を最終目標に据えるにせよ、本学科に入学する一学年百名の学生の成長を考えるならば、最低限の質的保証を与える教育、平均的専門教育、志ある優秀な学生を伸ばす教育の 3 通りの組み合わせで対処する以外に道はない。それが 2014 年度の大改定において、生物科学科が現状を直視し、大学教育を護持する上で根幹とした存意であったと思う。高校までの復習科目を置き、生物学の必修基

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

礎教育は日本語テキストによる「生物学概論」とし、英語テキストによる「生物学演習」は内容を充実させて2年次の選択科目とした。多くの専門科目で基礎と上級（ⅠとⅡ）の2段階を明確にし、実験、実習科目では内容、分量の見直しが行われた。大改定から今年が4年目の完成年度となるが、細かな修正の必要はあっても、大枠はよかったと思う。

学生の低学力と学力差への対処も然る事ながら、学生全般に押し並べて認められる精神的未熟さへの対処はより重大な問題であろう。物事を成す上で、学力の位置とは無関係に、精神性とそれに附随した考え方は重要に違いない。道義心はいつの時代、どんな場所でも基本であろう。価値観が多様化し、混沌とした21世紀を生きる者にとって、己の性格と能力を知り、己に合った幸福感と考えをもつことは必須に思える。大学時代に精神的に自立した大人になり、己の道を進む仕度を整えることが社会を生き抜く上の重要課題に違いない。とは言え、高校教育の延長線上に大学教育を捉えている限り、学生が精神的に成長し、大人に近づくことは難しい。子供のように可愛がるにせよ、大人として扱わない限り、彼らの成長は困難である。然れども、昨日まで子供として扱われて来た人間が今日から突如大人として扱われても、それは混乱を招き、延いて精神的問題をもたらしかねない。実際、そのような学生が散見される。本来、中学、高校と徐々に大人になるべき時間を子供として過ごし、本人達も社会もそれを良しとして来たが故に、この問題は根が深い。これは日本社会全体に係る問題であり、教育の最終段階を預かる大学として看過することはできない。学生の精神的成長には責任ある大人との付き合いが肝要と思われ、詰まる所、各教員の自覚と資質が重要と思われる。この問題に係わる学科の体制としては、学生と教員との距離が近く、対話が可能な少人数の授業を基軸とした段階的対処が有効であろう。つまり、入学してすぐのFYSで社会的責任を持つ大人としての自覚を学生に喚起し、続いて演習や実習の中でこれを顕然と認識させ、その後、研究室単位で行われる総合生物学演習と卒業研究で実践的に成長を促す。この過程では学生と教員との人間関係が重要であり、そこでは相性が関与することは否めない。然るに、生物科学科には12名の多様な教員、3名の助教、3名の教務技術職員、多数の非常勤講師と様々な個性が存在する。これらの者が互いに協力を惜しまず、各々最善を尽くし、多様な学生に柔軟に対処すれば、学科の現体制の中で学生の精神的成長を促すことができるに違いない。しかし、残念ながら、現実は必ずしも上手く行っているようには見えない。

大学院の存在

理学部の教育に関して私がまた重要視していることに大学院の存在がある。研究室の学生を観察していると、大学院生の存在が卒業研究生に重大な影響を与えている。大学院生の所作、人となりから、良きにつけ悪しきにつけ、卒研生は無意識に、また意識的にあらゆることを学んでいる。大学院生が大学教養人としての自覚を持ち、道義を篤くし、勉学に勤しむならば、それが後輩に同様の自覚と行動をもたらす。同環境の直近の先輩故にその影響は大きいのであろう。また、大学院生自らがこの事を自覚した時、自ずと下級生の良き見本として振る舞うようになり、それが己の学問的、精神的成長を促す。やはり、社会的地位と立場が人をつくると言える。私立大学の宿命として教員数が少ない事を考えると、卒研生の教育には大学院生を含めた枠組みで組織的に学生の成長を図ることが極めて重要である。

高い専門能力の習熟を大学生の一つの基準とするならば、大学本来の存在を護持するために大学院の存在は不可欠である。大学院に至りようやく大学レベルの研究が出来るのが現状であり、大学院で学び、高い専門能力を身につけることで、国際基準の大学生に到達することができる。大学入学時に精神的に未熟な者も、学力が低い者も、その自覚により、時間がかかるとも大学院まで学び、立派な大学生になるならば、大学院の存在意義は大きい。

おわりに

知命を越え、耳従に近づく今、平穏な教育研究を望めども、時局は従心に近づくまでの動乱を暗示している。恩師の遺徳、同僚友人諸氏の厚情に想いを致し、今ここにある事を感謝し、使命を全うする道を往くべきが天命と覚悟するに至る。

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：355-360 (2017)

■ Review ■

An Overview on the Structural and Functional Characteristics of MAP2/MAP4/τ Superfamily Proteins

Susumu Kotani[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: kotani-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The MAP2/MAP4/τ superfamily is a group of microtubule-associated proteins that share structural similarities. Biochemically, their structures are divided into microtubule-binding and unbinding domains. Repeated motifs found in the middle of the microtubule-binding domain are essential for their activities. Physicochemical studies indicated that the member proteins are intrinsically disordered. They interact with microtubules in a disordered manner, rather than the conventional "Lock and Key" mechanism. The molecular evolution of the superfamily proteins is now being studied. About 150 biological species have been found to express proteins partly homologous to the superfamily members.

Keywords: microtubule-associated proteins (MAPs), intrinsically disordered proteins (IDPs), nuclear magnetic resonance (NMR), assembly promoting (AP) sequence, domain organization of proteins, physicochemical properties, molecular evolution

Introduction

Microtubules are found ubiquitously in eukaryotic cells, and are responsible for diverse cellular events, such as cell division, cell morphology, and intracellular transport[1)]. Tubulin, the subunit protein of microtubules, polymerizes into a cylindrical structure, composed of 13 protofilaments, and divers accessory proteins, called microtubule-associated proteins (MAPs), interact with its outer surface. Since tubulin is relatively conserved, the functional diversity of microtubules is generally ascribed to the diversity of the accessory proteins.

Among the various accessory proteins, I and my co-workers have been focused on the MAP2/MAP4/τ superfamily proteins[2)]. MAP2 and τ were found in a mammalian brain extract at a very early stage of MAP research[3-5)], and have been studied extensively since then. Subsequently, several research groups including ours isolated another MAP that is ubiquitous to mammalian cells and tissues, and named it MAP4[2)]. Later studies have revealed wide-ranging similarities among the structures and functions of the three MAPs[6,7)], and we proposed to call them the MAP2/MAP4/τ superfamily proteins.

In this article, I first summarized the functional and structural similarities among the superfamily proteins, including the nematode PTL-1, which we studied recently. I then elaborated on the physicochemical characteristics of the superfamily protein structures, referring to the mechanism by which they assemble microtubules. Finally, I took a look at the primary structures of the superfamily proteins from an evolutionary point of view.

Biochemical features

Early biochemical studies clarified that MAP molecules generally consist of two parts: one with microtubule-binding activity, and the other without[8)]. Partial and complete amino acid sequencing analyses revealed that MAP2, MAP4, and τ share a highly homologous sequence of about 20 amino acids in the midst of their microtubule-binding domains. Moreover, the sequence was found to be repeated three to five times in each MAP molecule[9,10)]. We and others revealed that synthetic peptides including one of the repeat sequences promote microtubule assembly, and bind to assembled microtubules *in*

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

vitro[11-13], so we named the sequence the "assembly promoting (AP) sequence", and the region with recurring AP sequences the Repeat region. Although sequence homology was only found in the Repeat region among the three MAPs, meticulous inspections of their primary structures revealed additional similarities. The microtubule-binding domains of the three MAPs are roughly divided into three parts: the N-terminal region is rich in proline residues, and hence called the Pro-rich region, which is followed by the Repeat region. The portion flanking the C-terminal of the Repeat region is called the Tail region, which is characterized by its high content of acidic, and hydrophilic residues[2,14]. A nematode MAP, PTL-1, was originally identified as a "τ-like (TL)" protein, based on the fact that it included sequences similar to the AP sequence[15]. We carefully examined both the primary structure and biochemical functions of the protein, and concluded that the nematode MAP has a projection domain and a tripartite microtubule-binding domain, and that this protein should be included in the MAP2/MAP4/τ superfamily[16]. At present, PTL-1 is the only non-mammalian protein that has been biochemically identified as a superfamily member.

We performed thorough dissection studies to reveal the functions of the three subdomains. The most striking outcome was that the Repeat region fragment is devoid of the assembly promoting activity[17]. Although a fragment consisting solely of the Repeat region facilitated microtubule elongation, namely, the addition of free tubulin molecules to preformed microtubules, co-incubation of the fragment with free tubulin molecules without microtubule seeds resulted in the formation of amorphous aggregates. This result was quite puzzling because single AP sequence polypeptides could assemble microtubules when present in a large quantity[11-13]. After overall consideration of dissection study results, we concluded that the coordination of the three subdomains is indispensable for proper microtubule assembly[18].

The function of the microtubule-unbinding domain (the projection domain) is also very intriguing. Most researchers originally believed that the microtubule-binding domains of various MAPs share similar microtubule-binding sites with related amino acid sequences, and bind to microtubules through a comparable, but not necessarily identical, mechanism, while the projection domains vary among the MAPs, and play roles specific to each MAP[8]. We and possibly other groups have been trying to identify a projection domain-specific function for decades, but no successful reports have been published. On the contrary, some reports have suggested that the microtubule-binding and assembly-promoting functions of MAPs, which were originally considered to be similar, actually differ among MAPs[19], or among isoforms of one MAP species[20].

The MAP2/MAP4/τ superfamily proteins share several biochemical characteristics, such as heat-stability and slow electrophoretic mobility. Functionally, all of the member proteins reportedly bind to actin filaments *in vitro*. Since some of the features are ascribable to the physicochemical properties of the molecules, which will be discussed in the following section, I will clarify the interactions with actin filaments here. The MAP-actin interaction was detected soon after MAPs were biochemically isolated[21,22], and subsequently all of the superfamily member proteins were found to interact with actin[23]. The findings were originally expected to lead to the clarification of the functions specific to each MAP molecule. One of the prominent differences among the superfamily proteins is their localizations. MAP4 occurs ubiquitously in mammalian cells and tissues, while MAP2 and τ are restricted to neuronal dendrites and axons, respectively. It is highly probable that the localizations of cytoskeletal proteins are governed by the overall cytoskeletal network in a cell. Accordingly, the mechanism that differentially localizes diverse MAPs may become clarified by investigating the interactions between actin filaments and each MAP molecule. To our disappointment, however, that was not the case at all. Although, numerous one-off reports have referred to the differences in the actin-interacting modes among MAPs, no successful explanations have been given that clarify the functional differences among MAPs based on their interactions with actin. In general, the notion still prevails that various MAPs interact with actin in "basically similar" manners. Another point at issue is the actin-interacting sites on

MAP molecules. As described above, MAPs were originally regarded as bipolar molecules[8]. An anticipated molecular architecture was a common microtubule-binding domain combined with a specific projection domain that conferred additional functions to each MAP molecule, and actin-binding was one of the promising candidates for the projection domain-specific functions. Our dissection study, however, revealed that MAPs bind to actin via their microtubule-binding domains[23], clearly negating the idea that it is the projection domain that is responsible for functions other than microtubule-binding. The results also engendered some suspicion of the physiological significance of the activity, since it is seemingly very difficult for a molecule to bind simultaneously to two gigantic cytoskeletal structures via a single site.

Physicochemical properties

The most essential functional feature of MAP molecules is undoubtedly their microtubule-binding ability. The best way to clarify the binding mechanism is to resolve the tertiary structures of the binding molecules, using physicochemical techniques. Although X-ray crystallography has been applied to several cytoskeletal proteins, including microtubule-dependent motor proteins[24], the tertiary structures of MAP molecules have not been resolved yet.

We employed another physicochemical technique, nuclear magnetic resonance (NMR), to reveal the structures of MAPs in solution, using active domain fragments of MAP4. First, we used a synthetic peptide consisting of one AP sequence[25], and then a bacterially expressed MAP4 fragment encompassing a part of the Pro-rich region and three AP sequences[26]. Our study revealed that the MAP4 active site is intrinsically disordered, without any folded structures. Other groups have reported that MAP2 and tau are also intrinsically disordered[27]. Accordingly, disorder is considered to be a common characteristic of the MAP2/MAP4/tau superfamily member protein structures. Given this structural feature, it is natural that they are not inactivated by heat-treatment which brings about the total loss, or randomization, of folded protein structures. Their hydromechanical behaviors are also appreciated as a consequence of their unfolded natures.

For decades, native proteins were believed to have folded, rigid structures with tiny flexible regions, if any, and to interact with a target molecule by the so-called "Lock and Key" mechanism. Intrinsically disordered proteins (IDPs) sharply contradict this conventional idea. The proteins are largely disordered in solution without tightly folded "core" structures. Some of them adopt folded structures when they bind to their counterparts, but others remain unfolded even when they are active. Initially, IDPs were regarded as exceptional, but increasing numbers of IDPs have been reported to participate in various biologically significant events[28]. Currently, IDPs are considered to represent a substantial proportion of functional proteins.

Now that the disordered structures of the superfamily member proteins have been revealed, we have to reconsider the MAP-microtubule interacting mechanism. The mechanism has been considered to be based on the Lock and Key system of protein-protein interactions, as usual: a specific active site of a MAP molecule sterically fits to a certain binding site on a tubulin molecule. In that case, the role of the multiple AP sequences was puzzling. Since the initial findings claiming that a single AP sequence has microtubule-binding and assembly-promoting activities[11-13], researchers were once convinced that each AP sequence binds to one tubulin molecule and collectively supports microtubule assembly. This idea was easily acceptable, since it was also compatible with the condensation-polymerization theory of microtubule assembly[29]. However, subsequent quantitative analyses clearly contradicted the stoichiometry of multiple tubulin molecules bound to a single MAP molecule[18,20,30]. Consequently, the role of the excess AP sequences turned out to be enigmatic: We could only assume that some of the AP sequences are inert, even though their sequences are quite homologous to those of the active ones. The question of functional differences among isoforms also remained. The family member proteins produce isoforms with diverse AP sequence numbers[7]. Since isoforms are likely to be differentially expressed to fine-tune the activities of a molecule, additions or reductions of one AP sequence should alter the activity of a MAP molecule, on the assumption that

each AP sequence functions in the molecule.

Our NMR data required a drastic change in our way of thinking. We detected signals indicating that all three AP sequences in our sample molecule are actively interacting with microtubules[26], clearly contradicting the stoichiometric data, provided that the binding is based on the conventional Lock and Key mechanism. Taking the intrinsically disordered feature of the MAP into account, we proposed a totally new MAP-microtubule binding mechanism, in which any one of the AP sequences is active at a time[26]. This mechanism is not unusual for IDPs[31,32], but no one has ever considered the functional mechanism for a MAP. We are now building working hypotheses to confirm the theory. It is highly probable that we should also reconsider our strategy to test the activities of MAPs and/or MAP isoforms based on the Lock and Key-type binding.

Molecular evolution

Microtubules are essential in diverse cellular events in eukaryotic cells, and their functions are regulated by a variety of accessory proteins. Therefore, it is natural to assume that a certain ancestral protein of the present day MAPs appeared at an early stage of eukaryotic evolution. Although numerous accessory proteins currently exist, including MAPs, their counterpart molecule, tubulin, the major building block of microtubules, is relatively conserved, and its MAP-binding site is known to be restricted to the tiny C-terminal region[33]. Consequently, at least some of the tubulin-binding sites on MAP molecules are expected to share some common features at the primary and/or higher-order structure level. It is likely that proteins sharing common structural features are evolutionarily related.

As described above, early sequencing studies revealed the homology among MAP2, MAP4, and τ : they all contain several AP sequences in their Repeat regions. Apparently, they fit the criteria of evolutionary related MAPs derived from a common ancestral protein. We took a close look at the Repeat region sequences including the interrepeats, and suggested that duplications of the AP sequences preceded the branching of the three MAPs in their molecular evolution[14]. However, the general outline of the molecular evolution of MAPs, or AP-sequence-bearing proteins, remained obscure, since only a limited number of related proteins were reported at that time.

More recently, we performed a thorough homology research of a protein database, using the MAP4 AP sequence as the query, and found that about 150 biological species contain proteins with AP sequences[34]. As described above, even a single AP sequence is active *in vitro* to interact with microtubules, so the proteins with AP sequences presumably share common characteristic features to bind to microtubules and to regulate microtubule functions in their own organisms. Further biochemical studies are awaited to determine whether the AP sequence-bearing proteins can be regarded as members of the MAP2/MAP4/tau superfamily.

Since a satisfactory number of organisms are revealed to express AP sequence-bearing proteins, we then examined the phylogenetic tree to identify the evolutionary relationships of the proteins[34]. We found that all of the identified AP sequence-bearing proteins are expressed in bilaterian, suggesting the close correlation between molecular and biological evolution. Namely, development of some AP sequence-dependent microtubule regulation possibly drove the divergence of *Bilateria* from *Radiata*. We can think of two biological features that are characteristic of bilaterians: one is the triploblastic body plan, and the other is the advanced central nervous system. The former requires the sophisticated arrangement of cell division planes, while the latter is based on the complicated networks of neuronal processes, and both are typical microtubule-dependent cellular events.

Future perspectives

We are planning to further our studies concerning the development of AP sequence-bearing proteins; namely, MAP2/MAP4/ τ family member proteins, during biological evolution. For this purpose, the nematode MAP, PTL-1, is a useful tool, since it is the only protein that bears AP sequences in the worm. The animal is also a good tool for cell biological and genetic studies. In combination with physicochemical analyses using NMR, the structures, functions and evolutionary paths of the MAP2/MAP4/τ superfamily proteins will be clarified in the near future.

Acknowledgement

The author is grateful to Dr. Kiyotaka Tokuraku (Muroran Institute of Technology) for valuable suggestions and comments. Thanks are also due to Dr. Brenda Guthrie for reading the manuscript.

References

1) Alberts B, Johnson A, Lewis J, Morgan D, Raff M, Roberts K and Walter P (2015) *Molecular Biology of The Cell 6th Edn*. Garland Science, New York.
2) Kotani K (2009) Biochemical and cell biological characterization of microtubule-associated proteins. *Sci. J. Kanagawa Univ*. **20**: 275-278.
3) Weingarten MD, Lockwood SY, Hwo S-Y and Kirschner MD (1975) A protein factor essential for microtubule assembly. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **72**: 1858-1862.
4) Murphy DB and Borisy GG (1975) Association of high molecular weight proteins with microtubules and their role in microtubule assembly *in vitro*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **72**: 2696-2700.
5) Sloboda RD, Dentler WL and Rosenbaum JL (1976) Microtubule-associated proteins and the stimulation of tubulin assembly in vitro. *Biochemistry* **20**: 4497-4505.
6) Dehmelt L and Halpain S (2004) The MAP2/Tau family of microtubule-associated proteins. *Genome Biol*. **6**: 204.
7) Tokuraku K, Matsushima K, Nakagawa H and Kotani S (2011) Microtubule-associated protein 4. Structural and functional features. In: *Cytoskeleton of the Nervous System*. Nixon, RA and Yuan A, eds., Springer, New York, USA. pp.151-166.
8) Vallee RB and Borisy GG (1977) Removal of the projections from cytoplasmic microtubules *in vitro* by digestion with trypsin. *J. Biol. Chem*. **252**: 377-382.
9) Lewis SA, Wang DH and Cowan NJ (1988) Microtubule-associated protein MAP2 shares a microtubule binding motif with tau protein. *Science* **242**: 936-939.
10) Aizawa H, Emori Y, Murofushi H, Kawasaki H, Sakai H and Suzuki K (1990) Molecular cloning of ubiquitously distributed microtubule-associated protein with Mr 190,000. *J. Biol. Chem*. **265**: 13849-13855.
11) Joly JC, Flynn G and Purich DL (1989) The microtubule-binding fragment of microtubule-associated protein-2: location of the protease-accessible site and identification of an assembly-promoting peptide. *J. Cell Biol.***109**: 2289-2294.
12) Aizawa H, Kawasaki H, Murofushi H, Kotani S, Suzuki K and Sakai H (1989) A common amino acid sequence in 190-kDa microtubule-associated protein and tau for the promotion of microtubule assembly. *J. Biol. Chem*. **264**: 5885-5890.
13) Ennulat DJ, Liem RK, Hashim GA and Shelanski ML (1989) Two separate 18-amino acid domains of tau promote the polymerization of tubulin. *J. Biol. Chem*. **264**: 5327-5330.
14) Tokuraku K, Katsuki M and Kotani S (2002) Structural and functional analyses of microtubule-associated protein 4. *Recent Res. Dev. Biochem*. **3**: 315-333.
15) McDermott JB, Aamodt S and Aamodt E. (1996) ptl-1, a *Caenorhabditis elegans* gene whose products are homologous to the tau microtubule-associated proteins. *Biochemistry* **35**: 9415-9423.
16) Hashi Y, Kotani S and Adachi T (2016) A nematode microtubule-associated protein, PTL-1, closely resembles its mammalian counterpartsin overall molecular architecture. *Biosci. Biotech. Biochem*. **80**: 1107-1113.
17) Katsuki M, Tokuraku K, Nakagawa H, Murofushi H and Kotani S (1997) The 'assembly-promoting sequence region' of microtubule-associated protein 4 failed to promote microtubule assembly. *FEBS Lett*. **418**: 35-38.
18) Tokuraku K, Katsuki M, Nakagawa H and Kotani S (1999) A new model for microtubule-associated protein (MAP)-induced microtubule assembly. The Pro-rich region of MAP4 promotes nucleation of microtubule assembly in vitro. *Eur. J. Biochem*. **259**: 158-166.
19) Tokuraku K, Katsuki M, Matui T, Kuroya T and Kotani S (1999) Microtubule-binding property of microtubule-associated protein 2 differs from that of microtubule-associated protein 4 and tau. *Eur. J. Biochem*. **264**: 996-1101.
20) Gustke N, Trinczek B, Biernat J, Mandelkow EM and Mandelkow E (1994) Domains of tau protein and interactions with microtubules. *Biochemistry* **33**: 9511-9522.
21) Griffith LM and Pollard TD (1978) Evidence for actin filament-microtubule interaction mediated by microtubule-associated proteins. *J. Cell Biol*. **78**: 958-965.
22) Sattilaro RF, Dentler WL and LeCluyse EL (1981) Microtubule-associated proteins and the organization of actin filaments *in vitro*. *J. Cell Biol*. **90**: 467-473.
23) Matsushima K, Tokuraku K, Hasan MR and Kotani S (2012) Microtubule-associated protein 4 binds to actin filaments and modulates their properties. *J. Biochem*. **151**: 67-72.
24) Kikkawa M (2008) The role of microtubulesin processive kinesin movement. *Trends Cell Biol*. **18**: 128-135.
25) Kotani S, Kawai G, Yokoyama S and Murofushi H (1990) Interaction mechanism between microtubule-associated proteins and microtubules. A proton nuclear magnetic resonance analysis on the binding of synthetic peptide to tubulin. *Biochemistry* **29**: 10049-10054.
26) Hashi Y, Kawai G and Kotani S (2014) Microtubule-associated protein (MAP) 4 interats with microtubules in an intrinsically disordered manner. *Biosci. Biotech. Biochem*. **78**: 1864-1870.
27) Topa P (2002) Intrinsically unstructured proteins. *Trends Biochem. Sci*. **27**: 527-533
28) Uversky VN and Dunker AK (2010) Understanding protein non-folding. *Biochem. Biphys. Acta* **1804**: 1231-1264.
29) Johnson KA and Borisy GG (1977) Thermodynamic analysis of microtubule self-assembly *in vitro*. *J. Mol. Biol*. **133**: 199-216.
30) Coffey RL and Purich DL (1995) Non-cooperative binding of the MAP-2 microtubule-binding region to microtubules. *J. Biol. Chem*. **270**: 1035-40.

31) Wight PE and Dyson HJ (1999) Intrinsically unstructured proteins: re-assessing the protein structure-function paradigm. *J. Mol. Biol.* **293**: 321-331.
32) Mittag T, Marsh J, Grishaev A, Orlicky S, Lin H, Sicheri F, Tyrers M and Forman-Kay JD (2010) Structure/function implications in a dynamic complex of the intrinsically disordered Sic1 with the Cdc4 subunit of an SCF ubiquitin ligase. *Structure* **18**: 494-506.
33) Amos LA and Schlieper D (2005) Microtubules and MAPs. *Adv. Protein Chem.* **71**:257-298.
34) Hashi Y, Kotani S and Tokuraku K. (2015) Molecular evolution of a group of microtubule-associated proteins sharing partial similarities in their primary structures. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **26**: 1-6.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：361-365 (2017)

■総　説■

植物器官の成熟に伴う色素成分変化と有色体形態形成

鈴木季直 [1, 2, 3]

Pigment Changes and Chromoplast Morphogenesis during the Plant Organ Maturation

Suechika Suzuki[1, 2, 3]

[1] Reserch Institute for Integrated Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[3] To whom correspondence should be addressed. E-mail: suechika-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: The correlative change of pigments with chromoplast morphogenesis in various plant organs during those development and/or ripening has been studied for few decades with my colleagues and students. This paper summarizes the results of those studies on plastid metamorphosis to form chromoplasts. Conclusions supported supposition that, during maturation, needle-shaped carotenoid crystalloids in the R-type chromoplast are formed by the deformation of plastglobules, exclusively found in the Y-type chromoplast, and that, in some cases, the R-type chromoplast is derived from the Y-type chromoplast with a similar crystalloid formation.

Keywords: chromoplast morphogenesis, crystalloid formation, pigment change, carotenoid, fruit pericarp, flower petal

はじめに

細胞内には様々な細胞内小器官があり、細胞生命を維持するためにそれぞれの役割を果たしている。これらの細胞内小器官は、細胞分裂後の新細胞の発達に伴い、それぞれの機能を発揮するための形態へと発達するが、殆どの場合、その成熟形態は機能と同様に画一的であり、基本的にはバリエーションは生じない。この点に関して唯一の例外が色素体である。色素体は植物細胞を決定的に特徴づける細胞内小器官であり、細胞成長の過程や組織の内外環境の変化に応じてその機能と形態を様々に変化させる。細胞核の支配下にありながら固有の DNA と RNA を持ち、独自に分裂して増殖し、0.5 μm 以下の微小な原色素体（proplastid）[1] から始まり、内部に多様な三次元内膜構造を構築しつつ成長し、同時に様々な機能を持つ色素体へと変化、発達する。その過程で見られる機能と形態の変化は極めてダイナミックであり、その相関がどのように顕現されて来るのかを明らかにしようとすることは極めて生物学的に興味深い試みである。

著者が色素体の形態形成に関する研究を始めたのは 1970 年代の初頭であり、C_4 植物の二型性葉緑体の分化 [2-4] や、トウガラシ果皮の有色体形態形成に関する研究 [5,6] を行った。これに関わる研究は一次中断したが、2000 年に神奈川大学理学部生物科学科に奉職してから後に再開した。特に、2006 ー 2015 の 10 年間には有色体の形態形成を卒業研究課題としてとりあげ、様々な植物の様々な器官の成熟に伴う色変化と色素体の微細構造変化との相関についての研究が多くの卒業研究生によって行われた（後述、表１）。本論文では、色素体の発達や有色体の種類と形態形成について概説し、同時に，卒業研究により得られた成果について解説する。

色素体発達の概要

光学顕微鏡下に観察される色素体を、それらが呈する色（白色、緑色、黄色）に基づいてそれぞれ白色体（leucoplast）、葉緑体（chloroplast）、有色体（chromoplast）と分類したのは Schimper（1885）[7] である。Fig. 1 は、この分類を基本とし、その後の色素体研究で明確にされてきた多様な色素体の相互

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

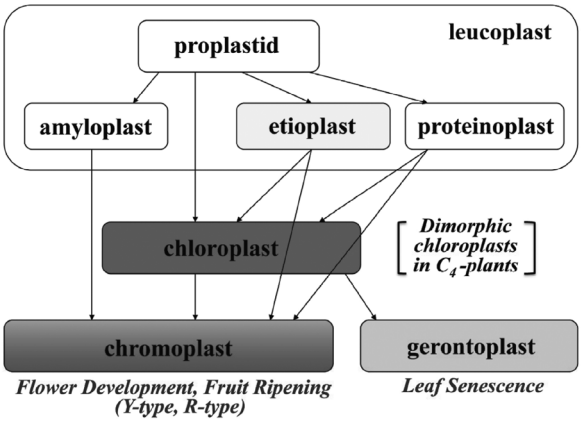


Fig.1. Schematic drawing of plastid development in various plant organs.

関係を、それらの発達過程に基づいてまとめたものである。白色体の基本は原色素体[1]で、デンプン粒を主要含有物とするアミロプラスト（amyloplast）、黄化処理（暗所成長）を施した植物組織内に見られるエチオプラスト（etioplast）、主要含有物が蛋白質粒であるプロテイノプラスト（proteinoplast）も白色体で、いずれも原色素体から発達する。大きなものでは直径 3 ー 5 μm ほどにもなる。暗所においてエチオプラスト内にはプロラメラボディと呼ばれる三次元内膜構造が形成されるが、光照射されると構造は崩壊し、速やかにグラナ系の内膜構造が構築される。

明所で生育する植物の葉や茎の組織に含まれる色素体は多量のクロロフィルを含み、グラナとインターグラナチラコイドからなる三次元内膜構造を持っている。これらは、図が示すように、白色体から発達する。トウモロコシやサトウキビなどのような典型的な C_4 植物の緑葉では、葉肉細胞葉緑体はグラナを形成するが、維管束鞘細胞葉緑体はグラナを含まず、いわゆる二型性葉緑体（dimorphic chloroplasts）を示す[2-4,8]。形は概ねレンズ型で、大きさは 5 μm ほどが一般的であるが、C_4 植物の葉緑体などでは長径が 20 μm に達するものもある。葉の葉緑体は、葉の退化に伴い黄色の色素体へと変化するが、この過程で形成される退化葉緑体は、従来の有色体と区別され、ジェロントプラスト（gerontoplast）[9]と呼ばれている。

多くの植物の花や果実あるいは根は成熟に伴い多様な色を呈するようになる。基本となる色は黄色と赤色であるが、呈色の多くは色素体の色素成分変化と関係しており、以下に述べるように、これと相関して白色体や葉緑体から有色体が形成される。

有色体の発達と基本型

成熟過程の花や果実の色変化に関わる主な色素はクロロフィル、カロチノイド、アントシアンである。このうち、前二者は色素体に含まれるので、その合成や分解は、花や果実の色変化に反映される。同時

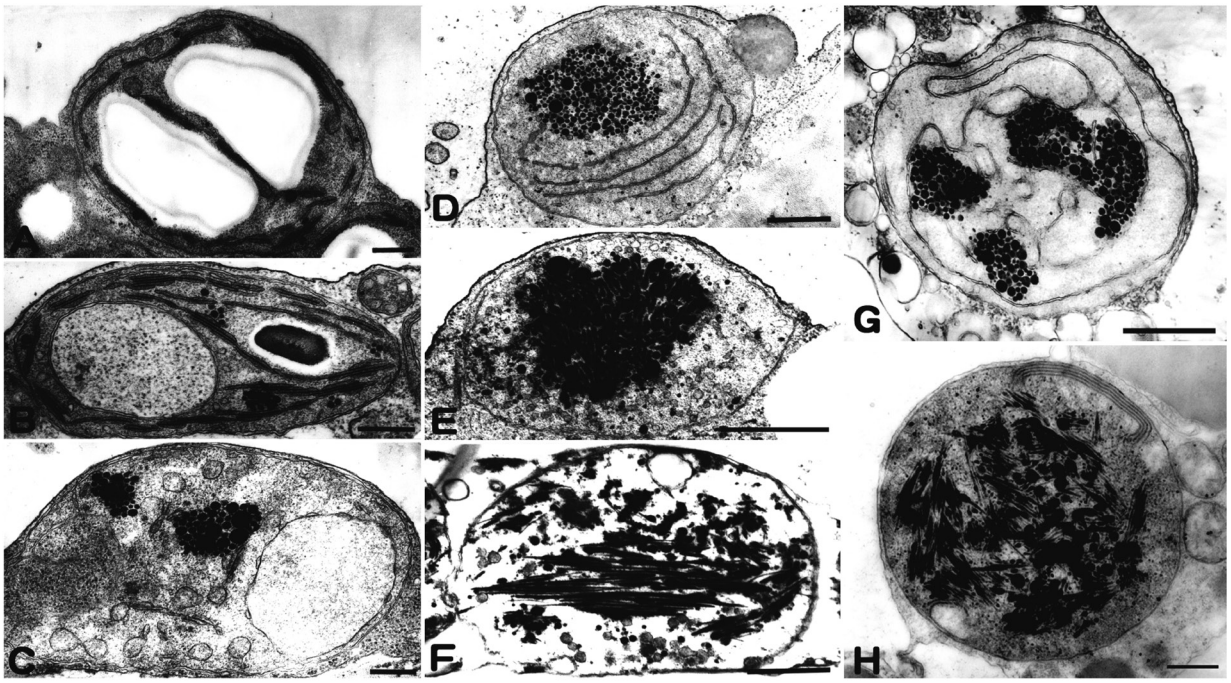


Fig.2. Ultrstructural changes of plastid in pericarps of cherry pepper during the fruit ripening (A-F)[5] and ultrastructural comparison between yellow type (G) and red type (R) chromoplasts in typical pepper (pimento) fruits. Note that needle-shaped carotenoid crystalloids (F, H) are formed by the elongation of enlarged plastglobuli (C~F). Colors of pericarp during fruit ripening in cherry pepper : pale green (A), creamy (B), pale orange (C), orange (D), vermilion (E) and red (F). Scale bar, 1 μm (A-H).

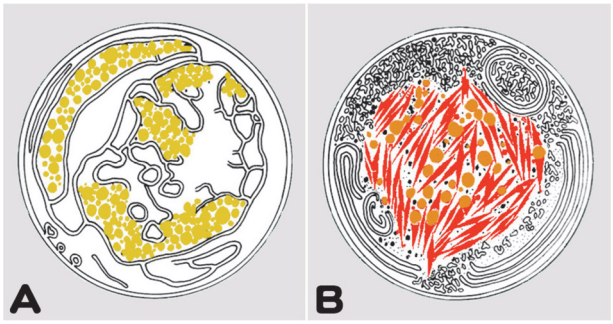


Fig.3. Schematic drawing of Yellow (Y-) type (A) and Red (R-) type (B) chromoplasts, corresponding to G-type and F-type chromoplasts described by Frey-Wyssling and Kreuzer (1958)[10], respectively. Carotenoid crystalloids are colored with yellow (A), and with orange or red (B).

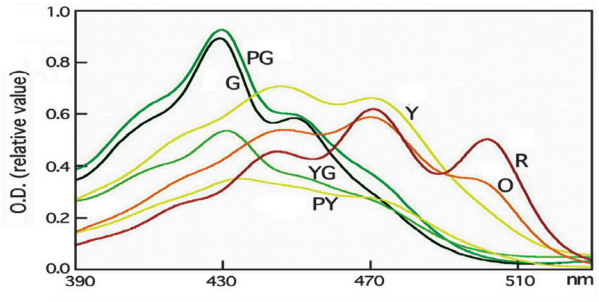


Fig.5. An example of visible absorption spectra of pigments extracted from pericarps in various ripening-stages of *Trichosanthes cucumeroides* Maxim[13]. Pericarp colors: PG (pale green); G (dark green); YG (yellowish green); PY (pale yellow); Y (yellow); O (orange); R (red).

に、細胞内色素体の微細構造は色素成分変化と相関して著しく変化する[1,5,6,10]。一般的に、若い果実が緑色であれば、果実の成熟に伴い果皮細胞色素体内のクロロフィルは分解され、含有量が減少して緑色は退色する[5,6,11-13]。これによって潜在していたカロチノイドの黄色系の色が顕現することもあるが、主には、多様なカロチノイドが新たに合成され、組織は、黄色系または赤色系に色づく[5,6,11-13]。

Fig. 2 は、成熟に伴い多様な色変化を示すゴシキトウガラシ[5]および黄色と赤色のシシトウガラシの果皮に見られる色素体を示している。ゴシキトウガラシの果皮では、成熟に伴い緑色は退色して色素体内の内膜系は崩壊する（Fig.2A, B)。黄色に色づき始める段階では、色素体内に電子密度の高い様々な大きさの顆粒が形成されストロマ内で会合する（Fig.2C, D)。果実が更に赤く色づく過程では、それらの顆粒は変形し、繊維状または針状のカロチノイド結晶様体を形成する（Fig.2E, F）[5,6]。Figure 3 はこれらの結果に基づき描かれた黄色系の有色体（Y 型）と赤色系の有色体（R 型）のモデル図である。

Y 型と R 型の有色体は、それぞれ Frey-Wyssling and Kreuzer (1958)[10] が分類した G 型（顆粒型）と F 型（繊維型）有色体に相当する。彼らは、この他に、トマトの果皮やニンジンの根でみられる板状結晶様体を含む有色体を C (crystalline) 型 と定義している（Fig.4)。これまでに著者らが観察した有色体のうち、赤熟したカラスウリの果皮の有色体が C 型であった[13]。なお，有色体の形状は一般的に球体または楕円体であり、大きさは長径で 3 ー 5 μm ほどである。

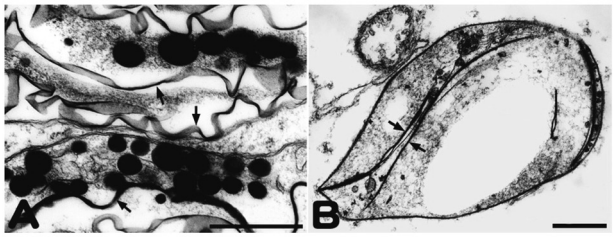


Fig.4. Crystalloids of C-type chromoplasts, found in pericarp of red-ripe tomato fruits (A) and in red-ripe carrot root (B)[6]. Arrows indicate plate-like crystalloids.

有色体と含有色素の多様性

果実や花弁の色と有色体の微細構造との相関を検討するために、これまでの研究では、成熟過程の各段階における色素体の電子顕微鏡による微細構造観察と並行して、クロロフィルの濃度変化や各段階の組織に含まれるカロチノイドの定性（ヘキサン液中の色素の吸光スペクトルに基づく判定）[14] を試みている[5,11-13,15]。Fig.4 は、カロチノイド判定の一例を示すもので、成熟に伴う各段階のカラスウリ果実の果皮から抽出された色素の吸光スペクトルである[13]。色変化は緑系、黄色系、赤系の順で生じており、黄色段階と赤熟段階の色素のスペクトルピークはそれぞれ 418、446、470 nm と 445、471、502 nm であったことから、前者はルテインまたは α - クリプトキサンチン、後者はリコピンと判定されている。

表 1 はこれまでの研究で得られた様々な植物器官の各成熟段階における色に対応したカロチノイドと有色体の型についてまとめたものである。多様なカロチノイドが示されたが、黄色系の色素としては果皮と花弁の両方でルテインがしばしば検出されていることが顕著である。赤色系の色素は多様であるが、一般に、トウガラシ系はカプサンチンまたはカプソルビンである[16]。ゴシキトウガラシの他に赤ピーマンの赤熟果皮からも検出されている[5,15]。カラスウリの赤熟果実の色素はリコピンであったことは興味深い。リコピンは赤熟トマト果実の主要カロチノイドであり[1]、カラスウリの赤熟果実の果皮で観察さ

Table 1. Pigments and chromoplast types in fruit pericarps and flower petals of various plants

Plant (Japanese name)	Nomen of Plant	Organ Tissue	Color	λ_{max} (nm)* in hexane	Possible carotenoids	Type in EM image	Ref.
Cherry pepper (ゴシキトウガラシ)	*Capsicum annum* L. var. *ceraciforme* Irish	fruit pericarp	green→yellow yellow→red	423 447 --- 451 474 504	Lutein Capsanthin or/and Capsorubin	Y (G) R (F)	5
Pimentos (ピーマン) (シシトウガラシ)	*Capsicum annum* L. var. *angulosum* Mill.	fruit pericarp	yellow red	416 440 470 447 470 500	Chloroxanthin Capsanthin or/and Capsorubin	Y (G) R (F)	15
Karasu-uri (カラスウリ)	*Trichosanthes cucumeroides* Maxim.	fruit pericarp	green→yellow yellow→red	418 446 470 445 471 502	Lutein or α-Cryptoxanthin Lycopene	Y (G) R (C, F)	13
Japanese bladder cherry (ホオズキ)	*Physalis alkekengi* L. var. *francheti* (Masters) Makino	fruit pericarp	green→yellow →vermilion	420 446 475 425 446 472	Lutein Lutein	G F	12
Japanese bladder cherry (ホオズキ)	*Physalis alkekengi* L. var. *francheti* (Masters) Makino	fruit-enclosing calyx	green→yellow →vermilion	--- 440 470 425 450 475	Chloroxanthin Fucoxanthin	G F	12
Christmas cherry (フユサンゴ)	*Solanum pseudocapsicum* L.	fruit pericarp	green→yellow yellow→red	422 448 475 421 449 476	Lutein or α-Cryptoxanthin Fucoxanthin	− F (R)	19
Bitter gourd (ツルレイシ)	*Momordica charantia* L.	fruit pericarp	green→yellow →orange	421 445 470 423 448 475	α-Cryptoxanthin Lutein	G (Y) F (R)	20
Ginkgo (イチョウ)	*Ginkgo biloba* L.	fruit pericarp	green→yellow → light brown	412 448 472 401 425 446	Lutein α-Zeacarotene	(G)	21
Japanese laurel (アオキ)	*Aucuba japonica* Thunb.	fruit pericarp	green→yellow (red: only in epidermis **)	414 435 470 416 442 470	unknown Chloroxanthin or Isolutein	G (Y) G	11
Pumpkin (クリカボチャ)	*Cucurbita maxima* Duchesne	fruit pericarp	bitter orange	422 442 471	Isolutein, α-Carotene-5,6-epoxide or Chloroxanthin	C	22
Starfruit (ゴレンシ)	*Averrhoa carambola* L.	fruit pericarp	green→yellow	403 425 448	Flavochrome or α-Zeacarotene	G (Y)	23
Marigold (マリーゴールド)	*Tagetes patula* L.	flower petal	green→yellow	422 446 473	Lutein	(G)	24
Thunberg lily (スカシユリ)	*Lilium maculatum* Thunb.	flower petal	green→yellow	414 436 465	Neoxanthin	G (Y)	25 26
Lantana (ランタナ)	*Lantana camara* L.	flower petal	pale green →yellow	418 440 468	Chloroxanthin	Y (G)	27

* Absorption maxima, given in hexane.

** Red color of Japanese laurel fruits is found only in surface cell layers including epidermis, and pigment is an anthocyan, aucubin.

れた有色体内の結晶様体は板状[13]で、トマトの結晶様体[17,18]に良く似ていることから、有色体を特徴づける結晶様体がカロチノイドで形成されていること、それ故に、カロチノイドの種類の違いは結晶様体の形状に影響していることが示唆される。

有色体型相互の関係

有色体は、今日でもなおFrey-Wyssling and Kreutzer[10]によって示された三型（G型、F型、C型）として概括でき、従来著者が提案してきたY型とR型[6,11-15]は、基本的にはそれぞれG型とF型（またはC型）に一致する。しかし、Y型とR型の概念の提案は、成熟に伴い黄色から赤色へと変化するような果実を詳細に観察することからなされたものであり、根本にはY型を経たR型への形態形成というダイナミックな有色体形成過程があることを明確にするためのものであった。Table 1が示すように、植物界では、器官成熟の最終段階の色合いが黄色または黄色系の橙色であることは良くある。しかし、成熟色が赤色である場合には、おそらく、いつでも、Y型からR型へと発達する有色体の形態形成が起こっていると考えるのが合理的と思われる。

おわりに

植物の彩りに色素体が関与している色は基本的に緑、黄、赤であり、色変化は一般的にこの順で生じ、色素体内の微細構造もそれと相関して変化していることが明らかにされた。しかし、植物界は多様な色彩に満ちており、まだ、これまでとは異なるタイプの色素体変化の過程が見出される可能性もある。この種の研究が今後もなお続けられることを期待したい。

文献

1) Kirk JTO (1967) The nature of plastids. In: *The Plastids*. Kirk JTO and Tilney-Bassett RAE, eds., Freeman WH and Co., London. pp.1-91.
2) Suzuki S (1972) Electron microscopic studies on the development of plastids during lef cell differentiation in C4-plants. *D.Sc. Thesis, Tokyo Kyoiku University*. Japan.
3) Suzuki S and Ueda R (1974) Electron microscopic studies on the morphogenesis of plastids in C4-plants. I. The relationship between development of plastids and leaf cell differentiation during germination in *Zea mays* L. *Sci. Rep. Tokyo Kyoiku Daigaku Sec.B*. **15**: 237-254.
4) Suzuki S (1974) Electron microscopic studies on the morphogenesis of plastids in C_4-plants. II. Development of etioplasts under illumination in *Zea mays* L. *Sci. Rep. Tokyo Kyoiku Daigaku Sec.B*. **15**: 255-263.
5) Suzuki S (1974) Ultrastructural development of plastid in cherry pepper during fruit ripening. *Bot. Mag, Tokyo* **87**:165-178.
6) 鈴木季直 (1977) 葉緑体の退化と有色体 . *光合成器官の細胞生物学* . 石田政弘 , 植田勝巳 遠山 益編 , 共立出版 , 東京. pp. 116-137.
7) Schimper AFW (1885) Untersuchungen uber die Chlorophyllkorper und die ihnen homologen Gebilde. *Jahrb. Wiss. Botan.* **16**: 1-247.
8) Laetsch WM and Price I (1969) Developments of the dimorphic chloroplasts of sugarcane. *Am. J. Bot*. **56**:77- 87.
9) Sitte P (1977) Chromoplasten-bunte Objekte der modernen Zell Biologie. *Biol. Uns. Zeit*. **7**:65-74.
10) Frey-Wyssling A and Kreutzer E (1958) The sub- microscopic development of chromoplasts in the fruit of *Capsicum annum* L. *J. Ultrastruct. Res*. **1**:397-411.
11) Aoki Y, Ono M, Hayatsu M and Suzuki S (2011) Changes of pigments and plastid ultrastructures in the pericarp during fruit ripening of *Aucuba japonica* Thunb. *Sci. J. Kanagawa Univ*. **22**:63-70.
12) Ito S, Otsuka M, Amano K, Hayatsu M and Suzuki S (2013) Pigment Changes and chromoplast morphogenesis in galyx and pericarp during fruit ripening of Japanese bladder cherry. *Sci. J. Kanagawa Univ*. **24**:47-54.
13) Hayatsu M, Sato M and Suzuki S (2016) Pigment changes and chromoplast morphogenesis in pericarp during fruit ripening of *Trichosanthes cucumeroides* Maxim. *Sci. J. Kanagawa Univ*. **27**:45-51.
14) Davies BH (1965) Analysis of carotenoid pigments. In: *The Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*. Goodwin TW, ed., Academic Press, London. pp.489-532.
15) Yoshida M, Hayatsu M and Suzuki S (2008) Pigment changes and ultrastructural morphogenesis of chromoplasts during fruit ripening of pimentos. *Sci. J. Kanagawa Univ*. **19**:51-56.
16) Goodwin TW (1966) The carotenoids. In: *Comparative Phytochemistry*. Swain T, ed., Academic Press, London. pp.121-137.
17) Harris WM and Spurr AR (1969) Chromoplasts of tomato fruits. I. Ultrastructure of low-pigment and high-beta mutants. *Am. J. Bot*. **56**:369-379.
18) Harris WM and Spurr AR (1969) Chromoplasts of tomato fruits. II. The red tomato. *Am. J. Bot*. **56**:380-389.
19) 荒金一久 (2012) フユサンゴ果実の成熟に伴う果皮および果肉の色変化と色素体微細構造変化の観察 . *2011 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
20) 竹田美香 (2011) ツルレイシ果実の成熟に伴う果皮の色変化と色素体微細構造変化の観察 . *2010 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
21) 小菅将人 (2012) イチョウ果実の成熟に伴う果皮の色素変化と有色体形成に関する電子顕微鏡的研究 . *2011 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
22) 成田有里 (2013) カボチャ果実の成熟に伴う果肉の色変化と色素体の微細構造変化 . *2012 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
23) 高橋彩也佳 (2016) ゴレンシ果実の成熟に伴う果皮の色素成分変化と有色体形態形成に関する研究 . *2015 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
24) 森　瑞稀 (2015) マリーゴールドの花の成長に伴う花弁の色素成分変化と有色体形態形成に関する研究 . *2014 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
25) 田口　優 (2009) スカシユリの花の成長に伴う花弁色変化と色素体微細構造変化に関する研究 . *2008 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
26) 田浦雅世 (2014) スカシユリの花の成長に伴う花弁の色素成分変化と色素体形成に関する研究 . *2013 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .
27) 伊藤幸恵 (2016) ランタナの花の成長に伴う花弁の色素成分変化と有色体形態形成に関する研究 . *2014 年度神奈川大学理学部生物科学科卒業論文* .

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：367-370 (2017)

■教育論文■

高等学校教育課程での探究活動教育の基盤形成を目指した「天然プランクトン群集の多様度計測」実習

鈴木祥弘 [1, 2]

Estimation of Diversity Index of a Natural Plankton Community : Experimental Training in Basic Skills to Teach "Inquiring Activity-Learning" in High-School Educational Programs

Yoshihiro Suzuki[1, 2]

[1] Department of Biology, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: suzuky03@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Biodiversity and its related topics got to be important in high school biology classes. Understanding these topics is essential for the students on the teacher training course of our department of biological sciences. Our advanced experimental program teaches these students some active learning methods with planktonic communities of a lake in order to help them understand biodiversity. In this program, students illustrate many planktonic organisms by microscopic observation, and discuss how to identify each species. After the discussion each illustration correctly indicated each species with some annotations. Students can count the numbers of cells of each species in the samples and estimate some of the diversity indexes with a book of their illustrations and a search table. This activity markedly promotes student's understanding biodiversity in natural communities.
Keywords: biodiversity, diversity indexes, community of plankton, active learning

はじめに

生物教育の変遷

近年の生物学の目覚ましい発展にともない、生物教育は大きく変化した。その急激な変化は高等学校学習指導要領に端的に見て取れる。1980 年代以降、主として生物工学の発展に伴って増大した知見が、高等学校の生物学のカリキュラムに多く盛り込まれるようになった [1)]。その後、増大した知見が整理されると同時に、生物工学以外の知見に再度焦点が当てられ、「生物と環境」などの重要な指導項目として取り扱われるようになった。中でも、「生物多様性」の取り扱いは大きく変化した [2)]。旧来、「環境の保全」として、漠然とその重要性が取り上げられるだけであったものが、平成 11 年には「生物界の多様性と歴史的変遷」として、科目「生物学Ⅱ」の「分類と進化」の中で取り上げられた [3,4)]。

その後、平成 21 年高等学校学習指導要領 [5)] では、科目「生物基礎」中の「生物の多様性と生態系」で、一項目として明示的に取り扱われるようになった。現在では、「生物の多様性」に関する項目は、約九割の学生が受講する科目「生物基礎」の授業内容の三分の一を占めており、十分な時間をとって教えられている。また、発展科目「生物」においても、「生態と環境」と「生物の進化と系統」の中で言及されている [3)]。現在の高等学校の生物教育では、「生物多様性」の学習は大きな比重を占め、高等学校教員養成の必須科目として生物学を学ぶ際には、「生物多様性」の理解が不可欠となった。

現在の生物教育

このような変化とともに、各学習項目の位置づけも大きく変化した。現在の高等学校生物教育の主要二科目（生物基礎、生物）では、「共通性と多様性という視点」と同時に、「分子、細胞、個体、生態系など様々な階層」を意識して、教えることが求められている。生物工学の直接的な成果であった「共通性」や「分子、細胞」に関連する項目ばかりでなく、相対する

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

「多様性」や「個体・細胞」に関連する項目もバランスよく配置され、理解することが必要である。さらに、「観察、実験などを行い、生物学的に探究する方法を習得させ、報告書を作成させたり、発表を行う機会を設けたりする探究活動を通して、生徒に身の回りの生物や生物現象に関心をもたせ、主体的、積極的にかかわらせて、問題を見いだす力や科学的な思考力や表現力を育成すること」（本稿ではこうした探究活動教育をアクティブ・ラーニングと呼ぶ）も、生物教育の中に求められている[5]。

神奈川大学での生物教育

高等学校の教育の上に成り立つ大学の教育では、高等学校カリキュラムとの整合性を意識せざるを得ない。神奈川大学生物科学科では、故鈴木秀穂名誉教授を中心に、生物の階層性を意識した形で3コース制（現在は3分野）を導入し、共通性と多様性を積極的に意識したカリキュラムを運用してきた。その中でも2002年以来、3年次に実施される生物科学実験Ⅱでは、湖沼のプランクトン群集を顕微鏡観察し、群集の生物多様性を多様度として数値化する実習を実施してきた。本実習は、生物多様性とアクティブ・ラーニングに着目する高等学校での生物教育の変遷を先取りした先進的なプログラムであった。カリキュラムの改定により、2016年度以降中止された本プログラムについて、この場をかりて纏めておきたい。

新しい生物教育に即した実験実習

生態学教育と植物プランクトン群集

「生物多様性」をアクティブ・ラーニングの形をとって教える技術は、生物教育の分野では、しばしば、生態学教育として取り上げられている[6]。生態学教育で多様性を考える場合、対象とする生態系は、森林や草原に限定されていることが多い。森林や草原での生態系教育には、野外活動や大量の植物の採集が必要である。このため、高等学校での生態学教育を困難にする要因として、フィールドの確保や生物試料の入手の難しさが挙げられている[6]。しかし、地球全体、海洋や大陸、湖沼、植木鉢や水槽も、すべて生態系であり、いずれの生態系を対象としても、生物多様性の学習は可能である。例えば、生態系として湖沼を対象とし、プランクトン群集を用いても生態学教育は可能になる。プランクトン群集は、採取後、ホルマリン固定などにより、長期間の保存が可能であり、各学生の観察実験には数mlの試料で十分である。プランクトン群集を材料とすることで、生態学教育の問題点の多くは容易に克服できる。この考えをさらに拡張すれば、水槽や植木鉢の中の生物群集を用いても、同様に生態学教育は可能となるはずだ。

アクティブ・ラーニング

プランクトン群集を用いた生態学教育として、私たちは生物群集の多様度測定の実習を行ってきた（図1）。

実習では、生物を観察スケッチし（観察、実験）、検索図鑑を作成、各種類の密度を測定し、これに基づいて多様度をPCで数値計算させ（探究する方法を習得）、レポートを提出させた（報告書を作成）。特に、検索図鑑作成の際には、生物の識別法の検討、測定個体数計測のデータ処理の際には、グループ単位でのディスカッションを課し（発表）、主体的、積極的な実習への参加と、科学的な思考力や表現力の育成を図った。

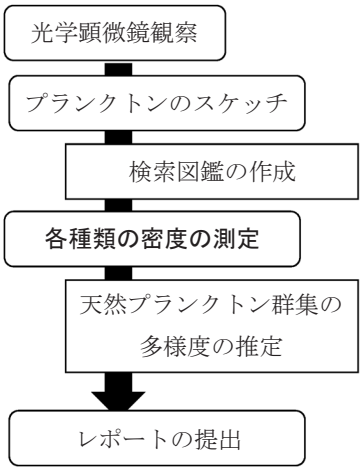


図1. プランクトン群集を用いた生態学教育.

検索図鑑の作成

多様性を考えるためには、異なる生物を異なるものとして識別することが必要である。（このことは、各種類を専門の知見に従って正確に種類名を決定する同定を意味しない。同定に時間を費やすことは、多様性の学習という目的を曖昧にするので注意が必要である。）どのように生物を識別しているかを、意識して考えるために、生物をスケッチし、その特徴を整理するばかりでなく、それをグループ内の他人と比較・検討した。

多様性の数値化

多様性の理解のため、多様性を数値化することは有効である。数値化には以下に述べる生物多様性の指標である多様度を用いた。まず、種類ごとの密度を実測し、グループ内でデータを統合、数値処理した。多様性の数値化の際に用いた多様度について以下に簡潔に述べておく。

生物群集の多様度

生物群集の密度が高く、種類数が多く、各種類の密度が均一であるほど、群集内で頻繁に様々な種類に遭遇することは容易に想像できる。この「群集中での出会いの多様性」を基準とした多様性の指標が多様度である。識別可能なN個体の生物をS種類にそれぞれn1, n2,…,ns個体の割合で分類する総組み合わせは以下のように表せる。

$$\mathrm{i}=\frac{N!}{n1!\ n2!\,n3!\ldots ns!}$$

総組み合わせiの自然対数、

$$\mathrm{I}=\ln\ \mathrm{i}\ =\ln\left(\frac{N!}{n1!\ n2!\,n3!\ldots ns!}\right)$$

は、情報のエントロピーと呼ばれ、集団の持つ情報量の大小を表す。このIを全多様度という。

この値Iを密度Nで補正した値

$$\mathrm{Dn}=\frac{I}{N}=\frac{1}{N}\ln\left(\frac{N!}{n1!\ n2!\,n3!\ldots ns!}\right)$$

は種類多様度と呼ばれる。種類多様度は、密度に依らない種類多様性を表す。さらに、これを種類数Sで補正した値

$$\mathrm{Dm}=\frac{Dn}{\ln S}=\frac{1}{N\ln S}\ln\left(\frac{N!}{n1!\ n2!\,n3!\ldots ns!}\right)$$

を平均多様度と呼ぶ。平均多様度は各種類の密度の均一性を表している。

密度N、種類数S、均一性Dmは、生物群集間の多様性の大小とその成因を比較する重要な指標であり、実習にこれを導入することで、受講者に多様性の本質を考えさせることができる。Nが十分に大きい場合、Dnは以下のH’で近似できる[7]。

$$H'=-\sum_{i=1}^{S}pi\ \cdot\ln\quad pi$$

ここで、piは、各種類の密度をni、全種類の総密度をNiとした際の種類iの構成比ni/Nを示す。

実験実習の実際

種類の識別

実習では、各受講者は10数種類のプランクトンをスケッチする。これを5～10人のグループ内で比較して照合する。密度の高い種類、特徴的な種類が多くスケッチされるため、三割以上の種類が複数の受講者にスケッチされていた。全く異なるスケッチが同種類の生物として正確に認識されることがしばしば見受けられた。描画法に問題はあるが、種類の特徴は十分認識されていたと考えられる。重複したスケッチを除き、植物プランクトン群集内の全種類を確認したうえで、さらに、それらの種類の識別法をディスカッションする。各種類について識別の基準を挙げ、これを整理すると、種類を順序立てて識別する客観的指標を決定して検索表が作成できる（図2)。実際の実習では指標として、大きさ(倍率を考慮)、細胞数、細胞の種類、細胞の接続方法などが客観的基準として挙げられた。比較的似た形態を示すものでも、細胞数が１、２、４、８細胞、それ以上に分けることができる。これについて細胞の接続法が直線的か平面的か、立体的かで、さらに識別が可能になる（図2)。こうした特徴に加えて、鞭毛の有無、色、形（丸、凸型、四角）なども挙げられるが、同種類の細胞でも異なる特徴があったり、死細胞では判別できない特徴であったり、観察者により判断が異なったりするなどの問題が生じる。このため、客観性の高い指標で先に分別し、同じ分類群に分別された種類をさらに識別する際に、残りの指標を利用するよう指導した。各人が無意識に行っていた異種類の識別を、具体的に意識して効率よく行えるようになる。数時間のディスカッションを通じて、例に示すような検索表が作成される（図2)。これを用いることで、例えば、図3bに示すいくつかの種類は、図3aの特徴を持つグループに分けられる。さらに付随的特徴により高い確度で、受講者の定めた各種類に分別されることになる。

個体密度の測定と多様度の計算

作成した検索表を用いて、種類を識別し、一定量の試料の中の各種類の細胞数を計数すると、各種類の

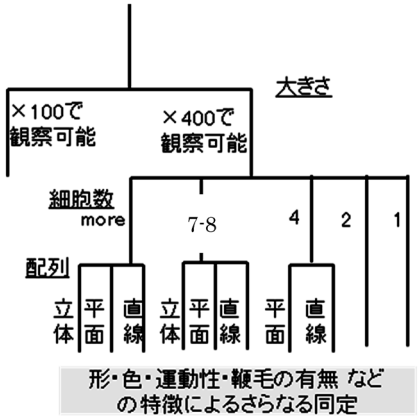


図2．作成された検索表．観察に必要な顕微鏡の倍率でおおまかに大きさの識別を行い，1個体（1コロニー）を形成する細胞数，細胞の接続法（直線，平面，立体）でさらに識別した．その後、同じカテゴリーに分けられた種類を、適切な指標で各種類に分類した．

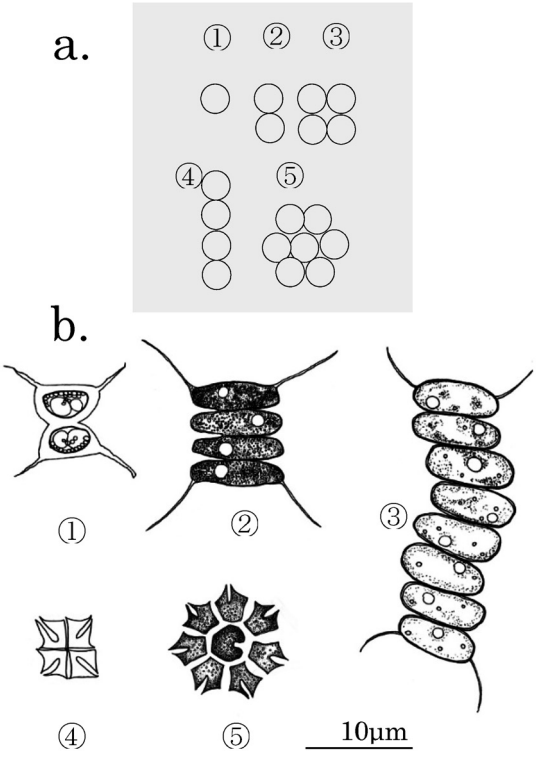


図 3. 識別法と藻類細胞 a. 細胞数と配列の例．①‐⑤は細胞数 1，2，4，4，7 の個体を表す．③は平面的，④⑤は直線的配列の個体．b. 観察された藻類細胞．①②④⑤はそれぞれ a の② , ④ , ③ , ⑤に相当する．③は 8 細胞で直線的配置の種類に相当する．

密度を求めることができる。実習時間内に計測する試料数は、受講者により異なるが、多様度を求めるのには不十分である。このため、受講者各人のデータから、２人の計測結果、3 人の計測結果と、順次計測結果を合わせ、最大でグループ全員を合わせて求めた計測結果を全て計算し、合わせて求めた計測結果を並べると、計測数を増やした際の多様度の推移を維持的に求められる。計測数を増やしてゆくと、種類数が増えてゆき、最終的に飽和することは容易に予想される。同様に、ばらついていた多様度の各指標が一定の値に収束してゆく様子も実測値として求められた。さらに、計測数を無限に増やした値を推定することで、母集団である湖沼の N、S、Dm が推定できることにも言及し、データ処理の必要性の理解につなげた。

おわりに

この実習では、それぞれの学生がどのように生物種類を識別しているかをディスカッションし、客観的な生物の識別とは何かを考えた。さらに、効率の良い識別法を検索表としてまとめる作業を行った。作成した検索表に従って、各種類の細胞数を計数して細胞密度を求め、多様度を推定した。グループ内の各個人のデータを統合することで、計測数を擬似的に増やし、母集団（湖沼のプランクトン群集）の多様度が推定できることも示し、数値解析の重要性についても検討した。本実習は、高等学校教育課程で重要性を増している生物多様性を理解させ、教育へのアクティブ・ラーニングの応用法を教育する点で、高等学校での生物教育の変遷を先取りした先進的なプログラムであった。

文献

1) 文部省 (1989) *高等学校学習指導要領解説*．実教出版，東京．
2) 加藤美由紀 (2016) 高等学校生物教科書に見られる生物多様性に関する学習内容の変遷：多様性及び生物多様性の記述内容に着目して．*生物教育* **56**: 106-116.
3) 鳩貝太郎 (2007) 学習指導要領と生物教育の課題．*Anthropological Science (Japanese series)* **115**: 56-60.
4) 文部省 (1999) *高等学校学習指導要領解説*．大日本図書，東京 .
5) 文部科学省 (2009) *高等学校学習指導要領解説*．実教出版，東京 .
6) 水澤　玲 (2016) 生態分野の教材・手法の共有に関する高校教員の取り組み (特集 生態学教育のネットワークを築く). *日本生態学会誌* **66**: 629-638.
7) 木元　新, 武田　博 (1989) *群集生態学入門*．共立出版，東京．

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：371-376 (2017)

■総　説■

両生類の脳と行動の左右非対称性研究 －その小史と展望－

豊泉龍児 [1, 2]

Left-Right Asymmetry of the Amphibian Brain and Its Behavior

Ryuji Toyoizumi[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: toyo-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Using zebrafish, a powerful model organism, several pivotal genes that are expressed in a left-right asymmetrical manner in its embryonic and/or larval brain have been identified over the last two decades, and the neural circuits that are essential for the behavioral left-right asymmetry, i.e., laterality, have been steadily unveiled. In contrast, for amphibians, after Hans Spemann and his colleagues described the significant morphological left-right asymmetry in the paired dorsal diencephalic nuclei, nuclei habenulae (habenular nuclei) in the early 20th century, molecular analyses and neuroscience of amphibian laterality have poorly advanced. In this review, I describe previous studies on the left-right asymmetry of the amphibian brain, with a special focus on the habenular nuclei. I also introduce early studies on behavioral handedness in amphibia in order to put forward some proposals to promote the future combination of molecular embryology and animal behavioral science for the laterality.
Keywords: Handedness, Laterality, *Xenopus*, Habenula, Urodela

はじめに

ヒトの右脳と左脳の機能面での左右非対称性は良く知られているが [1,2]、いくつかの脊椎動物では、間脳 (diencephalon) の背側に位置し、第三脳室に接する視床上部の神経核である手綱核 (habenula; *nucleus habenularis*) が形態的な左右非対称性を示す [3,4]。脊椎動物のいくつかの種においては、間脳手綱核が左右非対称な形態を示し、通常は左側の手綱核が複雑な構造を有し横断面の断面積が大きいことが報告されている。手綱核は、大脳辺縁系の活動を間脳に伝える中継核であり、広義には大脳辺縁系に属すると言える。手綱核は嗅脳、視床、大脳辺縁系、脳幹網様体などと連絡する。その機能については詳しくは分かっていなかったが、近年の岡本仁博士の研究グループや吉原良浩博士の研究グループの精力的な研究の成果として、嗅覚、不安、恐怖反応、危険への対処、睡眠の調節、闘争か逃避かの決定に関係することが解明されている [5-9]。モデル動物である無尾類のアフリカツメガエル成体の手綱核は、形態的に左右対称であると報告されており [10]、北米産やヨーロッパ産の両生類種に関しては、手綱核が左右非対称な種の存在が散発的に報告されている [11]。両生類の系統進化の過程で、より古い時代に分岐した最も下等なピパ科のカエル、例えばアフリカツメガエル等は手綱核が左右対称であり、比較的新しい時代に分岐した無尾類や有尾類は左右非対称な手綱核を持つという作業仮説も考え得る。本稿では、古くから知られているが、いまだ断片的な知見しか集まってない両生類の脳の左右非対称性研究と行動の側性 (laterality, 左右の偏り) について先人諸賢の研究を振り返り、今後を展望する。

両生類の脳の左右学

20 世紀の初頭には、両生類の幼生や成体の間脳の一部が左右非対称性を示すことが知られていたが、その左右性の分子機構に関してはその後の約 80 年間にわたり、殆ど手掛かりがなかった。例えば、アカガエル科 *Rana* 属の種の手綱核では、左手綱核が右手綱核の (最大断面積にして) 2 倍大きい [12]。ウシガエルの変態期の幼生並びに成体において、左手綱核は 2 室または 3 室に分室し中隔 (septal nucleus)

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

をもつが、右手綱核は１室である。一方、分子生物学的な解析に適したモデル動物である両生類ピパ科 *Xenopus* 属のアフリカツメガエルの手綱核は、上述のように、幼生から成体に至るまで左右対称な分室構造を持つ。両生類の手綱核が左右非対称性を示すことは、かの Hans Spemann の一派により *Triton* 属の両生類において初めて報告された[13,14]。その後、アフリカツメガエル成体の手綱核が形態的に左右対称であるとの報告や、*Rana* 属の両生類の手綱核が特に変態期から著しい左右非対称性を示すことが報告された[15,16]。

両生類胚の手綱核に左右非対称に発現する分子マーカーは乏しく、手綱核が形態的な左右非対称性を示す以前に非対称に発現する遺伝子は、*nodal* 相同遺伝子を除き、両生類では殆ど知られていない。そのため、両生類の手綱核の左右非対称性についての発生学的な研究は、硬骨魚類に比べて遅れている。脊椎動物胚 / 幼生の発達期の脳の左右非対称性の分子機構は、ゼブラフィッシュ胚 / 幼生を用いた研究が最も進んでいる。1998 年に、ゼブラフィッシュ *nodal* 相同遺伝子 *cyclops* が、体節期胚の間脳背側の一領域の左側のみに一過的に発現することが発見された[17,18]。また、1999 年にゼブラフィッシュ胚の *lefty-1 (antivin)* 遺伝子が、ほぼ同じ領域で、最初は左右両側組織に発現するが、その後一時的に左側のみに発現することも判明した[19]。更に、ゼブラフィッシュ胚のほぼ同じ領域に、内臓の左右性決定の最終局面で機能する遺伝子と言われる *pitx2* 遺伝子が、やはり左側のみに発現することも発見された[20,21]。これらの遺伝子の発現領域は、当初は間脳手綱核の起源組織であるとされてきたが、現在では、副松果体 (副上生体 , parapineal) の起源組織でもあることも明らかにされた[22-24]。その後、同じく硬骨魚類のモデル生物でありゲノムプロジェクトが終了しているメダカ胚において、*nodal* 相同遺伝子が間脳背側領域に発現することが明らかにされた[25,26]。これらの遺伝子発現は、若い胚にごく一過的に発現するものであり、硬骨魚類の成体の脳は、副松果体を除き、手綱核を含めて概ね左右対称であるとされてきた[27]。興味深いことに、*cyclops* の発現領域が接する脳室内の上衣細胞には、繊毛が生えており、左右非対称性に関与する *left-right dynein* が発現している[28]。マウス胚のオルガナイザー領域では *left-right dynein* の発現する monocilia (9+0 微小管構造を持つ繊毛) の回転運動が「右から左へ」の左右非対称な液流を生じ、左右性決定に関与することが分かっている[29,30]。脳室内における Left-right dynein の役割についての解析が待たれる。

一方、*Rana* 属のカエルやイモリの手綱核は、変態期以降は終生左右非対称なので、両生類手綱核の分子発生学的研究は、脳の左右性決定機構の研究にゼブラフィッシュとは異なった寄与をすると期待される。脊椎動物の体節期胚において左側板特異的に発現する遺伝子として、*nodal, lefty (antivin), pitx2* の３つの遺伝子が知られており、無尾両生類のアフリカツメガエル胚においても、いずれも胚の左側の側板で発現する。ところが、最も古くから脳構造が左右非対称であることが判明していた両生類であるが、脳神経系に左右非対称に発現する遺伝子としては、*nodal* 相同遺伝子がイモリ胚とアホロートル胚の間脳背側領域に発現することが報告されるだけである[31,32]。有尾類胚の間脳背側領域での *lefty, pitx2* の発現を報告する報告はないようである。

線虫の味覚受容細胞 (ASEL, ASER) は、解剖学的には左右対称に分布しているが、左と右の細胞で発現する受容体が異なっている[33-36]。これらの左右非対称な発現の制御は、micro RNA の支配下にあることが明らかにされている[37,38]。哺乳類において、記憶、学習の機能を持つ海馬 (hippocampus) は左右対称に１対存在するが、神経回路網形成のレベルで左右非対称性を示すことが明らかにされている[39]。グルタミン酸作動性シナプスのシナプス後修飾に関連する NMDA 受容体の NR2ε サブユニットが、海馬の左右ならびに錐体細胞 (pyramidal cell) の上下で非対称に分布していたのである。以上の背景から推察すると、ツメガエルの神経系がマクロな構造は左右対称であっても、発現する分子のレベルや神経回路網形成のレベルで左右非対称性を示す可能性は残されている。

手綱核の左右非対称な形態形成は、どのような形態形成原理によって実行されるのであろうか？ 脳胞の分節構造 (neuromere) は、細胞の増殖パターンが大きく影響してくびれた形を作るが、大脳や小脳の神経細胞層の形成においては、neuroblast や granule cell の放射状の細胞移動 (radial migration) と神経管の壁に平行な細胞移動 (tangential migration) とが決定的な役割を担うことが知られている[40-42]。視床上部の神経核の形成において、同様のメカニズムが働くという報告は把握してないが、何らかの神経細胞移動が手綱の左右非対称な形態形成に関与している可能性がある。線虫の場合には、netrin 受容体 (UNC-40) 依存的な左右非対称な QL, QR 神経細胞の移動が、Q neuroblasts の左右非対称な構築と QL におけるホメオボックス遺伝子 *mab-5* の発現に必要であることが知られている[43,44]。ツメガエル胚手綱核細胞の細胞移動の直接観察は困難か

もしれないが、メダカ胚では、日本の若松佑子博士らのグループにより「透明メダカ」とよばれる成魚の内臓すら透けて見える終生透明度の高い色素の欠損したモデル動物が開発されたので、手綱核の起源組織である視床上部の細胞移動パターンは、「透明メダカ」を用いれば追跡可能かもしれない[45]。

ゼブラフィッシュの手綱核において、*nodal* や *pitx2* が一過性の発現を示すよりも後期の発生段階で、*leftover (lov)* という遺伝子が左側で強く発現することが報告されている[46]。また、軟骨魚綱板鰓亜綱のツノザメ (dogfish) におては細胞質中のカルシウム結合物質である Calbindin が左手綱核に特異的に発現することが知られている[47,48] 同じくカルシウム結合タンパク質の Calretinin が *Rana esculenta* の成体において左手綱核に特異的に発現することが報告されている[49]。これらの分子は両生類手綱核の左右非対称性に関与する可能性が考えられる。しかしながら、我々の予備的な結果では、ツメガエルの *leftover* 相同遺伝子は、胚期でも幼生期でも左右対称な発現しか観察されなかった (未発表)。興味深いことに、Calbindin も Calretinin も、左手綱核の内側核 (medial subnucleus) にのみ発現しており、左手綱核の内側核と外側核 (lateral subnucleus) の 2 つの神経核の差異がカルシウムシグナルの制御下にあることを示唆している。Calretinin や Calbindin の左右非対称性形成における役割は現時点では不明であるが、手綱核が左右非対称性を示す場合、脊椎動物では一般に左側の手綱核の方が大きい種が多く、左手綱核の細胞増殖の方にこれらの分子が関与する形で亢進していると考えられ、左右非対称な細胞増殖のカスケードに組み込まれていると予想される。

ゼブラフィッシュ胚においては、手綱核神経網 (neuropil) の左右非対称な形成と同時期に、副松果体が正中線よりもやや左に偏った位置に形成されることが報告されている[22,46]。副松果体は、手綱核に近接して形成され、手綱核と同じく視床上部由来の組織で、ヤツメウナギや魚類の場合には、副松果体から左手綱核への左右非対称な神経投射があることが知られている[23,50-52]。ゼブラフィッシュの場合、副松果体は背側視床上部由来の組織で、手綱核は腹側視床上部由来の組織であることが、レーザーによる微小領域の組織除去実験から明らかにされている[23,53]。また、レーザー手術によって副松果体を除去すると手綱核の左右性が乱れるとの観察結果から、副松果体の左右性は手綱核の左右性の上流のメカニズムであるとの説が提唱されたが[46]、副松果体を除去しても手綱核の左右性に影響しないという対立するデータも報告されている[23]。ゼブラフィッシュ成魚における副松果体は、松果体の柄 (stalk) の部分の左手綱核に隣接した位置を占めることが報告されている[24]。ツメガエルを含む両生類の場合には、副松果体相当の前頭器官 (frontal organ) と手綱核との左右性の連鎖を調べた研究は筆者の知る限り無いが、ゼブラフィッシュ胚の研究と同様の外科手術によって、左右軸形成における両者の関係を調べることは可能だと思われる。ゼブラフィッシュ胚においては、転写因子 *otx5* や *floating head (flh, notochord homeobox (noto)), tbx2b, foxd3* が松果体と副松果体で構成される松果複合体 (pineal complex) や副松果体の良いマーカーとなり、突然変異体や実験処理胚において小さな副松果体組織の追跡が可能となっている。また、胚の透明度が高いためにレーザー照射による副松果体の除去実験が可能となっている。ツメガエル胚で副松果体の左右学を創始するためには、松果複合体ないし副松果体のマーカー分子 / 遺伝子を同定するとともに、変態期に至るまで透明度の高いアルビノ胚 / 幼生を実験材料として用いることが必要だと思われる。ツメガエル胚においても *Xotx5, Xotx5b* 遺伝子が 2 つのグループによって独立にクローニングされており、尾芽胚期に恐らくは松果複合体と思われる領域に発現していることが興味深い[54,55]。有尾目 *Pleurodeles waltl* においても、*otx5* 相同遺伝子 (*Pwotx5*) が松果体に発現している[56]。*otx5* を遺伝子マーカーとして、有尾目両生類の副松果体起源組織の形成における左右非対称性の有無について検討することは可能かもしれない。

両生類の行動の左右学への展望

両生類の脳に機能面での左右非対称性があることが明らかになり始めたのは意外にも遅く、1990 年代後半からである[57,58]。脳の左右性は「喰うか喰われるか」の生存戦略の一環として発達した可能性がある。舌を使った両生類の補食行動は、右脳での獲物の認識に頼っていることが今世紀初頭に判明した[59-61]。また生態学的意義が不明な行動として、両生類の同種個体に対する舌だし行動があるが、これは左脳に依っているという[59]。両生類の脳の機能的な左右性は、少なくとも幼生期に遡る可能性がある。いくつかの両生類種の幼生で、逃避行動に左右性があることが報告されている[58,62]。山下雅道らは、*Rana* 属の幼生の場合、左右非対称に体の左側だけに開口する鰓呼吸のための出水管である呼吸孔 (spiracle) が驚愕行動の左右非対称性に影響していると述べている[62,63] (図 1)。*Bufo* 属、*Rana* 属、*Bombina* 属の両生類の幼生は、同一種の幼生を左眼を使って認識しようとする傾向があることが分かった[58]。両生類の成体に関しては、

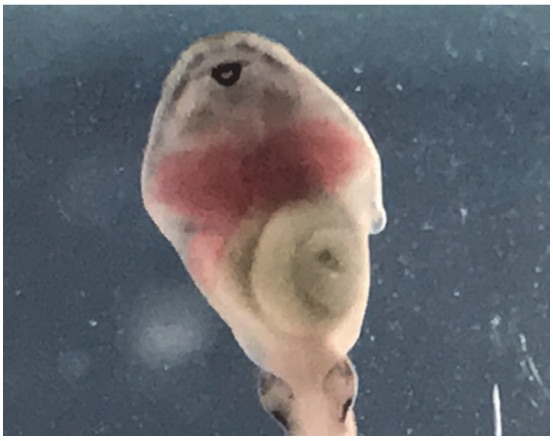


図 1. プラスチック製水槽にへばりついたアカガエル科アカガエル属のタゴガエル (*Rana tagoi*) の幼生．腹側から見る．左側面にのみ呼吸孔が開口していることがわかる．

肢の使い方 (pawedness) や啼鳴 (vocalization) に側性があることが知られている [57]。これらの行動に手綱核が関与するのか、また関与するとしたら、手綱核関連経路の左右性に性差があるのか、という問題は興味深い。

この神経行動学的な問題を調べるにあたって、啼鳴に関与する神経回路網に手綱核からの投射があるのかという神経解剖学的なアプローチ方法もあると思うが、微量注射等の方法を適用し、発生生物学的なアプローチで行動の左右性の問題を調べることは、より直接的であり、非侵襲的な自然状態に近い測定を可能にすると思われる。即ち、ツメガエル幼生または成体の行動で左右性のあるものを明らかにして、これをメルクマールに Nodal タンパク質などを神経胚の右側板に注射した後に、行動の左右性に逆転が生じるか、言うなれば「行動逆位」が生じるかを調べるのである。我々は、ツメガエルの神経胚や初期尾芽胚の右側板中胚葉に Activin タンパク質や Nodal タンパク質を注射したところ、9 割以上の高頻度で内臓逆位が生じることを報告している [64,65]。この技術を脳の左右学に適用するのである。飼養しアッセイする時間の短縮のために、可能ならば幼生の行動で左右差のあるものを指標にすると良いと思われる。ツメガエルで左右差のある行動パターンが見つからなければ、アカハライモリ、イベリアトゲイモリや *Rana* 属、*Bufo* 属のカエルの神経胚に *Nodal* タンパク質や *nodal* mRNA に相補的なオリゴヌクレオチドを注射して、このような調査を行う。これらの種では、手綱核が形態的な左右非対称性を明白に示すので、行動の側性と手綱核の形態的な左右性、呼吸孔形成の左右性との相関についても定量的に調べる事が可能となるであろう。そのような研究上の目標を思い描いている。

謝辞

記念すべき総合理学研究所 (旧 - 知識情報研究所) の 30 周年記念特集号において、本稿の執筆の機会を与えてくださいました総合理学研究所所長 川本達也先生、編集委員会の先生方、所員各位に感謝いたします。長年の共同研究者であり、いつも、尽きぬ discussion におつきあい頂いている茂木和枝博士に感謝いたします。

文献

1) 杉下守弘 (1990) *右脳と左脳の対話.* 青土社, 東京.
2) 前原勝矢 (1989) *右利き・左利きの科学.* 講談社, 東京.
3) Okamoto H, Agetsuma M and Aizawa H (2012) Genetic dissection of the zebrafish habenula, a possible switching board for selection of behavioral strategy to cope with fear and anxiety. *Dev. Neurobiol*. **72**: 386-394.
4) 相澤秀紀, 岡本 仁 (2008) ゼブラフィッシュ脳の左右非対称性とその発生機構. *細胞工学* **27**: 576-582.
5) Aizawa H, Cui W, Tanaka K and Okamoto H (2013) Hyperactivation of the habenula as a link between depression and sleep disturbance. *Front. Hum. Neurosci*. **7**: 826.
6) Agetsuma M, Aizawa H, Aoki T, Nakayama R and other 9 coauthors (2010) The habenula is crucial for experience -dependent modification of fear responses in zebrafish. *Nat. Neurosci*. **13**: 1354-1356.
7) Aizawa H, Yanagihara S, Kobayashi M, Niisato K, Takekawa T, Harukuni R, McHugh TJ, Fukai T, Isomura Y and Okamoto H (2013) The synchronous activity of lateral habenular neurons is essential for regulating hippocampal theta oscillation. *J. Neurosci*. **33**: 8909-8921.
8) Amo R, Fredes F, Kinoshita M, Aoki R and other 16 coauthors (2014) The habenulo-raphe serotonergic circuit encodes an aversive expectation value essential for adaptive active avoidance of danger. *Neuron* **84**: 1034-1048.
9) Chou MY, Amo R, Kinoshita M, Cherng BW and other 8 coauthors (2016) Social conflict resolution regulated by two dorsal habenular subregions in zebrafish. *Science* **352**: 87-90.
10) Morgan M (1991) The asymmetrical genetic determination of laterality: flatfish, frog and human handedness. In: *Biological Asymmetry and Handedness, Ciba Found. Symp. Vol. 162*. Bock FR and Marsh J, eds., Wiley, Chichester. pp. 234-250.
11) Morgan M (1977) Embryology and inheritance of asymmetry. In: *Lateralization in the Nervous System*. Harnad SR, Soty RW, Goldstein L, Jaynes J and Krauthamer G, eds., Academic Press, New York. pp. 173-194.
12) 堀 正美 , 三浦 洋 , 豊泉龍児 , 竹内重夫 (1999) 両生類の手綱核 *(Nuclei habenulae)* の左右非対称性についての組織学的観察. *神奈川大学総合理学研究所年報 1998*. pp. 73-84.
13) Mangold O (1921). Situs inversus bei Triton. *Dev. Genes Evol*. **48**: 505-516.
14) Wöellwarth C (1950) Experimentelle untersuchungen über den situs inversus der eingeweide und der

habenula des zwischenhirns bei amphibien. *Roux' Arch. Entw.* **144**: 178-256.
15) Morgan MJ, O'Donnell JM and Oliver RF (1973) Development of left-right asymmetry in the habenular nuclei of *Rana temporaria*. *J. Comp. Neurol.* **149**: 203-214.
16) Kemali M and Guglielmotti V (1977) An electron microscope observation of the right and the two left portions of the habenular nuclei of the frog. *J. Comp. Neurol.* **176**: 133-148.
17) Rebagliati MR, Toyama R, Fricke C, Haffter, P and Dawid IB (1998) *Zebrafish nodal-related* genes are implicated in axial patterning and establishing left-right asymmetry. *Dev. Biol.* **199**: 261-272.
18) Sampath K, Rubinstein AL, Cheng AM, JO, Fekany K, Solnica-Krezel L, Korzh V, Halpern ME and Wright CV (1998) Induction of the zebrafish ventral brain and floorplate requires cyclops/nodal signalling. *Nature* **395**: 185-189.
19) Thisse C and Thisse B (1999) Antivin, a novel and divergent member of the TGF-β superfamily, negatively regulates mesoderm induction. *Development* **126**: 229-240.
20) Bisgrove BW, Essner JJ and Yost HJ (2000) Multiple pathways in the midline regulate concordant brain, heart and gut left-right asymmetry. *Development* **127**: 3567-3579.
21) Essner JJ, Branford WW, Zhang J and Yost, HJ (2000) Mesendoderm and left-right brain, heart and gut development are differentially regulated by pitx2 isoforms. *Development* **127**: 1081-1093.
22) Liang JO, Etheridge A, Hantsoo L, Rubinstein AL, Nowak SJ, Belmonte JCI and Halpern ME (2000) Asymmetric nodal signaling in the zebrafish diencephalon positions the pineal organ. *Development* **127**: 5101-5112.
23) Concha ML, Russell C, Regan JC, Tawk M and other 12 coauthors (2003) Local tissue interactions across the dorsal midline of the forebrain establish CNS laterality. *Neuron* **39**: 423-438.
24) Halpern ME, Liang JO and Gamse JT (2003) Leaning to the left: laterality in the zebrafish forebrain. *Trends Neurosci.* **26**: 308-313.
25) Soroldoni D, Bajoghli B, Aghaallaei N and Czerny T (2007) Dynamic expression pattern of Nodal-related genes during left-right development in medaka. *Gene Expr. Patterns.* **7**: 93-101.
26) Signore IA, Guerrero N, Loosli F, Colombo A, Villalón A, Wittbrodt J and Concha ML (2009) Zebrafish and medaka: model organisms for a comparative developmental approach of brain asymmetry. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* **364**: 991-1003.
27) Concha ML and Wilson SW (2001) Asymmetry in the epithalamus of vertebrates. *J. Anat.* **199**: 63-84.
28) Supp DM, Brueckner M, Kuehn MR, Witte DP, Lowe LA, McGrath J, Corrales J and Potter SS (1999) Targeted deletion of the ATP binding domain of left-right dynein confirms its role in specifying development of left-right asymmetries. *Development* **126**: 5495-5504.
29) Nonaka S, Tanaka Y, Okada Y, Takeda S, Harada A, Kanai Y, Kido M and Hirokawa N (1998). Randomization of left-right asymmetry due to loss of nodal cilia generating leftward flow of extraembryonic fluid in mice lacking KIF3B motor protein. *Cell* **95**: 829-837.
30) Nonaka S, Shiratori H, Saijoh Y and Hamada H (2002) Determination of left-right patterning of the mouse embryo by artificial nodal flow. *Nature* **418**: 96-99.
31) Ito Y, Oinuma T, Takano K, Komazaki S, Obata S and Asashima M (2006) *CyNodal*, the Japanese newt nodal-related gene, is expressed in the left side of the lateral plate mesoderm and diencephalon. *Gene Expr. Patterns* **6**: 294-298.
32) Swiers G, Chen YH, Johnson AD and Loose M (2010) A conserved mechanism for vertebrate mesoderm specification in urodele amphibians and mammals. *Dev. Biol.* **343**: 138-152.
33) Pierce-Shimomura JT, Faumont S, Gaston, MR, Pearson BJ and Lockery SR (2001) The homeobox gene *lim-6* is required for distinct chemosensory representations in *C. elegans*. *Nature* **410**: 694-698.
34) Hobert O, Johnston RJ Jr. and Chang S (2002) Left-right asymmetry in the nervous system: the *Caenorhabditis elegans* model. *Nat. Rev. Neurosci.* **3**: 629-640.
35) Chang S, Johnston RJ Jr. and Hobert O (2003) A transcriptional regulatory cascade that controls left/right asymmetry in chemosensory neurons of *C. elegans*. *Genes Dev.* **17**: 2123-2137.
36) Adachi T, Kunitomo H, Tomioka M, Ohno H, Okochi Y, Mori I and Iino Y (2010) Reversal of salt preference is directed by the insulin/PI3K and Gq/PKC signaling in *Caenorhabditis elegans*. *Genetics* **186**: 1309-1319.
37) Johnston RJ and Hobert O (2003) A microRNA controlling left/right neuronal asymmetry in *Caenorhabditis elegan*s. *Nature* **426**: 845-849.
38) Chang S, Johnston RJ Jr., Frokjaer-Jensen C, Lockery S and Hobert O (2004). MicroRNAs act sequentially and asymmetrically to control chemosensory laterality in the nematode. *Nature* **430**: 785-789.
39) Kawakami R, Shinohara Y, Kato Y, Sugiyama H, Shigemoto R and Ito I (2003) Asymmetrical allocation of NMDA receptor epsilon2 subunits in hippocampal circuitry. *Science* **300**: 990-994.
40) Sawamoto K, Wichterle H, Gonzalez-Perez O, Cholfin JA and other 9 coauthors (2006) New neurons follow the flow of cerebrospinal fluid in the adult brain. *Science* **311**: 629-632.
41) Nagata I and Nakatsuji N (1991) Rodent CNS neuroblasts exhibit both perpendicular and parallel contact guidance on the aligned parallel neurite bundle. *Development* **112**: 581-590.
42) Umeshima H and Kengaku M (2013) Differential roles of cyclin-dependent kinase 5 in tangential and radial migration of cerebellar granule cells. *Mol. Cell Neurosci.* **52**: 62-72.
43) Honigberg L and Kenyon C (2000) Establishment of left/right asymmetry in neuroblast migration by UNC-40/DCC, UNC-73/Trio and DPY-19 proteins in *C. elegans*. *Development* **127**: 4655-4668.
44) Ch'ng Q, Williams L, Lie YS, Sym M, Wangbo J and Kenyon C (2003) Identification of genes that regulate a left-right asymmetric neuronal migration in *Caenorhabditis elegans*. *Genetics* **164**: 1355-1367.
45) 若松佑子，Sergey Pristyazhnyuk，木下政人，田中実，尾里建二郎 (2002) 透明メダカ：生涯バイオイメージン

グのための新しいモデル動物 . *細胞工学* **21**: 76-77.
46) Gamse JT, Thisse C, Thisse B and Halpern ME (2003) The parapineal mediates left-right asymmetry in the zebrafish diencephalon. *Development* **130**: 1059-1068.
47) Rodriguez-Moldes I, Timmermans JP, Adriaensen D, De Groodt-Lasseel MH, Scheuermann DW and Anadon R (1990) Asymmetric distribution of calbindin-D28K in the ganglia habenulae of an elasmobranch fish. *Anat. Embryol.* **181**: 389-391.
48) Rodriguez-Moldes I, Timmermans JP, Adriaensen D, De Groodt-Lasseel MHScheuermann DW and Anadon R (1990). Immunohistochemical localization of calbindin-D28K in the brain of a cartilaginous fish, the dogfish *(Scyliorhinus canicula L.). Acta. Anat.* **137**: 293-302.
49) Guglielmotti V, Cristino L, Sada E and Bentivoglio M (2004) The epithalamus of the developing and adult frog: calretinin expression and habenular asymmetry in *Rana esculenta. Brain Res.* **999**: 9-19.
50) Yanez J and Anadon R (1996) Afferent and efferent connections of the habenula in the rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): an indocarbocyanine dye (DiI) study. *J. Comp. Neurol.* **372**: 529-543.
51) Yanez J, Meissl H and Anadon R (1996) Central projections of the parapineal organ of the adult rainbow trout *(Oncorhynchus mykiss). Cell Tissue Res.* **285**: 69-74.
52) Yanez J, Pombal MA and Anadon R (1999) Afferent and efferent connections of the parapineal organ in lampreys: a tract tracing and immunocytochemical study. *J. Comp. Neurol.* **403**: 171-189.
53) Gamse JT, Kuan YS, Macurak M and Brösamle C, Thisse B, Thisse C and Halpern ME (2005) Directional asymmetry of the zebrafish epithalamus guides dorsoventral innervation of the midbrain target. *Development* **132**: 4869-4881.
54) Kuroda H, Hayata T, Eisaki A and Asashima M (2000) Cloning a novel developmental regulating gene, *Xotx5* : its potential role in anterior formation in *Xenopus laevis. Dev. Growth Differ.* **42**: 87-93.
55) Vignali R, Colombetti S, Lupo G and Zhang W, Stachel S, Harland RM and Barsacchi G (2000) *Xotx5b*, a new member of the Otx gene family, may be involved in anterior and eye development in *Xenopus laevis. Mech. Dev.* **96**: 3-13.
56) Sauka-Spengler T, Germot A, Shi DL and Mazan S (2002) Expression patterns of an *Otx2* and an *Otx5* orthologue in the urodele *Pleurodeles waltl:* implications on the evolutionary relationships between the balancers and cement gland in amphibians. *Dev. Genes Evol.* **212**: 380-387.
57) Bisazza A, Rogers LJ and Vallortigara G (1998) The origins of cerebral asymmetry: a review of evidence of behavioural and brain lateralization in fishes, reptiles and amphibians. *Neurosci. Biobehav. Rev.* **22**: 411-426.
58) Bisazza A, De Santi A, Bonso S and Sovrano VA (2002) Frogs and toads in front of a mirror: lateralisation of response to social stimuli in tadpoles of five anuran species. *Behav. Brain Res.* **134**: 417-424.
59) Vallortigara G, Rogers LJ, Bisazza A, Lippolis G and Robins A (1998) Complementary right and left hemifield use for predatory and agonistic behaviour in toads. *Neuroreport* **9**: 3341-3344.
60) Malashichev YB (2002) Asymmetries in amphibians: A review of morphology and behaviour. *Laterality* **7**: 197-217.
61) Malashichev YB and Wassersug RJ (2004) Left and right in the amphibian world: which way to develop and where to turn? *Bioessays* **26**: 512-522.
62) Yamashita M, Naitoh T and Wassersug RJ (2000) Startle response and turning bias in *Microhyla tadpoles. Zool. Sci.* **17**: 185-189.
63) 松井正文 (1996) *両生類の進化* . 東京大学出版会 , 東京 .
64) Toyoizumi R, Mogi K and Takeuchi S (2000) More than 95% reversal of left-right axis induced by right-sided hypodermic microinjection of activin into *Xenopus* neurula embryos. *Dev. Biol.* **221**: 321-336.
65) Toyoizumi R, Ogasawara T, Takeuchi S and Mogi K (2005). *Xenopus nodal related-1* is indispensable only for left-right axis determination. *Int. J. Dev. Biol.* **49**: 923-938.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：377-381 (2017)

■教育論文■

動物学の基礎を大学初年次で学ぶということについて

豊泉龍児 [1, 2]

Introduction to Zoological Science for Freshmen and Sophomores

Ryuji Toyoizumi[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: toyo-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: What is the best way to study zoology? Zoology is one of the biggest fields of biology, and it is a challenging problem for lecturers to guide first and/or second year students in order for them to grasp and comprehend zoology with interest. Students have a limited amount of time to study zoology with reference to the other fields of biology. On the other hand, modern zoology even covers phylogenetic genomics and molecular embryology, which are difficult to comprehend without deep insights into the relationships between molecular biology and the organisms as integrated molecular machines. In the current field of biology, enigmas of nature should be unveiled using cutting-edge biological methods. Under such circumstances, sophisticated principles should be incorporated into the syllabus of elementary zoological lectures. Here, I wound like to introduce the contents and composition of my lecture: "Basic Zoology", as an outcome of my continuous efforts as one of the lecturers in this field, and significant feedback from the earnest freshmen and sophomores present in my class.
Keywords: Zoology, Animal Diversity, Phylogeny, Ontogeny, First/Second Year Student

はじめに

担当科目の「基礎動物学」の講義担当を通じて、動物学の基礎を大学初年次生に学んでもらうにあたり、どのような知識内容がふさわしいか、また、授業運営をどのようにするべきか、毎年自問自答している。本稿でその授業内容について紹介し、考察を加えたい。神奈川大学の理学部生物科学科で動物学を学ぶことの意味は何か？というテーゼを、第 1 回講義の冒頭で履修生諸君にぶつけている。講義担当者なりの回答としては、「動物学についてバランスのよい知識を備え、生物学について確かな批判力がある市民をひとりでも多く排出することが大事なんだ。今は、市民がパブリックコメントの形で、自然科学と人と自然との関わりを、行政に対して盛んに情報発信している時代である。したがって、皆さんがたとえ動物学の研究者にならずとも、分野の違う会社に勤める会社員になっても、バランスの良い教養を生物学全般について備えた一市民であることが、生物学や生き物たちの将来にとって大事なんだ。」と履修生諸君に訴えている。神奈川大学の理学部生物科学科の学生諸君の進路としては、学部を卒業して就職する人が 7-8 割、大学院に進む人が 2-3 割であるので、両方の進路を意識しながら、生物科学を専攻する学生としての気概を持ってほしいと願いながら、語りかけている。

「基礎動物学」の講義の到達目標にからめて、(1) 生物学の各分野の知識の結びつけ、(2) ひとつひとつの生物学的問題の掘り下げ、(3) 能動的かつ主体的な学び ... の 3 点が、高等学校までの「生物の学習」に加えて大学生としての「生物学の学修」で強化すべき点であると履修生諸君に訴えている。そのため、宿題を 15 回の講義の中で 4-5 点出し、動物学の最新のトピックスに関連づけて、専門書やインターネットを参照した自分なりの調査で、回答を探してくるタイプの課題を宿題として課している。

「基礎動物学」の講義の流れと説明内容について

2016 年度までの「基礎動物学」は、「基礎植物学」

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

とともに、1 年次前期の第一セメスターにて開講されており、同セメスターに開講される生物科学科学生の必修科目である「生物学概論 I, II」と同時進行で講義がなされていた。講義開始時の授業アンケートでは、履修生の中には高等学校で生物を学んでこない学生が一定数いることが例年把握されていたので、生物界＞動物界＞真正後生動物＞各動物門、、、との絞り込みの形で授業を進めていた。そのことは、履修生への授業終盤での授業アンケートによると、よく伝わっており、一定の理解が得られていた。

しかしながら、「生物学概論 I, II」での筆者の担当セクションとの同時進行による混乱を指摘する声が寄せられていた。従って、2017 年度からは、1 年次後期科目にセメスターを変更させていただくことにした。

動物学の講義の起点について

動物学の講義の起点については、以下のように考えている。動物学 (zoology) は、古くて新しい学問分野である。講義の序盤で、動物園の話をしている。我々人間は、ヒトという生物種であり、自然の一部をなす多様な動物にとりかこまれている。人間は、様々な動物を一カ所に集め、そこから多くのことを学び取ろうとしてきた。動物園 (zoo) を表現する単語の一つに、zoological garden, zoological park がある。動物学の庭、動物学の公園である。岩波書店「生物学辞典第 4 版」によると、1753 年に開園した、ウィーンの Schönbrunn 動物園が最も古く、1828 年開園のロンドン動物園や、1838 年開園のアムステルダム動物園も古い。日本では、1882 年に開園した上野動物園が最も古い。明治 15 年のことである。そのような話から、多様な動物を知り、その科学的な分類を先人たちが試みてきたことに話をつなげている。

高等学校で学ぶリンネの二名法を復習しつつ、レガシーな説となったホイタッカー (Robert Harding Whittaker) の五界説、ウーズ (Carl Richard Woese) の 6 界説、定説となったウーズの 3 ドメイン説について紹介している。IT リテラシーを磨くことが、大学卒業直後から会社員として必須の課題であると伝えた上で、文献検索の技術を磨くことが、インターネットの大海に溺れぬ航海術を身につけることになると激励し、ウーズの 3 ドメイン説の原著論文を調べてくることを宿題にしている。一見すると初年時学生に難しすぎる課題にみえるが、ウーズのフルネームの英文綴りを調べること、3 ドメイン説の英語の綴りをフレーズ検索することの 2 点をヒントにすると、すんなりと宿題をこなしてくるのは、デジタルネイティブ世代と呼ばれる現在の若者の IT スキルの高さの証左なのだと思われる。

動物の定義と、それに先立つ生物の定義について

まず、動物の定義に先立ち、生物の普遍的な定義について、「マイコプラズマからメタセコイヤの木にまで共通する、生物の普遍的な定義とは何か？」との小テストの実施ならびに答え合わせを通じて、ゆっくりと考えさせている。答え合わせに絡めて、ウイルスは多くの点で生物の定義の適用対象外であることを気づかせている。さらに、ミミウイルスなどの巨大なウイルスの発見が、既存のウイルスの定義を、さらにはウイルスが非生物であるとの定義をも揺らがせていることを、宿題の形で気づかせている。その答え合わせを通じて、巨大ウイルスが第四のドメインであるとの主張とその根拠を紹介し、関連書籍 [1] を紹介している。組換え DNA 実験に関連して、いわゆるカルタヘナ法では法概念として、ウイルスを生物の範疇に入れていることも紹介している。

次に動物の定義についての説明に入り、いくつかの代表的な教科書や、アメリカの教材サイトの BioEd Online (http://www.bioedonline.org) などから動物の定義についての説明を集めて、標準的な動物の定義について考えさせている。また、動物の定義にかかわる英単語は基幹的な単語であるので、英単語としても覚えさせている。2015 年度までは、日本発の素晴らしい生物学学修ポータルサイトである Jabion の記載についても随所で触れてきたが、Jabion が閉鎖されてしまったようなので、残念である。復活を切に望みたい。

拡張された動物の概念である、一部の単細胞生物を含む Holozoa についても説明しているが、これについては、履修者がよく理解できておらず、さらなる説明の工夫が必要であると反省している。一方、後述の襟鞭毛虫を含めたオピストコンタ (後方鞭毛類) の概念については、アメーボゾアやユニコンタとともにセットで理解させているが、動物らしい動きを伴った動画を見せたり、授業中に模式図を描かせるなどすると、よく理解するようである。

動物の起源について

Nicole King 博士のグループの襟鞭毛虫の研究を参考に講義している。すなわち、古来から襟鞭毛虫が群体を形成することが後生動物の起源となっていたのではないかとの指摘があったが、襟鞭毛虫 *Monosiga brevicollis* の全ゲノム解読 [2] の論文が決定打となり、そのような予想を強く支持する結果が得られたことを詳細に紹介し、ゲノム解読が、動物の由来や高次

分類に関する研究に対して威力をもつことを示している。

これに先立ち、原生動物界が単系統ではないことを示し、動物と植物の境界に位置すると考えられていて、興味深い食性や生活環をもつハテナ *(Hatena arenicola)* が日本の筑波大学の井上勲先生の研究グループの当時大学院生だった岡本典子博士によって発見されたこと[3]を紹介し、生物学におけるサンプリングの重要性を訴えている。

中生動物

二ハイチュウに代表される中生動物は､頭足類(イカ、タコの仲間)の腎臓に寄生する、数十個の細胞からなる、特異な動物である[4]。ヘッケルの昔から、その分類学的な位置については興味がもたれてきたことについて触れ、細胞数が数十個であっても、立派な多細胞体制を備えた動物であることを強調し、多細胞体制を備えていることが、動物の定義のひとつであることを再確認させている。

平板動物(板形動物)について

体軸を持つ動物である真正後生動物の一般論の説明の後に、平板動物については、ほぼ1回分の講義時間を割いて説明している。平板動物は、おそらく5種類の細胞から構成され、背腹の区別はあるものの、前後軸、左右軸はない異端の動物である。現段階で、平板動物門には、*Trichoplax adhaerens* の1種しか含まれていない。これもまた特異な事態である。平板動物の研究でも､ゲノム解析が強力なツールとなっていること[5]を納得させている。

筑波大学の中野裕昭博士が、日本の様々な海域の沿岸部から平板動物の採取に成功したとの論文[6]とその新聞報道について触れ、平板動物が、どこか見知らぬ外国の遠くの海域だけの話ではなく、本邦沿岸の話でもあり、日本から発表されている研究があることを伝えて親近感も持たせている。

冠輪動物と脱皮動物

数年前の高等学校の「基礎生物」「生物」の学習指導要領の改訂と教科書の抜本的な改訂を経て、高等学校の「生物」の教科書に、遂に動物分類学における冠輪動物と脱皮動物の概念が記載されるようになった。新旧の動物の高次分類の表を見比べて、くどいくらいに、どの動物門がどこに移動したのか、相違点は何であるのかについて説明し、冠輪動物と脱皮動物の主要な特徴を説明している。冠輪動物の説明に入ると同時に、触手冠動物を具体例の写真や模式図を見せつつ紹介し、ゴカイなどの担輪子幼生について説明している。また、担輪子幼生については、2列の繊毛帯がからだを取り囲んでいることに注意喚起し、脊索動物の神経系形成に関するGarstangの仮説について言及している。

宿題としては、冠輪動物と脱皮動物の概念の起点となった論文を探査し、その原著論文の著者、題目、掲載雑誌、掲載年、巻号を調べて、論文の概要についてA4で1-2ページで簡潔に記すように指導している。原著論文を探すこの宿題については、履修生諸君はとりわけ熱心にレポートを書いてきてくれている。

脊索動物について

日本はホヤの優秀な研究者を多数輩出しており、日本語の報道記事やネット上のコンテンツが豊富にあること、またフロリダナメクジウオの全ゲノム解読の論文が日本語でもネット上で詳細に紹介されていることから、履修生が発展的な課題に取り組みやすい環境が整っているように感じている。

ホヤやナメクジウオのゲノム解読の結果[7,8]が、尾索類、頭索類、脊椎動物の系統関係について従来の考え方に変革をもたらしたことを紹介している。また､故-大野乾(すすむ)博士の全ゲノム重複仮説(2R hypothesis, Ohno's hypothesis)[9]が、ホメオボックス遺伝子などについてナメクジウオと脊椎動物とで相同な遺伝子のシンテニー解析や、その四倍化から支持されていることを紹介している。地質学的な年月の流れは染色体の再編成をもたらすには十分な長さであり、現生の脊椎動物や原索動物の染色体構成を比較参照すると、脊索動物のプロトタイプの染色体構成をも導きうることを紹介している。

ついで、尾索類の自然分類について紹介し、サルパや幼形類(Larvacean)など、ホヤの仲間の濾過摂食者としての多様な生き様とボディプランについて紹介している。オタマボヤのハウス形成の動画やサルパが海中をジェット水流を噴出して泳ぐ様の動画は、履修生諸君にとって興味深いようである。

脊椎動物については、1年次前期セメスターで開講されている筆者の担当科目のひとつである「生物学概論II」で相当な講義時間を割いて説明している。脊椎動物の多様な発生様式と初期発生、器官形成については、筆者の担当科目の「動物発生学」と「生物科学演習B」で紹介している。しかしながら､「基礎動物学」の観点から、もっと、脊椎動物について講義時間を割くべきかもしれない。

授業運営について＝基礎動物学担当教員の気づきと、担当教員が履修生から学んでいること

授業中の小テストの実施について

神奈川大学の講義は、2017 年の現段階で、1 コマ 90 分である。学生の集中力が切れないように、また、授業中に個々の履修生が主体的に授業に参加するように、スライド 10-15 枚に 1 問程度、授業全体で 2-3 問程度、論述の小テストを毎回実践している。小テストは必ず次回の授業で答え合わせをしている。加えて、小テストが、そのままの形で、あるいは多少改変の上で中間試験や定期試験に出題されることがあると伝えた上で実施している。実際、小テストの内容を定期試験等に出題することが多々ある。

毎回の授業の冒頭では、必ず小テストの答え合わせを行っている。その際、履修生の解答をそのままで、あるいは若干のペン入れをして解答としての完成度を上げ、かつペン入れをしたことを断った上で紹介している。個人情報保護の観点から、小テスト用紙は筆者の独自フォームのものを用いて学籍番号は書かせていない。誤答であっても注意喚起をするのにふさわしい答案については、名前を伏せて当該学生に恥をかかせないように配慮して紹介している。良い解答をした履修生諸君を失望させないように、必ず全員の答案を授業前に一読した上で、最も良い解答を選りすぐり、紹介している。解答のパターンがいくつかの類型にわたる場合には、それらを 2-3 通ずつ紹介している。授業中の小テストの答え合わせは、短い場合には 5 分程度、かなり解答パターンが分かれる場合には、あるいは小テストの問題が 3-4 問になった場合には、15 分程度かかっている。答案は、最も優良な解答例は全文を数行にわたり読み上げることがあるが、2 人目、もしくは 3 人目以降の答案紹介に際しては、コアな部分だけをピンポイントで紹介し、時間の節約を図るとともに、履修生に印象付けするようにしている。とても頑張って解答を書いてきたが、時間の都合がある場合には、名前だけを紹介して激励することもある。前回の小テストの解答紹介は、前回の授業との接続は良くするが、毎回のシラバスに則った授業の新しい説明の開始時刻がまちまちになってしまうのが悩ましいところである。解答パターンがいくつかに分かれる場合でも、1-2 通程度の紹介に止めるべきかもしれない。

授業中の小テストは、授業時間内に解答することを原則としているが、終了時刻になっても取り組みを続けたい場合には、教員室のポストに次回授業の前日の夕刻までに投函すれば、講評の対象にすると伝えている。実際、時折そのような形で、小テストについて、粘りに粘って、びっしりと解答してきて、履修の姿勢を見せる学生がいるのは教員として襟が正される気持ちになる。また、多くの履修生が解答不能に陥った場合には、授業の最後の 5 分程度を再挑戦時間として設け、授業全体を聴講した上で、そこで再度解答を試みさせる形にし、「投げ捨てない、最後まで考える姿勢」をもつことを指導している。

学術用語の英単語試験について

近年、履修生の高等学校までの履修内容が多様化し、また多様な学力的特性の学生が生物科学科に入学してくるようになった。さらにアジア圏、特に中国、韓国、フィリピン、マレーシア、ベトナムなどからの留学生が数名、履修登録するようになってきた。低学年の学生にも、なるべく国際的な視点から生物科目を履修してほしいとの願いから、動物学の学術用語を英語で学ぶ出発点として、英単語試験を 15 回の授業で 2 回程度、解答時間 10 分程度、1 問 1 点で 20 問程度で実施するようにしている (2014 年度から)。動物学の英単語の接頭辞、接尾辞の語源について触れ、これらが一般的な英単語にも多々用いられていることについて言及し、授業中にも動物学用語の英語綴りを積極的に板書や映写資料に併記するなどして、興味を引くように努めている。

おわりに

豊饒な動物学の内容について、その面白さと意義深さを語り尽くすには、15 回の講義ではとても時間が足りない。では、どうするか ... という対策の一つとして、他の講義科目や演習科目との連携と接続が鍵ではないかと考えるようになった。

ここ 3 年余の試みとして、「基礎動物学」や、2 年次科目として筆者が担当している「動物発生学」の授業の内容に関連して、筆者の研究室の院生や卒業研究生に講義に関連する自分の研究内容の研究紹介をしてもらい、「この研究について、講評ならびに次の一手を一緒に考えて小テスト用紙にてお伝え下さい。」という履修生参加型のミニ研究発表会を行なっている (図 1)。例えば、2017 年の春季には、心臓の発生についての講義のさなかに、原始心筒や腸管のルーピングについて研究している筆者の研究室の大学院生に研究紹介をしてもらった。

履修生の感想としては、「研究発表を聴いて、初めて動物分野の卒業研究がイメージできた。」との記述が数多く出てくる。これは筆者にとって反省すべき点となっている。何故なら、筆者が担当する「基礎動物学」や「動物発生学」の講義を履修してきた学生諸君が、それらのコンテンツの中からは、自らが

図 1. 講義内容に関連した自分の研究成果の発表をする大学院生．履修生の聴講態度は良く，感想文を通じての建設的な研究提案も出てくる．

4 年次に進級して卒業研究を着手した際の研究のイメージを持ち得ていなかったことになるからである。

すでに「基礎動物学」の講義内容は盛りだくさんになり過ぎている感があるが、どこかを圧縮か省略して、研究の流れがわかるような、2-3 の動物学のトピックスの研究史の紹介を授業項目に加えることを考えている。

また、研究の総和として動物学の学問分野が成り立っていることが、履修生に伝わっていないのではないかとの惧れも持っている。対策を考えたい。

一案として、1 つの担当科目としての講義の持ち時間、筆者の教員としての持ち時間を意識しつつ、生物科学科の教員の方々の講義のシラバスをよく読み、情報交換し、多数の講義を結節点とするネットワークを構築していきたい。そう考えつつも、既存の生物学的知識 / 方法論のネットワークをさらに逸脱して新しい分野の構築を主導するような革新的な研究者となる卒業生がいつか神奈川大学理学部生物科学科から出現することを期待している。本学科は比較的新しい歴史の中で多数の教員や研究者を輩出していると思えるので、すでに新しい生物学の形成に参画している卒業生がいらっしゃるのかも知れない。そう思いつつ、本稿の筆を置く。

謝辞

記念すべき総合理学研究所 (旧 - 知識情報研究所) の 30 周年記念特集号において、本稿の執筆の機会を与えてくださいました総合理学研究所所長 川本達也先生、編集委員会の先生方、所員各位に感謝いたします。

文献

1) 武村政春 (2015) *巨大ウイルスと第 4 のドメイン 生命進化論のパラダイムシフト*．(講談社ブルーバックス . ISBN-13: 978-4062579025)．講談社，東京.
2) King N, Westbrook MJ, Young SL, Kuo A and other 32 coauthors (2008) The genome of the choanoflagellate *Monosiga brevicollis* and the origin of metazoans. *Nature* **451**: 783-788.
3) Okamoto N and Inouye I (2005) A secondary symbiosis in progress? *Science* **310**: 287.
4) Furuya H and Tsuneki K (2003) Biology of dicyemid mesozoans. *Zoolog. Sci.* **20**: 519-532.
5) Srivastava M, Begovic E, Chapman J and Putnam NH, et al. (2008) The *Trichoplax* genome and the nature of placozoans. *Nature* **454**: 955-960.
6) Nakano H (2014) Survey of the Japanese coast reveals abundant placozoan populations in the Northern Pacific Ocean. *Sci. Rep.* **4**: 5356.
7) Dehal P, Satou Y, Campbell RK, Chapman J and other 83 coauthors (2002) The draft genome of *Ciona intestinalis*: insights into chordate and vertebrate origins. *Science* **298**: 2157-2167.
8) Putnam NH, Butts T, Ferrier DE, Furlong RF and other 33 coauthors (2008) The amphioxus genome and the evolution of the chordate karyotype. *Nature* **453**: 1064-1071.
9) Ohno S (1970) *Evolution by Gene Duplication*. Springer-Verlag, New York.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：383-387 (2017)

■教育論文■

生物科学科における観察実習の変遷と文部省版「自然の観察」が求めたもの

日野晶也 [1, 2]

A Concise History of the Training Course of Observation in Department of Biological Sciences, Kanagawa University and the Concepts of Natural Education

Akiya Hino[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: aky-hino-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: A short history of our Department of Biological Sciences and descriptions of the curriculums of the training courses in biology with observations are provided. These classes of the Biology Laboratory I,II and Biology Practice A,B,C are all included in the training program of observation. According to the syllabus of these classes, the concepts of natural education suggested by The Ministry of Education are conserved in our department. The academic rubric system was already introduced in our program at the end of the last century.
Keywords: observation, training course, biology laboratory, biology practice, academic rubric

はじめに

平成元年（1989 年）に創設された神奈川大学理学部が開設された当初には「理科」の教員免許を取得できなかったと著者は記憶している。1 年次後期に開講される「基礎生物学実習」や 3 年次前期に「応用生物学実習」は開設時の教育課程には存在した。しかし、開設後に教職課程の申請をしたために、改めて担当教員の審査を受け、「教職用生物学実習」が開講された。この科目が教授会の開催時間帯の水曜日午後に設定された。開設時に講師であった著者は新設された「教職用生物学実習」の担当となった為、1 年目は教授会に参加できたが、2 年目から一時期この実習と重なる教授会に出席できなかった。総合理学研究所開設 30 周年を記念する本稿では、著者が関わった生物の観察実習の変遷を記すとともに、我々が実施してきた観察実習における教育目標と手法について、昭和初期に文部省によって発刊された教師用「自然の観察」（図 1）[1,2] に示されている内容との比較・検討を試みる。

応用生物科学科時代の生物学実習

現在の生物科学科でも開講されている「基礎生物学実習」は、学科創設当時から大きな改訂をせずに授業計画・運営がなされている。1 年後期月曜日の午後 3 コマを実習に当てている。15 週を 3 つに分け、最初に生物化学領域の基礎実験で測定技法と統計処理を含む集計方法とレポートの作成法を修得させている。その後は観察を中心に、材料を動物と植物に各 5 週を当て、生物全体の観察とスケッチ、動物の解剖、植物では厚切り切片を作製して顕微鏡観察を行っている。先に述べたように、教職課程申請が認められた当初には、理科の教員免許取得志望者への必修科目として、2 年生前期水曜日の午後 3 コマで開講した時期がある。この実習では、中学「理科」と高校「生物」を意識して、教科書にある実習内容を多く取り込んだものとした。例えば、実験室内での実習だけでなく、キャンパス内の土屋の森付近にあった荒れ地（現在は農業サークルの畑）を利用した「層別刈り取り」や、学外に出かけて座禅川、金目川、水無し川にスタッフが出かけて採集してきた「水生動物と水質の関係」などの実習項目も置いた。これらは次に述べる野外実習へ展開していった。

野外実習

完成年度を迎えた平成 5 年度からは 2 年次の夏季集

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

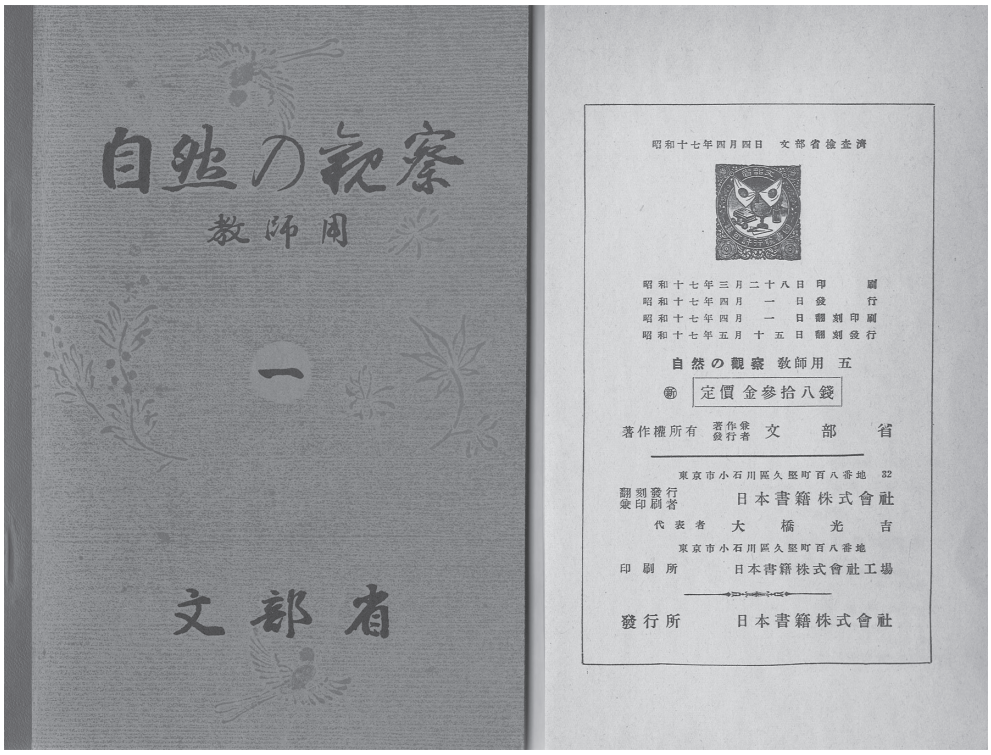


図 1. 文部省「自然の観察」の表紙と奥付 [1].

中実習を新設した。これは先に述べた教職用の実習が「基礎生物学実習」に吸収されるとともに、「教科教育法」のⅢおよびⅣで教職に必要な内容での実施が可能となったからと推察できる。このようにして、他大学の生物系学科でも選択実習として開講されている野外実習が実施されるようになった。大きく分けて植物を扱った草原や森林を対象とした「野外実習」と動物を扱った「河川実習」と「臨海実習」がある。

特に「臨海実習」は、平成元年に入学した 1 期生を対象に、正規の科目として実施する以前の 1990 年に、5 月の連休を利用して真鶴にある横浜国立大学附属の臨海教育施設を利用して実施された。初期は磯採集を中心とした動物の分類と観察を中心としたもので、採集後に動物をキャンパスの実習室に持ちかえってスケッチさせたこともある。カリキュラムに無くても臨海実習を実施できたのは、竹内重夫先生を中心として動物学分野の担当教員が、理学部であるからには是非「臨海実習」を実施する必要があるとし、その呼びかけに多くの学生が答え積極的に参加したこともある。このようにして開始された「臨海実習」は改定された課程表では夏季集中科目となり、小笠原強先生が実習機材を真鶴実験所持ち込んで実施した動物生理の実習、著者が担当したウニを用いた受精と発生の観察実習さらには鈴木祥弘先生が担当されたプランクトン採集と観察も行われるようになった。動物分類が専門の速水格先生が着任されてからは、磯採集だけでなく図鑑を読みながらのスケッチと分類に力点がおかれる実習となった。

具体的には、2 泊 3 日の実習前に動物分類を調べてレポートを持参したもののみを実習に参加させ、実習後には最低 5 動物門を代表する動物のスケッチ 30 枚を動物の系統図と関連付けして纏めるレポートを提出させる内容となっていった。金澤謙一先生が着任されてからは、初日だけでなく 2 日目も磯に出て動物採集とともに現地生態の観察を行い、その結果を採集場所の状況をレポートに記載させるようになった。夏季に臨海実習を行うとオープンキャンパスや入試問題の作成、座学集中講義と重なるため、2006 年以降は後期開講科目としたが、特例として 3 月の卒業式前後に実施することにした。その為、原則として 2 年次の履修科目として指定し、3 年生以上には進級や卒研着手の単位認定には使用しない旨了解を得たうえで実施している。2011 年 3 月に東日本大震災の直後には卒業式と入学式が中止され、臨海実習も実施が見送られた。しかし、この年の 5 月に連休を利用して開設当初と同様に採集後動物をキャンパスに持ち帰ってスケッチを行った。このように、臨海実習には、正式な教育課程表になかった 1 期生から継続して開講している。

臨海実習以外にも夏季休暇を利用した集中実習が継続して行われている。小笠原先生が主担当されて

いる、河川環境や生態調査を行う「河川実習」や鈴木季直先生が開設された「電子顕微鏡実習」などがある。この他、学芸員課程の科目として平塚港沖でのドレッジで得た海底に生息する動物を分類し標本を作製する「博物館実習」も金澤謙一先生が中心となって実施されている。

生物科学科となってからの生物学実習

平成13年（2001年）4月に応用生物科学科は学科名称を生物科学科とした。学科名変更は学科開設当初から話題となっていた。当時の文部省での設置審査に当たっては学科の英文名称は審査対象となっていなかったので、1989年4月に開催された理学部の第1回の教授会で、初代の理学部長藤原鎮男先生が、「我々で自由に学科の英文名称を考えて良いので、これを最初の審議事項としよう」と宣言されたのを良く覚えている。その場で学科に分かれての会議となり、応用生物科学科であっても将来を考えてBiological Sciencesとすることになった。学部1期生の卒業とともに開設された大学院課程では、申請時から名称を生物科学専攻とした。英文名称では先に生物科学科としていた訳である。

生物科学科になっても、1年後期の基礎生物学実習―現行では「生物科学実験Ⅰ」、3年前期は生物科学実習―現行では「生物科学実験Ⅱ」として、観察を主とする実習では内容に大きな変動はなかった。特に、植物を材料に観察させる実習では、種子植物を材料に植物体の全体像から始まり、根、茎、葉、花、果実の順にスケッチをさせ、必要に応じて切片を作成させ生物顕微鏡を用いた観察を行っている。

一方、動物の観察は別に述べる様々な社会的な要因もあり、観察する生物が変更されてきた。初期にはラットやマウスを材料にして、学生自身に麻酔や頸椎脱臼等による屠殺から始めて、数回に分けた解剖実習を行っていた。教職課程での必修科目となってから、他学科の学生もマウスの解剖を行うこととなり、生理的罪悪感から屠殺できないと訴える学生が出始めた。そのような場合は、豊泉龍児先生をはじめとする担当教員が麻酔・屠殺して解剖をさせていたが、ついには開腹の際に失神する学生が出てきた。ある年は2週間のうちに3名もが失神し、6号館1階の実習室に救急車が横付けする事態となった。また、この頃から動物愛護団体から動物実験に対する非難が教育界におよび、中学・高校を含む、多くの教育機関で哺乳類を材料にした解剖を正課の授業では行わないようになってきた。

そこで、材料を魚類の解剖、発生中の鶏卵からニワトリ胚を取り出して観察させるように変更していった。筆者はウニやヒトデを用いた受精と発生の観察実験を実施した。大平剛先生が着任されてからはクルマエビやハマグリを材料にした解剖実習も行われている。実験動物愛護法が施行されて以来、研究も含めて生物科学科は両生類以下の動物を材料にする方針となっている。要するに解剖する動物は、食用となる動物が無難である時代となった。

「山の体験学習」と「自然の体験学習」

これまで述べてきた実習科目は全て生物科学科に所属する学生の必修科目であるが、湘南ひらつかキャンパスでは、自然観察法を修得させ、また自然と人間との関わりを学ばせるための一般教育科目として、理学部の他学科と経営学部の学生をも受講対象とした科目も開講されている。

2008年度に当時の中島三千男学長、杉谷理学部長および山岳部OBの菊池、落合両氏の協力により「山の体験学習」が開設された。この授業も夏季集中講義として2日間の座学、大山登山で最終日には発表会を行い、2単位が得られる一般教育科目自然の分野として開講した。座学では、浜口先生に「大山の自然」、清田先生に「大山の形成過程と地質」工学部応用化学科の井川先生に「酸性霧の形成と大山での生態系への影響」、山岳部と保健室に講義をお願いして「登山に必要な健康管理・危機管理」について学ばせた。さらに、三角布の使用や簡単な救助訓練をサーカムホールで行った。登山当日までに100名を越える受講者を12班に分けたグループ活動させ、登山計画の作成とともに登山当日や発表会での役割分担を決めたうえで、大山登山を実施した。最終日には班ごとに発表準備の後、持ち時間15分程度で各班、全員による発表を実施した。これらの結果は報告書として纏められている。

「山の体験学習」は2014年度から全学的に導入された、共通教養科目の自然の分野の一つとして、前期と後期、それぞれ15回の授業をキャンパス内で実施する「自然の体験学習」へ受け継がれた。これは、2008年に特任教授として元平塚市博物館館長だった来られた浜口哲一先生が、着任直後からキャンパス内で撮影された生物の写真と観察記を「生きもの歳時記」を参考[3]に企画立案された授業である。この冊子は、平塚図書館に掲示されていた同名のポスター掲示をA4版1ページで毎月ほぼ3枚、通算86ページの観察レポートを纏めたものである。この授業では、初回は自然観察について基礎を学び、それ以降は天候が許す限り教室を出てキャンパス内で自然観察を行っている。学生に解説をしながら動植物の観察をし、フィールドノートに観察地点の位置や周囲

の環境をメモさせ、携帯を用いて写真撮影をさせておく。数回自然観察会を行って材料が集まったところで、11 号館のＰＣ教室での授業を行い、レポートの作成法を教える。レポートには写真の他、被写体に関係する情報と観察を記録させる。これを基にしたレポートを dotCampus に投稿させる。フォーラム（掲示板）機能を利用して、教員がレポートにコメントを投稿し、このやりとりの様子を全員に公開する。学生は自分のレポートへのコメントだけでなく、他の学生と教員のやり取りを参考にしながら、提出したレポートの改訂版を提出する。推敲と改訂を少なくとも 2 回は実施し、提出された 2 ～ 4 枚のレポートにより評価を行っている。観察会だけでなく、前期には野草料理、田植えと植樹、後期にはドングリ拾いと種まき、稲刈りや味噌作りの体験をさせている。2016 年 3 月には、松本名誉教授が図書館に掲載した「ビオトープの四季」と学生がこの授業で作成した観察レポートを編集した「キャンパスの四季」[4] を編集した。今年度からはこの冊子をいわば教科書に「自然の体験学習」を継続している。

教師用「自然の観察」に示されている内容と理学部の観察実習

これまで、生物科学科の教育課程の中で、特に観察を主眼とした実習の内容と歴史的変遷を紹介してきた。結論的に言えば、学科創設以来、特に観察に重きをおいた実習に関して材料が変わっても、教育の目的「自然をありのままに捉え、生物の生態、構造、機能を読み取る力をつける」としたことは一貫していた。ここで改めて、我々が実施してきた観察実習の教育目標と文部省が編纂した「自然の観察」教師用に記載された内容の比較検討を試みる。

「自然の観察」（図 1）[1] は 1941 年に国民学校低学年理科の教師用書をした文部省が発行したものである。しかし､太平洋戦争後 1945 年に進駐軍の命令で、各教科の教師用指導書とともに、学校現場で廃棄されることとなったものである。しかし、本書の内容はその後も高く評価され、2009 年には日本初等理科教育研究会が復刊企画し、現在でも入手できるようになった。本書には、理科教育の現場で常に意識しておく必要な事項が示されている。例えば、文献 2) の総説 12 ページには『ものごとの真の姿をつかむには、ものごとを全体的に考察し、ものごと自体のもつ第一義的なものを、くもらない心にうつり第一感として把握しなければならない。即ち、ものごとにたいして、素直な心で働きかけ、そのありのままの姿を伝えなくてはならない。かような心の働きは、すべての仕事のもとになるものであって、分析的論理的な推究もその過程に絶えずこの働きが伴うことによって、正しい方向に向かうことが出来、また、このこころの働きによって発展・創造も可能となるものである。』との記述がある。20 世紀の前半にこの冊子で述べられている全体的直感的把握の重要性は、自然科学が飛躍的に発展した現在でも全く変わらない。むしろ、情報化社会となった現代だからこそ、直面する問題（ものごと）に対応するには、このような把握力が必要とされている。現在の科学教育の現場では、とかく知識の習得を求めるが先に立ち、知恵を生む考える力をつける余裕がない。生物教育における「観察」は、先に述べられた全体的直感的把握力を修得させる良い手段と考えられる。理学部生物科学科の教員は、実習にあたって、前世紀から培われてきた観察の重要性を強く意識して、学生を教育してきた。これは、我々教員が学生時代受けた体験をもとに学生の教育に当たっているからこそ、この一貫性が保たれていると考える。

生物科学科で行っている学生実習は、教職用の教科教育法ⅢおよびⅣ以外、全て実習書が準備させている。特に 1 年後期に開講している基礎実習は、担当者が変更されても、内容が代わることは無い。

これは、当然のことのように思えるが、学科創設期の試行錯誤を経て本学の状況に最適な形になり、ほぼ完成形に近いと評価できる。それとは対照的に、ここで紹介している「自然の観察」は教師用だけが編纂させていて、生徒児童が使う教科書は発行されていない。具体的な例は豊富に紹介されているが、その地方や時期、指導者に多くが任されていたのである。但し、理科教育における観察の重要性については、広く受け継がれていると思われる。

平成に入ってから初等教育から高等教育に至るまで各教科科目の指導要領が大きく 2 回改定された。現在では、初期に導入された「ゆとり教育」の見直しが行われ、教員内容の充実とともに、主体的な学習を求められるようになっている。象徴的にはアクティブラーニングの導入と称されるものである。理科では、教室内での学習だけでなく、特殊教室での実験や野外での観察も含め、一方的な知識の伝達だけでなく、実験や観察を通してアクティブラーニングが実践されてきた。これは大学での専門教育も同様である。もう一つ教育界で盛んに取り上げられている問題に、アクティブラーニング後の評価法について議論され試行もなされている。初等教育では観点別評価、高等教育ではルーブリックの活用が話題になっている [5]。

生物科学科で行っている実習の評価は、毎週行っている実験のレポートを次の実習前に提出させセメ

スター当たり 10 通以上のレポートを各担当者が採点したものを集計して、担当者が連絡会議を開き議論したのちに、責任者が総合評価を教務に報告している。これはごく一般的な評価法と考えられるが、学科の完成年度が過ぎで、若手教員が評価も任されるようになってから、一つの工夫がなされた。具体的には、実習が終了する時間帯になったころ、スケッチやグラフの作成などの当日の作業が終わったことを確認するためにケント紙やグラフ用紙に検印を押し、検印を得た者だけにレポート提出用の表紙を渡すことにしている。このレポート用紙の表紙には、実験課題名や学生の氏名、学籍番号、実験日の日付や天候などの他に、表紙の下段には以下のような採点欄が作成されている。

表 1. 生物科学科のレポート表紙の採点欄

a		真面目に、また、丁寧に書いてあるか。
b		全課題について記載してあるか。
c		実験の目的、方法、結果が良く分かるように書いてあるか。
d		観察、考察を適切に書かれているか。
e		実験の背景となる事柄をよく勉強し、的を得た書き方をしているか。
f		(自由記載のための空欄)
総点		

提出されたレポートを採点する際には、上記の欄に点数を記入するが、学生には上記の項目を意識してレポートを作成するように指導している。これは、最近話題になりはじめたルーブリック（学習到達度を示す評価基準と尺度をしめした表)である。我々は、ルーブリックの概念が広まる以前から、学生が提出するレポートの表紙を利用して学生に示していたと言える。

おわりに

教師用「自然の観察」[2] 第 5 巻総説、Ⅱ章数理科学指導の精神では第 1 節に理数科教育の意義をのべその目的に遂行のために、第 3 節に指導上の注意事項として以下の項目があげられている。以下一部を当時の雰囲気を残すように著者が変更した新旧かな使いを併用して抜粋する。

『⑴自然に親しみ、自然より直接に學ぶ態度を養ふに努めること。
⑵自然界に於ける事物現象の全體的関連の理解に努め、進んで自然の妙趣と恩恵を感得させること。
⑶植物の栽培、動物の飼育をなさしめ、生物愛育の念に培うこと。
⑷科学的技能の修練に努め、日常生活に実践させるやうに指導すること。
⑸発見・創造の喜びを感じさせ、発見し創造する態度を養うに努めること。』 とある。

上記⑴〜⑸は平成の時代になった現在もこれからも、自然教育に重要な観点である。我々はとかく科学と技術を一体化して科学の応用の面に目を向け指導してきたことを感ずる。これも重要であるが、上記の⑴と⑸は特に最近我々の意識が薄れているように筆者は感じている。

謝辞

生物学実習を担当された先生方をはじめ既に退職された名誉教授の先生方（竹内重夫、翠川文次郎、山本晴彦、服部明彦、鈴木季直、山田敏朗、速水　格、鈴木秀穂)、学科創生期から実習に携われた実習担当者（小笠原強、井上和仁、白木麻里)、自然の体験学習を担当された先生方（木村　功、吉田修久、浜口哲一）の皆様に感謝申しあげます。

本稿で参考にした「自然の観察」[2] は、木村功先生からお譲りいただきました。

文献

1) 文部省 (1941) *自然の観察 教師用*．日本図書印刷，東京市.
2) 文献 1) の復刻刊行会（1974）*自然の観察 教師用（復刻版）*．広島大学研究会，東京.
3) 浜口哲一(2010)*湘南平塚キャンパス 生きもの歳時記.* 日野晶也 編，神奈川新聞社出版部，横浜.
4) 松本正勝（2017）*キャンパスの四季―神奈川大学湘南ひらつかキャンパス―*．日野晶也 編，神奈川大学，横浜.
5) 山口陽弘（2013）教育評価におけるルーブリック作成のためのいくつかのヒントの提案 ーパフォーマンス評価とポートフォリオ評価に着目してー．*群馬大学教育学部紀要 人文・社会科学編* **62**: 157-168.

Science Journal of Kanagawa University **28** (2) ：389-392 (2017)

■総　説■

脈管発生研究のモデル生物：ゼブラフィッシュとメダカ

藤田深里 [1, 2]

Model Organisms for Research on Vascular Development: Zebrafish and Medaka

Misato Fujita[1, 2]

[1] Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Kanagawa University, Hiratsuka City, Kanagawa 259-1293, Japan
[2] To whom correspondence shoud be addressed. E-mail: fujita-bio@kanagawa-u.ac.jp

Abstract: Embryos of zebrafish and medaka are externally fertilized and optically transparent, and so internal formation process of cardiovasculature can be assessed throughout development. This makes the zebrafish and medaka ideal for genetic and experimental embryologic analysis of circulatory and lymphatic systems. Furthermore, powerful forward genetics in both species, species-specific differences in anatomical features, and the phylogenetic distance between the two species, make them well-suited for a comparative approach. This review briefly describes the accomplishments and challenges on using zebrafish and medaka as research organisms to investigate vertebrate cardiovascular development.
Keywords: cardiovascular, development, zebrafish, medaka, teleost

はじめに

ゼブラフィッシュは脈管系研究のための脊椎動物モデルとして非常に有用である。しかし、ヒトを含めた哺乳動物との比較において、例えば卵黄吸収系の血管など、形態的な特徴の詳細を見るとゼブラフィッシュに特異的な形成様式の部位もあることが明らかとなっている。それらの特殊性を相補するモデル生物としてメダカに着目し、血管解剖アトラスの作製や変異体の解析などを行ってきた。他の脊椎動物との相違を理解し、部位特異的な特徴の中での脈管発生の生物学的理解を深めていくことが今後の研究に求められている。ここでは、これまでの脈管発生研究の様々な観点について整理し、ゼブラフィッシュおよびメダカを用いる有用性や留意点について述べる。

ゼブラフィッシュとメダカの特性

ゼブラフィッシュとメダカは小型の真骨魚類で、脊椎動物初期発生の実験発生学的・遺伝学的解析に適した多くの特性を持つ。ともに 4 cm ほどの淡水魚で飼育が容易であり世代交代は 3 ヶ月程度と短く、小さなスペースで多くの個体を比較的安く管理・維持できる。1 つがいのゼブラフィッシュは 1 ー 2 週ごとに交配させると数百個の、メダカは毎日数十個の、約 1 mm ほどの体外受精卵を産む。発生は速く、短時間で器官形成の全行程を観察できる。28 度で発生させた場合、ゼブラフィッシュは約 3 日で、メダカは約 6 日で孵化する。循環系発生研究のモデル生物として最も重要な点は、内皮細胞によって裏打ちされた閉鎖血管系と、それに伴って出現するリンパ管系が魚類で確立されていることにある。それぞれアルビノ系統が確立しており、また野生型についても色素発生の阻害剤を用いて透明な胚を得ることが容易であり、血管系とリンパ管系を非侵襲的に生きたまま観察することができる。また、胚は血液循環を完全に失った場合も、体表からの酸素吸収により数日間正常に発生することができることが知られており、心拍などを実験的に操作した胚における血流の果たす機能や血流非依存的な血管発生を解析するときに特に有用である。

心臓の発生

心臓は他の脊椎動物と同様に、吻側の左右の側板中胚葉由来の前駆細胞群が管状の上皮性原基となり、正中に遊走・融合して外側の心筋層と内側の心内膜

©Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University

層からなる心臓管を形成する。ゼブラフィッシュは受精後 1 日以前に心臓が拍動を開始し、1.5 日頃に各部を分ける彎入が起こり、2 日目までに静脈洞・心房・心室・動脈球が区分され、1 心房 1 心室の基本構造を確立する。メダカでは受精後 2 日以前に拍動を開始し、3 日頃に彎入、4 日目までに静脈洞・心房・心室・動脈球の区分が起こる。

ゼブラフィッシュでは、心筋トロポニン T の変異体 *silent heart（sih）* において心筋の拍動が特異的に阻害されることから、*sih* 遺伝子の翻訳阻害により心拍を実験的に操作する手法が用いられる [1]。血流の有無により血管発生にどのような形態的な変化が生じるか調べることが可能であり、血流がなくても正常なパターンに形成される血管の場合、血流応答による形成様式ではなく、遺伝的にプログラムされた形成様式であることが示唆される。

原始血管路の発生

胴尾部の血管は他の脊椎動物と同様に、主に後側の側板中胚葉に由来する。多くの脊椎動物胚では、卵黄嚢上にて血管血球芽細胞（hemangioblast）に分化後、血管芽細胞・血球芽細胞を経て血管内皮細胞・血球系の細胞へと分化し、この時、卵黄嚢上に部分的に凝集して血島（blood island）と呼ばれる細胞塊を形成する。血島同士がつながることで卵黄嚢上に血管網を形成し胚体内で生じた血管と連絡して初期血管系が完成する。具体的には、心臓から腹側大動脈（ventral aorta）、鰓弓（aortic arches）を通って胴部の背側大動脈（dorsal aorta）、卵黄嚢上との連絡路である横血管（transverse vessel、卵黄動脈 vitelline arteries とも呼ぶ）、卵黄嚢上血管網（vitelline capillary plexus）、血管網のあと心臓に戻す連絡路である辺縁静脈（marginal vein）という一巡の原始血管路を構成する。胎生の動物種ではこれに臍帯動脈と臍帯静脈が加わるが、卵黄は保持しており、この基本形は両生類以上の脊椎動物に共通している。

一方、2 万種以上に及ぶ現存の魚類ではこの原始血管路の様式が多様化している。ゼブラフィッシュとメダカは、多くの真骨魚類と同様に、卵黄嚢上に血島を形成せず、側板中胚葉は正中に遊走・融合して胚体内の胴部腹側に凝集して血管血球芽細胞へと分化を進める。この胴部腹側の凝集を中間細胞塊（Intermediate cell mass, ICM）と呼び、胴尾部の血管系の元となり、さらに卵黄嚢上に血管を伸長して卵黄吸収系の血管も形成する。中間細胞塊の存在に伴って、ゼブラフィッシュでは卵黄吸収のための血管として総主静脈を利用するため、後主静脈も最初に形成されており、脊椎動物に共通の原始血管路パターンとは大きく異なってしまっている [2]。メダカではごく初期において、胚体から卵黄嚢上につながる横血管が遺残的に認められることから他の脊椎動物との相同性を保持していると言える [3]。原始血管路を構成する血管を含め、血管のパターニングについて研究を行う場合は、これら詳細な相違を理解した上で生物種を選ぶ必要がある。

血管発生の順序

原始血管路は卵黄に蓄えられた栄養を吸収して胚体に巡らせるための単純なものである。卵黄は腸の一部であるため、最初の血管は腸系のための血管と言える。卵黄吸収に伴って発生が進むと、体液の恒常性を保ち老廃物を尿として排泄する前腎を発達させるため、腎臓系の血管が出現する。背側大動脈の頭端に前腎の糸球合体が形成され、そこから尾方へ伸びる前腎管に沿って後主静脈が形成され尾静脈とつながった形態になる。こうして、尾静脈、後主静脈、前腎静脈洞、総主静脈を経て心臓へ戻る前腎の門脈系が完成する。その後、胚は餌を得るためあるいは逃げるために骨格・筋とそれらを支配する神経系の血管を発達させる。解剖学的に体壁に位置する血管が主であり、ゼブラフィッシュ胚でよく研究されている体節間血管がこれにあたる。こうして、卵黄を吸収し終えるまでに、胚は、腸系・腎系・体壁の順序で血管系の解剖学的基本構造を確立する。

脈管形成と血管新生

血管系の発生過程は、大きく分けて 2 つの概念で捉えられている。側板中胚葉から未分化な間葉系細胞が生じ血管血球芽細胞を経て血管芽細胞が分化してくる。血管芽細胞が集まり、血管内皮細胞に分化しつつ管腔構造を形成していく。このような過程を脈管形成（vasculogenesis）と呼ぶ。原始血管路は血流が開始する以前から始まり、脊椎動物に共通した形態で形成されることから、形態が遺伝的にも進化的にもプログラムされた脈管形成によるものと考えることができる。また、ニワトリ胚でよく研究されている卵黄嚢上の血管叢も脈管形成と考えられるが、パターンの規則性や決まった形態ではないため遺伝的にプログラムされているとは考えにくい。

発生が進むにつれて酸素や栄養素の要求が増え、新たな血管が形成されるが、その多くは血管新生（angiogenesis）と呼ばれる過程による。既存の血管から血管内皮細胞が増殖し、出芽（sprouting）・分岐（branching）・剪定（pruning）、嵌入（intussusception）などの形態変化を経て高度な血管ネットワークが構築される。融合（fusion）・退縮（regression）なども

含まれる。また血管叢から太さや流れの向きが変化して動静脈に変化していくリモデリング（vascular remodeling）も血管新生の形態変化の一つである。遺伝子によってプログラムされている場合はガイダンスシグナルを探求する研究が進み、血流のメカニカルストレスによる刺激応答による場合はメカノセンサーを探求する研究が行われている。ゼブラフィッシュやメダカでは、血管叢を形成する部位が少ない反面、心拍を実験的に止めても発生が進む特性から、遺伝的にプログラムされた血管形成の研究に有利である。特に胴尾部の体節間血管の血管新生過程はよく用いられている血管系である。いずれにしても、血管発生過程にはさまざまな過程があり、必ずしも脈管形成と血管新生に分類されるものでもなく、また組織特異的・時期特異的にも変化する。

血管内皮細胞の細胞内小器官

血管内皮細胞は、血管生理や血行動態において多機能であるが、細胞内小器官は乏しい[4,5]。膜で包まれた円形ないし楕円形の棍棒状の電子密集体“rod-shaped tubular body”の存在が知られ、ヒトを含めた脊椎動物の動静脈内皮細胞およびリンパ管内皮細胞に認められる。specific endothelial organelle あるいは tubular inclusion と記載されていたが、発見者にちなんでワイベル - パラーデ小体（Weibel-Palade 小体、以下 WP 小体）とも呼ばれる。WP 小体は、生物種、血管の種類、血管の部位、時期によって出現頻度が異なる。酸ホスファターゼ活性が見られないことからライソゾームではないとされる。止血に関与するフォン・ヴィルブランド因子（von Willebrand factor、vWf）の貯蔵・プロセシング・放出に関与し、また、ヒスタミンやエンドセリン -1 などの昇圧因子を内包すると報告されている。WP 小体は、種々の機能を持つペプチドやアミンの貯蔵の場であり、その性状の解明が内皮細胞の持つ血管生理学上のさまざまな機能の解明に重要である。血管内皮細胞が細胞内小器官の少ない構造になる過程や WP 小体の形成メカニズムはまだ明らかではない。

血管を構成する他の細胞

血管内皮細胞は、管腔の最も内側に位置する単層扁平上皮であり、発生につれて外壁を補強する細胞を伴って太い血管を生じる。外側の細胞としては、血管平滑筋細胞、ペリサイト、線維芽細胞などさまざまな種類が挙げられ、血管の種類や太さによって異なる。ゼブラフィッシュおよびメダカ胚ではまだあまり研究が進んでいないが、発生後期において壁細胞が出現してくることは知られている。

リンパ管の発生

リンパ管系の主要な機能は、閉鎖血管系からしみ出た組織間液を血液循環へ戻すことである。哺乳類のリンパ系は体液の恒常性の保持・脂肪の吸収・免疫に必須であり，病理面では癌や浮腫あるいは様々な炎症性疾患で重要な役割を果たす。リンパ管の起源は閉鎖血管系の出現に関与すると考えられ、魚類に遡るが、円口類や軟骨魚類ではリンパ管と静脈が直接連絡するためリンパ洞内に血液を含んでいる。静脈と独立したリンパ管の存在は硬骨魚類から認められる。真骨魚類は、腹腔内色素注入法などにより、血管系とは別のよく発達した脈管系の存在が確認されていたが、リンパ管内皮細胞特異的遺伝子の探求が進んだことでリンパ管発生のモデル生物としての地位を築いている。分子機構を含めて現在特にゼブラフィッシュで解析が進んでいるのは、胸管（thoracic duct）と側腺付近の体壁のリンパ管（parachordal vessel）である[6]。静脈の血管内皮細胞が増殖・遊走してリンパ管内皮に分化するとされ、そのガイダンスに関わる因子としてネトリン因子とその受容体 UNC5B が報告されている[7]。

ゼブラフィッシュ・メダカを脈管研究の優れたモデル生物とした技法

ランダム変異誘発スクリーニング

化学的変異誘導物質 N エチル -N- ニトロソウレア（ENU）を用いて変異体スクリーニングが行われ、多数の心臓・血管・リンパ管発生異常の変異体が単離されている。ゲノムが解読されており、変異体の原因遺伝子を同定することが可能である。原因遺伝子の同定をより効率的に行う目的から、レトロウイルスまたはトランスポゾンを用いた挿入性変異誘発法も開発されている。表現型に基づいて異常を解析し、その原因となる遺伝子を解明するこのような手法をフォワードジェネティクスという。

モルフォリノオリゴによる遺伝子ノックダウン

モルフォリノオリゴは特定の RNA に結合することでたんぱく質の翻訳やスプライシングを阻害する。モルフォリノオリゴを受精卵に注入して特定の遺伝子を阻害し、発生への影響を調べることができる。遺伝子に基づいて表現型を解析していくこのような手法をリバースジェネティクスという。モルフォリノオリゴでは表現型の出現度合いが 100％とは限らず、また、配列によっては効果がない・毒性があるなどが留意点である。前述の sih モルフォリノオリゴなど利用価値の高いものも多いが、非特異性が明らかとなってからは、変異体と同じ表現型を示すこ

とが確認されているモルフォリノオリゴ以外の利用は懸念されている。

ZFN, TALEN, CRISPR/Cas9

特定の遺伝子配列のみを認識するように設計された人工制限酵素 zinc-finger nuclease を使ってゲノム中の標的遺伝子のみを破壊する遺伝子機能阻害の技術（ZFN）が開発され、さらに、TALE タンパク質の DNA 結合ドメインを融合させた人工酵素により高い特異性が実現された技術（TALEN）も開発された。これら 2 つの技法が、1 つのタンパク質であるのに対して、ガイド RNA と Cas9 タンパク質の 2 つの構成要素で標的部位を編集する技法（CRISPR/Cas9）もある。ゼブラフィッシュおよびメダカは、胚性幹細胞（ES cell）の技術がなかったことからノックアウト技術が確立されておらず、モルフォリノオリゴを長く利用してきたが、これらゲノム編集技術が開発されてからは、リバースジェネティクスが飛躍的に進歩した。

Microahgiography

血管内腔に色素を注入する血管造影法で、古典的なベルリンブルーを注入して明視野観察する方法と、蛍光色素を注入して共焦点レーザー顕微鏡で三次元構築する方法とがある。後者は生きたままのイメージングが可能である。この方法を用いてゼブラフィッシュとメダカの発生段階ごとの血管解剖アトラスが作製され、上記スクリーニングで得られた血管発生異常変異体の表現型がより詳細に解析できるようになった。リンパ管の場合は、腹腔に色素を注入すると、異物としてリンパ管内腔に取り込まれることで造影することが可能である。

トランスジェニックフィッシュ

組織特異的遺伝子のプロモーターを緑色蛍光タンパク質（green fluorescent protein, GFP）などの蛍光タンパク質と結合させたものをゲノムに入れ込む遺伝子組換え技術により、血管・リンパ管内皮細胞特異的に蛍光マーカーを発現させて in vivo での形成過程の解析が可能である。血管・リンパ管それぞれ多数の系統が作製されている。

おわりに

以上、脈管発生の研究について、ゼブラフィッシュおよびメダカを用いた解析を中心にさまざまな観点から解説した。全身に張り巡らされた脈管のネットワークを個々に詳細に理解しその形態の基本を把握することは、生物学的な探求にとどまらず、ヒト疾患の病態理解にもつながるため、関連する分子機構の模索にも多くの情報を与える。現在研究中の脳血管の発生および血管内皮細胞の初期分化は、それぞれ脳神経の発生および血管内皮細胞の起源を理解するためにも大変重要であると期待している。

文献

1) Sehnert AJ, Huq A, Weinstein BM, Walker C, Fishman M and Stainier DY (2002) Cardiac troponin T is essential in sarcomere assembly and cardiac contractility. *Nat. Genet*. **31**: 106-110.
2) Isogai S, Horiguchi M and Weinstein BM (2001) The vascular anatomy of the developing zebrafish: an atlas of embryonic and early larval development. *Dev. Biol*. **230**: 278-301.
3) Fujita M, Isogai S and Kudo A (2006) Vascular anatomy of the developing medaka, *Oryzias latipes*: a complementary fish model for cardiovascular research on vertebrates. *Dev. Dyn*. **235**: 734-746.
4) Fawcett DW and Jensh RP (2002) *Concise Histology, 2nd Ed*. CRC Press, Boca Raton, Florida.
5) 藤本　淳 (1996) 動脈，I-2. *人体組織学，脈管，血液・リンパ系*．小川和朗，鈴木昭男，清寺　眞，永野俊雄，橋本一成，橋本正淑，山田英智，山元寅男，渡辺陽之輔 編集，朝倉書店，東京．pp.44-72.
6) Yaniv K, Isogai S, Castranova D, Dye L, Hitomi J and Weinstein BM (2006) Live imaging of lymphatic development in the zebrafish. *Nat. Med*. **12**: 711-716.
7) Navankasattusas S, Whitehead KJ, Suli A, Sorensen LK, Lim AH, Zhao J, Park KW, Wythe JD, Thomas KR, Chien CB and Li DY (2008) The netrin receptor UNC5B promotes angiogenesis in specific vascular beds. *Development*. **135**: 659-667.

Science Journal of Kanagawa University
投稿規定

1　編集方針

Science Journal of Kanagawa University は、神奈川大学総合理学研究所の事業および研究の成果を公表する科学誌であり、事業報告、公募研究の成果報告論文、情報科学、化学、生物学その他理学全般にわたる所員による一般研究論文、所員が所外の研究者と行なった共同研究に関する論文等を掲載する。投稿者は原則として神奈川大学総合理学研究所所員であるが、編集委員会の承認により所員以外の投稿論文も掲載する。論文の共著者については特に規定しない。本誌名称の略記は*Sci. J. Kanagawa Univ.* とし、和名は神奈川大学理学誌である。

2　掲載論文の種類

研究論文は、総説（Review）と原著（Full-Length Paper/ Note）、および報告書（Report）とする。原著には短報（Note）を含む。報告書（Report）は原著に準ずる。

上記論文の他に、テクニカルノート（Technical Note）、教育論文（Educational Paper）および研究交流報告（Report of Research Communication）を掲載する。

掲載する論文は和文および英文である。

3　原稿の体裁（総説および原著）

総説および原著論文（短報を含む）の原稿は、下記要領に従って、そのまま印刷できるように仕上げる。なお、テクニカルノート、報告書、教育論文および研究交流報告についてはそれぞれ以下の４、５、６、７に示す。

(1)　頁数

短報は、刷り上がり４頁以内とするが、それ以外の論文には特に頁制限はない。但し、編集委員会により論文が冗長と判断された場合には頁数は限定される。また、12 頁を超える場合には超過分に係わる経費は著者の負担とする。

(2)　原稿用紙サイズ

Ａ４版の用紙を用いる。本文および図表の占める範囲（紙面）は縦横 245 × 170mm とする。この場合、余白は、上辺 30 mm、下辺 20 mm、左辺 20 mm、右辺 20 mm である。

(3)　段組み

研究課題名、著者名、研究課題名（英語）、著者名（英語）、所属（英語）、Abstract（英文）、Keywords（英語）は１段組みとする。但し、所属、Abstract、Keywords は紙面内で更に左右およそ 10 mm ずつの余白を置く。

研究課題名、著者名、研究課題名（英語）、著者名（英語）は中央揃え、所属（英語）、Abstract（英文）、Keywords（英語）は左右両端揃えとする。

序論、材料と方法、結果、討論、謝辞、文献は２段組み、左右両端揃えとする。

(4)　使用文字（フォントの種類）

基本的に、和文はＭＳ明朝、英文は Century とする。但し、μなどのギリシャ文字や数学記号などを部分的に異なる字体にすることは差し支えない。

図の説明文および表もこれに準ずるが、図中の文字や記号については特に限定しない。文字サイズは下記の各項目で指示する。

(5)　論文構成

研究課題名、著者名、研究課題名（英語）、著者名（英語）、所属（英語）、Abstract（英文）、Keywords（英語）、序論、材料と方法、結果、討論、謝辞、文献（英語または日本語）の順とする。図と表は本文中の適切な位置に挿入する。

(6)　論文種の表示

第１頁、第１行目に左揃えで、前後に■記号を付して論文種を記入する。

例えば、■総　説■、■原　著■、■原著（短報）■、■報告書■ など、

英文では、■ Review ■、■ Full-Length Paper ■、■ Note ■、■ Report ■ など。

最終的には編集委員が判断して論文種を決定する。

文字は、ＭＳゴシックで 11P（ポイント）とし、太字にはしない。

次の研究課題名まで1行あける。

(7) 研究課題名、著者名、所属

本文が和文の場合、研究課題名（日本語）は太字（Bold）で14P（ポイント）、著者名（日本語）は太字で12Pとする。著者と著者の間は1文字分のスペースをあける。

続く、研究課題名（英語）は13P、著者名（英語）は12P、所属（英語）は9Pとし、これらは太字にしない。

本文が英文の場合、研究課題名は太字で14P、著者名は太字で12P、所属（英語）は太字にせず9Pとする。

それぞれの間は1行あけを原則とするが、著者名（英語）と所属（英語）の間は行間をあけない。

著者の所属が複数の場合には、各著者名末尾および対応する所属の先頭に上つき数字（1、2、3、など）を付し区別する。

本文が英文の場合、研究課題および所属は前置詞、冠詞、接続詞を除き各語の最初の文字を大文字で記述し、著者名はフルネームで名姓の順に記述する。最終著者の前は“and”を置く。

次のAbstractまでは1行あける。

(8) Abstract

要旨は原則的に英文とする。語数は250語程度が適切であるが、特に制限しない。

見出し（Abstract：）からは1文字あけて要旨本文を書く。

文字サイズは、見出し（Abstract：）は太字で11P、要旨本文は10Pとする。

(9) Keywords

要旨に続けて、行間をあけず、Keywords：の見出しを置き、1字あけて、5語程度（英語）のKeywordsを付す。

文字は10Pを用い、見出し（*Keywords*：）はイタリックで太字とする。

次の本文との間は1行あける。

(10) 本文

横2段組、各段48行とする。

1行の文字数は和文23文字、英文46文字とする。

序論、材料と方法、結果、討論、謝辞、文献の各項目の見出しは左揃えとする。

各項目間は1行分のスペースをあける。

文字サイズは、各項目の見出しは太字で12P、本文は10Pとする。

各項目の第1段落の出だしは左寄せではじめ、第2段落から出だしを1文字（英文では2文字）あける。

必要なら、各項目内で小見出しを設ける。小見出しは太字で10.5Pとする。

小見出しの文章の出だしは左寄せとする。

(11) 文献

文献の項目見出しは左揃えとする。

文献は本文に引用した順に番号を付し、記載する。

番号は片括弧（閉じ括弧のみ）表示とする。

本文中では、片括弧つき番号を“上つき文字”とし、該当する部分に必ず記入する。

文字サイズは、項目の見出しは太字で12P、各文献は9Pとする。

文献が日英混合の場合、和文の文献のアルファベットと数字には、Centuryのフォントを用いる。

以下は記入例である。著書、分担著書、原著、学位論文、学会発表などにより表記法が異なるので、それぞれの記入例を参照して正確に記載する。

1) Fawcett DW and Revel J-P (1961) The sarcoplasmic reticulum of a fast-acting fish muscle. *J. Cell Biol.* **10** Suppl: 89-109.

2) Suzuki S, Hamamoto C and Shibayama R (2005) X-ray microanalysis studies on the calcium localization along the inner surface of plasma membranes in the anterior byssus retractor muscle of *Mytilus eduis*. *Sci. J. Kanagawa Univ.* **16**: 9-17.

3) Squire J（1981）*The Structural Basis of Muscular Contraction.* Plenum Press, New York.

4) Suzuki S and Sugi H（1982）Mechanisms of intracellular calcium translocation in muscle. In: *The Role of Calcium in Biological Systems, Vol. I*. Anghileri LJ and Tuffet-Anghileri AM, eds., CRC Press, Boca Raton, Florida. pp. 201-217.

5) Owada M (2011) Phylogeny and adaptation of endolithic bivalves in the Mytilidae. *D.Sc. thesis, Kanagawa University.* Japan.

6) Taiz L and Zeigen E［西谷一彦，島津研一郎　監訳］(2003) *テイツ ザイガー 植物生理学 第3版*．倍風館．東京

7) 鈴木季直（1989）電子顕微鏡による生物試

料の元素分析法 . *微生物* **5**: 34-44.
8) 佐藤賢一 , 鈴木季直（1998）*生命へのアプローチ .* 弘学出版， 東京 .
9) 鈴木季直（1992）凍結技法 , 第 6 章 . *よくわかる電子顕微鏡技術 .* 平野 寛, 宮澤七郎監修 , 朝倉書店 , 東京 . pp. 137-148.
10) 安積良隆 , 鈴木秀穂（2003）シロイヌナズナを用いた植物の有性生殖研究における最近の展開 2003. *神奈川大学総合理学研究所年報 2003.* pp.41-80.

(12) 表

本文中の適切な部分に挿入し、紙面内では中央揃えとする。タイトルの末尾にピリオドはつけない。

表の上部には必ず番号（表 1. 、Table 1. など）とタイトルを付し、本文との整合を期す。

表のタイトルは、表の幅にあわせて両端揃えとする。タイトルの末尾にピリオドはつけない。

表のスタイルについては特に定めないが、用いる文字や数字のサイズは本文のそれを超えないように配慮する。

(13) 図

本文中の適切な部分に挿入し、紙面内では中央揃えとする。

図には必ず番号（図 1. 、Fig.1. など）を付し、本文との整合を期し、図の下部に番号と説明文を加える。図が細分化されている場合には、A、B、C … （図 1A.、Fig.1A. など）をつけて区別する。

図のタイトルの末尾にはピリオドを置く。

図のタイトルと説明文は、図の幅にあわせて両端揃えとする。

図のタイトルと説明文に限り、和文でもピリオド（.）とカンマ（,）を用いる（和文の句読点は用いない）。

図の番号および説明文の文字サイズは 9P とする。

図はできるだけ分かりやすいものとし、図中の文字や記号は高さ 3 ー 5 mm 程度にする。

写真はデジタル化で不明瞭にならないよう、極度の圧縮は避ける。

(14) 単位

SI unit を用いる。和文であっても、原則的に、数値および単位には半角文字を用い、%および℃を除き、数値と単位の間は必ず半角分スペースをあける。

(15) 作製見本

希望者には作製見本（デジタルファイル）を配付する。

原稿は、作製見本および既に発表されている本誌の各論文を参照して作製する。

4 原稿の体裁（報告書）

これに該当するものは、神奈川大学および総合理学研究所より研究費助成を受けた研究の報告書である。

下記要領に従って、原稿はそのまま印刷できるように仕上げる。

個別の助成研究の報告書は原著と同等に扱うので 3 の規定に準じて原稿を作製する。

多人数による共同研究のうち、

(1) 各研究者が全員原著と同等の論文（短報の場合も含めて）を投稿出来る場合は、それらを原著として扱い、原稿は 3 の規定に準じて作製する。

(2) 各研究者が要約を作製し、代表者がそれらを一つの報告書としてまとめる場合は、編集委員会の指示に従ってこれを作製する。この場合も、文書のレイアウト、フォントの種類とサイズなどの基本的な原稿作製基準は 3 の規定と同じである。

報告書のうち、著者が希望し編集委員会が採択したもの、あるいは編集委員会が選択し著者の同意が得られたものは原著または短報として掲載する。

5 原稿の体裁（テクニカルノート）

これに該当するものは、研究技術および研究装置の紹介記事である。

研究論文（原著および報告書）の規定に準じて原稿を作製する。

6 原稿の体裁（教育論文）

これに該当するものは、自然科学分野の教育研究や教育技法に関する論文、および完成度が高く簡潔に纏められた実習テキストなどである。

研究論文（原著および報告書）の規定に準じて原稿を作製する。

7 原稿の体裁（研究交流報告）

これに該当するものは、研究交流を目的とした他大学・研究所訪問記、海外研究留学報告、国内外開催の国際学会参加報告などである。

本誌、18 巻掲載の該当論文を参照し、英文要旨を省略できることを除いて、研究論文（原著および報告書）の規定に準じて原稿を作製する。

8 投稿と略題名（Running Title）提出

明瞭に印刷された図を含むオリジナルの印刷された原稿 1 部とそれがファイルされているデジタル記録媒体（FD、MO、CD など）を編集委員会（神奈川大学総合理学研究所）に提出する。

論文の課題名が長い場合には、和文で 25 字、英文で 50 字以内の略題名（Running Title）が必要である。略題名は原稿に加えず、別紙に記入して提出する。

9 投稿論文の審査

適時、レフリーによる校閲を行ない、採否や再投稿請求は編集委員会で決定する。

総説、および編集委員会が認める特殊な報告書の場合を除き、既に発表されている論文の版権を侵害するような原稿は採用されない。

10 原稿の校正

掲載決定原稿は、ゲラ刷りの段階で著者の校正を依頼する。校正は最低限の修正に留める。

11 投稿料

原則として投稿は無料であるが、カラー印刷を含むものについての著者経費負担の有無および負担額は編集委員会で決定する。投稿原稿の体裁が規定にあわず、編集段階で修正に経費が生じた場合は著者が実費を負担するものとする。また、いずれの範疇であっても、論文が 12 頁を超える場合には、超過分に係る経費は著者がその実費を負担するものとする。

12 別刷

掲載された総説および原著（短報を含む）は別刷り 50 部が著者に無料贈呈される。50 部を超えて希望された別刷部数については実費を徴する。

13 版権等

掲載論文の内容についての責任は著者が負うものとする。その著作権は著者に属するが、出版権は神奈川大学総合理学研究所に属する。

Author Index

A

Abe, Takahiro 阿部孝宏…… 257
Abe, Yoshihiro 阿部吉広…… 135
Adachi, Takeshi 安達　健…… 329
Amano, Chikara 天野　力…… 251
Azumi, Yoshitaka 安積良隆…… 333

B

Bossard, Antoine ボサール・アントワーヌ … 235

C

Chikyu, Tetsuhiko 知久哲彦…… 177
Chō, Muneo 長　宗雄…… 153

F

Fujita, Misato 藤田深里…… 389

G

Gotoh, Tomonori 後藤智範…… 217

H

Hino, Akiya 日野晶也…… 383
Hirata, Yoshinori 平田善則…… 309
Homma, Masaaki 本間正明…… 163
Hori, Hisao 堀　久男…… 313
Horiguchi, Masayuki 堀口正之…… 157
Hoshino, Yasushi 星野　靖…… 195

I

Inoue, Kazuhito 井上和仁…… 337
Ito, Hiroshi 伊藤　博…… 139
Iwasaki, Takaya 岩崎貴也…… 341

K

Kabe, Yoshio 加部義夫… 261, 267, 271
Kaiya, Haruhiko 海谷治彦…… 203
Kanazawa, Ken'ichi 金沢謙一…… 353
Kasuga, Noriko Chikaraishi 力石紀子…… 299
Kasuya, Shinta 粕谷伸太…… 167
Katou, Ken'ichi 加藤憲一…… 147
Kawahigashi, Ken 川東　健…… 171
Kawai, Akio 河合明雄…… 277
Kawamoto, Tatsuya 川本達也…… 133, 281
Kihara, Nobuhiro 木原伸浩…… 285
Kimura, Takashi 木村　敬…… 175
Kinoshita, Yoshiki 木下佳樹…… 205
Kotani, Susumu 小谷　享…… 355
Kuwabara, Tsuneo 桑原恒夫…… 209, 213

M

Matsubara, Toshiaki 松原世明…… 321
Matsunaga, Satoshi 松永　諭…… 317
Matsuo, Kazuto 松尾和人…… 239
Mizuno, Tomohisa 水野智久…… 199
Morimoto, Takayuki 森本貴之…… 243

N

Nagamatsu, Leo 永松礼夫…… 227, 229
Nagasawa, Michiyasu 長澤倫康…… 187, 191
Naito, Takayuki 内藤隆之…… 257
Nakata, Jyoji 中田穣治…… 181
Nakayama, Takashi 中山　堯…… 231
Nishimoto, Yuko 西本右子…… 307

O

Ogasawara, Tsuyoshi 小笠原強…… 349
Ohira, Tsuyoshi 大平　剛…… 347
Ozeki, Yoshiyasu 小関祥康…… 143

S

Sakai, Masami 酒井政美…… 149
Sugawara, Tadashi 菅原　正…… 289
Suzuki, Kentaro 鈴木健太郎…… 293
Suzuki, Suechika 鈴木季直…… 361
Suzuki, Yoshihiro 鈴木祥弘…… 367

T

Toyoizumi, Ryuji 豊泉龍児…… 371, 377
Tsuji, Hayato 辻　勇人…… 303

U

Uemura, Daisuke 上村大輔…… 257

W

Watanabe, Tsuyoshi 渡辺　毅…… 247

Y

Yamaguchi, Kazuo 山口和夫…… 325

Z

Zhang, Shanjun 張　善俊…… 223

編集後記

Science Journal of Kanagawa University 第 28 巻 No.2 を神奈川大学理学部 30 周年記念号として発行できましたことを編集委員一同お喜び申し上げます。

昨年秋に総合理学研究所のスタッフ全員で「教育研究」や「研究報告」などの論文を単著として投稿いただくことが決まりました。皆様のご協力により、ここに発行できましたことを心より感謝申し上げます。

20 周年におきまして理学部は 3 学科編成でありましたが、30 周年を迎えた現在は 4 学科および総合理学プログラムの編成へと発展できました。

今日から 40 周年への歩みを始めました。40 周年を迎えた暁には、神奈川大学理学部がさらに充実・発展していることを祈念いたします。

最後に記念号の発行のためにご尽力いただきました総合理学研究所所長の川本達也先生、編集委員会顧問の鈴木季直名誉教授、研究所事務の竹内百里香さんと編集委員の皆様に感謝申し上げます。

［神奈川大学総合理学研究所、
理学部数理・物理学科　　長　宗雄］

神奈川大学理学誌編集委員会		Science Journal of Kanagawa University	
委員長		Editor-in-Chief	
川本達也	化学科	Tatsuya Kawamoto	Department of Chemistry
委　員		Editors	
安積良隆	生物科学科	Yoshitaka Azumi	Department of Biological Sciences
井上和仁	生物科学科	Kazuhito Inoue	Department of Biological Sciences
加部義夫	化学科	Yoshio Kabe	Department of Chemistry
桑原恒夫	情報科学科	Tsuneo Kuwabara	Department of Information Sciences
張　善俊	情報科学科	Shanjun Zhang	Department of Information Sciences
長　宗雄	数理・物理学科	Muneo Chō	Department of Mathematics and Physics
長澤倫康	数理・物理学科	Michiyasu Nagasawa	Department of Mathematics and Physics
堀　久男	化学科	Hisao Hori	Department of Chemistry
顧　問		Adviser	
鈴木季直	神奈川大学名誉教授	Suechika Suzuki	Emeritus Professor of Kanagawa University

Science Journal of Kanagawa University Vol. 28 No.2
(*Sci. J. Kanagawa Univ.*)

発行日　2017 年 7 月 31 日
編集者　Science Journal of Kanagawa University 編集委員会
発行者　神奈川大学総合理学研究所
発行所　〒 259-1293　平塚市土屋 2946
Tel. 0463-59-4111（内 2500）
Fax. 0463-58-9684
印刷所　光和アドバンス株式会社

神奈川大学総合理学研究所

Research Institute for Integrated Science, Kanagawa University