

2005.6

特集号



(題字：相良祐輔学長)

国立大学法人 高知大学学報

高知大学学位授与記録第五号

広報・調査課発行

本学は、次の者に博士（理学）の学位を授与したので、高知大学学位規則第15条に基づき、その論文の内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を公表する。

目 次

学位記番号	氏 名	学 位 論 文 の 題 目	ページ
甲理博第 1 号	高田 陽子	Comparative anatomy of the feeding-related structures in the Gasterosteiformes (Teleostei), with special references to the gill arches (トゲウオ目魚類における摂餌に関わる形態の比較 特に鰓弓部について)	1
甲理博第 2 号	赤池 英明	準スピンスクイズ状態の原子核代数模型への適用とその拡張	3
甲理博第 3 号	市木 一平	The homotopy groups of an invertible and a generalized Moore spectra in the $E(2)$ -local category at the prime three. (素数 3 で $E(2)$ -局所的な圏での可逆スペクトラムと一般化されたムーアスペクトラムのホモトピー群)	5
甲理博第 4 号	宇田 幸司	フォスファゲンキナーゼ酵素群の構造と機能の進化に関する研究	7
甲理博第 5 号	大山 陽介	Solid-state Photophysical Properties and Functional Material Characteristics of Novel Heterocyclic Quinol-type Fluorophores (新規複素環キノール系蛍光性色素の固体光物性と機能材料特性)	9
甲理博第 6 号	片岡 浩巳	Development and clinical application of a novel data-mining system for detection of potential diagnostic patterns from a large laboratory database. (データマイニング手法を活用した新しいパターン認識システムの開発とその臨床検査診断への応用)	11
甲理博第 7 号	朱 孔軍	Synthesis of hydroxyapatite solid solutions by hydrothermal method (水熱法による水酸アパタイト固溶体の合成)	13
甲理博第 8 号	能勢 晶	水 エタノール混合溶媒中の水素結合に関する研究	15
甲理博第 9 号	濱 徹也	Mn-II サイト核四重極共鳴による β -Mn の磁性的研究 - フラストレーション効果 -	17

氏名(本籍)	高田 陽子 (広島県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第1号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	Comparative anatomy of the feeding-related structures in the Gasterosteiformes (Teleostei), with special references to the gill arches (トゲウオ目魚類における摂餌に関わる形態の比較 特に鰓弓部について)
発表誌名	(1) Ichthyological Reserch,48(3):315-318.2001.8.25 (2) Ichthyological Reserch,52.2005.Accepted
	審査委員 主査 教授 町田 吉彦 副査 教授 松岡 達臣 副査 教授 近藤 康生

論文の内容の要旨

Feeding-related structures in the Gasterosteiformes were studied osteologically and myologically in all 11 families of the order. The posteriorly extended sternohyoideus, the absence of a toothplate fused to epibranchial 3, and the presence of adductores 1-3 in the branchial arches were newly recognized as putative synapomorphies of the order. Although the elongated snout was the one of gasterosteiform features, two groups were recognized in the presence or absence of the metapterygoid in the region, suggesting the independent acquisition of the elongation. In the presence or absence of a division of the adductor mandibulae (A1), the order was also divided into two groups. Branchial structures exhibited notable variations within the order, the number of bony elements varied from 1-9 in the dorsal arches and 7-14 in the ventral arches, respectively, the number (dorsal + ventral) being the maximum in Centriscidae (22) and minimum in Solenostomidae and Syngnathinae (10). Although the number of the muscles related to the arches also differed from 22 (Centriscidae, Aulorhynchidae, Fistulariidae and Solenostomidae) to 25 (Pegasidae and Hippocampinae), the elements tended to be preserved even though their original attachment sites were reduced or lost. Relationships between the branchial bones and muscles in the Gasterosteiformes were classed into five patterns and discussed. Variable origins of the lavatores externi and interni in the order were noteworthy, such being resulted from the upward migration of the adductores hyomandibulae and operculi. Based on the branchial structures, non-syngnathoid gasterosteiform affinity of the Indostomidae, and primitive nature of the "syngnathoid" Macroramphosidae and Centriscidae were demonstrated. Phylogeny of the Gasterosteiformes was discussed on the characters derived from the feeding-related structures, and compared with hypotheses on the evolutionary history of the order previously proposed.

論文審査の結果の要旨

従来、魚類の系統進化の推定に関しては、頭骨、中軸骨格、尾部骨格を中心とする比較解剖学が主な手段であり、特定の部位に焦点を絞った研究はなかった。本研究は、多系統の可能性が指摘されていたトゲウオ目魚類に関し、摂餌に関わる骨格要素と筋肉要素に焦点を当て、それらの綿密な比較解剖と詳細な記載に基づき、目の定義を整理するとともに、新たな系統推定の必要性を指摘している。本目魚類は吻が大きく伸長しないグループと著しく伸長するグループの両者を含み、鰓弓部の骨格要素が 10-22 と著しく変異に富む特異な分類群である。吻の形状は摂餌様式と密接に関連するが、本研究はこの目が共通して有する摂餌様式に注目し、摂餌に関与する骨格要素と筋肉要素の綿密な検討から、1) 筋肉要素である *sternohyoideus* が肩帯を越えて伸長する、2) 第3上鰓骨に歯板がない、3) 筋肉要素である *adducores* 1-3 があることが本目魚類の新たな共有派生形質となることを明らかにした。この成果は、本目の再定義に不可欠であると判断される。また、骨格要素が消失しても、その骨格要素に停止する筋肉系は保存される傾向が強いことが示唆され、骨格要素ならびに筋肉要素の組み合わせから、本目内に5つのパターンが存在することを明らかとした。同時に、従来ヨウジウオ亜目に含まれていたインドストマス科はトゲウオ亜目に帰属する可能性が高いこと、また、ヨウジウオ亜目内においてはサギフエ科とヘコアユ科が骨格要素ならびに筋肉要素において原始性を保有していることが明白となった。

本研究は、トゲウオ目魚類の系統進化について、その摂餌に関わる骨格要素と筋肉要素を研究したものであり、本目内の系統類縁関係について重要な知見を得たものとして価値のある集積であると認める。よって、学位申請者高田陽子は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

氏名(本籍)	赤池 英明 (千葉県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第2号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	準スピンスクイズ状態の原子核代数モデルへの適用とその拡張
発表誌名	Progress of Theoretical Physics Vol. 112, No. 4, pp. 583-601 October 2004 (予定)
	審査委員 主査 教授 西山 精哉 副査 教授 松村 政博 副査 教授 鈴木 知彦

論文の内容の要旨

量子多体系の研究に際し、ハートリー・フォック近似(平均場近似)が良く知られているが、この近似法の拡張として準スピンスクイズ状態を変分の試行状態にとった近似を考えた。これにより、ハートリー・フォック近似では取込めていなかった量子揺らぎの成分をとり入れる事が出来ることを示した。

ハートリー・フォック法で近似するときの試行状態は $su(2)$ 代数モデルでは、 $su(2)$ コヒーレント状態が用いられる。準スピンスクイズ状態は、この $su(2)$ コヒーレント状態を特別な場合として含んだ状態である。 $su(2)$ コヒーレント状態で準スピン演算子は最小不確定性が実現されるが、量子揺らぎの成分はある値に固定されている。これに対して、準スピンスクイズ状態では準スピン演算子の量子揺らぎの成分は、揺らぎが小さいという仮定の下で最小不確定性を保ちつつ、自由に動ける成分としてのこる。この事は、ボゾン系におけるコヒーレント状態での位置と運動量の不確定性関係と、スクイズ状態での位置と運動量の不確定性関係とに対応している。ここでは原子核モデルとして、厳密に取り扱う事ができて近似の比較が容易であるペアリングモデルと $O(4)$ 模型を考え、準スピンスクイズ状態とそれらを一般化したスクイズ状態を用いて、この基底エネルギーを計算し厳密な解と比較した。例えば、 $O(4)$ 模型においてペアリング力が四重極力に比べ強い所では良い結果を得た。また、揺らぎの効果が近似にどう影響しているのかも考察した。

更に、フェルミオン多体系の動力学の研究において有力な方法とされている時間依存ハートリー・フォック理論(TDHF)の拡張も簡単な原子核代数モデルである Lipkin 模型ならびにペアリング模型などに於いて試みた。このTDHF理論でも変分試行状態として $su(2)$ コヒーレント状態が用いられる。この $su(2)$ コヒーレント状態を用いるため、時間依存変分法により導出される正準方程式の組を解くと、系の動力学の古典的なイメージが得られる事が知られている。

正準形式の TDHF の枠組みの中で時間依存変分の試行状態として準スピンスクイズ状態を採用することによりこの理論の拡張を試み、量子揺らぎの効果も含めた系の動力学を考察した。この為に先ず、量子揺らぎを表す変数を含めた形での正準形式が構成可能であること示し、その後時間依存変分法により導かれる正準運動方程式の組が実際に数値的に解けることを示した。これにより、TDHF より導かれる系の動力学の古典的イメージから更に一歩進んで、量子効果を含めた系の動力学の半古典的なイメージを得ることが可能となった。具体的には、古典イメージから得られる正準変数を用いた相図の様子が量子揺らぎの効果が入った場合にどのように変化するか調べるなど、量子揺らぎの効果が無い場合とある場合の様子を比較した。

論文審査の結果の要旨

申請論文は、核子多体系としての原子核の代数模型において、通常ハートレー・フォック(HF)あるいはハートレー・フォック・ポゴリューボフ(HFB)近似、さらには乱雑位相近似(RPA)をも超える近似法を確立する意図を持って、変分試行状態として通常のスレーター行列式ではなく、博士申請者が「準スピンスクイズ状態」または「フェルミオニックスクイズ状態」と呼ぶ状態を構成かつ採用し、実際に近似が良くなることを、対相関力の働く $su(2)$ 模型、粒子-空孔間相関をモデル化したリブキン模型、及び対相関 + 四重極相関をモデル化した $O(4)$ 模型で具体的に示したものである。 $O(4)$ 模型においては、 $su(2) \times su(2)$ の直積型の準スピンスクイズ状態ではなく、代数構造に捉われないフェルミオニックスクイズ状態を採ることによって、特に対相関が四重極相関より強く働く領域では近似がはるかに改善されることを示したことは特筆に値する。従来の HFB 近似よりも近似が改善される理由として、準スピンの不確定を“絞り込む(squeezing)”自由度が含まれていることに起因して量子揺らぎが適切に取り込まれていることを指摘している。

さらにリブキン模型においては、系のダイナミクスを準スピンスクイズ状態を用いて分析している。正準形式に定式化した上で、従来の時間依存ハートレー・フォック (TDHF) 理論との比較から、量子揺らぎは系の古典的対応変数に対して低振動数領域で影響を与えることを指摘したことは特筆に値する。申請論文では原子核の集団運動の解析までは踏み込まれていないが、本論文で得られた動力学に対する知見は、今後の集団運動のダイナミクスに対する量子揺らぎの影響を研究していく上で興味ある指摘となっている可能性を秘めている。

以上のように、申請論文はフェルミオン多体系に squeezing という新しい自由度を取り込むことにより、簡単な量子多体系ではあるが従来の TDHF 理論などに量子揺らぎの効果を古典的に取り入れることが可能であることを明快に示した研究であり、量子多体論の分野に優れた貢献を為したものである。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。

氏名(本籍)	市木 一平 (高知県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第3号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	The homotopy groups of an invertible and a generalized Moore spectra in the $E(2)$ -local category at the prime three. (素数3で $E(2)$ -局所的な圏での可逆スペクトラムと一般化されたムーアスペクトラムのホモトピー群)
発表誌名	(1) JP Jour.Geometry & Topology,3,257-268,2003. (2) Proc.Amer.Math.Soc.,132,3111-3119,2004.
	審査委員 主査 教授 逸見 豊 副査 教授 川村 和夫 副査 教授 大坪 義夫

論文の内容の要旨

Let S_p denote the stable homotopy category of spectra localized at the prime p , and L_n the full subcategory of S_p consisting of $E(n)$ -local spectra. Here, $E(n)$ denotes the n -th Johnson-Wilson spectrum. Then we have the Bousfield localization functor $L_n : S_p \rightarrow L_n \subset S_p$ with respect to $E(n)$. In the stable homotopy category L_n , a spectrum U is called $(E(n)-)$ invertible if there exists a spectrum W such that $U \otimes W = L_n S$ for the sphere spectrum S . The $E(n)$ -localized sphere $L_n S$ is a typical example. We work in the category L_2 at the prime three. Then, Kamiya-Shimomura constructed an $E(2)$ -invertible spectrum X other than $L_2 S$ such that $X \otimes X = L_2 S$. The homotopy groups of the sphere spectrum $L_2 S$ play a crucial role to understand the category L_2 . Since $E(2)_*(X)$ is isomorphic to $E(2)_*(S)$ as an $E(2)_* E(2)$ -comodule, the determination of homotopy groups of an invertible spectrum X is another crucial problem to understand the category L_2 . So we study the homotopy groups $\pi_*(X)$. Let $V(k)$ denote the k -th Smith-Toda spectrum. Then, we use Bockstein spectral sequences $\pi_*(V(1) \otimes X^k) \rightarrow \pi_*(V(0) \otimes X^k) \rightarrow \pi_*(X^k)$ for the invertible spectrum X and determined structures of all homotopy groups. Here X^k denotes the k -fold smash product of X . Kamiya and Shimomura showed that a spectrum U is an invertible if and only if $E(n)_*(U) = E(n)_* = E(n)_*(S)$ as an $E(n)_* E(n)$ -comodule. We generalize this. A spectrum U is called a generalized $(E(n)$ -local) k -th Smith-Toda spectrum if $E(n)_*(U) = E(n)_*(p, v_1, \dots, v_k)$ as an $E(n)_* E(n)$ -comodule. The $E(n)$ -localized k -th Smith-Toda spectrum is a generalized one if $V(k)$ exists. In this paper, we consider the generalized Moore spectra at the prime three, which is the case where $k=0$, $n=2$ and $p=3$. The spectra $V(0) \otimes X^k$ and the Toda spectrum $Y = L_2 V(1 \frac{1}{2})$ are the examples. We first observe the difference between them from the viewpoint of the homotopy groups. Since the invertible spectrum X is constructed from the Toda spectrum Y , we have the cofiber sequence $X \otimes X \rightarrow X \rightarrow Y$. By use of the cofiber sequence and the structure of the homotopy groups $\pi_*(X^k)$, we determined the homotopy groups of the Toda spectrum Y and examined the difference. We then determined the homotopy groups of all generalized Moore spectra.

論文審査の結果の要旨

スペクトラムのなす安定ホモトピー圏の研究は、空間のホモトピー論的性質の研究において重要な位置を占めている。スペクトラムのなす安定ホモトピー圏は、素数 p で局所化し、さらにそれをMiller-Ravenel-Wilsonの論文から始まった安定ホモトピー圏の彩色理論により各非負整数 n に対して $E(n)$ -局所化したものを考えることにより把握できることがHopkins-Ravenelにより知られている。このとき、Hovey-Sadofsky、Kamiya-Shimomuraにより、その自己同型関手は球面のような性質を持つものであり、さらに $n^2+n < 2p-2$ を満たす安定ホモトピー圏については、球面だけであることが示されている。球面の安定ホモトピー群は安定ホモトピー圏を記述するひとつの手段であることから様々な研究者により研究されてきている。さらにこのことから $n^2+n < 2p-2$ を満たさない安定ホモトピー圏については、自己同型関手を実現する球面以外のスペクトラムのホモトピー群もその圏を記述するのに重要な役割を演じるものであることがわかる。

本論文ではスペクトラムのなす安定ホモトピー圏に関しての研究、特に局所化された安定ホモトピー圏の自己同型関手を実現するスペクトラムの性質、とりわけ、上の不等式を満たさない最初の場合である素数3での $E(2)$ -局所的な安定ホモトピー圏の自己同型関手を実現する球面以外のスペクトラムの性質を調べている。そのために、そのホモトピー群の構造を、Shimomura-Wangにより与えられている球面の安定ホモトピー群との差異を明確にして決定している。さらに $n^2+n < 2p-2$ を満たさない圏では通常のホモトピー圏ではひとつしかない Toda-Smith スペクトラムがいくつも存在する可能性を示し、実際に存在する例として、素数3での $E(2)$ -局所的な安定ホモトピー圏での Toda-Smith スペクトラムの球面以外の最初の例である Moore 空間について考察し、エキゾチックな Moore 空間をいくつかの方法で構成しそれらのホモトピー群も決定している。これらの研究ではホモトピー論における重要な手法である Adams スペクトル系列をはじめ代数的な手法から幾何学的な手法を駆使して新たな知見を得ている。

本研究は、局所化された安定ホモトピー圏の可逆スペクトラムについて、そのホモトピー群を決定することにより安定ホモトピー圏を研究したものであり、安定ホモトピー論について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者市木一平は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

氏名(本籍)	宇田 幸司 (三重県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第4号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	フォスファゲンキナーゼ酵素群の構造と機能の進化に関する研究
発表誌名	The Protein Journal 23(1), 53-64. 2004 Jan.
	審査委員 主査 教授 鈴木 知彦 副査 教授 川村 和夫 副査 教授 松岡 達臣

論文の内容の要旨

フォスファゲンキナーゼ(PK)は動物細胞内でATPのリン酸基をグアニジノ化合物に転位させ、ADPとフォスファゲンを生成する反応を可逆的に触媒する酵素群の総称である。PKは細胞内で行われる様々な酵素反応のエネルギー源として用いられるATPの濃度を細胞内において一定に保つ機能をもち、エネルギー代謝における中心的な役割を果たしている。PKはエネルギー代謝に関わる重要な酵素として、また酵素反応速度論のモデル酵素として古くから研究が行われてきた。

PKは利用するグアニジノ化合物の種類によりクレアチンキナーゼ(CK)、グリコシアミンキナーゼ、ロンプリシンキナーゼ、ハイポタウロシアミンキナーゼ(HTK)、タウロシアミンキナーゼ(TK)、アルギニンキナーゼ(AK)に分類されている。PKは動物界に広く存在し、脊椎動物にはPKとしてCKのみが存在するが、無脊椎動物には多種類のPKが存在している。

PKはそのアミノ酸配列の比較から共通の遺伝子から進化したことが示唆され、基質の異なるPKごとに異なるアミノ酸配列を持つグアニジノ化合物認識領域(guanidine specificity region: GS領域)が存在し基質の認識を行っていることが推測されていた。GS領域は約10アミノ酸残基からなり、その配列は基質が異なるPK間では全く異なる配列を持つが、基質を同じにするPK間では高い相同性を示す。

棘皮動物ナマコに存在するAKのアミノ酸配列と遺伝子構造は一般的なAKとは大きく異なり、CKと高い相同性を示す。このことからナマコのAKはかつてCKであった遺伝子がアルギニンを基質として利用できるように進化した特殊な酵素であると考えられている。

まず、このような特殊な進化を遂げたナマコAKの酵素反応機構とGS領域の関連性の解明を行った。

カプトガニAKの立体構造解析において基質アルギニンと水素結合を形成しているGS領域上のアミノ酸残基はほぼ全てのAKで保存されているが、ナマコAKではそのアミノ酸残基は保存されていなかった。しかし、ナマコAKのGS領域においてもPhe63とLeu65をGlyに置換した変異体において著しい活性の低下がみられ、この2残基がGS領域上で基質アルギニンと水素結合を形成していることが推測された。

Asp62はGS領域上に存在し、その近位のArg193とともにナマコAKを含む全てのAKにおいて保存されている。アミノ酸置換変異体を用いた実験からAsp62, Arg193は特殊なナマコAKにおいても、オウムガイAKにおいても酵素機能に重大な影響を与える残基であることが確認された。この結果と立体構造の予測から、Asp62とArg193は酵素が基質と結合し大きな立体構造の変化を起こしたときに両残基が水素結合可能な距離に達し、その構造の安定化に寄与していると考えられた。

また、PKの多様性と進化について探るため、環形動物を中心に10種の新規PK遺伝子をクロー

ニングし、いままでアミノ酸配列がわかっていなかった TK および HTK のアミノ酸配列を初めて決定した。さらに興味深いことに、一般的な AK が生体アミノ酸である L-アルギニンのみを基質とするのに対して、ケヤリからは D-アルギニンをも基質とすることができる AK がクローニングされた。そして、通常は生体内に存在しない D-アルギニンがケヤリ AK において高濃度で蓄積されていることも確認した。

論文審査の結果の要旨

宇田幸司の博士論文「フォスファゲンキナーゼ酵素群の構造と機能の進化に関する研究」は、全六章（フォスファゲンキナーゼの GS 領域と基質特異性、ケヤリにおける D-アルギニンの濃縮と D-アルギニンに活性をもつアルギニンキナーゼ、アルギニンキナーゼ遺伝子の進化、脊椎動物細胞質型クレアチンキナーゼアイソザイムの起源、細胞質型及びミトコンドリア型タウロシアミンキナーゼの構造と機能、ハイポタウロシアミンキナーゼの構造と進化）に付録を加えた 250 頁を越す大作の論文である。この論文の内容は、すでに第一著者の論文 2 報として発表されているばかりではなく、今後も数報の学術論文として発表が予定されている。特に、ケヤリにおける D-アルギニンの濃縮と D-アルギニンに活性をもつアルギニンキナーゼに関する研究は、D-アルギニンの新しい役割を明らかにした点で非常に高く評価されており、この研究の継続発展が楽しみである。総じて、論文内容は質的、量的にも博士論文として非常に優れており、本学理学研究科応用理学専攻の博士（理学）の学位にふさわしいと判断される。

氏名(本籍)	大山 陽介 (香川県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第5号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	Solid-state Photophysical Properties and Functional Material Characteristics of Novel Heterocyclic Quinol-type Fluorophores (新規複素環キノール系蛍光性色素の固体光物性と機能材料特性)
発表誌名	(1) <i>Chem.Lett.</i> , 1999,837-838. (2) <i>Chem.Lett.</i> , 2000,714-715. (3) <i>J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 2</i> ,2002,700-707. (4) <i>J.Chem.Soc.,Perkin Trans. 2</i> ,2002,708-714.
	審査委員 主査 教授 吉田 勝平 副査 教授 小槻 日吉三 副査 教授 阿万 智治

論文の内容の要旨

Novel heterocyclic quinol-type fluorophores, (benzofurano[3,2-b]naphthoquinol-type, imidazo [1,2-d]anthraquinol-type, and benzofurano[1,2-b]naphthoquinol-type fluorophores) have been synthesized and their absorption and fluorescence characteristics have been studied in solution and in the crystalline state. Big differences were observed in the photophysical properties between in solution and in the crystalline state. Semi-empirical molecular orbital calculations (AM1 and INDO/S) and X-ray diffraction analysis have also been carried out. On the basis of the results of calculations and the X-ray crystal structures, the relations between the observed photophysical properties and the chemical and crystal structures of the quinol-type fluorophores are discussed. More interestingly, the crystals of three heterocyclic quinol-type fluorophores exhibit sensitive color change and fluorescence enhancement behavior upon enclathration of various kinds of organic solvent molecules. The magnitude of the solid-state fluorescence enhancement is greatly dependent on the enclathrated guest molecules. To elucidate the enclathrated guest effects on the fluorescence properties of the crystals, the X-ray crystal structures of the guest-free and guest-inclusion compounds have been determined. It is confirmed from the spectral data and the X-ray crystal structures that the destruction of the host-host interactions by the enclathrated guest molecules is the main reason for the guest-dependent fluorescence enhancement behavior. We believe that these results are useful for the development of new solid chemosensors and for the improvement of pigmentary solid-state fluorescence.

The contents of the doctoral dissertation are as follows:

- Chapter 1. 1. Synthesis of new benzofurano[3,2-b]naphthoquinol derivatives and their photophysical properties in solution and in the crystalline state.
2. Solid-state fluorescence enhancement behavior of benzofurano[3,2-b]-naphthoquinol-type clathrate hosts upon inclusion of amine molecules.

- Chapter 2. 1. Synthesis of novel imidazo [1,2-d]anthraquinol derivatives and their photophysical

properties in benzene and in the crystalline state.

2. Dramatic solid-state fluorescence enhancement behavior of imidazoanthraquinol-type clathrate hosts upon inclusion of various kinds of organic solvent molecules.

Chapter 3. 1. Synthesis of novel benzofurano[1,2-b]naphthoquinol and benzo[kl]xanthenol derivatives and their photophysical properties in solution and in the crystalline state.

2. Solid-state fluorescence sensing behavior of crystals of novel benzofuranonaphthoquinol-type clathrate host upon exposure to gaseous chloroform.

論文審査の結果の要旨

本研究は、固体発光性の新しい機能性材料を開発することを目的として計画されたものである。新規なクラスレート形成キノール系蛍光性色素を分子設計・合成し、それらの機能を評価して固体光物性と結晶構造の相関性を追求したもので、以下の結果を得ている。

- 1) 新規なクラスレート形成ベンゾフラノナフトキノール系蛍光色素を分子設計(AM1, INDO/S法)・合成し、結晶環境下で種々のアミン分子を包接する機能を有することを見出し、薄膜状態および結晶状態でのアミン分子認識能と固体蛍光増大による分子認識情報の発信機能を評価した。また、単結晶X線構造解析により結晶中での分子パッキング構造を明らかにし、固体蛍光性 - 結晶構造の相関性を解明し、得られた知見を基にして、固体発光性を改善した新規な固体発光性蛍光色素を創出した。
- 2) 分子設計(AM1, INDO/S法)・合成した新規なイミダゾアントラキノール系蛍光色素は、結晶環境下で種々の有機溶媒分子をゲストとして包接する機能を有すること、ゲストの包接によって結晶の固体発光性が著しく増大することを明らかにした。また、単結晶X線構造解析により結晶中での分子パッキング構造を明らかにした。さらに、置換基を変化させた誘導体についても固体蛍光性 - 結晶構造の相関性を解明し、これによって新規な固体発光性色素材料を創出した。
- 3) 構造異性体の関係にある新規なベンゾフラノナフトキノール系蛍光色素とベンゾキサントキノール系色素を其々3種類分子設計(AM1, INDO/S法)・合成し、それらの溶液状態および固体状態での光物性を比較検討し、構造との相関性について考察した。また、ベンゾフラノナフトキノール系蛍光色素がクロロホルム蒸気との接触で容易にクラスレートを形成することを見出し、その情報を固体発光性増大によって発信する機能を評価した。

以上の研究成果は、新規なクラスレート形成蛍光性色素の分子認識能と情報発信機能を明らかにしただけでなく、固体発光性と分子パッキング構造の相関性を解明したものであって、有機合成化学および光機能材料化学の分野に貢献するところ大である。よって、本論文は理学研究科博士学位論文として高く評価できる。

氏名(本籍)	片岡 浩巳 (岡山県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第6号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	Development and clinical application of a novel data-mining system for detection of potential diagnostic patterns from a large laboratory database. (データマイニング手法を活用した新しいパターン認識システムの開発とその臨床検査診断への応用)
発表誌名	(1) 情報処理・Vol.42, SIG10(TOD11), pp92-99, 2001/10. (2) 日本臨床検査自動化学会誌・Vol26, No2, pp170-175, 2001.
	審査委員 主査 教授 國信 茂郎 副査 教授 松枝 秀明 副査 公立はこだて未来大学 教授 小西 修

論文の内容の要旨

Backgrounds: Diagnostic interpretation of multiple laboratory test results is a complex task requiring sufficient experiences. Therefore uncommon diagnostic patterns are often overlooked even by knowledgeable clinicians. Recently a data-mining technique called self organizing map (SOM) was developed to sort out potential patterns from a large set of multivariate data and to generate a two dimensional map of the identified patterns according to their similarity.

Objects: The object of this study is to develop a novel diagnostic support system which features combined application of SOM and conventional decision tree algorithms, the former for sorting out potential diagnostic patterns and the latter for validating the identified based on information retrieved from laboratory database.

Methods: In developing a model system, we chose a set of test results for protein electrophoresis and flow cytometric classification of peripheral white blood cells (WBC), which often pose difficulty for physicians to interpret. Dynamic time warping was used as a similarity measure for SOM in clustering waveforms observed in the electrophoresis. For SOM clustering of flow cytometric patterns, each scattergram was pretreated by a combination of K-mean clustering and EM algorithm to obtain sub fractions of WBC. After the SOM analysis was completed, each observed pattern was combined with other laboratory test results and clinical records retrieved from the laboratory information system. Thus diagnostic category of each clustered pattern was defined and the decision tree generator algorithm was applied to create a diagnostic flow to reach each diagnostic category identified by the SOM analysis.

Results: The SOM clustering of the electrophoretic patterns was successful and close similarity of laboratory and clinical features among members within each cluster was confirmed for majority of the clusters. This led to clear identification of the diagnostic category for most of the clustered patterns. The SOM system enabled attachment of diagnostic comments to the report of electrophoretic results. Similar SOM analysis applied to the WBC scattergram also led to

logic for interpretation of specific sub fractional patterns. Furthermore, EM algorithm used for separation of the overlapped scatters into WBC subpopulations proved to be very useful for derivation of their frequencies more accurately than the conventional method.

Conclusion: The new diagnosis supporting system, featuring combined use of SOM and related data mining algorithms, proved to be very effective for identification of specific diagnostic patterns hidden in the large-scale routine laboratory database. The system was made to have general applicability and is expected to solve many other diagnostic problems commonly encountered in laboratory medicine

論文審査の結果の要旨

本研究は医学分野，特に臨床検査のデータを対象としたデータマイニングアルゴリズムの実践的な適用に関する研究を行ったものである．医学分野では，波形や画像などの多次元データ含む大量なデータが取り扱われているが、欠損データが多数存在するため従来の統計学的な手法を用いて解析することが困難であった．本研究では，これらのデータセットの中で蛋白電気泳動波形と白血球粒度を用いた実用的なデータマイニングアルゴリズムの開発と診断決定支援のためのシステム開発を行い，実際的に医学分野で実現できなかった多くの知見を得た研究である．また，この他にも開発されたアルゴリズムを用いて，多くの発見を行えることが期待される．

得られた主な結果は次のようにまとめられる．

- 1． 教師データが十分に得られない未知の領域のデータセットを取り扱うことを前提とし，クラスタリングとクラシフィケーションを組み合わせた探索方法を提案した．
- 2． 詳細なクラスタリングを実現するために，前処理としてパターンマッチング方法等を適用し，従来の技術では診断が出来なかった疾患の補助を行うことが出来る実用的なシステムを構築した．
- 3． クラシフィケーションで得られた膨大なルールを探索するアルゴリズムを体系化し，それらの具体的な解法を示し，知識発見の補助と，得られた知識の有効利用を可能とした．
- 4． 開発したアルゴリズムを用いて，実際的に医学分野で有用な知見が得られた．

さらに，本研究の新規性については，以下の項目があげられる．

- 1． 特徴地図を利用した診断決定支援を可能にした．
- 2． 症例の類似検索を可能とし，分離した成分のパターン別の評価を可能にした．
- 3． 類似検索システムにおける類似性の可変を可能とした．
- 4． 未知の分野と自明のルールを結びつけた探索方法を確立した．
- 5． パターンの精度管理法の確立を行った．

氏名(本籍)	朱孔軍 (中国)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第7号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	Synthesis of hydroxyapatite solid solutions by hydrothermal method (水熱法による水酸アパタイト固溶体の合成)
発表誌名	(1) <i>Journal of Solid State Chemistry</i> , 2004, in press. (2) <i>The Journal of the European Ceramic Society</i> , 2004, in press. (3) World Scientific, Singapore 121-126,2003.
	審査委員 主査 教授 柳澤 和道 副査 助教授 梶芳 浩二 副査 教授 SANTOSH, Madhava Warriar

論文の内容の要旨

Calcium hydroxyapatite [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, designated as CaHAp] is a primary constituent of vertebral animal's hard tissues and synthetic CaHAp has attracted our attention due to its utility in the fields of bioceramics, catalyst, adsorbent, and so on. In the apatite structure, the Ca ions occupy two types of nonequivalent sites: M (1) site at the fourfold symmetry 4(f) position and M (2) site at the sixfold symmetry 6(h) position. It is interesting to determine the occupation site of different metal ions in the apatite structure for better understanding the flexibility of the structure. The HAp solid solutions with low crystallinity or hydroxyl defect have been prepared by the aqueous reaction or solid state reaction, which must cause inaccuracy in the structural investigation by the Rietveld analysis. Hydrothermal synthesis method is a wet-chemical technique for directly forming complex oxide powders with high crystallinity. The technique has an advantage especially for preparation of HAp powders not to introduce the hydroxyl defect in the structure. In this study, the hydrothermal method was used to synthesize a series of the solid solutions in the system of Ca-Cd HAp, Ca-Sr HAp and Ca-Pb HAp, and Rietveld analysis was employed to determine the metal ion site in the apatite structure. Thus, the preferentially occupied site of the metal ions, Cd, Sr, and Pb, in the Ca HAp structure was compared.

The starting materials are 0.334M M(NO₃)₂ (M=Ca, Cd, Sr and Pb) and 0.200M (NH₄)₂HPO₄ solution. The pH of the phosphate solution was adjusted to 10 by ammonia. These solutions were separately poured into different reaction chambers in the multi-chamber autoclave with a Teflon liner. Hydrothermal treatments were carried out at 200°C for 12 hours.

The solid solutions with high crystallinity in the system of Cd-Ca, Sr-Ca and Pb-Ca HAp were successfully synthesized at 200°C for 12 hours. The results of the Rietveld analysis indicated that the metal ions of Pb²⁺, Sr²⁺, and Cd²⁺ all preferentially occupied M (2) sites. Cd²⁺ ions had a slight tendency to occupy M (2) sites preferentially in the solid solutions. Sr²⁺ ions preferentially occupied M (2) sites in the solid solutions with higher Sr/(Sr+Ca) molar ratios. Pb²⁺ ions had a remarkable tendency to occupy M (2) sites in the solid solutions. The

preferential occupancy of the metal ions in M (2) sites were mainly explained by the ionic radius and electronegativity.

論文審査の結果の要旨

本研究は、水酸アパタイト固溶体を水熱法により合成し、その固溶体の結晶学的特性を研究したものである。本研究では、カルシウムリン酸水酸アパタイトへカドミウム、ストロンチウム、鉛が連続的に固溶し、それらの結晶性の高い固溶体が水熱法により合成できることを示した。同時にカドミウム水酸アパタイトの結晶形態に関し、合成条件の影響を明らかにした。アパタイト構造中には2種類の金属イオン占有位置が存在するが、水熱法により得られた固溶体のリートベルト解析から、カドミウム、ストロンチウム、鉛がカルシウムの位置を置換する際に、アパタイト構造中のM(2)の位置に優先的に配置することを見出し、イオン半径と電気陰性度の違いから優先の度合いを説明している。このように、本研究では水酸アパタイトの結晶構造について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって、学位申請者 朱 孔軍 は、博士(理学)の学位を得る資格があると認める。

氏名(本籍)	能勢 晶 (高知県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第8号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	水 エタノール混合溶媒中の水素結合に関する研究
発表誌名	(1) <i>J.Phys.Chem B</i> ,108,798-804(2004). (2) <i>J.Agric.Food Chem.</i> ,52,5359-5365(2004).
	審査委員 主査 教授 北條 正司 副査 教授 柳澤 和道 副査 教授 吉田 勝平

論文の内容の要旨

水 エタノール混合溶媒は溶液化学の分野において、溶液構造の面からも非常に興味深いものであり、古くから多くの研究が行われてきた。また、水 エタノール混合溶媒は、アルコール飲料という形で人類にとっても最も馴染みの深い溶媒である。これまでに、その溶液構造の変化が、ウイスキーなどスピリッツの長期熟成後の刺激の減少と関連付けて考えられている。本研究においては、主に¹H NMRの化学シフト値を用い、水 エタノール混合溶媒中の水素結合による水 エタノールの構造に及ぼす溶質の効果について検討した。水 エタノール混合溶媒において、水素結合に影響を及ぼしている原因を明らかにすることにより、実際のアルコール飲料についても、その水素結合に変化を及ぼしている要因について考察することが可能となる。

まず、第1章で水 エタノール混合溶媒の水素結合による構造に対して、酸類、フェノール類が大きな影響を及ぼしていることについて述べた。酸はプロトンを供与することにより、また共役塩基アニオンはプロトンを受け取ることにより、水 エタノールの構造を発達させることがわかった。また、酸の効果は pK_a と関連付けて考えることができた。プロトンと同様に非解離の分子状の酸の効果が高いことがわかった。また、水分子とエタノール分子のプロトン交換に及ぼす溶質の効果についても検討を加えた。

第2章では、熟成をしたウイスキー原酒について検討し、水 エタノールの水素結合による構造に影響を与える原因について調べた。樽による熟成では、年数と共に樽材に由来する成分が抽出されて増加するが、抽出効果の異なる5種類の樽について分析を行った。その結果、熟成したウイスキー原酒において水 エタノールの構造は、樽から抽出されるベンゼンカルボン酸や(ポリ)フェノール類及びアルデヒド類によって強められていることがわかった。抽出効果の小さい樽では長期間貯蔵しても、水素結合の強さに大きな変化はなく、熟成中の水素結合の変化は単に時間によっているのではないということが判明した。

第3章では、ウイスキーのような樽による長期間の熟成を行わない日本酒について、その水素結合構造を調べた。日本酒も水 エタノール混合溶媒に比べると水素結合が発達していることが判明した。また純米酒、吟醸酒のような高品質のタイプの酒ほど水素結合は発達しており、溶存成分である酸、アミノ酸、フェノール類によって強められていることがわかった。

第4章では、ウイスキーや日本酒より成分含量がかなり少ない焼酎について、水 エタノールの水素結合による構造を調べた。

これらの結果より、アルコール飲料中で水 エタノールの水素結合に影響を与えている原因が明

らかになった。また、アルコール飲料と水 - エタノール混合溶媒との本質的な違いについても考察することが可能となった。

論文審査の結果の要旨

本研究は、アルコール飲料の本質を究めることを目的として、主にプロトン NMR 及びラマンスペクトルの測定結果に基づいて、水 - エタノールの水素結合構造に及ぼす溶存成分の影響を考察したものである。

アルコール飲料として、ウイスキー、日本酒、焼酎などを対象として取上げているが、それらの製造工程で混入する様々の化学成分に着目している。すなわち、酸類、塩類、フェノール類、糖類、アミノ酸類などが微量共存することによる、水 - エタノールの水素結合ネットワークに与える影響を調べ、アルコール飲料の熟成による「まろやかさ」や「飲み易さ」との関連性を探求している。

本論文は、実験量が豊富でよく整理され、詳細な考察と共にまとめられており、溶液化学分野の研究に新しい観点を提供している。関連分野の今後の発展に著しく寄与する内容であると評価できる。

氏名(本籍)	濱 徹也 (徳島県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	甲理博第9号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	平成17年3月23日
学位論文題目	Mn-II サイト核四重極共鳴による β -Mn の磁性の研究 -フラストレーション効果-
発表誌名	Journal of the Physical Society of Japan Vol. 73 No.8 pp. 2305-2312, August 2004
	審査委員 主査 教授 松村 政博 副査 教授 西山 精哉 副査 助教授 梶芳 浩二

論文の内容の要旨

β -Mn は, Mn 金属の 4 つある同素異晶型の中のひとつである。 β -Mn は単位格子内に 20 個の原子を持ち, 結晶学的に等価でない二つのサイト Mn-I サイト, Mn-II サイトを持つ。Mn-I サイトは Mn 原子を 8 個, 磁性を担う Mn-II サイトは Mn 原子を 12 個持つ。 β -Mn は, 低温まで磁気秩序を示さないことが知られている。磁気秩序を示さない原因として, 初期の研究では反強磁性に近い金属であると考えられていた。一方, 最近, 角共有の三角格子を形成する Mn-II サイトが, フラストレーションによってスピン液体状態になり, β -Mn は磁気秩序を示さないという提案もなされた。前者は弱相関で磁気秩序をしないのに対し, 後者は強相関であるがフラストレーションの効果により磁気秩序をしない立場で, 両者は相反するものである。そこで, β -Mn の磁性を担う Mn-II サイトの核四重極共鳴(NQR)を行うことにより, 上述のどちらの立場が β -Mn の磁性に適合しているかを検討した。

ゼロ磁場で, 1.5 Kから 300 Kまでの広い温度領域にわたってMn-IIサイトの ^{55}Mn NQRを行い, 新たな二つの発見をした。ひとつは 100 K以下でのNQRスペクトルの微細分裂, もうひとつは 200 K以上での核スピン 格子緩和率 $1/T_1$ およびスピン スピン緩和率 $1/T_2$ の発散的増大である。前者の微細分裂, スペクトルがサンプル粒径に依存するという事実から, β -Mnのサンプル表面付近で反強磁性秩序が出現することを示した。表面付近に誘起された磁気モーメントは非常に小さく約 $10^{-4} \mu_B$ である。また, サンプル表面から約 2.7 μm まで広く分布している。これを, スピン液体状態が実現している系 CuGeO_3 や SrCuO_3 の非磁性不純物置換に伴うスタガードモーメント発生と比較して, サンプル表面でのフラストレーションの解消がスタガードモーメントを発生させる, と推測した。また, 後者の 200 K以上での $1/T_1$ および $1/T_2$ の発散的増大は, Mn-IIサイトの大きな電気四重極相互作用を通じた格子振動による寄与であり, 磁氣的異常ではないことを示した。

さらに, 積極的に非磁性不純物を添加した系, $\beta\text{-Mn}_{1-x}\text{Al}_x$ と $\beta\text{-Mn}_{1-x}\text{Os}_x$ 合金を取り上げ, β -Mnの磁性変化を調べた。Al原子はサイトIIに入り, Os原子はサイトIに入る。両者の系とも, わずかな不純物添加で不純物周りに磁気モーメントを誘起し, 磁気秩序発生を導くことを示した。この不純物置換の結果を, フラストレーション解消による効果と解釈した。

以上の結果から, β -Mn は反強磁性に近い金属ではなく, フラストレーション効果で磁気秩序が抑制された相関の強い系と結論した。

論文審査の結果の要旨

-Mn 金属は低温まで磁気秩序を示さない遍歴型磁生体である。磁気秩序を示さない理由として、従来は、反強磁性に近い弱相関金属であるからと考えられてきた。しかし、近年、単位格子内に2種類ある Mn サイトのうち、主として磁性を担う Mn-II サイトが三角格子を構成するため、強相関系であるにもかかわらず、反強磁性相互作用に対するフラストレーション効果でスピン液体状態が実現し、磁気秩序を示さないという全く異なる提案もなされている。これらの描像の区別は磁性基礎論において重要である。本論文は、磁性を担う Mn-II サイトの核四重極共鳴 (NQR) を行い、上記2つの描像のどちらがより -Mn 金属に適合するのかを検討した。

実験は装置に改良を施すなど、周到に精度よく行われ、重要な新しい事実を見出している。-Mnでは、100 K以下で核スピン-格子緩和時間 T_1 の臨界発散を伴って、NQRスペクトルが微細分裂する。さらに微細分裂した各NQRスペクトルの相対強度が粒径依存性を示す。これらの結果を、フラストレーション解消に伴い発生した、試料粒子表面近傍の微小磁気モーメントの反強磁性転移によるものと解釈した。さらに、フラストレーション効果を検証するために、異なるサイト選択性をもつAl_{1-x}O_s不純物置換系に対して、はじめてNQRスペクトルの変化を詳細に調べた。両置換系とも微量の不純物置換で磁気モーメントの発生から磁気秩序へ至る特徴的なスペクトル変化を示す。これらを不純物まわりのフラストレーション解消の効果と解釈した。

以上のように実験事実の解析から論理的に推論し、-Mn は内在する幾何学的フラストレーションによって磁気秩序を持たないスピン液体状態が実現している系と結論した。遍歴系でフラストレーション効果を微視的に見出した本論文は学問的に価値が高く、博士論文として十分価値があると判断した。なお、この研究は、J. Phys. Soc. Jpn. 73(2004)2305 誌に掲載され、2001年3月、9月、2002年3月、9月、2003年3月、9月、2004年3月日本物理学会、2002年8月低温物理国際会議 (LT23) および2003年8月磁性体物理国際会議 (ICM2003) で発表され、関係者の注目を集めたことを付記しておく。