

科学技術計算における並列化手法の研究

小柳 義夫 (情報科学専攻)

oyanagi@is.s.u-tokyo.ac.jp

科学技術計算の分野において、並列分散処理の効率的な実現の必要性はますます高まっている。なかでも、大規模な連立一次方程式の求解や大規模固有値問題の求解は、各種の応用計算を支える基盤技術であり、これらのアルゴリズムおよび実装方法の高速化・効率化に対する需要は極めて大きく、現在様々な研究開発が精力的に行なわれている。本稿では、その中から以下の3つのテーマについて報告する。

1. 大規模非対称固有値解法とその並列化

実 Hessenberg 行列に対するダブルシフト付 QR 法は、非対称行列の固有値計算に使用される最も基礎的かつ信頼性の高いアルゴリズムの一つであるが、 $n \times n$ の密行列に対して $O(n)$ の並列性しか持たず、最近まで効率的な並列実装のための手法が知られていなかった。本研究では、Arnoldi 法による固有値計算の際に計算量の大部分を占める QR 法部分の高速化を図る目的から、この並列化の研究を行ない、ダブルシフト付 QR 法に対してこれまでよりもはるかに性能の良いデータ分割とスケジューリングを実現することに成功した。

本研究により、QR 法部分がボトルネックとなるものの、Arnoldi 法においてかなりの性能向上が実現できることが示された。ただし計算量の増大を回避するためには、Hessenberg 行列の次元はできるだけ小さく取らなければならない、精度上の問題が生じる。この点についての研究は今後の課題である。

2. 領域分割法とその並列化

偏微分方程式を離散化し得られる大規模な連立一次方程式を解く方法の一つに、領域をいくつかの小領域に分割し各小領域とその境界の方程式を各々たてて解く領域分割法がある。2次元の問題について、コレスキー分解や共役勾配法では1辺のサイズがMの領域の計算量がMの3乗であるのに対し、Mの8/3乗の計算量で解けること、及び、前処理として対角ブロック部分のコレスキー分解を用いる領域分割法が良い収束性と高い並列性を持つ解法となることを、実装を伴う形で示した。更に、問題の分割数に対してPE数が大きい場合にも、1つの小領域に対して複数のPEが処理を担当できるようにアルゴリズムを改良し、並列化効率のさらなる向上を実現した。今後、種々の問題に対する領域分割法の向き不向きに関する考察、及びより収束性の良い前処理の考案などを行なっていく予定である。

3. 個別要素法とその並列化

個別要素法は、不連続な粒子集合の力学的挙動を解析するための離散型シミュレーション手法で、土木工学や生産加工などの分野で用いられている。個別要素法は、隣接する要素間の相互作用の計算に影響を与えない程度に小さいタイムステップを定義し、要素間の衝突判定、要素間の接触力の計算、次タイムステップにおける各粒子の速度と位置の計算というサイクルを繰り返す事によってシミュレーションを行う。各タイムステップにおける計算は各粒子で排他的に行う事ができるため、非常に並列化に適した手法である。これに加えて要素間の相互作用は要素同士の衝突に限定しており、相互作用の対象を近接している要素に限定する事ができるため、シミュレーション空間をブロック分割する事により、比較的少ない通信量で問題をプロセッサに割り当てる事が可能である。また、シミュレーションサイクルの大部分を並列化する事が可能であるため、高い並列化効率が得られると予想される。本研究では、2次元空間での粒子(円形)の個別要素法を用いたシミュレーションを並列計算機(AP1000+)によって実行した。3次元空間のモデルや、形状が異なる粒子を含むようなモデルを考慮した場合への拡張も容易である。

以上、大規模非対称固有値解法、領域分割法、個別要素法のそれぞれに関する効率的な並列実装手法について、研究の現状を報告した。このほか本研究室では、生命個体群の挙動などの離散事象の並列実装手法、self-test Monte Carlo 法におけるよりよい乱数の生成法 low-discrepancy sequence を用いた quasi Monte Carlo 法など、科学技術計算に関する種々の分野から幅広くテーマを選択し研究を行なっている。今後はより不規則な構造/超多自由度/幅広いスケールレンジなどを備えた、より現実的な問題への対応、及び可視化やGUIなど実用におけるユーザビリティの向上方法等についても研究を進めていく予定である。

タンパク質の構造形成を助けるタンパク質 (分子シャペロン)

桑島 邦博 (物理学専攻)
kuwajima@phys.s.u-tokyo.ac.jp
槇尾 匡 (物理学専攻)

タンパク質は特定の立体構造に折りたたまることでその固有の機能を発揮する。今から40年も前に行われた Anfinsen らの実験により、タンパク質の立体構造形成 (フォールディング) は純粋に物理化学的な過程であって、天然立体構造に関する情報はすべてそのアミノ酸配列 (= 遺伝情報) に記述されていることが明らかとなった。しかし、試験管内 (*in vitro*) で行われた実験と実際に細胞内 (*in vivo*) で起こっている出来事が大きく異なっていることも事実である。例えば、*in vitro* の実験で用いられるタンパク質濃度が 1 mg/mL 程度であるのに対して、細胞内のタンパク質濃度は 200-400 mg/mL にも達する。このような高濃度でタンパク質の構造形成過程を *in vitro* で観測しようとする、タンパク質は互いに絡みあってしまい天然の立体構造を回復できない。それでは、細胞の中ではタンパク質はどのようにして構造形成できるのであろうか? これは長年の疑問であった。

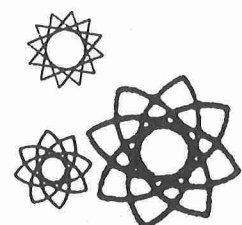
現在では、細胞中には分子シャペロンと呼ばれる一群のタンパク質が存在し、このような絡み合いを防いでいることがわかっている。分子シャペロンは、バクテリアから高等生物まで普遍的に存在し、細胞内でタンパク質が構造形成するのを助けている。

大腸菌の GroEL/ES は、このような分子シャペロンの一つである。GroEL は標的を認識するトロイダル状のリング二つが背中合わせに合わさった構造をしており、全体としては大きな円筒形をしている。また、ATP などのヌクレオチドの存在下でドームのような形をした GroES と複合体を形成し、内部に大きな空間 (内径約 80 Å) を形成する。これまでの研究から、細胞中で構造形成しつつあるタンパク質はこの空間内に閉じ込められたまま、他のタンパク質と相互作用することなく構造形成をすることが分かっている。この様子はあたかも鳥かごの中の鳥のようである。

われわれは、GroEL がどのようにして構造形成途上にある標的タンパク質を認識し、その“鳥かご”の中に閉じこめることができるのか、その分子メカニズムに注目してきた。 *In vitro* で、 α ラクトアルブミンやスタフィロコッカールヌクレアーゼなどをモデル標的タンパク質として用い、それらの構造形成の速度過程に及ぼす GroEL の影響を、ストップフロー蛍光スペクトル法といわれる実験手法を用いて定量的に調べてきた。その結果、GroEL の標的タンパク質認識には疎水性相互作用が主に関与しているが、加えて静電相互作用も重要であることがわかった。さらに、速度過程の計算機によるシミュレーションを用いることにより、反応に関わる速

度パラメータや結合定数を定量的に求められることを示した。

最近、われわれは、ヌクレオチドの存在下、GroES の共存在下など、様々な条件下で標的タンパク質と GroEL との親和性を比較する実験も行なった。その結果、ヌクレオチドとしては ATP を加えた時のみに親和性の低下が見られた。また十分なヌクレオチドが存在する場合、GroEL は GroES と複合体を形成するが、その反対側にある標的タンパク質結合部位と標的との親和性が顕著に低下することもわかった。GroEL は様々なリガンドと相互作用することにより標的との親和性を変化させながら標的タンパク質の構造形成を助けているが、その分子メカニズムの詳細が明らかとなりつつある。



超弦(M)理論のソリトンをめぐって

松尾 泰 (物理学専攻)

matsuo@phys.s.u-tokyo.ac.jp

* 超弦の統一理論

ここ数年超弦理論の非摂動論的な理解が急に進み、弦理論のソリトンの振る舞いや、いろいろな模型の間の強結合領域と弱結合領域の対応がはっきり分かってきました。

もともと超弦理論は量子力学とアインシュタインの一般相対性理論を結び付けるもっとも有望な方向性であると考えられてきました。

弦理論の80年代までの発展では摂動論的な問題（発散や異常項）が起きないことや4次元の物理との関連などについて理解されました。最近の進展では重力の量子論としてもっとも知りたい部分、つまり重力が非常に強い時空の特異点の回りでのどのように量子論的に特異点が解消され意味のある予言を行うことができるのか、についての知見を得られるようになってきてきました。

* 新しい Yang-Mills 理論のソリトン

これらの発展は単に量子重力理論という純粋に理論的な問題に関わるだけではなく、より現実に近い世界—超対称的な非可換 Yang-Mills 理論の非摂動論的な理解—にも大きな貢献をしています。弦理論の非摂動論的な記述においては様々な次元のオブジェクト（ブレーンと呼ばれている）があらわれてきます。このとき各ブレーンの上には $SU(N)$ を局所対称性とする非可換ゲージ理論があってブレーンの運動を記述しています。このとき $SU(N)$ ゲージ理論の非摂動論的な性質の説明は、ブレーンが時空の中でどのような形で埋め込まれているのかという純粋に幾何学的な問題に帰着します。

当研究室では新しいタイプの $SU(N)$ ゲージ理論のソリトンの性質の記述を中心とした多くの研究が行われています。

このソリトンはM理論の立場からは、3種類の4次元のブレーンの間を結ぶ三つ又の膜として解釈でき、簡単な幾何学的考察からその質量公式などが導かれることが導かれました。

* M理論の行列を使った記述

これらの理論の発展に伴って、今まで重力のを含む理論として有望視されてきた様々な理論が同じ理論の別の phase として理解できることが分かってきました。このような例としてはかつて盛んに研究された11次元の超重力理論があげられます。この理論は一次カイラルな

構造を出せないという欠陥から省みられなくなりましたが、非摂動論的な効果まで考えると超弦理論と同一視できることが分かってきました。

超重力理論は粒子の理論ですが、最近の理論はより基礎的な対象は2次元膜とその電磁双対の5次元のブレーンであるということになっています。確立した記述法はないもののこのより本質的な理論はM理論と呼ばれており、すくなくとも一部の超弦理論は結合定数が大きいところでこの理論に帰着することが分かっています。

さて、このM理論の基本的な励起は空間2次元時間1次元の膜ですが、その膜の上に「渦糸」を無限個持っており、逆にこの渦糸の運動を規定してしまうと逆に膜自体の運動が記述できることが知られています。(2+1次元の流体の運動と似ています。) この無限個ある渦糸は無限次元の行列の力学として理解可能です。無限個ある渦糸の座標はこの行列の固有値に対応していて、非対角成分が渦糸同士の相互作用を規定しています。

元々の弦理論と行列模型の方法は全く異なっていますが最終的には同じ理論を記述していると考えられます。当研究室はローレンツ対称性の回復、5ブレーンの記述、低次元の可解模型との関連など非常に基本的なレベルで活発な研究が行われております。



ファースト・ライトを迎えたスローン・デジタル・スカイ・サーベイ

土居 守 (天文学専攻)
doi@astron.s.u-tokyo.ac.jp

天体望遠鏡や観測装置を建設し、初めて天体からの光を受ける時をファースト・ライトと呼ぶ。私の参加している日米共同のプロジェクト、スローン・デジタル・スカイ・サーベイ（以下 SDSS）も、この5月についてファースト・ライトを迎えた。

SDSS は世紀の大サーベイである。全天の約4分の1の領域を可視光で、ある暗さまで限なく5色で撮像し、約1億個の銀河とほぼ同数の星のカタログを作る。さらにそのカタログから、約25億光年くらいまでの銀河約100万個と、クエーサー約10万個のスペクトルを撮る。科学的な目的の第一は、宇宙の大規模構造と呼ばれる銀河分布の定量化である。銀河は宇宙初期の物質やエネルギーのわずかなゆらぎを種にして形成してきていると考えられ、銀河分布を定量的に調べることは、ゆらぎの成長過程を理解し、膨張してきた宇宙の進化を理解する上で大変重要である。SDSS では約25億光年までの約100万個の銀河による宇宙の大地図を作り、銀河分布を圧倒的な統計精度で調べることができるデータを取得する。他にも膨大な撮像データやクエーサーのスペクトルを使った研究により、様々な新しい知見を人類にもたらすことができると期待している。

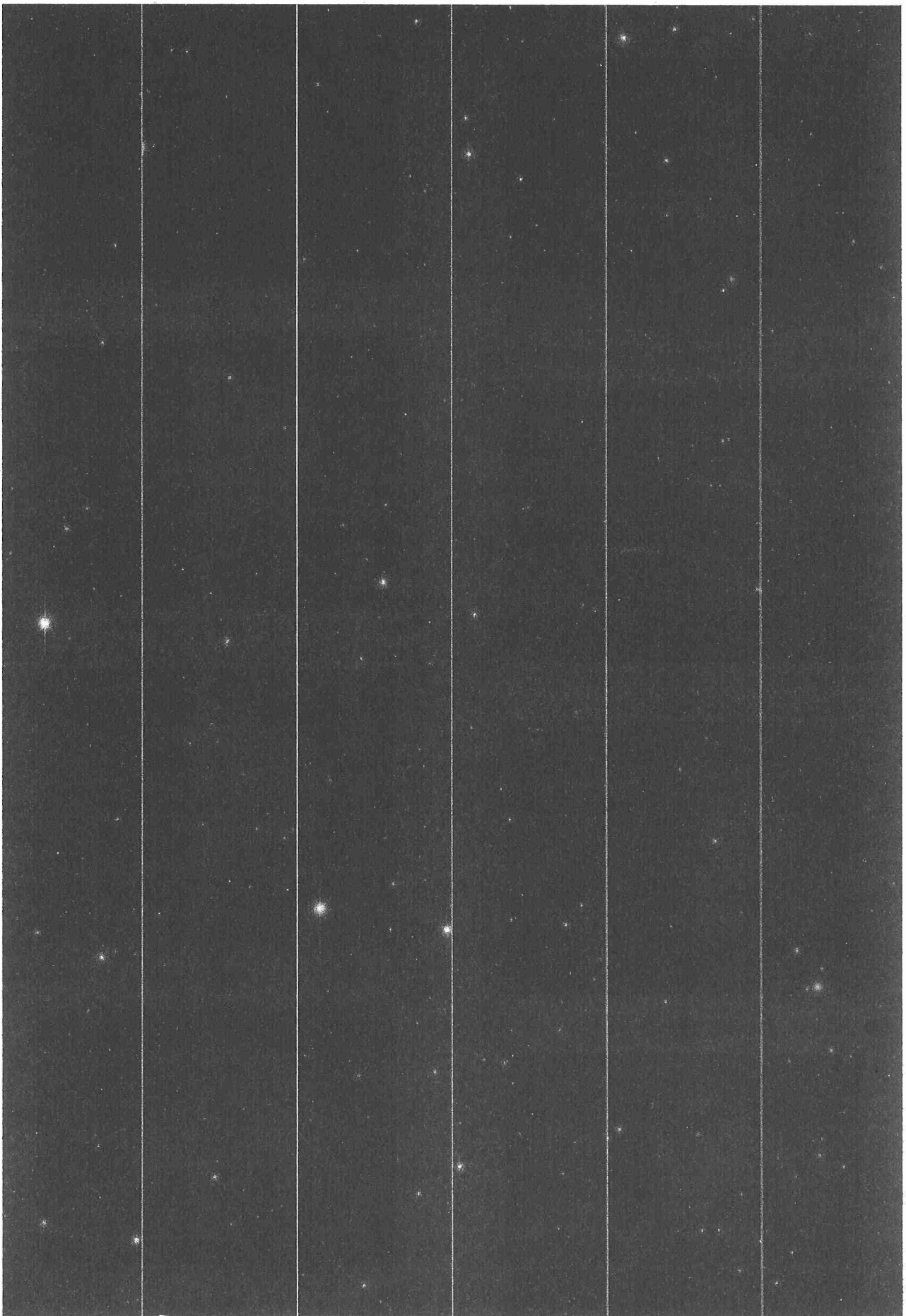
これまでにない大規模なサーベイであるということは裏を返せばそれだけ建設段階での様々な困難を伴うことを意味している。プロジェクトは、非常に広視野の望遠鏡、54個の CCD を用いるサーベイ用のカメラ、640個の天体スペクトルを同時に取得できる分光器、約1%の精度で大気減光を較正することを要求される50cm監視望遠鏡とカメラなどを建設・製作してきた。中でも最も困難なのはサーベイカメラである。サーベイ用カメラは単に画素数が多いカメラではなく、物理的に大きな視野（直径約50cm）を覆い、かつ高い精度の要求されるものであり、日本のグループ、とりわけ宇宙線研究所関口助教授の労力が膨大につきこまれていた。

そのカメラがアパッチ・ポイント天文台（合衆国・ニューメキシコ州）において広視野望遠鏡に取り付けられ、初めて天体からの光を受けたのは、今年5月7日の夜半のことであった。まず望遠鏡の位置を正確に得るために天の北極へ望遠鏡を向けた。この時点では、望遠鏡の制御機構が未完成だったため、望遠鏡を手で押しながら天の北極を向けた。カメラは直径約2.5度という広い範囲を覆っているが、CCD の隙間があるため、なかなか北極星が CCD 上に写らない。結局この晩は天の北極の位置を正確に求めるのに費やされた。初めて天体の光を受けたとは言うものの、観測室は一晩中重苦しい雰囲気であった。天の北極周辺では、星の像がシャープな点

になるようにするには精度良く望遠鏡を駆動する必要があるが、望遠鏡の駆動部分が未完成であったため、残念ながらこの時点では細長く伸びた紐状の星像しか取得できなかったのである。

カメラは特殊な設計で、天の赤道の方向では望遠鏡を止めていてもきれいな絵がとれるようになっている。何としても点状をした星像を撮ってカメラの性能を確認したい。そこで翌日の夜は、まず望遠鏡を天の赤道に精度良く向ける作業を行った。真夜中をすぎたころ、天の赤道へ向ける作業を終えた。作業を手伝っていた私は、急いで約100m離れた本館の観測室へ向かった。観測室に入ると、昨夜の重苦しい雰囲気とはうってかわって部屋中に笑顔に満ちていた。まだ完全とは言えないが、CCD からの画像はすべて点状になって写っており、カメラが順調に完成したことを示していたからである。観測を指揮していたプリンストン大学のジム・ガン教授に奥さんのジル・ナップ教授（同じくプリンストン大）からお祝いの電話がはいり、間もなくシャンパンの絵を文字で書いたメールが SDSS のメンバー全体に流れた。特に拍手などはなかったが、5年以上にわたる努力が実を結んだことを実感する瞬間であった。

その後望遠鏡を調整し、5月下旬には図に示すように、これまでの CCD 撮像の常識では考えられないくらい広い、約20平方度の天域を、僅か1時間で5色で撮像することに成功し、正式なファースト・ライトとして世界にむけて発表した。現在では望遠鏡の調整はさらに進み、9月中旬には星像直径が1秒を切る良い画像も取得することができている。この秋から冬にかけて、さらに分光器の取り付け・調整も始まり、いよいよ本番のサーベイへと向かう。カタログがすべて完成するのは、まだ6、7年も先のことになるだろうが、ともかくもファースト・ライトを迎えたことはプロジェクトにとり、大きな一歩である。日本全国にいる SDSS のメンバーは精度良い測光を行うために様々な場所で仕事をしてきているが、お金の面でも特別推進研究（代表福来正孝・宇宙線研教授）や RESCEU（代表佐藤勝彦教授・分担者岡村定矩教授）などから大きな貢献をしてきている。労力と費用にみあった成果をあげていくのはいよいよこれからである。



図：SDSSファースト・ライトの画像の一部（約15分間で取得）。実際には1時間ずつ2日分の40平方度、5色のデータが取得された。

衝突と地球史

松井孝典 (地球惑星物理学教室)
matsui@geoph.s.u-tokyo.ac.jp

太陽系天体及び生命の起源と進化に関するさまざまなことがらが研究テーマであるが、以下では最近数年、特に興味を持っている研究テーマについて述べる。

微惑星と呼ばれる無数の小天体の衝突を通じて惑星や衛星が形成された、という仮説が旧ソ連の V. S. サフローノフによって提唱されたのは1969年のことである。その頃始まったアポロ計画により月面のクレーターが衝突の跡であることが確認され、またクレーター形成の頻度が40億年以前に遡るほど高くなることが発見され、以来この微惑星集積による惑星形成論仮説は多くの惑星科学研究者の受け入れるところとなっている。

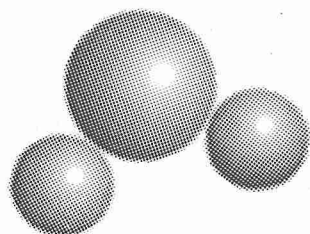
微惑星の集積、個々には即ち衝突、により地球が形成されたとなれば、その後の地球史と微惑星（巨大隕石）との衝突との関連がすぐに詳しく調べられてもよいのに、地球史と巨大隕石の衝突との関連が注目されるようになったのは1980年になってからである。この年、カリフォルニア大学バークレー校の研究者グループによって、今から6500万年前の地層（以後 K-T 境界層と呼ぶ）中に Ir の異常濃集が発見され、それが巨大隕石の衝突によってもたらされたとする仮説が提唱された。1991年、メキシコ・ユカタン半島の地下に6490万年前に形成された直径200km近い大きさのクレーターが発見され、この仮説がようやく事実として認められた。

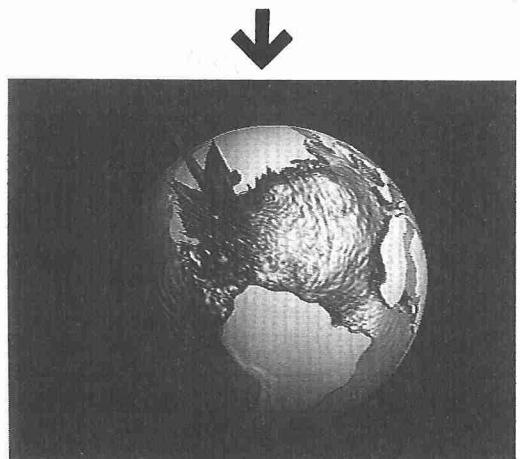
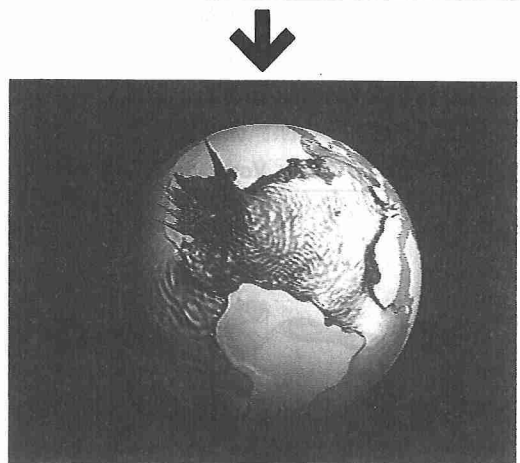
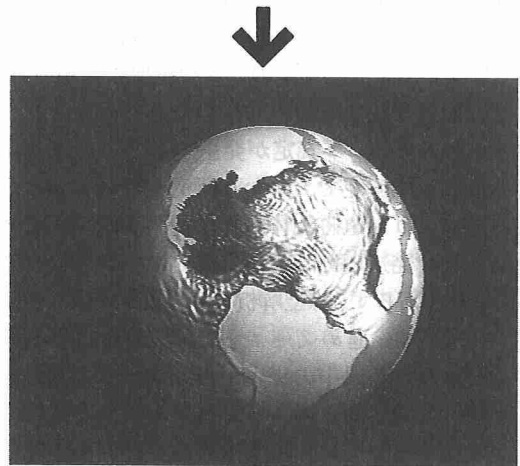
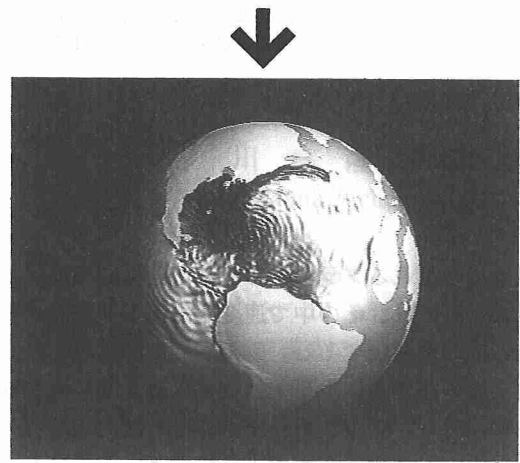
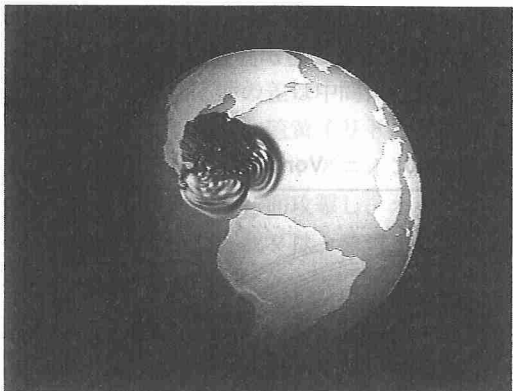
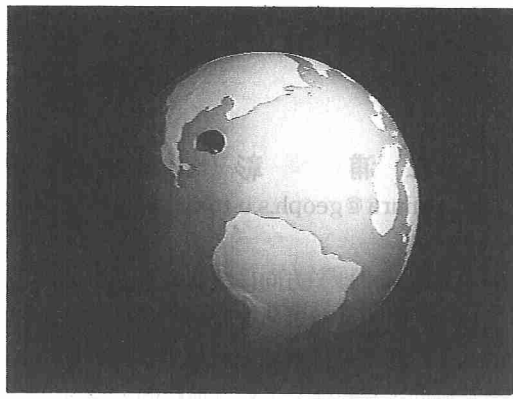
K-T 境界層は、地質学的年代としては、中生代と新生代を分ける年代である。それは中生代に栄えた生物種の60%近くが絶滅したという古生物学的事件によって分けられる。直径10km程の巨大隕石が、秒速数十kmという超高速で衝突するとどんな現象が引き起こされるかは、その衝突のエネルギーが、かつて冷戦時に米ソ両国が保有した核弾頭の全てを同時に爆発させたエネルギーの1-10万倍に達することを考え得てみれば想像できよう。この衝突により、いわゆる“核の冬”と称されるシナリ

オよりずっと大規模な地球システムの擾乱が引き起こされ、その結果多くの生物種が絶滅したとしても何ら不思議ではない。

実際にどのような擾乱が引き起こされたかの詳細は理論的にも観測的にもまだ不明な点が多い。そこでその詳細を明らかにするため数年前からカリブ海周辺の K-T 境界層を中心に調査を開始した。この調査は地質学教室の多田隆治、大路樹生、田近英一氏らと共同で行なっているものである。この地域の K-T 境界層は既に米国の研究者を中心に調査が行なわれているが、衝突地点にもっとも近いキューバのそれについては報告がない。そこで初めにキューバの K-T 境界層を中心に調査を行なっている。これまでの調査により得られた試料の分析などを通じて、キューバの K-T 境界層が極めて特異なものであることが明らかにされつつある。まず第一にその厚さであるが、周辺のそれと比較してずっと厚い。現在調査がほぼ完了したものは厚さ180mに達し、それは海底で生じた大規模な土石流や、泥水になった海からの土砂の堆積によってつくられたと考えられると説明がつく。その原因は衝突によって生じた地震波や津波によると考えられる。

6500万年前の海底地形と大陸配置を再現した地球における、衝突による津波の発生と伝播の数値シミュレーション（東北大学の今村文彦氏との協同研究）によると、この地域で生じた津波の波高は、当時の北米大陸沿岸部で300mにも達する。この津波のシミュレーション結果と、カリブ海周辺部での K-T 境界層がいずれも津波堆積層らしいという報告とは調和的である。今後はこのシミュレーションとの比較検討を行なうべく、キューバ以外のカリブ海、メキシコ湾周辺域での K-T 境界層の調査を予定している。





「衝突による津波のシュミレーション結果」(東北大学今村文彦氏との共同研究)

磁気圏界面における電磁流体不安定

三 浦 彰 (地球惑星物理学専攻)

miura@geoph.s.u-tokyo.ac.jp

太陽風と呼ばれるプラズマの流れと磁気圏の境界は磁気圏界面と呼ばれ、その中で速度と磁場が連続的に変わる有限の幅の遷移層である。磁気圏内での磁気活動を支える太陽風の運動エネルギーはすべて磁気圏界面を通して入ってくるが、このエネルギーの磁気圏内への侵入に磁気圏界面の物理過程がどのように働き、そしてどのような力が関与しているかについてはまだ完全に理解されたわけではなく磁気圏物理学の一つの重要な課題である。

磁気圏界面に存在する速度勾配のためにケルビン・ヘルムホルツ (K-H) 不安定が発生する。この不安定は身近で見られる不安定で、かなり研究がされているが、磁気圏界面のような電磁流体中、特に不安定が十分に大きな振幅にまで発達した時の振る舞いについてはまだ完全に理解されておらず、線型解析と計算機シミュレーションによって研究を進めてきた。線型解析によると、K-H 不安定は太陽風中の磁場が真北向きで界面の内側の磁場と平行で同じ向きの時がもっとも成長が速いことが明らかになった。図は赤道面内の磁気圏界面の部分的領域を取り出し、磁場はどこでも紙面に垂直として2次元のシミュレーションを行った結果を示す。(a)は初期状態で渦度の等高線を示す。示された領域の下半分が太

陽風側でプラズマは y 方向に流れ上半分のプラズマは止まっていた。 $x = 0$ 付近に速度勾配が存在しK-H不安定が起こる。初期には8個の渦ができるが時間と共に隣り合った渦同士は合体していき最終的には(c)に示されるように渦は一つの大きな渦に合体する。(b)と(d)は電流のベクトルを示したもので、おのおのの流れの渦にもなって電流渦が現れる。この電流は電磁流体が非圧縮だと現れないが、太陽風の流れのマッハ数は大きく、圧縮性のために磁場も渦運動によって希薄化、圧縮され電流が誘起される。

渦が界面に沿って合体しながら太陽風の方向に流されていくと磁気圏界面の振動が誘起され、衛星の観測によれば界面振動の周期は磁気圏界面に沿っての距離と共に大きくなることが知られている。観測された距離と界面の振動周期の関係はシミュレーションの結果と良く合う。この計算では太陽風の磁場が真北向きの最も簡単な場合を扱ったが、今後、流れに平行な磁場成分の効果や3次元の効果等を明らかにし、太陽風の運動エネルギーの磁気圏内への輸送に界面のK-H不安定がどれくらい効いているかに答えることが必要である。

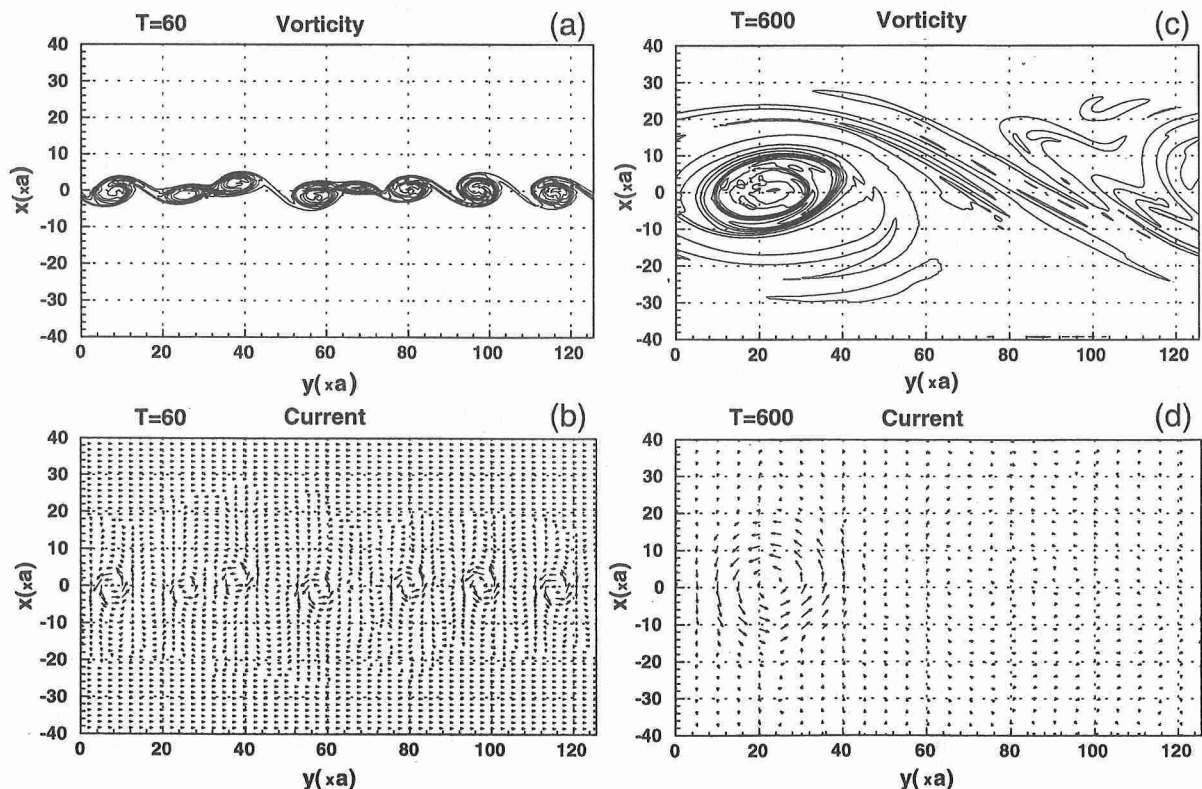


図 (a)初期状態での渦度の等高線。(b)初期状態での電流のベクトル。(c)最終状態での渦度の等高線。(d)最終状態での電流のベクトル。

高配位16族元素を有するオキシタンからのオキシラン生成反応

川島 隆 幸(化学専攻)

takayuki@chem.s.u-tokyo.ac.jp

オレフィン合成反応として有機合成化学上有用な Wittig 反応および Peterson 反応は 5 配位リンおよびケイ素を含む 4 員環化合物を中間体あるいは遷移状態として進行すると考えられてきた。不安定リンイリドとの反応の中間体は低温 NMR で直接観測され、立体特異的にオレフィンを与えることが知られていたが、安定イリドとの反応では中間体は直接観測できなかった。我々はその中間体の一例であるメトキシカルボニル体の合成・単離に初めて成功した。一方、Peterson 反応の中間体は、反応の立体化学の研究および Wittig 反応の類推から 4 員環シリカートであると推定されていたが、スペクトルの観測は全くなかった。我々は図 1 に示す化合物の合成に成功し、それがオレフィンを与えたことから、Peterson 反応の中間体であることを明らかにした。しかし、16 族元素である硫黄や、セレン類縁体になると状況は全く変わってくる。今回、16 族元素類縁体について検討した結果について紹介する。

硫黄イリドとカルボニル化合物の反応は Corey-Chaykovsky 反応として古くから知られ、オレフィンを与える Wittig 反応とは対照的に、オキシランを生成する反応である。この反応性の差は中間体の違いであると信じられてきた。すなわち、硫黄イリドの反応はアンチペタインを中間体とし、オキシドアニオンがスルホニオ基の結合している炭素上を背面攻撃し、オキシランを与えるというものであった。我々は、硫黄イリドとカルボ

ニル化合物の形式的な付加体であると考えられる化合物を合成することに成功した。これらは 14 および 15 族類縁体と同様な歪んだ三方両錐構造であった (図 2 参照)。しかしながら、反応性は全く異なり、オレフィンを生成せず、場合によっては Corey-Chaykovsky 反応生成物であるオキシランを与えることを見出した。そこで、オキシラン生成の立体化学を検討したところ、3, 4-位炭素上の立体を保持して進行していることが分かり、通常考えられるオキシラン生成反応とは全く異なった機構であることが明らかになった。すなわち、4 員環を生成しても、オレフィンを与えず、オキシランが生成するという従来の概念を覆す結果となった。このことは、Corey-Chaykovsky 反応には、中間体として 4 員環を生成し、立体保持のままオキシランを生成する過程も存在する可能性があることを示唆している。このように、1, 2-オキサチエタンと Corey-Chaykovsky 反応の関連を明らかにすることができた。ごく最近、4 配位セレン化合物でも同様な反応が起こることを見出した。このような含酸素 4 員環から 3 員環が直接生成する反応は高配位元素中心での還元的脱離あるいはリガンドカップリング反応と考えることができ、その一般性の探究は興味あると考えられる。更に高周期のテルルへの拡張、酸素の窒素への変換、および 16 族元素から 17 族元素化合物への展開を検討しているところである。

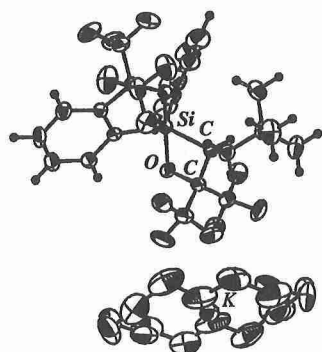


図 1 Peterson 反応中間体の結晶構造

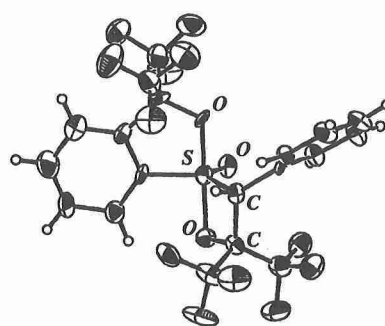
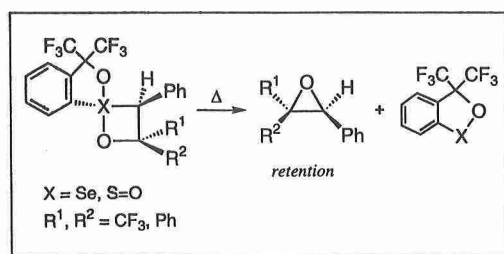


図 2 5 配位 1,2-オキサチエタンの結晶構造



高配位硫黄およびセレン元素を有するオキシタンからの立体保持のオキシラン生成反応

X線吸収分光で見る磁性化合物

横山 利彦 (化学専攻)
toshi@chem.s.u-tokyo.ac.jp

新しいタイプの磁性化合物を創成することは化学の分野で永年のテーマのひとつである。金属元素を含まない有機強磁性体はもちろんのこと、最近はやや応用に目を向けて外部刺激によって制御可能な磁性体の検討が広くなされている。例えば光刺激により強磁性が発現したり、物質の色が変化し、かつ、これらが制御可能な可逆系であれば、新しいタイプのメモリやディスプレイ素子になり得る。

筆者は磁性化学の専門ではなくむしろ表題中のX線吸収分光を専攻している。ところが最近、X線磁気円偏光二色性に関する科研費基盤(A)(代表太田教授)や、X線吸収微細構造(XAFS)による磁性化合物の構造を解析に関する学内での共同研究から磁性に目が向いてきた。ここでは先端研・橋本和仁教授らと行ったFeCoプルシアンブルー錯体の結果をご紹介します。

FeCoプルシアンブルー系は室温以下で電荷移動によるスピン転移を起こし、低温では弱い常磁性であるが可視光照射によりフェリ磁性体に転移、さらにこのフェリ磁性相は赤外光照射で元の状態に戻るといった興味深い物性を示す分子性磁石である。一般にプルシアンブルー系錯体は単結晶作成が非常に困難であるのでXAFSによる構造解析が望ましい。ここではいくつかのFeCoプルシアンブルー系錯体のXAFSの温度変化を測定し、低温相・高温相の構造解析や価数の異なるイオン種の存在比などを決定した。さらにNa塩について低温で可視光照射を行いトラップされた高温相の構造も検討した。

図1はFeおよびCoを吸収原子としたEXAFSスペクトルであり、実線が照射前、破線がXeランプ光照射後である(温度はいずれも30K)。Feでは大きな変化がなくCoに大きな違いが観測されている。つまりCoの局所構造が大きく変化したといえる。詳細な解析は割愛するが各元素とも周囲5Å以内程度に対して構造が決定できた。光照射前後でFe-N結合距離は1.92Åのまま変化しないが、Co-N距離は1.89Åから2.09Åと大きく伸長した。結果をまとめると図2のようになる。低温ではFe(II)、Co(III)の状態(低温相)にあり非磁性的(双方ともスピンS=0)。実際にはCoが過剰でCo(II)も少し存在するので系全体では常磁性)である。これに可視光を照射するとFe(II)からCo(III)への電子の移動が起こりFe(III)、Co(II)となる。今回の結果では照射後のCo(III)存在比は5%しかないことがわかった。この電荷移動の際スピンの反転し、FeでS=1/2、CoでS=2となりFe-Coは配位子CNを介してフェリ的に相互作用する。このようにトラップされた高温相は巨視的にもフェリ磁性体となる。なお、室温296KではCo(III)

の存在比が24%程度であったが、高温相の局所構造は光照射後のものと変化がなく、室温でも局所的にはFe-Co間の相互作用がフェリ磁性的であると示唆された。

参考文献

- [1] O.Sato, T.Iyoda, A.Fujishima, K.Hashimoto, *Science* **272** (1996) 704.
- [2] T.Yokoyama, T.Ohta, O.Sato, K.Hashimoto, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 8257.

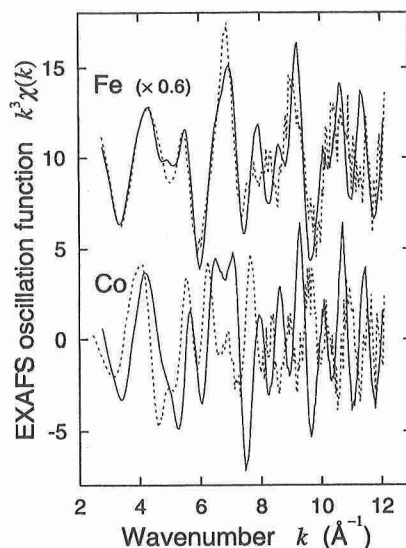


図1 Na_{0.4}Co_{1.3}Fe(CN)₆5H₂OのFe-およびCo-K吸収端EXAFSの可視光照射による変化。実線が光照射前、破線が光照射後。実験温度は30K。

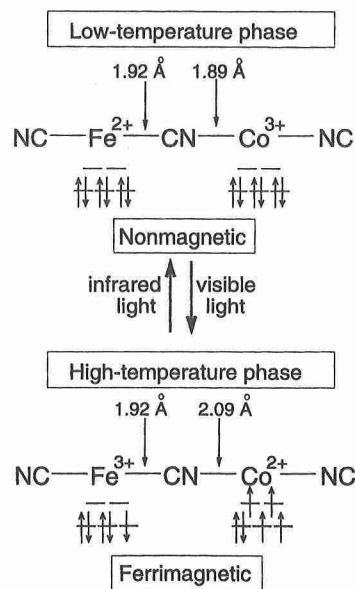


図2 光照射による磁性・構造の変化。

味を感じる組織と細胞の分子生物学

榎 森 康 文 (生物化学専攻)

emori@biochem.s.u-tokyo.ac.jp

私たちヒトを含むほとんどすべての動物は、エネルギー源をはじめとする多くの物質を外界から得なくては生きてゆけない。何を食して、何を摂らざるべきかを判断する知覚は、味覚と呼ばれている。味覚を受け持つ組織は、動物の種類、たとえば、脊椎動物か無脊椎動物か、で異なるが、視覚においてヒトの眼も昆虫の複眼も同じように光を受容して像を得るように、味覚においては食物（あるいはその候補）に含まれる化学物質を検出して、食するか否か（うまいかまずいか）判断している。

脊椎動物において味覚を受け持つのは、味蕾（みらい）と呼ばれる数十個の細胞が集まった組織である。味蕾は、ヒトなどの哺乳類では舌の上の乳頭の中に1から数十個ずつ存在するが、両生類では喉の奥の方にあるほか、魚類では口腔内や唇、また、その周りの体表、さらに、ヒゲのある魚ではヒゲの先端部などに数多く存在する。味蕾を構成する細胞は、電子顕微鏡観察などから少なくとも数種類以上に分類することができ、実際に味物質を感じている味細胞はその一部と考えられている。また、味蕾の細胞は、発生学的には上皮由来であるが、神経細胞の特徴をいくつか備えており、味細胞で受容した味物質の情報を味神経にシナプスを介して伝達している。このシステムは、味覚と同じように化学物質を検出して中枢に伝える知覚である嗅覚のシステムと対照的である。つまり、味覚系では、感覚細胞と感覚神経は別であるが、嗅覚系では、匂いを感じる嗅感覚細胞は神経細胞であっ

て、自身が中枢へと投射しているのである。

味覚の研究は、当然、歴史も古く多くの研究はあるが、味蕾に含まれる細胞について物質（分子）的に個々に記述するような研究は最近始まったばかりで、味細胞を他の細胞と区別したり、数種類の細胞種の機能分担や性状を表すような分子プローブは余り多くない。つまり、この遺伝子を発現する細胞の役割分担は何であり、こういう味を感じる味細胞を特徴づける遺伝子は何々である、というような記述はできていない。私たちは、味を感じる機構を分子レベルで解き明かすことを目標に据え、その一環として、まず、味蕾に含まれる細胞を特徴づけられるような遺伝子プローブを得る実験を始めた。やり方を簡単に云うと、舌の上皮から味蕾を含む組織を取り出してそこに発現している遺伝子の図書館を作り、そこから、味蕾を含まない上皮でも発現している遺伝子を引算すると云うものである。現在までに、この方法でいくつかの味蕾に特異的な遺伝子を見出している（その例が下の図である）が、このようなプローブで見ると、やはり、味蕾の細胞は他の上皮細胞とは異なる特徴があることがわかる。

現在、合わせて行っている味物質を感じる段階の解析や味を伝える味神経の解析の結果を統合して、味の違いが分子の言葉で記述できるような研究を進めていきたいと考えている。

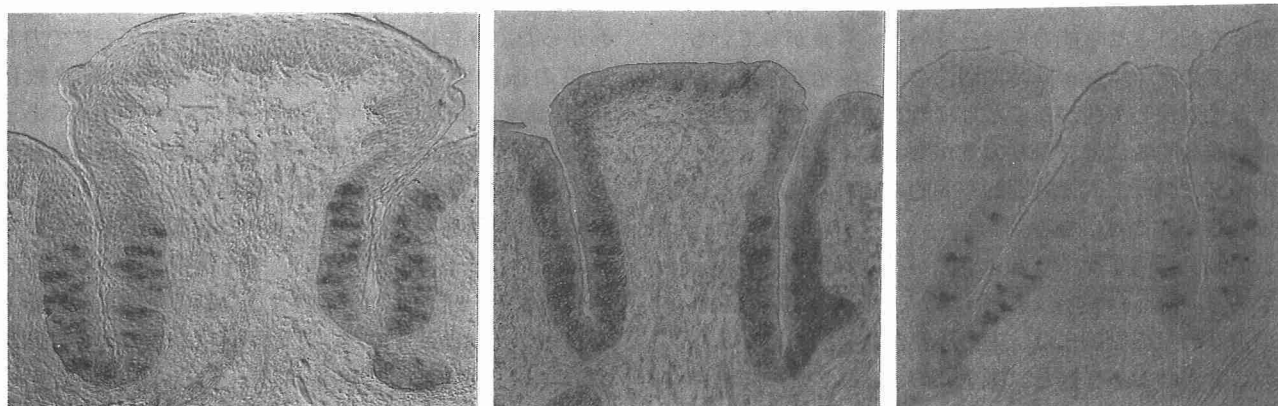


図 ラットの味覚組織の一つである有郭乳頭とそこに含まれる味蕾。舌の奥にある有郭乳頭では、上皮が落ち込んだ部分に味蕾が存在する。味蕾の細胞のほとんどで発現している遺伝子プローブを用いて *in situ* ハイブリダイゼーションという方法で発現する細胞を染めると、図左や中央のように味蕾が認識できる。遺伝子プローブの中には、味蕾の一部だけが染まるようなものもある（図右）。