

3-3 分子構造研究系

分子構造学第一研究部門

齋藤修二(教授)

A-1) 専門領域:高分解能分子分光、宇宙電波分光

A-2) 研究課題:

- a) 星間関連短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光と分子構造
- b) サブミリ波・遠赤外高感度分光法の開拓
- c) 分子雲の星間化学
- d) サブミリ波望遠鏡の開拓

A-3) 研究活動の概略と主な成果

a) 短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光法と分子構造

a-1) 第二電子励起状態にあるNFラジカルのマイクロ波分光

前年度でも指摘したように、電子励起状態にある分子の純回転スペクトルの測定は、光マイクロ波二重共鳴などの特別な手法を用いる以外は非常に難しく、特に、下に緩和可能な電子状態を持つ第二電子励起状態の測定例は希である。前年度のNClラジカルの第一および第二電子励起状態の純回転スペクトルの検出、測定に続いて、NF(X³-)ラジカルの第二電子励起状態(1⁺, E(b-X)=18877 cm⁻¹)での回転スペクトルをマイクロ波分光法で初めて明らかにした。この結果は、NX(X=F, Cl)化合物の下の三つの電子状態のポテンシャルについて詳細な検討、比較を可能にした。

a-2) NH₂, NHD ラジカルのマイクロ波スペクトル

NH₂は分光学、分子構造論、化学反応論、星間化学として基本的な3原子フリーラジカルである。我々は、これまでに、NH₂, ND₂のミリ波・サブミリ波スペクトルを測定し、詳細な解析を行ってきた。その結果、これらのスペクトルをマイクロ波分光の精度で説明するためには、窒素さらに水素の核スピン回転相互作用を考慮する必要があることを示し、さらに、その理由が、回転定数のa成分が大きいこと、相互作用する励起電子状態が低いためであることを示した。NHDでは、電子スピンおよび三つの核スピンの相互作用のため、実際のスペクトルはこれまでのマイクロ波分光としてもあまり例が無いほど非常に複雑である。さらに、NHDは、星間空間での重水素の化学濃縮、特に、塵関連星間化学の解明に非常に重要な位置を占めている。我々は、NHDの重要な回転スペクトルを詳細に測定し、星間NHDの天文観測に必要なスペクトル線の静止周波数を与えるとともに、これまで解析例のほとんど無い、Aスピン系の非常に複雑なスペクトルの解析を初めて行った。その結果、先の核スピン回転相互作用がN, H, Dの核それぞれについて考慮する必要があることを示すと同時に、水素核の磁気双極子相互作用項がNH₂に重水素を導入したことによる分子の慣性主軸の回転で生じた非対角項で説明できることを示した。

a-3) 含りんフリーラジカルCH₂CPのマイクロ波分光

前年度のH₂PO, HCCPに続いて、これまで分光法としても量子化学計算としても全く報告例のなかった、新しい含りんフリーラジカルCH₂CPのマイクロ波スペクトルを初めて検出した。スペクトルを解析の結果、メチルラジカルのCP基誘導体であるこの分子の分子構造論的特徴を初めて明らかにした。

a-4) nd遷移金属酸化物のマイクロ波スペクトル

前年度のCuOに続いて、4d軌道に電子を持つAgOラジカルのマイクロ波スペクトルを明らかにした。その結果、AgOはCuOと同様に $^2 \Sigma_g^- (A_{SO} < 0)$ の電子基底状態を持つが、 $^2 \Sigma_{g/2}$ 状態の回転スペクトルが $^2 \Sigma_{g/2}$ 状態のそれより高い周波数にあった。その理由は、スピン・軌道相互作用による回転定数の変化を上回るスピン・軌道相互作用の遠心力項 A_D のためである。スペクトルを解析の結果得られたスピン回転相互作用定数およびAg核の超微細結合定数が3つの励起電子配置で説明できることを示した。

b) 開発した周波数可変サイドバンドレーザー分光器で短寿命分子を観測する際には、その出力変動が実効的な感度を低下させる。これを避ける方法として、トーンバースト変調法を導入した。その結果、実用的な感度は10倍程度向上した。これを基本的な3原子フリーラジカルであるNH₂の遠赤外スペクトルの測定に適用した。スペクトルを解析の結果、このような軽い分子のサブミリ波・遠赤外遷移をマイクロ波分光の精度で記述する際には、遠赤外遷移を含めることが必須であることを示した。

d) 我が国最初のサブミリ波望遠鏡となる口径1.2 mの電波望遠鏡を東京大学、国立天文台、分子科学研究所が共同で開発している。我々のグループは望遠鏡のバックエンドとしての音響光学型分光計の開発を行った。本年度は、野辺山宇宙電波観測所構内に仮組立を行い、動作試験を行った結果、Orion-KL天体から346GHzのCOのJ=3-2遷移を約20Kの温度で受信できた。今後、各部の性能試験および経時試験を行って、性装置の信頼性を確かめるとともに、各部の性能の向上を図り、次年度富士山頂に移設する予定である。

B-1) 学術論文

H. FUJIWARA, K. KOBAYASHI, H. OZEKI, S. SAITO and A. I. JAMAN, "Submillimeter-wave Spectra of AsH and AsD Radicals in the $X^3\Sigma^-$ Electronic State," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1045-1051 (1997).

M. GUELIN, J. CERNICARO, M. J. TRAVERS, M. C. McMARTHY, C. A. GOTTLIEB, P. THADDEUS, M. OHISHI, S. SAITO and S. YAMAMOTO, "Detection of a New Linear carbon Chain Radical: C₇H," *Astron. Astrophys.* **317**-L1-L4 (1997).

I. K. AHMAD, H. OZEKI and S. SAITO, "Microwave Spectroscopic Detection of HCCP in the $X^3\Sigma^-$ Electronic State: Phospho-carbene, Phospho-allene, or Phosphorene?" *J. Chem. Phys.* **107**, 1301-1307 (1997).

S. SAITO and S. YAMAMOTO, "The Microwave Spectrum of Cyanomethyl Radical CH₂CN(2B_1)," *J. Chem. Phys.* **107**, 1732-1739 (1997).

M. IZUHA, S. YAMAMOTO and S. SAITO, "Microwave Spectrum of HSiO in the X^2A' Ground Electronic State," *J. Mol. Struct.* **413-414**, 527-535 (1997).

F. X. BROWN, S. YAMAMOTO and S. SAITO, "The Microwave Spectrum of the HSiS Radical in the $^2A'$ Ground Electronic State," *J. Mol. Struct.* **413-414**, 537-544 (1997).

T. C. STEIMLE, K. NAMIKI and S. SAITO, "The Millimeter Wave Spectrum of Copper Monoxide:CuO," *J. Chem. Phys.* **107**, 6109-6113 (1997).

K. NAMIKI and S. SAITO, "Microwave Spectrum of the MnO Radical in the $X^6\Sigma^+$ State," *J. Chem. Phys.* **107**, 8848-8853 (1997).

K. KOBAYASHI, H. OZEKI, S. SAITO, M. TONOOKA and S. YAMAMOTO, "The Microwave Spectrum of the NHD Radical in the Ground Electronic State, 2A ," *J. Chem. Phys.* **107**, 9289-9296 (1997).

S. MATSUURA, M. TANI, H. ABE, K. SAKAI, H. OZEKI and S. SAITO, "High-Resolution Terahertz Spectroscopy by a Compact Radiation Source Based on Photomixing with Diode Lasers in a Photoconductive Antenna," *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 97-101 (1998).

T. HIRAO, S. HAYAKASHI, S. YAMAMOTO and S. SAITO, "Microwave Spectrum of the PD₂ Radical in the ²B₁ Ground Electronic State," *J. Mol. Spectrosc.* **187**, 153-162 (1998).

B-2) 招待講演

齋藤修二, 「星間化学と高感度実験室分光」, 筑波大学大学院化学系研究科高度化推進公開シンポジウム, つくば, 1997年11月.

B-3) 受賞、表彰

齋藤修二, 分子科学研究奨励森野基金 (1985).

齋藤修二, 仁科記念賞 (1991)

齋藤修二, 東レ科学技術賞 (1993)

B-4) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本分光学会東海支部幹事 (1995-).

学会の組織委員

第14回フリーラジカル国際会議組織委員 (1979).

環太平洋国際化学会議組織委員 (1989).

第20回フリーラジカル国際会議組織委員 (1989).

第19回赤外・ミリ波国際会議組織委員 (1994).

文部省、学術振興会等の役員等

文部省学術審議会専門委員 (1990-1994).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1991,1992).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点領域研究「星間物質」班長 (1991-1994).

社会的活動

岡崎市民大学講師 (1997).

B-5) 他大学での講義

東京大学大学院理学系研究科, 「分子構造論II」, 1997年12月10日 - 12日.

C) 研究活動の課題と展望

課題:

- a) 星間関連短寿命分子のミリ波・サブミリ波分光と分子構造
- b) サブミリ波・遠赤外高感度分光法の開拓
- c) 分子雲の星間化学
- d) サブミリ波望遠鏡の開拓

展望: b)を基本的な分子イオンへの適用 およびd)の富士山頂での運用の実現とあたらしい学問的展開を目指す。

森田紀夫(助教授)

A-1) 専門領域:レーザー分光学、量子エレクトロニクス

A-2) 研究課題

- a) 中性原子のレーザー冷却・トラップの研究
- b) 液体ヘリウム中のイオンのレーザー分光
- c) エキゾチック原子のレーザー分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) レーザートラップ可能な最も軽い原子であるヘリウム原子を対象として、レーザー冷却・トラップの研究を行なっている。レーザー冷却により超低速となった原子同士の衝突現象は、極めて微弱な摂動にも敏感であること、衝突中に光を吸収放出できることなどの特徴を持ち、常温の衝突とは全く異なった振る舞いが予想されて興味深い。本年度は、前年度と同様トラップ中の超低速励起ヘリウム原子同士の衝突による衝突イオン化レートをイオン計測により測定したが、いっそう信頼性の高いものを得ることが出来た。さらに、実験で得られた衝突イオン化レートの ^4He 原子と ^3He 原子における違い、およびレーザー冷却に用いている共鳴遷移の下状態と上状態における違いなどの理由を詳しい理論計算によって明らかにすることができた。
- b) 液体ヘリウム中のイオンは、液体ヘリウム中の中性原子・分子の場合とは異なり、周りのヘリウム原子に対するイオンの強い分極作用によって、イオンの周りに固体のヘリウムの氷の殻を形成することが予想されており、その点で興味深い。本年度は、レーザーアブレーションによって液体ヘリウム中に生成されたバリウム原子イオンの蛍光スペクトルおよびレーザー誘起蛍光スペクトルを観測することができ、殻に閉じこめられた原子に特有な大きな青方変位や線幅の広がりが見られた。また、イオンではなく中性原子ではあるが、液体ヘリウム中のマグネシウム原子の吸収および蛍光スペクトルも観測することができ、その波長のシフトや線幅が従来のバブルモデルではなくエキシマー生成モデルによってよりよく説明することができることを理論的に明らかにした。
- c) 1997年3月で5年間にわたった科研費・特別推進研究による反陽子ヘリウム原子のレーザー分光実験が終了した。その結果、反陽子ヘリウム原子の存在が明確に立証されたのみならず、反陽子 ^4He 原子において10本、反陽子 ^3He 原子において3本、計13本もの多くの遷移が観測され、それらの遷移の波長の決定や関連準位の寿命、異種ガスの影響等々、多くの有用な情報を得ることができた。また最終年度には超微細構造分裂も観測され、次期計画に予定されているレーザー・マイクロ波二重共鳴実験への道が開かれた。

B-1) 学術論文

R. S. HAYANO, T. ISHIKAWA, H. TAMURA, H. A. TORII, M. HORI, F. E. MAAS, N. MORITA, M. KUMAKURA, I. SUGAI, F. J. HARTMANN, H. DANIEL, T. VON EGIDY, B. KETZER, R. POHL, D. HORVATH, J. EADES, E. WIDMANN and T. YAMAZAKI, "Observation of Double-Resonant Laser-Induced Transitions in the $\nu = n-l-1 = 2$ Metastable Cascade of Antiprotonic ^4He Atoms," *Phys. Rev. A* **55**, R1 (1997).

B. KETZER, F. J. HARTMANN, T. VON EGIDY, C. MAIERL, R. POHL, J. EADES, E. WIDMANN, T. YAMAZAKI, M. KUMAKURA, N. MORITA, R.S. HAYANO, M. HORI, T. ISHIKAWA, H. A. TORII, I. SUGAI and D. HORVATH, “Hydrogen-Assisted Laser-Induced Resonant Transitions between Metastable States of Antiprotonic Helium Atoms,” *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1671 (1997)

T. YAMAZAKI, B. KETZER, E. WIDMANN, J. EADES, H. DANIEL, F. J. HARTMANN, M. HASINOFF, R. POHL, R. SCHMIDT, T. VON EGIDY, D. HORVATH, M. KUMAKURA, N. MORITA, I. SUGAI, Y. FUJITA, H. A. TORII, M. HORI, T. ISHIKAWA, F. E. MAAS, H. TAMURA and R.S. HAYANO, “Laser Resonance Studies of the Interactions of Metastable Antiprotonic Helium Atomcules $\bar{p}^4\text{He}^+$ with Surrounding H_2 Molecules,” *Chem. Phys. Lett.* **265**, 137 (1997).

T. YAMAZAKI, E. WIDMANN, J. EADES, M. KUMAKURA, N. MORITA, H. A. TORII, M. HORI, T. ISHIKAWA, F. E. MAAS, H. TAMURA, R. S. HAYANO, I. SUGAI, Y. FUJITA, B. KETZER, H. DANIEL, F. J. HARTMANN, M. HASINOFF, R. POHL, R. SCHMIDT, T. VON EGIDY and D. HORVATH, “High-Precision Structural Studies of the Antiprotonic Helium Atom $\bar{p}^4\text{He}^+$ by Observing Laser Resonances with $\Delta\nu = \Delta(n-l-1) = 2$,” *Phys. Rev. A* **55**, R3295 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理学学会量子エレクトロニクス研究会幹事 (1984-1987).

C) 研究活動の課題と展望

ヘリウム原子のレーザー冷却・トラップについては、トラップ原子数の増加に対して妨げとなるペニングイオン化および会合イオン化についての重要な知見が得られたので、それを基にして、トラップ原子数の飛躍的な増加を図りたい。それと同時に、今後はボーズ凝縮など基礎的物理現象の研究や、原子波干渉計等への応用研究を進めてみたい。また、分子のレーザー冷却法の開発もその応用性の広さを考えると重要な課題である。液体ヘリウム中のイオンのレーザー分光については、予備的実験において得られた結果を基に、本格的な研究を進めて行きたい。特に、超流動液体ヘリウム中のRFイオントラップを実現し、イオン種の選択的観測を行うとともに、イオンの寿命を延ばすことを考えている。反陽子エキゾチック原子に関しては、1998年度より反水素原子や陽子・反陽子原子などのトラッピングやレーザー分光実験が予定されており、その成功を期待したい。

分子動力学研究部門

北川 禎 三 (教授)

A-1) 専門領域: 振動分光学、生物物理化学

A-2) 研究課題

- a) 生体系における酸素活性化機構
- b) タンパク質高次構造による機能制御と紫外共鳴ラマン分光
- c) タンパク質高次構造及びそのダイナミクス
- d) ポルフィリン励起状態の構造及びそのダイナミクス
- e) 振動分光学の新テクニックの開発
- f) 呼吸系及び光合成反応中心における電子移動/プロトン輸送のカップリング機構
- g) NOレセプター蛋白の構造と機能

A-3) 研究活動の概略と主な成果

時間分解共鳴ラマン分光法を主たる実験手法とし、反応中間体や励起状態のように寿命の短い分子種の振動スペクトルを観測することにより、反応する分子の動的構造を解明して機能との関係を明らかにする方向で研究を進めている。扱う物質としては金属タンパク質とそのモデル化合物が主で、次のように分類される。

- a) O_2 、 H_2O を触媒するチトクロム酸化酵素、 O_2 、 H_2O+SO を触媒するチトクロムP-450、 H_2O_2 、 H_2O を触媒するペルオキシダーゼ等のヘム環境の特色、その反応中間体である高酸化ヘムの $Fe^{IV}=O$ 伸縮振動の検出等、この分野の国際的フロンティアをつくっている。小倉助手のチトクロム酸化酵素による O_2 還元機構の研究は1993年の化学会進歩賞受賞の榮譽に輝いた。
- b) ヘモグロビンの4次構造を反映するラマン線を見つけ帰属した。また200nm付近のレーザー光でラマン散乱を測定できる実験系を製作し、タンパク質の高次構造の研究に応用した。1分子が約300残基からなるタンパク分子中の1個のチロシンやトリプトファンのラマンスペクトルの抽出に成功した。
- c) ミオグロビンCO付加体の光解離・再結合過程をナノ秒可視ラマン分光で追跡した。多数の人工変異体を用いた研究を進めつつある。時間分解紫外共鳴ラマンも同時に調べている。フィトクロム、光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。本年は、水谷助手の研究成果が雑誌Scienceに掲載された。
- d) ポルフィリンの一重項、三重項励起状態をナノ秒ラマンで、金属ポルフィリンの励起状態の振動緩和をピコ秒ラマンで解明した。数ピコ秒で起こる振動エネルギー再分布にモード選択性があることをみつけた。
- e) 新しい原理を用いたフーリエ変換ラマン分光計の試作、及びCCDを用いたスキャンング・マルチチャンネルラマン分光器の試作、紫外共鳴ラマン用回転セル、酵素反応中間体測定用フローラマン装置の製作。
- f) 有機溶媒中のキノン、及びその還元体の紫外共鳴ラマン分光とバクテリア光合成反応中心タンパク中のキノンA、Bの共鳴ラマンスペクトルの観測。
- g) ウシ肺から可溶性グアニレートシクラーゼを単離・精製し、その共鳴ラマンスペクトルを観測した。反応生成物のサイクリックGMPがNOの親和性を制御することを初めて指摘した。この研究を行った院生の富田氏は1997年度の総研大長倉賞を受賞した。

B-1) 学術論文

- D. A. PROSHLYAKOV, I. R. PAENG, K.-J. PAENG and T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Studies of Compounds I and II of *Arthromyces Ramosus* Peroxidase: Close Similarities in Their Raman Spectra but Distinct Oxygen Exchangeability of The Fe=O Heme,” *Biospectroscopy* **2**, 317 (1996).
- X. ZHAO, H. IMAHORI, C.-G. ZHAN, Y. MIZUTANI, Y. SAKATA and T. KITAGAWA**, “Ultraviolet Resonance Raman Spectra and *Ab Initio* Vibrational Analysis of 1,4-Benzoquinone; Reassignments of the ν_2 and ν_3 Bands,” *Chem. Phys. Lett.* **262**, 643 (1996).
- S. HIKICHI, H. KOMATSUZAKI, N. KITAJIMA, M. AKITA, M. MUKAI, T. KITAGAWA and Y. MORO-OKA**, “Characterization of a μ - ν^2 : ν^2 -Peroxo Dinuclear Cobalt(II) Complex,” *Inorg. Chem.* **36**, 266 (1997).
- M. MUKAI, S. NAGANO, M. TANAKA, K. ISHIMORI, I. MORISHIMA, T. OGURA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA**, “Effects of Concerted Hydrogen Bonding of Distal Histidine on Active Site Structures of Horseradish Peroxidase; Resonance Raman Studies with Asn-70 Mutants,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 1758 (1997).
- X. ZHAO, H. IMAHORI, C.-G. ZHAN, Y. SAKATA, S. IWATA and T. KITAGAWA**, “Resonance Raman and FTIR Spectra of Isotope-Labeled Reduced 1,4-Benzoquinone and Their Protonated Forms in Solutions,” *J. Phys. Chem. A* **101**, 622 (1997).
- S. G. KRUGLIK, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Time-Resolved Resonance Raman Study of the Primary Photo-Processes of Nickel(II) Octaethylporphyrin in Solutions,” *Chem. Phys. Lett.* **266**, 283 (1997).
- X. ZHAO, T. OGURA, M. OKAMURA and T. KITAGAWA**, “Observation of the Resonance Raman Spectra of the Semiquinones. Q_A^- and Q_B^- in Photosynthetic Reaction Centers from *Rb Sphaeroides* R26,” *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 5263 (1997).
- T. TOMITA, T. OGURA, S. TSUYAMA, Y. IMAI and T. KITAGAWA**, “Effects of GTP on Bound Nitric Oxide of Soluble Guanylate Cyclase Revealed by Resonance Raman Spectroscopy,” *Biochemistry* **36**, 10155 (1997).
- T. TOMITA, S. TSUYAMA, Y. IMAI and T. KITAGAWA**, “Purification of Bovine Soluble Guanylate Cyclase and ADP-Ribosylation on Its Small Subunit by Bacterial Toxins,” *J. Biochem. (Tokyo)* **122**, 531 (1997).
- N. OKISHIO, R. FUKUDA, M. NAGAI, Y. NAGAI, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA**, “Tyrosine Phosphorylation-Induced Changes in Absorption and UV Resonance Raman Spectra of Src-Peptides,” *J. Raman Spectrosc.* **29**, 31 (1998).
- Y. UESUGI, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Developments of Widely Tunable Light Sources for Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy,” *Rev. Sci. Instrum.* **68**, 4001 (1997).
- M. TSUBAKI, K. MATSUSHITA, O. ADACHI, S. HIROTA, T. KITAGAWA and H. HORI**, “Resonance Raman, Infrared and EPR Investigation on the Binuclear Site Structure of the Heme-Copper Ubiquinol Oxidases from *Acetobacter aceti*: Effect of the Heme Peripheral Formyl Group Substitution,” *Biochemistry* **36**, 13034 (1997).
- A. L. VERMA, S. SATO and T. KITAGAWA**, “Time-Resolved Resonance Raman Evidence for the Exciplex Formation of Free-base Porphyrin with an Electron Acceptor,” *Chem. Phys. Lett.* **267**, 507 (1997).
- Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Direct Observation of Cooling of Heme upon Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin,” *Science* **278**, 443 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KITAGAWA, T. OGURA, S. HIROTA, D. A. PROSHLYAKOV, J. MATYSIK, E. H. APPELMAN, K. SHINZAWA-ITOH and S. YOSHIKAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Study of Dioxygen Reduction by Cytochrome *c* Oxidase," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 6 (1997).

T. KOUZUMA, N. HORIKOSHI, S. SUZUKI, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA, "Electron-Transfer Reactions and Resonance Raman Spectroscopic Studies of Two Distinct Azurins from *Alcaligenes Xylosoxidans* NCIB 11015," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 45 (1997).

N. HORIKOSHI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and T. KOUZUMA, "Resonance Raman Spectroscopic Studies of a Copper-Containing Nitrite Reductase from the *Alcaligenes Xylosoxidans* NCIB 11015," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 46 (1997).

H. TSUKUI, E. SUZUKI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, Y. SUGIMURA, F. YOSHIZAKI and T. KOUZUMA, "Gene Expression and Characterization of a Novel Plastocyanin from the Cyanobacterium *Synechococcus Sp.* PCC7942," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 48 (1997).

T. OGURA, Y. KOBAYASHI, K. SHINZAWA-ITOH, S. YOSHIKAWA and T. KITAGAWA, "A pH Dependent Polarity Change at the Heme a_3 -Cu_B Site of Bovine Cytochrome *c* Oxidase Probed Through the Fe-CO Stretching Raman Band," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 107 (1997).

T. OGURA, M. AKI and T. KITAGAWA, "A Third-Generation UV Resonance Raman Spectrophotometer Using Solar-Blind ICCD and a Quasi-CW UV Light Source for Biological Applications," *J. Inorg. Biochem.* **67**, 428 (1997).

B-3) 総説、著書

T. KITAGAWA and K. SEKI, "Functionality of Molecular Systems" in *Polymer Effects*, S. Nagakura, Ed., Springer, 1997, pp. 284-289.

北川禎三, 「振動分光法 - 測定原理と応用例」, 「構造生物学とその解析法(京極好正, 月原富武編)」, 共立出版, 1997, pp. 156-174.

北川禎三, 「蛋白質の機能の本質を分光法で探る」, 「物質(もの)とは, その機能と変換(大学と科学シリーズ)」, 1997, pp. 46-60.

T. KITAGAWA, T. OGURA, S. HIROTA, D. A. PROSHLYAKOV, J. MATYSIK, E. H. APPELMAN, K. SHINZAWA-ITOH and S. YOSHIKAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Study of Dioxygen Reduction by Cytochrome *c* Oxidase" in *Oxygen Homeostasis and Its Dynamics*, Y. Ishimura, H. Hsimada and M. Suematsu, Eds., Springer-Verlag, 1997, pp. 57-71.

B-4) 招待講演

T. KITAGAWA, "Heat Dissipation and Ligand Entry Protein Dynamics," US-Japan Symp., Houston, March 1997.

T. KITAGAWA, "Mechanism of Dioxygen Reduction and Coupled Proton Pumping by Cytochrome *c* Oxidase Probed by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy," Gordon Research Conference on Bioenergetics, June 1997.

T. KITAGAWA, "Time-Resolved Resonance Raman Study of Dioxygen Reduction by Cytochrome *c* Oxidase," Interl. Conf. BioInorg. Chem., Yokohama, July 1997.

T. KITAGAWA, "Protein Dynamics Involved in Ligand Entry/Release of Myoglobin Probed by Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy," 3rd. Interl. Workshop on Design of Protein Structures, Mishima, December 1997.

B-5) 受賞、表彰

北川禎三, 日本化学会学術賞 (1988).
北川禎三, 日本分光学会学術賞 (1996).
小倉尚志, 日本化学会進歩賞 (1993).
水谷泰久, 井上研究奨励賞 (1995).
廣田俊, 井上研究奨励賞 (1996).
富田毅, 総研大長倉賞 (1997).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

IUPAC, Associate Members of Commission on Biophysical Chemistry (1996.1-).
日本分光学会東海支部幹事 (1986.4-1991.3).
評議員 (1987-).
日本化学会東海支部代議員 (1986-1988).
東海支部幹事 (1988-1990).
化学展92 企画委員会副委員長 (1991).
賞推薦委員 (1994).

日本生化学会評議員

学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-1994).
International Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy, International Organizing Committees (1989-).
11th International Conference on Photobiology, Symposium organizer 1992
Vth Intl. Conf. on Time-resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Local Organizing Committee (1991).
Symposium on "Recent Developments in Vibrational Spectroscopy", International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (one of organizers).
Co-organization: US-Japan Symposium on "Ligand Binding to Myoglobin and Hemoglobin" Rice University, Houston, March, 1-5 (1997).

文部省、学術振興会等の役員等

文部省学術審議会科研費分科会理工系小委員会委員 (1997-).
日本学術会議化学研究連絡委員会委員 (1997-).
文部省学術審議会専門委員会科研費審査委員 (1991-1993, 1995-).
日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員 (1992-1993, 1994-1995, 1996-1997).
科学技術庁研究開発局評価委員 (1994).

学術雑誌編集委員

Journal of Physical Chemistry (Advisory Board) (1993-).
Chemical Physics (Advisory Board) (1993-).
Journal of Molecular Liquids (Editorial Board) (1993-).

Asian Journal of Physics (Advisory Board) (1991-).

Biospectroscopy (Editorial Board) (1993-).

Journal of Raman Spectroscopy (Advisory Board) (1995-).

Journal of Biological Inorganic Chemistry (Advisory Board) (1995-).

科学研究費の研究代表者、班長等

重点研究「生物無機」班長 (1991-1993).

総合研究(B)班長 (1994).

総合研究(B)班長 (1995).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者 (1996-).

B-7) 他大学での講義

総研大サマースクール講師, 1997年10月.

C) 研究活動の課題と展望

a) チトクロム酸化酵素における電子移動とプロトン輸送とのカップリング機構の解明

b) 生体NOの合成及び反応機構: 時間分解赤外分光

c) 鉄ポルフィリン及びヘムタンパク質の光還元機構: ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光

d) 光合成反応中心タンパク質のキノンBにおける電子移動 / プロトン輸送のカップリング: 紫外共鳴ラマン分光

e) タンパク質の速いダイナミクスとそれに対するアミノ酸置換の効果: 時間分解共鳴ラマン分光

f) 生体における酸素活性化機構

g) 金属ポルフィリン電子励起状態における振動緩和: ピコ秒時間分解共鳴ラマン分光

h) ナノ秒温度ジャンプ装置の制作とそれを用いた蛋白質フォールディング / アンフォールディングの追跡

以上のテーマを中心に時間分解振動分光の手法をシャープに生かした研究を進めて行きたい。

加藤立久(助教授)

A-1) 専門領域:凝集系の分子分光学

A-2) 研究課題:

- a) 光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光
- b) 凝集系における分子運動のコヒーレンスの検出
- c) フラーレン類のラジカルの分子分光学的研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 現在進行中の研究計画であり、レーザー光を用いた磁気共鳴分光を行う。光を用いることにより、高スピン分子や金属錯体などの、状態や種を選択した磁気共鳴が可能になる。今年度はLaF₃中にドーブされたPr³⁺色中心を囲むLaの核四重極遷移の光ラマンビート検出磁気共鳴測定に成功した。
- b) 動的な外部関数の変動に対する系の応答を、ラマン・レーリー散乱観測を通して調べている。液晶系について、入射レーザー光偏光面と配向方向の角度に依存した振動ラマン強度を測定し、液晶分子の配向状態を調べた。
- c) 金属内包フルラーレンについて、ESR測定から磁氣的分子定数の大きさを決め、分子構造・電子構造に関する新しい情報を得た。特に、ESRスペクトルに現れる¹³Cの超微細構造をシミュレーションしてLa@C₈₂の分子構造を決定した。

B-1) 学術論文

T. KATO, T. AKASAKA, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, K. YAMAMOTO, H. FUNASAKA and T. TAKAHASHI, "ESR study on the reactivity of two isomers of LaC₈₂ with the disilirane," *Applied Magnetic Resonance* **11**, 293-300 (1996).

H. SHINOHARA, M. TANSO, M. INAKUMA, Y. SAITO, H. SATO, N. HAYASHI, T. KATO, T. HASHIZUME and T. SAKURAI, "Structures and Dynamics of Endohedral Scandium Metallofullerenes," *Surface Review and Letters* **3**, 799-802 (1996).

H. HANZAWA, Y. NISHIDA and T. KATO, "Measurement of Decay Time for the NV Centre in Ib Diamond with a Picosecond Laser Pulse," *Diamond and Related Materials* **6**, 1595-1598 (1997).

M. MATSUSHITA and T. KATO, "Nuclear Quadrupole Resonance of ¹³⁹La around Pr³⁺ Doped in LaF₃. Raman Heterodyne Detection Using Optical Transition of Pr³⁺ ions," *Chem. Phys. Lett.* **273**, 291-295 (1997).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KODAMA, M. KATO and T. KATO, "ESR Measurements of C₆₀⁻ Anion Crystals," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **3**, 185-190 (1996).

T. KATO, T. AKASAKA, T. SUZUKI, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, K. YAMAMOTO, H. FUNASAKA and T. TAKAHASHI, "ESR Study on Electronic Structure and Chemical Reactivity of Metallofullerenes," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **3**, 609-619 (1996).

B-4) 招待講演

T. KATO, "ESR Study on Molecular Structures and Reactivities of Metallofullerenes," Specialized Colloque AMPERE/RAMIS '97, Poznan (Poland), April 1997.

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「電子スピン共鳴:最近のトピックスの基礎的説明」, 1996年6月11日 - 13日.

C) 研究活動の課題と展望

現在進行している「凝集系における分子運動のコヒーレンスの検出」と「光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光」は凝集系の動力学をエネルギースペクトルやスペクトル線形解析の立場から研究している。実時間変化を直接追跡する方法との整合性と対照的な点をより明確にしていきたい。また新しい物質として我々が注目しているフラーレン類についても我々が進めている新しい分光学的手段の測定対象と捕らえていきたい。