

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) 分子イオン D_3O^+ の反転回転スペクトルの観測と反転分裂および構造の決定

ヒドロニウムイオン H_3O^+ は水溶液化学での主な構成イオンであり星間化学でも要となる分子である。また、 H_3O^+ は NH_3 と同電子構造をもち、 NH_3 と同様、大きい反転運動を示すので分光学的にも重要な分子である。これまで H_3O^+ は赤外、マイクロ波領域の分光の対象となり、詳細な結果が得られているが、 D_3O^+ については2件の赤外分光のみが報告されているに過ぎなかった。今回、我々は、 D_3O^+ の反転回転スペクトルをマイクロ波分光により初めて明らかにし、振動基底状態での反転分裂を精密に決定したのみならず、多数のスペクトル線の詳細な解析に基づき $\Delta k = \pm 3n$ の高次項の存在を明らかにし、また、振動回転相互作用の詳しい解析に基づいて、零点振動平均構造さらに平衡構造を決定した。

a-2) マイクロ波分光による新しい含りん短寿命分子の検出

これまでのりんを含んだ新しい短寿命分子 H_2PO 、 $HCCP$ 、 CH_2CP のマイクロ波スペクトルに加えて、気相での存在が知られていなかった不安定分子、 H_3PO のマイクロ波スペクトルを初めて検出した。 H_3PO の分子についてはこれまで多くのレベルの高い量子化学計算がなされいて、 H_3PO よりも H_2POH の方がエネルギー的に安定であると結論されていたものである。 D_3PO および $H_3P^{18}O$ のマイクロ波スペクトルも測定し、 H_3PO の対称コマ分子構造を決定した。その結果、 H_3PO の PO 結合は、 HPO などの単純な PO 二重結合と異なり、 H_2PO ラジカルの場合と同様単結合と三重結合の一次結合として解釈できることが分かった。

a-3) マイクロ波分光による新しい金属水酸化物 $CuOH$ 不安定分子の検出

金属を含んだ水酸化化合物としては、これまでに $NaOH$ 、 KOH 、 $MgOH$ 、 $CaOH$ 、 $SrOH$ 、 $BaOH$ など含アルカリ金属、アルカリ土類金属水酸化化合物がマイクロ波分光法の対象となり、いずれも直線型三原子分子と判明している。今回、いわゆる重金属を含んだ水酸化化合物 $CuOH$ のマイクロ波スペクトルを初めて検出した。同位体種 $CuOD$ および $^{65}CuOH$ のスペクトルも測定解析した結果、 $CuOH$ の分子構造が不等辺三角形であることを明らかにできた。今回の結果は、 CuO 結合は Cu^+O^- のイオン結合であるにもかかわらず、不等辺三角形に落ち着く理由、そのポテ

ンシャルを検討する重要な情報を与える。

c) 重水素化合物の星間化学—重水素濃縮と暗黒星雲コアの進化年齢の見積り

国立天文台 45 m 電波望遠鏡による暗黒星雲 TMC-1 でのラインサーベイの結果, シアノポリインピーク(TMC-1A) では DCCN, DC₅N, HDCS, c-C₃H₂D の 4 種の重水素化合物が検出された。このうち HDCS 以外の 3 種については既に報告がある。とくに c-C₃H₂D については親分子種に対する相対濃度が高く, TMC-1A で 8%, アンモニアピーク(TMC-1B)で 12%, DCO⁺ ピーク(TMC-1C)で 16% の高濃度に達していると報告されている。また, DCO⁺ のマッピング観測の結果によると DCO⁺ は TMC-1B から TMC-1C にかけて高濃度で存在する。一方, NH₂D のサーベイ観測の結果によると, TMC-1 では未検出である。以上の観測事実にたいして化学濃縮モデルを適用すれば, 暗黒星雲における重水素化合物の振る舞いを統一的にコアの進化として説明できるとの結論に到達した。例えば, c-C₃H₂D の高濃縮度を最も良く再現している Howe&Millar (1993)の結果を適用すると, 各コアでの化学進化年齢は, TMC-1A で 4.9×10^5 年, TMC-1B で 1.1×10^6 年, TMC-1C で 3.2×10^6 年となる。この重水素化合物を利用してコアの進化年齢を見積る新しい方法は, これまでの化合物の存在比を直接用いる方法よりは, 複数の重水素化合物を利用し, しかも, 進化年齢に鋭敏な濃縮度変化を示す化合物を利用できることで, より信頼できるコアの進化年齢の見積りを得ることができると考える。

d) サブミリ波望遠鏡の開拓

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設置していた望遠鏡を解体し, 富士山頂に移設した。再組み立ての後, 動作試験を行い, 346 GHz および 492 GHz の両受信機が正常に動作すること, また, 衛星通信を介して野辺山, 東京, 岡崎の地上局から遠隔制御ができることを確認した。現在, 主に 492 GHz の受信器を用いて, いろいろな天体について中性炭素のスペクトルを無人遠隔制御観測モードで行い, 星間空間における中性炭素の存在形態について新しい結果を得つつある。

B-1) 学術論文

S-H. CHO and S. SAITO, "Microwave Spectrum of a Silicon Monoxide Isotopomer: ²⁸Si¹⁸O," *Astrophys. J.* **493**, L1-L3 (1998).

M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO, "Laboratory Measurement of the Pure Rotational Transitions of HCNH⁺ and its Isotopic Species," *Astrophys. J.* **496**, L53-L55 (1998).

N. INADA, K. SAITO, M. HAYASHI, H. OZEKI and S. SAITO, "Microwave Spectrum of the CHF₂ Radical in the ²A' Ground Electronic State: Fluorine Hyperfine Structure Alternation in Inversion Levels," *Chem. Phys. Lett.* **281**, 142-146 (1998).

K. KOBAYASHI and S. SAITO, "The Microwave Spectrum of the NF Radical in the Second Electronically Excited (b¹Σ⁺) State: Potentials of Three Low-Lying States(X³Σ⁻, a¹Δ, b¹Σ⁺)," *J. Chem. Phys.* **108**, 6606-6610 (1998).

T. STEIMLE, M. TANIMOTO, K. NAMIKI and S. SAITO, "The Millimeter Wave Spectrum of Silver Monoxide, AgO," *J. Chem. Phys.* **108**, 7616-7622 (1998).

- A. NUMMELIN, P. BERGMAN, A. HJALMARSON, P. FRIBERG, W. M. IRVINE, T. J. MILLAR, M. OHISHI and S. SAITO**, "A Three-Position Spectral Line Survey of Sgr B2 between 218 and 263 GHz. I. The Observational Data," *Astrophys. J. Suppl.* **117**, 427-529 (1998).
- I. K. AHMAD, H. OZEKI, S. SAITO and P. BOTSCHWINA**, "A New Phosphorus Bearing Derivative of the Methyl Radical, CH₂CP, Studied by Microwave Spectroscopy and ab initio Calculation," *J. Chem. Phys.* **109**, 4252-4257 (1998).
- H. FUJIWARA, K. KOBAYASHI, H. OZEKI and S. SAITO**, "Submillimeter-Wave Spectrum of the AsH₂ Radical in the ²B₁ Ground Electronic State," *J. Chem. Phys.* **109**, 5351-5355 (1998).
- M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO**, "Experimental Determination of the Ground-State Inversion Splitting in D₃O⁺ by Microwave Spectroscopy," *J. Chem. Phys.* **109**, 5707-5709 (1998).
- K. NAMIKI, S. SAITO, J. S. ROBINSON and T. C. STEIMLE**, "Pure Rotational Spectra of TiO(X³Δ) and TiN(X²Σ⁺)," *J. Mol. Spectrosc.* **191**, 176-182 (1998).
- H. OZEKI and S. SAITO**, "Far Infrared Sideband Spectroscopy of the NH₂ Radical," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 183-190 (1998).
- M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO**, "Microwave Spectrum of the SD₃⁺ Ion: Molecular Structure," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 228-230 (1998).
- H. FUJIWARA and S. SAITO**, "Microwave Spectrum of the AsD₂(X²B₁) Radical: Harmonic Force Field and Molecular Structure," *J. Mol. Spectrosc.* **192**, 399-405 (1998).
- I. K. AHMAD, H. OZEKI and S. SAITO**, "Microwave Spectroscopic Detection of a Transient Phosphorus-Bearing Molecule, H₃PO," *J. Chem. Phys.* **110**, 912-917 (1999).

B-2) 総説

- S. SAITO**, "Sulfur-Bearing Carbon-Chain Molecules in Space and in the Laboratory," *Sulfur Reports* **21**, 1-21 (1998).

B-3) 招待講演

- 齋藤修二, 「星間分子と星間化学—現状と今後の展望」, 日本宇宙フォーラム「サブミリ波セミナー」, 宇宙開発事業団筑波宇宙センター, つくば, 1998年11月.

B-4) 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-5) 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).

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) 液体ヘリウム中の原子イオンのレーザー分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 中性原子のレーザー冷却・トラップの研究：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、限られた低次の部分波のみでの衝突になること、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、前年度に測定した衝突イオン化断面積の詳細な理論解析を行った。衝突する原子が両方とも準安定3重項状態にいるとき³He原子の断面積が⁴He原子よりも約3倍大きいことや、レーザー光の存在下ではその差が非常に小さくなることなどの理由を明らかにすることができた。
- b) 液体ヘリウム中の原子イオンのレーザー分光：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分布されたYb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、励起スペクトルにおける大きな青方変位や、自由原子には見られない励起スペクトルの分裂、励起状態における強い混合などが観測された。

B-1) 学術論文

M. HORI, H. A. TORII, R. S. HAYANO, T. ISHIKAWA, F. E. MAAS, H. TAMURA, B. KETZER, F. J. HARTMANN, R. POHL, C. MAIERL, M. HASINOFF, T. von EGIDY, M. KUMAKURA, N. MORITA, I. SUGAI, D. HORVATH, E. WIDMANN, J. EADES and T. YAMAZAKI, "Laser Spectroscopic Studies of State-Dependent Collisional Quenching of the Lifetimes of Metastable Antiprotonic Helium Atoms," *Phys. Rev. A* **57**, 1698 (1998).

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, "Quenching of metastable states of antiprotonic helium atoms by collisions with H₂ molecules," *J. Chem. Phys.* **109**, 424 (1998).

F. J. HARTMANN, B. KETZER, C. MAIERL, R. POHL, T. von EGIDY, R. S. HAYANO, M. HORI, T. ISHIKAWA, H. TAMURA, H. A. TORII, M. KUMAKURA, N. MORITA, I. SUGAI, D. HORVATH, J. EADES, E. WIDMANN and T. YAMAZAKI, "Laser spectroscopy of metastable states in the $v = 2$ cascade of antiprotonic ³He," *Phys. Rev. A* **58**, 3604 (1998).

R. POHL, F. J. HARTMANN, B. KETZER, C. MAIERL, T. von EGIDY, 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,
"Influence of oxygen admixtures on the lifetime of metastable antiprotonic helium atoms," *Phys. Rev. A* **58**, 4406 (1998).

B-5) 受賞、表彰

森田紀夫, 松尾学術賞 (1998).

B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

応用物理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。

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や振動緩和を解明して、反応あるいは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) 生体系における酸素活性化機構。O₂ → H₂O を触媒するチトクロム酸化酵素、O₂ → H₂O + SO を触媒するチトクロム P-450、H₂O₂ → H₂O 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 O₂ 還元機構の研究は 1993 年の化学会進歩賞受賞の荣誉に輝いた。また総研大生でこの仕事をしていた廣田君（現名大助手）は井上賞を受賞した。
- 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。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 200 nm 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、それが 4 次構造変化の際にどのように変化しているかを明らかにした。
- c) 時間分解法によるタンパク質動的構造の解明。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。フィトクロムの研究では水谷助手が井上賞を受賞した。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。昨年、水谷助手のミオグロビンのピコ秒時間分解ラマンの研究成果が雑誌 *Science* に掲載された。
- d) 励起状態の構造及びそのダイナミクス。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 (dd) 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 を用いたスキャンニング・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、ナノ秒温度ジャ

ンプ装置の製作，ダイオードレーザーを光源とする高感度赤外分光法の開発。

- 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pekトルの観測。キノンの中性形，電気還元したアニオン形のラマンスpekトルの溶媒依存性の解明，同位体ラベルユビキノンの解析に向かっている。キノンを電子供与体とする呼吸系末端酸化酵素であるチトクロム bo についても研究を進めている。
- 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pek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，及び 1998 年度井上賞を受賞した。

B-1) 学術論文

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).

S. NAKASHIMA, T. KITAGAWA and J. S. OLSON, "Time-resolved resonance Raman study of intermediates generated after photodissociation of wild-type and mutant CO-myoglobins," *Chem. Phys.* **228**, 323 (1998).

A. WADA, M. HARATA, K. HASEGAWA, K. JITSUKAWA, H. MASUDA, M. MUKAI, T. KITAGAWA and H. EINAGA, "Structural and spectroscopic characterization of a mononuclear hydroperoxo-copper(II) complex with tripodal pyridylamine ligands," *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 798 (1998).

M. KODERA, Y. TACHI, S. HIROTA, K. KATAYAMA, H. SHIMAKOSHI, K. KANO, K. FUJISAWA, Y. MOROOKA, Y. NARUTA and T. KITAGAWA, "A superoxodicopper(II) complex oxidatively generated by a reaction of di-l-hydroxodicopper(II) complex with hydrogen peroxide," *Chem. Lett.* 389 (1998).

M. MUKAI, S. NAKASHIMA, J. S. OLSON and T. KITAGAWA, "Time-resolved UV resonance Raman detection of a transient open form of the ligand pathway in Tyr64(E7) myoglobin," *J. Phys. Chem.* **102**, 3624 (1998).

Y. UESUGI, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA, "Photo-induced solvent ligation in nickel(II)-octaethylporphyrin probed by picosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy," *J. Phys. Chem. A* **102**, 5809 (1998).

Y. SASAKAWA, K. ONODERA, M. KARASAWA, S-C. IM, E. SUZUKI, F. YOSHIZAKI, Y. SUGIMURA, N. SHIBATA, T. INOUE, Y. KAI, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and T. KOUZUMA, "Spectroscopic characterization and kinetic studies of a novel plastocyanin from the green alga *Ulva Pertusa*," *Inorg. Chim. Acta* **283**, 184 (1998).

X. ZHAO and T. KITAGAWA, "Solvent effects of 1,4-benzoquinone and its anion radicals probed by resonance Raman and absorption spectra and their correlation with redox potentials," *J. Raman Spectrosc.* **29**, 773 (1998).

B-3) 総説，著書

T. KITAGAWA and T. OGURA, "Time-resolved resonance Raman investigation of oxygen reduction mechanism of bovine cytochrome *c* oxidase," *J. Bioenerg. Biomemb.* **30**, 71 (1998).

T. KITAGAWA and T. OGURA, "Time-resolved resonance Raman study of dioxygen reduction by cytochrome *c* oxidase," *Pure Appl. Chem.* **70**, 881 (1998).

B-4) 招待講演

T. KITAGAWA, "Resonance Raman spectra of Q_A and Q_B and their semiquinone radicals in photosynthetic reaction center from *Rb. sphaeroides* R26," US-Japan Symposium on Proton Coupled Electron Transfer, Kona Royal Resort, Kona (Hawaii) (1998).

T. KITAGAWA, "Time-resolved resonance Raman characterization of reaction intermediates of bovine cytochrome *c* oxidase," 10th European Bioenergetics Conference, Goteborg (1998).

T. KITAGAWA, "Mechanism of oxygen reduction by cytochrome *c* oxidase: Time-resolved resonance Raman study," 216th American Chemical Society Meeting Inorganic and Physical; Symposium on Multinuclear enzymes in oxygen metabolism, Boston (1998).

T. KITAGAWA, "UV resonance Raman spectra of hemoglobin and myoglobin," International Conference on Oxygen Binding and Oxygen Activation/Sensing Heme Proteins, Asilomar (1998).

T. KITAGAWA, "Picosecond resonance Raman study of excited state dynamics of Ni(II)-porphyrins in solutions," VIIIth International Conference on Spectroscopy and Chemistry of Porphyrins and Their Analogs, Minsk (1998).

北川禎三, 「分子の振動緩和: 熱平衡に至る過程」, 基礎化学研究所 10 周年記念講演会 (1998.10).

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).

富田 毅, 井上研究奨励賞 (1998).

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).

日本分光学会評議員(1987-).

日本化学会東海支部代議員(1986-1988).

日本化学会東海支部幹事(1988-1990).

日本化学会化学展 92 企画委員会副委員長(1991).

日本化学会賞推薦委員(1994).

日本化学会学会賞選考委員(1998).

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).

Co-organization: US-Japan Symposium on "Proton Coupled Electron Transfer" Kona, Hawaii, November 11-15 (1998).

文部省・学振等の委員会

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, 1998-).

日本学術振興会日独科学協力委員会委員(1998-).

日本学術振興会未来開拓事業委員会複合領域専門委員(1998-).

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 (1993-1997).

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 (1995-1997).

科研費の班長、研究代表者等

重点研究「生物無機」班長(1991-1993).

総合研究(B)班長(1994, 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

大阪大学理学研究科集中講義, 1998年6月.

東北大学理学研究科集中講義, 1998年7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。
- i) タンパク質の高感度赤外分光

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) 光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光：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 LaF_3 中にドーパされた Pr^{3+} 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) 凝集系における分子運動のコヒーレンスの検出：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) フラーレン類のラジカルの分子分光学的研究：金属内包フルラーレンについて，E S R 測定から磁気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， ^{13}C の超微細構造解析を用いて，シミュレーションと ENDOR 測定から $\text{La}@\text{C}_{82}$ 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. KIKUCHI, Y. ACHIBA, T. SUZUKI and K. YAMAMOTO, "Chemical Reactivities of Endohedral Metallofullerens," *The Journal of Physics and Chemistry of Solids* **58**, (No.11), 1779-1783 (1997).

T. KODAMA, M. KATO, K. MOGI, M. AOYAGI and T. KATO, "ESR Measurements of C_{60}^- Anion Crystals," *Molecular Physics Report* **18/19**, 121-126 (1997).

M. MATSUSHITA, A. MUTOH and T. KATO, "Coherent Raman spectroscopy of nuclear quadrupole resonance of La around Pr^{3+} in LaF_3 ," *Physical Review B* **58**, 14372-14382 (1998).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

T. KATO, K. SATO, T. TAKUI, D. HURUM, R.W. KREILICK, S. OKUBO and T. AKASAKA, "Determination of the Cage Structure of $\text{La}@\text{C}_{82}$," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **6**, 967-972 (1998).

B-4) 招待講演

T. KATO, "Determination of the Cage Structure of La@C₈₂," The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, San Diego, California (U.S.A.), May 1998.

B-7) 他大学での講義、客員

名古屋大学理学部, 「反応速度論」, 1997年9月 - 1998年3月(半期講座)

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。