

### 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) FO ラジカルのサブミリ波スペクトルの検出

FOラジカルは酸化ハロゲンラジカルの中でも最も基本的なラジカルであり、フッ素の酸化反応や含フッ素有機化合物の酸化反応において要となるラジカルである。70年代後半、その赤外スペクトルが主にレーザー分光法により明らかにされて以来、FOラジカルのマイクロ波スペクトルの検出が多くの研究者により試みられてきた。しかし、その双極子モーメントが非常に小さい( $\mu_0 = 0.0043D$ )ため長い間未検出であった。今回、電子基底状態にあるFOラジカルの磁気双極子許容純回転遷移を220–410 GHzのミリ波サブミリ波領域でマイクロ波分光としては初めて検出、測定することができた。FOラジカルの生成には効率の良いオゾンとフッ素原子の反応を用いた。スペクトルを解析の結果、回転定数、遠心力歪定数、型結合定数、フッ素核の超微細結合定数などを非常に精密に決定することができた。FOラジカルの分光学的な特性の解明がこれにより最終的に終了した。

a-2) 新しい遷移金属水酸化化合物, CuOH, AgOHおよび同位体種のマイクロ波スペクトル：分子構造と分子力場の決定

前年度のリポートで、遷移金属水酸化化合物であるCuOHのマイクロ波スペクトルを初めて検出したことを報告した。これに続いて、AgOHのマイクロ波スペクトルも初めて明らかにした。両水酸化物は、これまで知られている多くの金属水酸化物と異なり、直線ではなく曲がった構造を示す。初めての遷移金属水酸化物の精密な構造と結合状態を明らかにする目的で、今回、両種の重水素置換体のマイクロ波スペクトルを測定した。それぞれの分子種について得られた分子定数から分子力場を決定し、これを用いて、調和振動の効果を除いた零点平均構造を精密に決定した。この結果、これらの分子の金属-酸素結合が典型的なイオン結合と共有結合の間にあることが明らかになり、両結合の力の釣り合いとして金属-OH結合が三角形になることが明瞭に示された。

b) 重水素化合物の星間化学 重水素濃縮と分子雲コアの進化年齢：前年度のリポートで、星間重水素化合物の重水素濃縮度を利用すれば、分子雲コアの進化年齢を見積もることができることを、牡牛座暗黒星雲 TMC-1 のリッジについて、 $c\text{-C}_3\text{HD}$  の濃縮度を用いて示した。その後、この方法の適用範囲や信頼性を調べる目的で、分子雲の水

素密度, 金属原子の存在度, C及びO原子の存在度, さらには宇宙線によるイオン化率に対する濃縮度の依存性を調べた. その結果, TMC-1のような一つの分子雲については, 金属存在度, C/O存在度, イオン化率はある程度一定と仮定できるが, 水素密度の変動は考慮する必要があることが分かった. さらに, c-C<sub>3</sub>HDの生成の要の反応である C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup> + HD → C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>D<sup>+</sup> + H<sub>2</sub> が反応の出口に 4 eV 程度のポテンシャルバリアーを持つことが分かり, 高濃度の c-C<sub>3</sub>HDの生成には別の経路を考慮する必要があることが分かった.

しかし, 表題の考え方は初めての提案なので, これを裏付ける実際例として, TMC-1について他に唯一報告されている DCO<sup>+</sup>にも適用し, TMC-1 リッジのコアの進化年齢を同様に見積もることができることを示した.

- c) 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である口径 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, 富士山頂に昨年度設置した. 望遠鏡には 346 GHz および 492 GHz の受信機を備え, 衛星通信を利用して遠隔制御する. 昨年11月より今年2月まで, 中性炭素および<sup>13</sup>Cのサブミリ波スペクトルを代表的な巨大分子雲, 暗黒星雲, 超新星分子雲についてサーベイ観測を行った. 特に中性炭素のスペクトル線輝度の分布から分子雲形成過程についての新しい情報が得られつつある. また, 今年度は中性炭素のもう一つのスペクトル線 (<sup>3</sup>P<sub>2</sub>-<sup>3</sup>P<sub>1</sub>) を観測する目的で 809 GHz の受信機を開発し, 今年夏望遠鏡に設置し, 今年冬から実際の観測に用いはじめた. この結果, 中性炭素の正確な柱密度の見積もりが可能となり, 分子雲形成初期過程の定量的な検討が容易になる.

#### B-1) 学術論文

**H. S. P. MUELLER, H. KLEIN, S. P. BELOV, G. WINNEWISSER, I. MORINO, K. M. T. YAMADA and S. SAITO,** "Terahertz Spectroscopy of the Amidogen Radical, NH<sub>2</sub>," *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 177-184 (1999).

**C. J. WITHAM, H. OZEKI and S. SAITO,** "Microwave Spectroscopic Detection of Transition Metal Hydroxides: CuOH and AgOH," *J. Chem. Phys.* **110**, 11109-11112 (1999).

**M. ARAKI, H. OZEKI and S. SAITO,** "Microwave Spectrum of the Inversion-Rotation Transitions of the D<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ion: Δk = ± 3n Interaction and Equilibrium Structure," *Mol. Phys.* **97**, 177-183 (1999).

**H. MAEZAWA, M. IKEDA, T. IYO, G. SAITO, Y. SEKIMOTO, S. YAMAMOTO, K. TATEMATSU, Y. ARIKAWA, Y. ASO, T. NOGUCHI, S. SHI, K. MIYAZAWA, S. SAITO, H. OZEKI, H. FUJIWARA, M. OHISHI and J. INATANI,** "Large-Scale Mapping Observations of the C<sub>1</sub> <sup>3</sup>P<sub>1</sub>-<sup>3</sup>P<sub>0</sub> Line toward Heiles Cloud 2 in the Taurus Dark Cloud," *Astrophys. J.* **524**, L129-L132 (1999).

**S. SAITO and S. YAMAMOTO,** "The Microwave Spectrum of a New-Phosphorus Bearing Radical CH<sub>2</sub>P(<sup>2</sup>B<sub>2</sub>)," *J. Chem. Phys.* **111**, 7916-7920 (1999).

**M. TANIMOTO and S. SAITO,** "Microwave Spectroscopic Study of the SiF<sub>3</sub> Radical: Spin-Rotation Interaction and Molecular Structure," *J. Chem. Phys.* **111**, 9242-9247 (1999)

**C. J. WHITHAM, H. OZEKI and S. SAITO,** "Microwave Spectra of CuOD and AgOD: Molecular Structure and Harmonic Force Field of CuOH and AgOH," *J. Chem. Phys.* **112**, 641-646 (1999).

#### B-3) 招待講演

**S. SAITO,** "High-Sensitivity Submillimeter-Wave Spectroscopy of Transient Molecules," 54th International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus (Ohio), June 1999.

S. SAITO, "Laboratory Millimeter- and Submillimeter-Wave Spectroscopy," Panel Discussion for Molecular Data Needs, IAU (International Astronomical Union) Symposium 197, Astrochemistry: From Molecular Clouds to Planetary Systems, Sogwipo (Cheju), August 1999.

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(1995-1999).

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).

第 24 回国際天文連合 (IAU) 総会 JD1 科学組織委員(2000).

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).

\* ) 1999 年 3 月停年, 8 月福井大学・遠赤外領域開発研究センター教授

## 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) ヘリウム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) ヘリウム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や限られた低次の部分波のみによる衝突であることなどの著しい特徴を持つため、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。本年は、前年に行った理論解析をさらに進め、ヘリウム原子の極低温衝突に見られる同位体差とクリプトン原子やキセノン原子の極低温衝突に見られる同位体差との違いの原因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：液体ヘリウム中に置かれた原子やイオンは泡や氷球を作ってその中に納まっていると考えられるが、それらの原子やイオンのスペクトルを測定することによって泡や氷球の状態さらには液体ヘリウムそのものの性質を微視的に調べることが出来る。本年は、前年に観測された液体ヘリウム中のイッテルビ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の詳しい理論的解析を行い、液体ヘリウムの泡の四重極振動による動的ヤン・テラー効果がそれらのスペクトルに大きな影響を与えていることを明らかにした。また、液体ヘリウム-3中のマグネシウム原子およびカルシウム原子のスペクトルを実験的に観測し、液体ヘリウム-4中のそれらの原子のスペクトルとは大きな違いがあることを見出すとともに、その違いの原因をそれぞれの液体ヘリウムの量子統計性の違いや密度の違いなどから理論的に説明することが出来た。

B-1) 学術論文

- A. TORII, R. S. HAYANO, M. HORI, H. T. ISHIKAWA, N. MORITA, M. KUMAKURA, I. SUGAI, T. YAMAZAKI, B. KETZER, F. J. HARTMANN, T. von EGIDY, R. POHL, C. MAIERL, D. HORVATH, J. EADES and E. WIDMANN,** "Laser measurements of the density shifts of resonance lines in antiprotonic helium atoms and stringent constraint on the antiproton charge and mass," *Phys. Rev. A* **59**, 223-229 (1999).
- Y. MORIWAKI and N. MORITA,** "Ultraviolet spectra of Mg in liquid helium," *Eur. Phys. J. D* **5**, 53-57 (1999).
- M. KUMAKURA and N. MORITA,** "Laser trapping of metastable  $^3\text{He}$  atoms: Isotopic difference in cold Penning collisions," *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2848-2851 (1999).

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大きな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、それを基にして新たな装置を製作してトラップ原子数の飛躍的な増加を図り、準安定ヘリウム原子気体におけるボーズ凝縮の実現を目指したい。液体ヘリウム中の原子・イオンのレーザー分光については、実験装置や測定系の改良によってさらに多くの種類の原子やイオンに対する観測を進めて行きたい。特にイオンに関しては、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
- h) タンパク質のフォルディング/アンフォルディングの初期過程

#### 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。O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O を触媒するチトクロム酸化酵素，O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + SO を触媒するチトクロム P-450，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O 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<sup>IV</sup>=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<sub>2</sub> 還元機構の研究は1993年の化学会進歩賞受賞の栄誉に輝いた。また総研大生でこの仕事をしてきた廣田君（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。1997年には、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) 金属ポルフィリン励起状態のダイナミクスのピコ秒時間分解ラマンが現在の仕事の中心、振動緩和の測定で振動エネルギー再分配に新しい発見をして1999年に *J. Chem. Phys.* に印刷された。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調べる一方、金属ポルフィリンダイマーの励起状態 π-π 相互作用をピコ秒ラマンで見つけた。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もみつけている。

- 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 を用いたスキヤニング・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 の共鳴ラマンスペクトルの観測。キノンの中性形 ,電気還元したアニオン形のラマンスペク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 ,及び 1998 年度井上賞を受賞した。
- h) ナノ秒温度ジャンプ法を用いてウシのリボヌクレアーゼ A の熱アンフォルディングのナノ秒時間分解ラマンの測定に成功。タンパク質のナノ秒温度ジャンプでは世界で初めてのデータである。

#### B-1) 学術論文

**T. KOHZUMA, T. INOUE, F. YOSHIZAKI, Y. SASAKAWA, K. ONODERA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, S. UZAWA, Y. ISOBE, Y. SUGIMURA, M. GOTOWDA and Y. KAI,** “The structure and unusual pH-dependence of plastocyanin from the fern *Dryopteris crassirhizoma*: The protonation of an active-site histidine is hindered by  $\pi$ - $\pi$  interactions,” *J. Biol. Chem.* **274**, 11817 (1999).

**S. NAKASHIMA, S. TANIGUCHI, T. OKADA, A. OSUKA, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA,** “Evidence for  $\pi$ - $\pi$  interactions in the  $S_1$  state of Zn porphyrin dimers revealed by picosecond time-resolved resonance Raman spectroscopy,” *J. Phys. Chem. A* **46**, 9184 (1999).

**S. KAMINAKA, Y. IMAMURA, M. SHINGU, T. KITAGAWA and T. TOYODA,** “Studies of bovine enterovirus structure by ultraviolet resonance Raman spectroscopy,” *J. Virol. Methods* **77**, 117 (1999).

**A. WADA, S. OGO, Y. WATANABE, M. MUKAI, T. KITAGAWA, K. JITSUKAWA, H. MASUDA and H. EINAGA,** “Synthesis and characterization of novel alkylperoxo mononuclear iron(III) complexes with a tripodal pyridylamine ligand: A model for peroxo intermediates in reactions catalyzed by non-heme iron enzymes,” *Inorg. Chem.* **38**, 3592 (1999).

**T. IWASE, C. VAROTSIS, K. SHINZAWA-ITOH, S. YOSHIKAWA and T. KITAGAWA,** “Infrared evidence for CuB ligation of photodissociated CO of cytochrome *c* oxidase at ambient temperatures and accompanied deprotonation of a carboxyl side chain of protein,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 1415 (1999).

**T. TOMITA, S. HIROTA, T. OGURA, J. S. OLSON and T. KITAGAWA,** “Resonance Raman investigation of Fe-N-O structure of nitrosylheme in myoglobin and its mutants,” *J. Phys. Chem. B* **103**, 7044 (1999).

**S. NAGATOMO, M. NAGAI, A. TSUNESHIGE, T. YONETANI and T. KITAGAWA,** “UV resonance Raman studies of  $\alpha$ -nitrosyl hemoglobin derivatives: Relation between the  $\alpha 1$ - $\beta 2$  subunit interface interactions and the Fe-histidine bonding of  $\alpha$  heme,” *Biochemistry* **38**, 9659 (1999).

**N. SUZUKI, T. HIGUCHI, Y. URANO, K. KIKUCHI, H. UEKUSA, Y. OHASHI, T. UCHIDA, T. KITAGAWA and T. NAGANO,** “Novel Iron Porphyrin-alkanethiolate complex with intramolecular NH...S hydrogen bond: Synthesis, spectroscopy and reactivity,” *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11571 (1999).

**S. ITOH, H. BANDO, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA and S. FUKUZUMI**, "Aliphatic hydroxylation by a bis( $\mu$ -oxo)dinickel(III) complex," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 8945 (1999).

**M. NAGAI, H. WAJCMAN, A. LAHARY, T. NAKATSUKASA, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA**, "Quaternary structure sensitive tyrosine residues in human hemoglobin: UV resonance Raman studies of mutants at  $\alpha$ 140,  $\beta$ 35, and  $\beta$ 145 tyrosine," *Biochemistry* **38**, 1243 (1999).

**Y. MIZUTANI, Y. UESUGI and T. KITAGAWA**, "Intramolecular vibrational energy redistribution and intermolecular energy transfer in the (d,d) excited state of nickel octaethylporphyrin," *J. Chem. Phys.* **111**, 8950 (1999).

**Y. MIZUTANI, Y. UESUGI and T. KITAGAWA**, "Vibrational energy relaxation in the (d,d) excited state of nickel octaethylporphyrin," *Laser Chem.* **19**, 275 (1999).

**S. ITOH, M. TAKI, S. TAKAYAMA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, N. SAKURADA, R. ARAKAWA and S. FUKUZUMI**, "Oxidation of benzyl alcohol with  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Zn}^{\text{II}}$  complexes of the phenoxyl radical as a model of the reaction of galactose oxidase," *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **38**, 2774 (1999).

#### B-4) 招待講演

**T. KITAGAWA**, "Cooling Behavior of the Fe-histidine Bond of Heme Heated by Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin," Intrl. Conf. Time-Resolved Vibrational Spectroscopy, Tucson (Arizona), May 1999.

**T. KITAGAWA**, "Time-Resolved Resonance Raman Investigation of Fast Responses of the Heme Moiety upon Photodissociation of Carbonmonoxy Myoglobin," Intrl. Workshop on Efficient Energy Localization and Transduction in Life, Soft Matter and New Artificial Materials, Los Alamos (New Mexico), June 1999.

**T. KITAGAWA**, "Time-Resolved Resonance Raman Study on Terminal Oxidases," Bioenergetic Mechanisms in Multi-center Redox Enzymes, Heraklion (Crete), June 1999.

**T. KITAGAWA**, "Cooling Dynamics of CO-photodissociated Myoglobin," Telluride Workshop on Protein Dynamics Telluride, Colorado, July 1999.

**T. KITAGAWA**, "Vibrational Relaxation of Electronically Excited Metalloporphyrin in Protein Matrix and Organic Solvents Probed by Pico-second Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy," 19th Intl. Conf. Photochemistry, Duke Univ., Durham (North Carolina), August 1999.

**T. KITAGAWA**, "Structures of Heme-Oxygen Intermediates of Terminal Oxidases: Comparison between Bovine Cytochrome *c* Oxidase and *E. Coli* Cytochrome bo," 4th Workshop on Molecular Biometallics, November 1999.

**Y. MIZUTANI**, "Fast Protein Dynamics Probed by Vibrational Spectroscopy," The 24th Taniguchi International Symposium on "Old and New Views of Protein Folding," Chiba (Japan), March 1999.

**Y. MIZUTANI**, "A Role of Solvent in Vibrational Energy Relaxation of Metalloporphyrins," 26th International Conference on Solution Chemistry, Fukuoka (Japan), July 1999.

**Y. MIZUTANI**, "Fast Protein Dynamics Probed by Time-resolved Raman Spectroscopy: Ultrafast Dynamics of Myoglobin Triggered by CO Photolysis," Symposium on "Protein Dynamics Studied by Advanced Spectroscopic Methods," Kobe (Japan), November 1999.

北川禎三, 「時間分解共鳴ラマン分光法によるヘム蛋白及び金属ポルフィリンの振動緩和の研究」, 分子構造総合討論会, 大阪.



北川禎三, 「立体構造ダイナミックスを測定する」, 第 14 回「大学と科学」公開シンポジウム, 生物の働きを生み出すタンパク質のかたち, 神戸.

北川禎三, 「呼吸酵素の構造と機能」, 第 17 回物性物理化学研究会「物性物理化学の基礎と創薬の道のり」, 京都.

北川禎三, 「時間分解共鳴ラマン分光法によるチトクロム c 酸化酵素の反応機構の解明」, 構造生物学国際シンポジウム, 大阪.

水谷泰久, 「ヘム蛋白質における高速現象」, 分子研研究会「分子及び分子小集団の超高速動力学」, 岡崎.

水谷泰久, 「液相の時間分解振動分光 - 光化学反応とそれに伴う緩和過程を中心に - 」, 第 39 回分子科学夏の学校(講師), 山梨.

#### B-5) 受賞、表彰

北川禎三, 日本化学会学術賞(1988).

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), 委員長(1999).

日本生化学会評議員.

日本化学会東海支部副支部長(1999).

##### 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 Conferens on Photobiology, Symposium organizer (1992).

Vth Intrl. Conf. on Time-resolved Vibrational Spectroscopy(Tokyo), Local Organizing Committee (1991).

Symposium on Recent Developments in Vibrational Spectroscopy, International Chemical Congress of Pacific Basin Societes (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, Nov. 11-15 (1998).

#### 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(1997-1998).

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, 1998-1999).

日本学術振興会国際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).

*Journal of Biological Inorganic Chemistry*, Editorial Board (1999-).

#### 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, 1995).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者(1996-1999).

#### B-7) 他大学での講義

大阪大学工学研究科, 応用化学, 精密化学専攻集中講義, 1999年4月.

大阪大学工学研究科応用物理学専攻特別講義, 1999年9月.

総合研究大学院大学光科学専攻講義, 1999年5月.

総合研究大学院大学機能分子, 構造分子科学専攻集中講義, 1999年12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) 液晶系の振動ラマン分光
- c) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光

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1,4-dibromonaphthalene単結晶の励起三重項エキシトンに関する光ラマンビート検出磁気共鳴測定に成功した。
- b) 液晶系の振動ラマン分光：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。今年度は反強誘電性を示すMHPOBC液晶について，一連の相転移にともなう配向オーダーパラメータを調べた。
- c) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光：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，La@C<sub>82</sub>の分子の<sup>13</sup>Cと<sup>139</sup>Laの超微細構造に由来するパルスESR信号の電子スピンエコーエンベロップ変調信号を発見した。

B-1) 学術論文

**M. MATSUSHITA and T. KATO**, "NQR by Coherent Raman Scattering of a Triplet Exciton in a Molecular Crystal," *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2018-2021 (1999).

**M. KATO, C. KOSUGE, K. MORII, T. S. AHN, H. KITAGAWA, T. MITANI, M. MATSUSHITA, T. KATO, S. YANO and M. KIMURA**, "Luminescence Properties and Crystal Structures of Dicyano(diimine)platinum(II) Complexes Controlled by Pt-Pt and p-p Interactions," *Inorg. Chem.* **38**(7), 1638-1641 (1999).

**T. AKASAKA, S. OKUBO, T. WAKAHARA, K. YAMAMOTO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKADAIRA, Y. KITAYAMA and K. MATSUURA**, "Endohedrally Metal-Doped Heterofullerenes: La@C<sub>81</sub>N and La<sub>2</sub>@C<sub>79</sub>N," *Chem. Lett.* 945-946 (1999).

**M. KUMAGAI, H. KANAMORI, M. MATSUSHITA and T. KATO**, "Development of Phase-lock System between Two Single-Mode Lasers for Optical-Optical Double Resonance Spectroscopy," *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 466-470 (1999).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**T. KATO, K. YAMAMOTO, S. OKUBO and T. AKASAKA**, "Spin Chemistry of Metallofullerenes," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **7**, K. M. Kadish, Ed., The Electrochemical Society, Inc., Pennington (1999).

**N. HAYASHI and T. KATO**, "State Correlated Raman Spectroscopy," *Proceedings of the International Conference of the Two-Dimensional Correlation Spectroscopy*, Y. Ozaki and I. Noda, Eds., American Institute of Physics, New York (1999).

B-3) 総説、著書

**T. KATO**, "Spectroscopic Studies on Radicals of Fullerenes," *Recent Research and Development in Physical Chemistry 2*, Transworld Research Network, pp. 981-1010 (1998).

加藤立久, 「講座：液晶の実験分光学『第2回：Raman分光(その1)』」, *液晶 2*, 214-221 (1998); 「講座：液晶の実験分光学『第2回：Raman分光(その2)』」, *液晶 2*, 317-323 (1998).

B-4) 招待講演

**T. KATO**, "Spin Chemistry of Metallofullerenes," The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, Seattle, Washington (U. S. A.), May 1999.

**T. KATO**, "State Correlated Raman Spectroscopy," the International Conference of the Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, Kobe-Sanda (Japan), September 1999.

C) 研究活動の課題と展望

今年度補正予算で研究所に導入された, W - バンド (95GHz) パルスESR装置は, 我々の金属内包フラーレンの磁気共鳴分光研究に大きな新しい展開をもたらし得る。また, 光ラマンビート検出法による磁気共鳴分光との関連で, 光と磁気共鳴測定の接点としても新しい方向を示すことができる。液晶系の振動ラマン分光研究では, 反強誘電液晶系に関する測定結果の蓄積ができはじめ, この特殊な液晶系の相状態に分子科学論的な検討を加えていける。