

### 3-3 分子構造研究系

#### 分子構造学第一研究部門

岡 本 裕 巳 (教授)\*)

A-1) 専門領域：分子分光学

A-2) 研究課題：

- a) 超高速赤外分光法の開発と短寿命励起分子の構造・ダイナミクスに関する研究
- b) 凝縮相中の振動エネルギーの緩和と流れに関する研究

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 光励起によって生成した短寿命励起種の分子構造を探るには、現時点では過渡振動スペクトル(赤外・ラマン)が最も有効と考えられるが、超高速過渡赤外分光法、特に有機分子の構造情報を豊富に含む指紋領域のそれは、未だに十分には手法が確立していない。我々は数年前にピコ秒領域の過渡種の指紋領域(波数1700–900  $\text{cm}^{-1}$ )の赤外吸収測定に成功し、更に偏光を利用して感度を一桁程度向上する手法を開発した。以後この手法を用いて、光物理化学的な興味を持たれているいくつかの分子系について、ピコ秒指紋領域赤外スペクトルを測定し、励起分子の構造とダイナミクスについての情報を得ている。特に最近、4-ジメチルアミノベンゾニトリル(DMABN)とその関連化合物について、極性溶媒中で生成する分子内電荷移動(ICT)励起状態の構造に関して研究している。DMABNについては中垣良一教授(金沢大)の協力を得て同位体置換体の測定を行い、Ph-NMe<sub>2</sub>伸縮振動等のバンドを明確に帰属した。その結果から、DMABNがICT状態でベンゼノイド型とキノイド型の両方の電子構造の寄与を含むことを示した。これらの結果は、数十年間未解決の問題となっているICT状態の構造を議論するためのマイルストーンとなるものと考えている。
- b) 光励起後に分子に与えられたエネルギーが、どのような過程を経て系全体の熱平衡を回復していくのか、アンチストークスラマン散乱を用いた手法を開発して研究した。アンチストークスラマン散乱は振動励起状態に特異的な信号を与え、振動余剰エネルギーを持つ分子の挙動を探るのに最も強力な手法の一つである。我々はカロテノイドやトランススチルベンのS<sub>1</sub>状態で、高い振動量子数を持つ励起分子が、光励起後極めて早い段階(サブピコ秒)で、振動量子数が0か1の状態にまで緩和することを、共鳴ラマン励起プロファイルの解析を用いる手法によって示した。この挙動は、広い範囲の分子に共通な性質である可能性があると考えている。また一方で、スチルベンについては励起後数ピコ秒にわたって励起エネルギーが少数のモードに局在していることがわかっており、これは我々の研究でも確認された。更に、ストークスとアンチストークスのラマン強度を定量的に比較した解析により、励起後すぐに振動エネルギーが分子外に放出されている可能性のあることを示した。これらの結果は、振動緩和に関する従来の考え方、即ち、溶液中では励起後極めて速く分子内で熱平衡が成立し、分子の外へのエネルギーの放出はもっと遅いという描像とは大きく異なるものである。

#### B-1) 学術論文

**H. OKAMOTO, T. NAKABAYASHI and M. TASUMI**, “Transient Vibrational Temperatures Estimated from Anti-Stokes and Stokes Raman Intensities and Vibrational Cooling of Electronically Excited *trans*-Stilbene in Solution,” *J. Raman Spectrosc.* **31**, 305 (2000).

**H. OKAMOTO**, “Picosecond Transient Infrared Spectrum of 4-(Dimethylamino)benzonitrile in the Fingerprint Region,” *J. Phys. Chem. A* **104**, 4182 (2000).

**T. ISHIBASHI, H. OKAMOTO and H. HAMAGUCHI**, “Picosecond Transient Infrared Spectra and Structure of  $S_1$  Diphenylacetylene in Solution,” *Chem. Phys. Lett.* **325**, 212 (2000).

**H. OKAMOTO, H. INISHI, Y. NAKAMURA, S. KOHTANI and R. NAKAGAKI**, “Infrared and Raman Spectra of 4-(Dimethylamino)benzonitrile and Isotopomers in the Ground State and Vibrational Analysis,” *Chem. Phys.* **260**, 193 (2000).

#### B-4) 招待講演

**H. OKAMOTO**, “Picosecond transient infrared spectroscopy and excited molecular structures,” The 1st Asian Conference on Ultrafast Phenomena, Taejon (Korea), February 2000.

**H. OKAMOTO**, “Ultrafast vibrational energy flow in solution revealed by picosecond anti-Stokes Raman spectroscopy,” 2000 International Chemical congress of Pacific Basin Societies, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

#### B-5) 受賞、表彰

岡本裕巳, 光科学技術研究振興財団研究者表彰(1994).

岡本裕巳, 分子科学研究奨励森野基金(1999).

#### B-6) 学会および社会的活動

学協会役員、委員

日本化学会トピックス小委員会委員(1993-96).

日本分光学会編集委員(1993-).

学会の組織委員

The International Symposium on New Developments in Ultrafast Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (Tokyo), Organizing Committee (1995).

#### B-7) 他大学での講義、客員

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「構造化学」, 1996年12月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1997年4月 - 9月.

お茶の水女子大学大学院理学系研究科, 「分子集合体物性論」, 1999年6月 - 7月.

立教大学大学院理学系研究科, 「構造化学特論1」, 1999年4月 - 9月.

東京大学教養学部, 「物性化学」, 2000年4月 - 9月.

C) 研究活動の課題と展望

上記の研究活動は、主として着任前の研究課題の継続である。これらについては、個別の問題にはまだ十分解決できていない点( ICT状態のDMABNの構造を現時点で完全に明らかにできていないこと、分子間の振動エネルギー移動を直接には観測できていないこと等) もあるものの、所期の目的を達することはできたと考えている。これらの研究活動には一旦区切りをつけ、この蓄積の上に、次年度から新しい研究の方向、即ち時間と空間の双方を分解した分子分光法を開発し、より直接的にミクロスコピック・メソスコピックな挙動を観測することを試みていきたい。その発展上には、例えば、上記の振動エネルギー移動の問題を解決する糸口が再び見えてくる可能性もあろう。

\* 2000年11月1日着任

## 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。本年はヘリウム原子気体のボーズ・アインシュタイン凝縮の実現に向けて、よりいっそう多くのヘリウム原子をより低温で蓄積することを目的とした装置の設計・製作に全力を注いだ。本装置による来年以降の成果が期待される。
- 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、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と液体ヘリウム-4中におけるそれらの原子のスペクトルに観測された大きな違いの原因についてより詳しい理論的な解析を行った。また、前年までに行ったイッテルビウムイオンの実験結果に触発され、気相のカルシウムイオンとストロンチウムイオンについてヘリウム原子との衝突における超微細構造間の遷移断面積を実験的に求めると同時に理論的な解析を行った。

B-1) 学術論文

- M. KUMAKURA and N. MORITA**, "Magneto-optical trap of metastable helium-3 atoms," *Appl. Phys. B* **70**, 555 (2000).  
**Y. MORIWAKI and N. MORITA**, "Laser spectroscopic measurements of fine structure changing cross sections of  $\text{Ca}^+$  and  $\text{Sr}^+$  ions in collisions with He atoms," *J. Phys. B* **33**, 5099 (2000).  
**Y. MORIWAKI and N. MORITA**, "Spectroscopic studies on  $\text{Yb}^+$  ions in liquid helium," *Eur. Phys. J. D* **13**, 11 (2001).

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(1984-87).

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) 蛋白質の超高速ダイナミクス
- 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) 生体系における酸素活性化機構
- d) 金属ポルフィリン励起状態の振動緩和及び構造緩和
- 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) ピコ秒時間分解ラマンによるタンパク質超高速ダイナミクス： ミオグロビンCO付加体の光解離・再結合過程をピコ秒可視ラマン分光で追跡した。*The Chemical Records*にそのまとめ論文が採択されている。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。1997年には、水谷助手のミオグロビンのヘム冷却過程の研究成果が雑誌*Science*に掲載された。光合成反応中心タンパク等も取り扱っている。これからセンサー蛋白の情報伝達機構の解明に研究を展開する予定である。
- 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) 生体系における酸素活性化機構：  $O_2 \rightarrow H_2O$  を触媒するチトクロム酸化酵素、 $O_2 \rightarrow H_2O + SO$  を触媒するチトクロムP-450、 $H_2O_2 \rightarrow H_2O$  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(現東大助教授)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荣誉に輝いた。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。
- d) 金属ポルフィリン励起状態のダイナミクス： 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 $\pi$ - $\pi$ 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君は1997年度の総研大長倉賞、及び1998年度井上賞を受賞した。CO結合体に2種の分子形があり、YC-1のようなエフェクターを入れると分子形は1種類になることがわかった。
- 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. 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. ITOH, M. TAKI, H. KUMEI, S. TAKAYAMA, S. NAGATOMO, T. KITAGAWA, N. SAKURADA, R. ARAKAWA and S. FUKUZUMI**, "Model Complexes of the Active Form of Galactose Oxidase. Physicochemical Properties and Reactivity of Cu(II)- and Zn(II)-phenoxyl Radical Complexes of the Novel Organic Cofactor," *Angew. Chem., Intl. Ed. Engl.* **38**, 2775 (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).

**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).

**S. NAKASHIMA, S. TANIGUCHI, T. OKADA, A. OSUKA, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, "Evidence for  $\pi$ - $\pi$  Interactions in the  $S_1$  State of Zinc Porphyrin Dimers Revealed by Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Spectroscopy," *J. Phys. Chem. A* **103**, 9184 (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 $\cdots$ S Hydrogen Bond: Synthesis, Spectroscopy, and Reactivity," *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11571 (1999).

**M. SUGA, J. OKU, H. MASUDA, M. TAKAKI, M. MUKAI and T. KITAGAWA**, "Mechanism of the Anionic Cyclopolymerization of Bis(dimethylvinylsilyl)methane," *Macromolecules* **32**, 1362 (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).

- Y. UESUGI, Y. MIZUTANI, S. G. KRUGLIK, A. G. SHVEDKO, V. A. ORLOVICH and T. KITAGAWA**, “Characterization of Stimulated Raman Scattering of Hydrogen and Methane Gases as a Light Source of Picosecond Time-Resolved Raman Spectroscopy,” *J. Raman Spectrosc.* **31**, 339 (2000).
- H. HAYASHI, S. FUJINAMI, S. NAGATOMO, S. OGO, M. SUZUKI, A. UEHARA, Y. WATANABE and T. KITAGAWA**, “A Bis( $\mu$ -oxo)dicopper(III) Complex with Aromatic Nitrogen Donors: Structural Characterization and Reversible Conversion between Copper (I) and Bis( $\mu$ -oxo)dicopper(III) Species,” *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 2124 (2000).
- N. OKISHIO, R. FUKUDA, M. NAGAI, S. NAGATOMO and T. KITAGAWA**, “Interactions of Phosphatidylinositol 3-kinase SH3 Domain with Its Ligand Peptide Studied by Absorption, Circular Dichroism, and UV Resonance Raman,” *Biopolymers (Biospectroscopy)* **57**, 208 (2000).
- K. YAMAMOTO, Y. MIZUTANI and T. KITAGAWA**, “Nanosecond Temperature Jump and Time-Resolved Raman Study of Thermal Unfolding of Ribonuclease A,” *Biophys. J.* **79**, 485 (2000).
- T. UCHIDA, T. MOGI and T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Studies of Oxo Intermediates in the Reaction of Pulsed Cytochrome *bo* with Hydrogen Peroxide,” *Biochemistry* **39**, 6669 (2000).
- T. OGIHARA, S. HIKICHI, M. AKITA, T. UCHIDA, T. KITAGAWA and Y. MOROOKA**, “An Approach to the O<sub>2</sub> Activating Mononuclear Non-Heme Fe Enzymes: Structural Characterization of Fe(II)-Acetato Complex and Formation of Alkylperoxoiron(III) Species with the Highly Hindered Hydrotris(3-tert-butyl-5-isopropyl-1-pyrazolyl)borate,” *Inorg. Chim. Acta* **297**, 162 (2000).
- T. KITAGAWA and Y. MIZUTANI**, “Ultrafast Dynamics of Hemeproteins,” in “Ultrafast Chemical Dynamics” (in Japanese) *KIKAN KAGAKU SOSETSU* **44**, 162-175 (2000).
- T. KITAGAWA**, “Progress Report on Molecular Biometallics(1996-2000), A Project of the Priority Areas for Research under the Auspices of the Japanese Government,” *JBIC* **5**, 410-415 (2000).

#### B-4) 招待講演

- T. KITAGAWA**, “Structures of reaction intermediates of terminal oxidases: Comparison between bovine cytochrome *c* oxidase and *E. coli* cytochrome *bo*,” Wenner-Gren Foundations International Symposium on “Energy Transduction in Terminal Oxidases and Related Systems,” Stockholm (Sweden), May 2000.
- T. KITAGAWA**, “Resonance Raman spectroscopy of haem-copper oxidases,” The 18<sup>th</sup> Sigrid Juselius International Symposium “Currents of Life,” Espoo (Finland), June 2000.
- T. KITAGAWA**, “A third generation system for UV Raman measurements of giant proteins and its application to cytochrome *c* oxidase,” XVII<sup>th</sup> Intl. Conf. Raman Spectrosc. I-11, Beijing (China), August 2000.
- T. KITAGAWA**, “Resonance Raman Studies on Heme Structures of Reaction Intermediates of Terminal Oxidases,” Intl. Conf. On “Laser Application to Life Science,” Tokyo (Japan), August 2000.
- T. KITAGAWA**, “Structures of reaction intermediates of bovine cytochrome *c* oxidase probed by time-resolved vibrational spectroscopy,” The III<sup>rd</sup> Intl. Conf. on Oxygen and Life, Kyoto (Japan), November 2000.
- T. KITAGAWA and Y. Mizutani**, “Vibrational relaxation of metalloporphyrins in solutions,” Pacifichem2000, PHYS.161, Honolulu, (U. S. A.), December 2000.

T. KITAGAWA, M. AKI, and T. OGURA, "New instrumentation for UV resonance Raman spectroscopy of giant proteins and its successful applications," Pacifichem2000, ANYL.294, Honolulu (U. S. A.), December 2000.

北川禎三,「ヘムタンパク質および金属ボルフィリン溶液の振動緩和」,第23回溶液化学シンポジウム,岡崎,2000年11月.

北川禎三,「私たちの生活と金属イオン」,第15回「大学と科学」公開シンポジウム「生物と金属」(主催者および講演)東京,2000年10月.

北川禎三,「可溶性グアニレートシクラーゼ」,豊田理研シンポジウム,岡崎,2000年11月.

北川禎三,「これからの生物無機化学」,生物無機化学若手夏の学校,箕面市,2000年7月.

北川禎三,第3回岡崎機構セミナー,「生体NOの化学と生理機能」,企画,岡崎,2000年2月.

水谷泰久,「共鳴ラマン分光・振動緩和・ヘムタンパク質」,分子研研究会「凝縮相ダイナミクス研究の現状と将来」,分子科学研究所,2000年5月.

水谷泰久,「媒質としてのタンパク質の動き - ミオグロビンを例にあげて - 」,分子研研究会タンパク質の振動分光」,分子科学研究所,2000年6月.

水谷泰久, "Ultrafast Protein Dynamics of Myoglobin Induced by Ligand Photodissociation at the Metal Site: Rolling on a Rugged Potential Surface," 第12回名古屋コンファレンス「タンパク質フォールディングの諸問題」,岡崎,2000年10月.

水谷泰久,「タンパク質の動きについて最近考えていること」,研究会「複雑な多谷ポテンシャルエネルギー面上で生起する動力学諸問題——力学的決定性と統計性の中間領域を探る——第1回」,奈良,2000年11月.

#### 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(1986.4-91.3).

日本分光学会評議員(1987-).

日本化学会東海支部代議員(1986-88).

日本化学会東海支部幹事(1988-90).

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(99).

日本生化学会評議員.

日本化学会東海支部副支部長(1999).

日本化学会東海支部支部長(2000).

中部化学連合討論会実行委員長(2000).

#### 学会の組織委員

International Conference on Raman Spectroscopy, International Steering Committee (1988-94).

International Conference on Time Resolved Vibrational Spectroscopy, International Organizing Committees (1989-).

11th International Conference on Photobiology, Symposium organizer (1992).

Vth Intr1. 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, Nov. 11-15 (1998).

Co-organization: Symposium in International Chemical Congress of Pacific Basin Societies "Raman Spectroscopy: Coming Age in the New Millennium" Hawaii, Dec 14-18 (2000).

#### 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(1997-98).

日本学術会議化学研究連絡委員会委員(1997-99).

文部省学術審議会専門委員会科研費審査委員(1991-93, 95-).

日本学術振興会特別研究員等審査会専門委員(1992-93, 94-95, 96-97, 98-99, 2000-).

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 (1993-97).

*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-).

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

#### 科研費の班長 研究代表者等

重点研究「生物無機」班長(1991-93).

総合研究(B)班長(1994, 95).

重点研究「生体金属分子科学」領域代表者(1996-99).

B-7) 他大学での講義

北川禎三、神戸大学理学部化学専攻、集中講義、2000年7月.

C) 研究活動の課題と展望

- a) 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
  - b) 生体NOの合成及び反応機構: 時間分解赤外分光
  - c) 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
  - d) 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
  - e) 生体における酸素活性化機構
  - f) 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
  - g) ナノ秒温度ジャンプ装置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。
- h) 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) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光
- b) 液晶系の振動ラマン分光

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) フラーレン類のラジカルの磁気共鳴分光:金属内包フラーレンについて, ESR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。特に一連のLa金属を内包して、炭素数の異なる金属内包フラーレンについてその電子状態とスピンドYNAMICSを明らかにした。
- 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。反強誘電性を示すMHPOBC液晶に続いて、電圧応答において「V字応答」をする一連の液晶の配向オーダーパラメータを調べ、特殊な電圧応答のダイナミクス機構を明らかにした。

B-1) 学術論文

**T. AKASAKA, S. OKUBO, M. KONDO, Y. MAEDA, T. WAKAHARA, T. KATO, T. SUZUKI, K. YAMAMOTO, K. KOBAYASHI and S. NAGASE**, "Isolation and Characterization of a Pr@C<sub>82</sub> Isomer," *Chem. Phys. Lett.* **319**, 153 (2000).  
**M. FUJITSUKA, O. ITO, K. KOBAYASHI, S. NAGASE, K. YAMAMOTO, T. KATO, T. WAKAHARA and T. AKASAKA**, "Transient Spectroscopic Properties of Endohedral Metallofullerenes, La@C<sub>82</sub> and La<sub>2</sub>@C<sub>82</sub>," *Chem. Lett.* 902 (2000).  
**T. AKASAKA, T. WAKAHARA, S. NAGASE, K. KOBAYASHI, M. WAELCHLI, K. YAMAMOTO, M. KONDO, S. SHIRAKURA, S. OKUBO, Y. MAEDA, T. KATO, M. KAKO, Y. NAKDAIRA, R. NAGAHATA, X. GAO, E. V. CAEMELBECKE and K. M. KADISH**, "La@C<sub>82</sub> Anion. An Unusually Stable Metallofullerene," *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 9316 (2000).  
**M. KUMAGAI, H. KANAMORI, M. MATSUSHITA and T. KATO**, "Quasimicrowave Spectroscopy of Nonpolar Diatomic Molecules by Using Optical Phase-Locked Lasers," *J. Chem. Phys.* **113**, 7031 (2000).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

**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, 127-133 (2000).  
**S. OKUBO, T. KATO, M. INAKUMA and H. SHINOHARA**, "Spin Dynamics of ESR-active Lanthanum Endohedral Fullerenes," *Proceedings of the Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials* **8**, K. M. Kadish, Ed., The Electrochemical Society, Inc.; Pennington (2000).

#### B-4) 招待講演

**K. KATO**, “Spin Dynamics of ESR-active Lanthanum Endohedral Fullerenes,” The Symposium on Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials in the Electrochemical Society Meeting, Toronto (Canada), May 2000.

#### C) 研究活動の課題と展望

研究所に導入された、W - バンド( 95 GHz )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た。今後多数の金属内包フラーレンがならび相互作用した連結磁石系への発展を目指す。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、また電圧に対し「V字応答」する特殊な液晶系のダイナミクスに分子科学論的な検討を加えていきたい。