蛋白質におけるエネルギー散逸過程

寺嶋 正秀

京都大学大学院 理学研究科化学 (〒606-8502 京都市左京区北白川)

Energy Dissipation Processes of a Biological Protein in Condensed Phase

Masahide TERAZIMA

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University, Kitashirakawa, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8502

(Received September 25, 2002)

There are many proteins that use photon energy as driving force for biological functions. The excess energy which was not used for the function ultimately flows into the thermal mode to heat up the system. Not only the light sensitive proteins, but also many molecules that absorb light in condensed phase release all or a part of the photon energy to the matrix as the thermal energy. The energy dissipation processes of rather small organic molecules as well as a biological protein, myoglobin, are studied by monitoring the solvent temperature rise in picoseconds time range. The energy dissipation processes from these photoexcited molecules are described.

Key Words: Energy relaxation, Myoglobin, Transient grating, Heating

1. はじめに

光エネルギーを、生体エネルギーや情報伝達のためのエネルギー、あるいは化学反応を引き起こすトリガーとして用いる蛋白質は多い。例えば、光合成中心では光エネルギーを化学エネルギーに変換するし、バクテリオロドプシンではプロトンの濃度勾配を作りエネルギーを得ている。視覚に関してはロドプシンがレチナールの異性化反応をトリガーにして蛋白質の構造変化を引き起こし、情報伝達をしている。こうした蛋白質では太陽光を効率的に使うために発色団を持ち、可視光を吸収する。また反応を効率的に行うために、通常非常に速い速度で反応が進む。しかし、いかに効率的とはいえ光エネルギーを100%使った反応はなく、必ず余剰エネルギーができる。こうした余剰エネルギーは、最終的には溶媒の熱エネルギーに変換されて捨てられていることになる。ここでは、光を吸収した蛋白質あるいは比較的小さい有機分子が、使われなかった余分なエネルギーを如何に周囲の溶媒系へ放出されているのだろうかという問題について考える。

系をある不安定状態へ「励起」とすると、その後安定な状態へ緩和を起こす。分子内のこうした緩和過程は、分子科学の言葉では項内緩和とか振動緩和等と呼ばれる。この過程では、緩和する経路以外の自由度へその状態のもつエネルギーを放出しなくてはならない。この系が多原子分子で凝縮体中にあるとき、このほかの多重度としては分子内の振動回転とともに周囲の分子の振動、回転や

並進の自由度がある。ある時間が経つと、最終的にはこのエネルギーは、最もエネルギー間隔の小さい媒体の並進エネルギーに受け渡されて、いわゆる「熱い」状態になる。このような光子から熱エネルギーへの変換過程は蛋白だけに限らず、光吸収を起こす系ではほぼ必ず見られる現象であり、光熱現象として知られており、またこの現象を利用した多くの応用も発展している¹⁾。ところが、この基礎過程に関する理解は、精力的な物理化学的研究が進められているにも関わらず、まだ多くの不明な点が残されている。例えば、媒体の熱となって現われる時間はどれぐらいであろうか。また、どのような機構によってこの初期のエネルギー受け渡しが進んでいるのだろうか。

こうした基礎過程に関して、従来はほとんどの場合、光励起分子の温度冷却過程を検出する手法で研究されてきた²⁾。一方で、熱の初期過程を直接捕える研究は、ほとんど例が無い。これは、熱を高時間分解能で検出する手法がなかったためであり、現在のレーザー技術の発展を考えると、この時間分解の制限は励起状態を作り出す、即ち光熱現象のトリガーを与えるところにあるのではなく、熱検出法の本来もつ性質からくるものであることがわかる。ここでは、電子励起状態へ光励起した後の溶媒の温度上昇を、高時間分解能で捕えるという、我々が行なっている手法を紹介した後、ミオグロビンのエネルギー放出機構の解明に用いた結果についての解説を行なう。この蛋白は酸素貯蔵に関係した蛋白であり、生理活性に光を利用することはないが、発色団の励起状態の

性質が良く調べられており、その励起状態は3 ps以内に基底状態に失活するため、生体蛋白のエネルギー放出機構を調べるのに良いモデル系であると考えられる。

2. 音響ピークシフト法

高速(ピコ秒)で熱を検出する方法として、我々はこれまで、温度レンズ³⁾、温度グレーティング⁴⁾、音響ピークシフト法⁵⁾、分子ヒータ・分子温度計システム⁶⁾などを開発してきており、いずれの手法でも数ピコ秒の時間分解能で媒体の温度上昇を検出することが可能となった。ここでは、以下の解説で主に用いている、過渡回折格子(TG)法を用いた、音響ピークシフト法について簡単に記述する。

2つの単色で平行な偏光方向を持つ平面波

$$\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i \exp(i(\omega t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})) \quad (i=1,2)$$

の交差により、

$$I(\mathbf{r}, t) = I_1(t) + I_2(t) + 2\epsilon_0 c n E_1(t) E_2^*(t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) \quad (1)$$

$$I_i = \epsilon_0 c n |E_i|^2$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$$

という光強度の空間パターンが作られる。(Fig. 1)^{7,8)}ここで $\mathbf{q}$ はグレーティングベクトルである。励起光の波長を λ_{ex} 、交差角度を θ とすると格子間隔 $\Lambda (= 2\pi/q)$ は

$$\Lambda = \lambda_{\text{ex}} / 2 \sin(\theta/2) \quad (2)$$

で与えられる。光強度に応じて分子が励起され、種々の要因により屈折率(Δn)あるいは吸収(Δk)の空間的変調(格子)が起こる。ここで考える発熱現象によっては、 Δn の寄与が主であり、この格子による、Bragg条件を満たす特定方向へ光散乱がおこる。これがTG信号と呼ばれ、その強度(I_{TG})は

$$I_{\text{TG}}(t) = \alpha (\Delta n^2) \quad (3)$$

と書かれる。ここで α は、プローブ波長や、励起光の交差角度などの実験条件に依存するある定数である。

特に速い時間スケールでの発熱に関するTG信号では、音響信号と呼ばれる正弦的に変化する信号が得られる(Fig. 2)。これは発熱領域で媒体の膨張が起こり(音波発生)、それが空間的に伝搬するために空間的・時間的に周期的な屈折率変化が生じることによる。例えば、速度 k で発熱が起こったとすると、この音波によるTG信号の時間変化は^{7,8)}

$$\Delta n = \sum 2qBQ_i \left[\left\{ \frac{(b/\omega) \sin(\alpha r) \exp(-dt) - \cos(\alpha r) \exp(-dt) + \exp(-bt)}{(b^2 + \omega^2)} - \frac{\{\gamma_i/\omega\} \sin(\alpha r) \exp(-dt) - \cos(\alpha r) \exp(-dt) + \exp(-\gamma_i t)}{(\gamma_i^2 + \omega^2)} \right\} \right] \quad (4)$$

と表される。ここで $\omega = vq$ 、 $b = \lambda q^2 / \rho C_p$ 、 v は音速、 λ は熱伝導定数、 C_p は熱容量、 d は音響減衰定数、 γ_i は i 番目の熱放出過程の速度定数、 Q_i はその過程で放出される熱量であり、 B は溶媒の熱力学量である。発熱量が大きいと信号強

Fig. 1 (Upper) Experimental setup for the transient grating and (lower) schematic illustration of the principle. (ND: neutral density filter, P: polarizer, $\lambda/2$: half-wave plate, BS: beam splitter)

Fig. 2 Density change (acoustic signal) after the instantaneous heating process at $t = 0$ (solid line) under the transient grating condition. When the heat releasing rate becomes slower, the acoustic wave is distorted (dotted line and broken line). The upper figure shows the relaxation of the excited state for the calculation of the acoustic wave.

度が増え、また発熱速度が無視できないと、それだけ音響信号が遅れて立ち上がることになる。よってこの音響信号の波形解析により、放出された熱量やその放出速度が求められる。しかし、こうした熱放出速度の決定には音響信号のfittingが必要であり(Fig. 2)、その過程で音波の減衰速度定数や音速、熱放出速度などパラメーターが多いため、信頼性のあるfittingは難しい。そのため音響波の

1周期の10分の1の時間分解能を得ることは困難で、普通の実験条件ではTG法で50~30 psが測定時間の限界とされていた。音響信号を利用しながら、この時間分解能を1桁向上させる方法が、音響ピークシフト法である⁵⁾。

これは音響成分を用いるが、複雑なcurve fittingを行なうのではなく、音響信号のピークシフトを正確に測定する方法である。理論的に導かれた式(3)のピークの時間を調べることで、音響信号に減衰の効果がないときは、第一ピークの遅延時間は $1/k$ と等しいことを見出した。また、もし音波の減衰が無視できないときには、この減衰の効果を取り入れてピークの遅延時間より $1/k$ を求められることを示すことができた。実験的には、音響信号のピークの時間そのものがグレーティングの間隔と音速に依存するため、ピーク時間と音速を同時に測定しなければならない。このために、第一ピークと第二ピークを精密に測定し、その時間より第一ピークの遅延時間を計算する手法を用いる。この方法により、ピコ秒のオーダーで熱放出速度が決定された⁵⁾。

3. 有機分子の光熱変換過程

まず、比較的単純な有機分子からどのようにエネルギーが放出されるかを簡単に述べる。TG音響ピークシフト法をbetaine-30という分子(Fig. 3)に適用した⁹⁾。この分子は過渡吸収法で詳細にその励起状態ダイナミクスが調べられており¹⁰⁾、熱発生について研究するためのデータがそろっている。また種々の溶媒に可溶であり、紫外光照射に対して安定であるなどの特性のため、熱放出計測に適している。この分子を第3励起(S_3)状態へ光励起した後の音響信号を、Fig. 4に示す。このピークの位置より、ピーク遅延時間(τ_{pd})が求められる。これは、 $S_3 \rightarrow (S_2) \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$ の緩和によるエネルギー放出を反映している。ここで $S_3 \rightarrow (S_2) \rightarrow S_1$ の過程は十分に速いことが分かっているが、 S_1 状態の寿命(2-10 ps)は、観測されたピーク遅延時間と比べて無視できない。この熱化による遅延とは無関係の S_1 状態の寿命を補正した値が、純粋に熱放出速度(τ_{temp})となる。 S_1 状態の寿命やエネルギーは溶媒に依存するため、各溶媒中での値を用いてピークシフト値を τ_{temp} に変換した。

Fig. 3 Molecular structure of Betaine-30 and the energy diagram. The radiationless transition occurs without changing the energy and then the energy relaxation (cooling) takes place.

Fig. 4 Observed acoustic grating signal after photoexcitation of Betaine-30. The peak delay time was calculated within an accuracy of 2 ps by measuring the peak arrival time accurately.

今回得られた τ_{temp} の溶媒依存性を検討するため、溶媒の熱拡散定数(D_{th})や、ヒドロキシル基の単位体積あたりの数(N_{OH})に対してプロットしてみた。溶媒の熱拡散定数に対してはほとんど相関が見られないが、 N_{OH} に対しては驚くほどきれいな直線関係が得られた(Fig. 4)。また、溶媒の経験的に見積もられた水素結合能に対してプロットしたときも、相関が見られた。このことは、溶媒の持つ水素結合が熱化過程に重要であることを示しているものと考えられる。この水素結合の影響としては、溶質からエネルギーを速く運び去る効果と、溶媒内で速く熱を広げてしまう効果が考えられる。もし溶媒-溶媒間の水素結合で熱が広げられるために速く熱化しているとするならば、熱拡散定数との間に相関が見られるはずであるが、実際には見られていない。このことは、溶質-溶媒間の水素結合によるエネルギー運び出し効果が重要と考えられる。

興味深いことは、励起直後に見られるポピュレーショングレーティング成分(これは励起状態生成などによる吸収スペクトル変化によって現れる成分である)に、20 psのダイナミクスが観測されていることである。これは基底状態での振動冷却過程と同定された。この成分が観測されたということは、溶質分子が20 psで冷却される成分が存在するということである。それに関わらず、 τ_{temp} の値は非常に速い熱化過程を示している。この一見矛盾する観測は、熱化過程に複数の経路があることを示していると解釈された。例えば速い熱化過程の速度を1 psとすると、この速い速度と20 psの速度で放出される熱エネルギーの比は約2:1となる。

この現象を説明するため、以下のようなモデル計算を行った¹¹⁾。光を吸収する溶質は半径 R の球と考える。この溶質が無輻射遷移でエネルギーを放出し、「暑い」状態になる。このエネルギーを、そばにあるいくつかの分子

(directly energy accepting (DEA)分子)が受け取る (Fig. 5). この速度は、2つの分子間相互作用とその温度差に比例するとした。熱はこのDEA分子に受け取られた後、周囲に数多く存在するバルクの溶媒へと移っていく。このバルクの溶媒は連続体として、熱の伝達は熱拡散を仮定した。このモデルで、溶質分子と溶媒分子の温度を計算するとFig. 6のようになる。この温度変化は、見かけ上2つの指数関数の和で表わされ、先に見た速い熱放出と遅い熱放出を再現することができる。即ち、熱い溶媒から水素結合等の分子間相互作用を通じて受け渡された熱は、周囲の2~3個の溶媒を暖めるとだんだん飽和してしまい、後は溶媒の熱拡散で冷えていくにしたがってゆっくりと放出されるという描像が考えられる。この時、DEA分子としては、第1溶媒和圏の全ての分子ではなく、2~3個の分子がエネルギーを受け取っていると考えなければ実験結果を説明することはできない。このことは、先の水素結合した分子が効率良くエネルギーを受け取るという描像と一致する。

4. ミオグロビンからのエネルギー散逸機構

以上のように、溶媒の加熱という現象から見ることで、比較的単純な分子についてのエネルギー放出機構が次第に明らかとなってきた。では、序で述べたように光吸収と放出を起こす発色団が蛋白質という別の媒体で囲まれている生体蛋白質ではどうであろうか。こうした問題については、ミオグロビン(Mb)の光励起後のエネルギー放出過程について詳細に検討されつつある (Fig. 7). Mbの内部にある発色団のヘムには、酸素や一酸化炭素などの気体分子が結合するが、これらの分子はヘムの光励起により容易に解離することができる。その後ヘム部分の構造変化や蛋白質部分のコンフォメーション変化が起こるが、こうした構造変化のダイナミクスについて、ヘモグロビンのもつアロステリック効果と関連して多くの興味をもたれている。そのため、励起状態ダイナミクスを含め、エネルギーの流れる経路や速度についても早くから研究が行われてきた。例えば、597 nmの光子エネルギー

Fig. 5 Correlation between τ_{temp} and the number of OH groups in various solvents.

Fig. 6 (Upper) Heat releasing model from the photo-excited molecule and (lower) the calculated temperature change for photo-excited solute (solid line) and the DEA molecule (dotted line). The broken line on the solid line is the best fitted curve with a bi-exponential function

Fig. 7 Molecular structure of myoglobin. A chromophore, heme, is located inside of this protein. Does the excitation energy of the heme dissipate through the protein part (route 1) or directly into the water solvent (route 2)?

ギーをヘムが受け取ると、420 Kの温度上昇が期待される。蛋白の熱容量はヘムの20~30倍なので、もしこのヘムのエネルギーが全て蛋白質に移ったとすると、蛋白部分の温度上昇は14~20 Kとなるはずである。

4.1 ヘムの冷却過程

1991年には既にデオキシヘモグロビン内部に存在するヘムの時間分解共鳴ラマン散乱のストークスとアンチストークス信号が測定され、光励起後のヘムの温度上昇が観測されている¹²⁾。8 psの分解能内でのヘムの温度上昇は36 Kで、この温度からの冷却速度は2~5 psと見積られた。また、ミオグロビンのヘムにはバンドIIIと呼ばれる、ポルフィリンの π 軌道から鉄のd軌道への電荷移動(CT)遷移に対応する吸収が近赤外領域に観測される。このバンド強度は温度に敏感なため、この波長での過渡吸収の時間分解測定によって、ヘムの持つ温度の時間変化が検出できる。ヘムのQバンドの光励起後の温度の時間変化が、このバンドIIIをモニターして調べられた¹³⁾。この結果、ヘムの励起状態が基底状態に戻る速度は3.4 psであり、温度冷却速度は6.5 psと求められた。

また、赤外分光法により水の水素結合をモニターすることが可能である。水素結合は温度に敏感であるため、この時間変化により光励起された分子から溶媒に流れるエネルギーのダイナミクスを観測することが可能となる。580 nmの光でD₂O中のデオキシミオグロビンを励起後の水の温度上昇が調べられた¹⁴⁾。初めに7.5 psのガウス型立ち上がり、引き続いて全エネルギーの40 %が20 psの時定数で水を加熱する過程が観測された。

また、励起されたエネルギーが全て緩和して系を過熱するデオキシミオグロビンだけでなく、ほぼ量子収率1でリガンドが解裂する一酸化炭素結合型Mbについても調べられている。例えば、540 nmの光(221 kJ/mol)で $\pi\pi^*$ 状態を励起するとMbCOとMb+COのエンタルピー差は約90 kJ/molであるので、約130 kJ/molのエネルギーがヘムに残るが、このエネルギーによってヘムの温度が上昇する。この後の冷却過程についてストークス側とアンチストークス側の共鳴ラマン散乱の測定がなされた¹⁵⁾。いくつかのモードにおける占有数の時間変化が調べられ、その結果、振動レベルの占有数の93 %が1.9 psで、7 %が16 psで減少することがわかった。この結果より、Boltzmann分布を仮定すると、3 ps、25 psで温度が減少していることが明らかとなった。

ヘムの光励起のみならず、蛋白質部分のヘリックスの関与するamide I band励起後の、このモードの温度の冷却過程が赤外吸収の時間変化よりD₂O中300 Kにおいて調べられている¹⁶⁾。その結果、1.3 psの時定数による冷却過程が観測された。この速度定数は、100 Kでも1.9 psと温度依存性がほとんど無かった。この少ない温度依存性は直接溶媒や蛋白のbathモードに流れているのではなく、高い周波数の振動モードへ流れる緩和を示していると解釈された。波長依存性からamide I modeの非調和性が15 cm⁻¹と見積もられ、偏光実験での信号の減衰が100 Kでも300 Kでも10 psであったため、これはamide I band内でのエネルギー移動の速度を表していると解釈されている。

こうしたエネルギー緩和過程は、理論的にも研究されている。蛋白質部分を原子の集まりの分子集合体として、ヘムに一定エネルギーを与えた後のエネルギー放出過程が、真空中でのミオグロビンとチトクロムについて

分子動力学シミュレーションによって調べられた¹⁷⁾。この場合、溶媒が関与できないので、当然全てのエネルギーは蛋白質部分に流れていくことになる。この過程の時間変化は大まかには2つの指数関数で表現された。全エネルギーのうち約50 %が1~4 psで冷却し、残りが20~40 psでヘムから放出される。この2つの指数関数による冷却過程はヘムの温度をモニターしての研究結果とよい一致を示したために、注目されたが、エネルギーの受け手として水分子が入っていないのは大きな問題点と考えられる。ヘムの光励起後の冷却過程が、媒体中におかれた球体からの熱伝導問題として、古典的熱伝導モデルを用いて計算されている¹⁸⁾。この結果では、短い時間スケールでは2つの指数関数の和で冷却され、長い(50~100 ps)時間スケールでは拡散的に($t^{1/2}$)冷却される過程が得られている。この場合、蛋白質は一つの熱伝導体として考えられており、非常に大まかなモデル計算といえる。最近、ヘムが水に一部分露出している現実的蛋白モデルを用いて、分子動力学シミュレーションが行われた。真空中の一酸化炭素結合ミオグロビンのヘムを励起後のエネルギー放出過程がMDで調べられ、2.33 eVのエネルギーをヘムに分配すると1058 Kの温度上昇が観測された¹⁹⁾。このエネルギーの時間変化を追跡することで、66 %が0.84 ps、34 %が18.7 psでヘムから逃げるということがわかった。振動モードの解析より、水と結合するプロピオン酸のモードがこのエネルギー放出過程に深く関与しており、このプロピオン酸を通じてヘムから直接水にエネルギーが逃げているのではないかと示唆されている(Fig. 7: ルート2)。更に、別のグループによりミオグロビンのエネルギー緩和を水分子を含めたMDで調べられた²⁰⁾。エネルギーは5.9 psで指数関数的に減衰し、エネルギーの流れ出す経路としては、やはり水に直接行く過程が多いという結果が得られている。

4.2 ヘムからのエネルギー流出経路

このように、ヘムの冷却過程については、2つの指数関数的に減衰することがほぼ共通の結果である。この2指数関数的冷却は、前節で述べた溶媒中の比較的小さい有機分子の冷却過程と同じであり、定性的には前節のモデルで説明されても不思議ではないであろう。しかし、そのエネルギーが理論計算で得られたように、本当に直接水分子へ流れているのか、あるいは蛋白質を経由して流れているのかは実験的に調べる必要がある。こうした、経路についての実験的知見を得るため、TG法で音響ピークシフトを調べた²¹⁾。この蛋白質を光励起後のTG信号には、速い時間スケールで数psで減衰する成分が見られる。これは励起状態生成を表すポピュレーショングレーティング信号であり、速い励起状態失活を表す。その後、音響信号が立ち上がる(Fig. 8)。この音響信号のピーク部分を詳細に測定し、先に述べた方法でピーク時間の遅れを測定した。その結果、驚くべきことに-15 psという負のピークシフト時間が得られた。熱エネルギーの放出は当然光励起に伴って起こるものであり、励起の前に緩和が起こることはない。では、この負の値は何を意味してい

Fig. 8 Acoustic signal after photoexcitation of deoxymyoglobin. The arrow shows the population grating signal, which represents the decay of the excited state.

るのだろうか。幾つかの可能性を検討した結果、この負の値は、以下のように発色団から蛋白質へのエネルギーの流れを考えることで説明できることが分かった。

発色団がエネルギー放出を起こす先としては、直接溶媒へ行く過程と蛋白部分に渡して最終的に溶媒に行く可能性が考えられる。もし、直接溶媒へ行く過程が主であればそれは単純な小さい分子の発熱過程と同じであり、当然正の値をとるはずである。では、エネルギーが蛋白部分に渡されれば何が起ころうか。蛋白部分の温度上昇が起これば、蛋白部分が熱膨張することが考えられる。その後、蛋白質部分から熱が逃げるに従って蛋白質の膨張は解消され、また溶媒の温度上昇が起これば、今度は溶媒が熱膨張を起こすであろう。これらの熱膨張により音波が発生するが、その時間変化は蛋白部分からの音波と溶媒からの音波で異なることが直感的にも理解できるであろう。実際、理論計算によると²²⁾、光励起に伴う分子体積変化とそこからの熱放出による媒体の熱膨張に

Fig. 9 Energy dissipation route from the photoexcited heme to the solvent.

より作り出される音波の時間変化はFig. 9に示すように異なったものになる。この2つの部分からの音波は干渉を起こし、歪む。この歪みはわずかであるため音響信号全体を眺めていては分からないが、音響信号のピークの位置は負の方向にずれる。このずれが観測されたと考えられる。報告されているMbの熱膨張係数と比熱を用いて、観測された-15 psという負のピークシフト時間を再現するためには、およそ80%の励起エネルギーが蛋白質部分にまず移らなければならないことが明らかとなった。即ち、ヘムのエネルギーはまずほとんどが蛋白質に移り、それから溶媒を温めていると結論された(Fig. 10)。この結果は、おそらくヘムを蛋白質に留めている近接ヒスチジンとの結合を通して、エネルギーが流れて行っているのであろうことを予想させる。その後、蛋白内の多くの振動モードと非調和性により、エネルギーがモード間で再分配され、蛋白の温度上昇および熱膨張につながっているであろう。

4. まとめ

レーザー分光法により、光励起分子よりエネルギーが如何に溶媒に流れるかについてのこれまでの研究を概説した。特に、光励起分子の温度冷却ではなく、溶媒分子

Fig. 10 A model of energy dissipation process after the photoexcitation of the chromophore of myoglobin.

の温度上昇という新しい観点からの我々の研究を中心にまとめた。こうした研究は、比較的小さい分子だけでなく、生体蛋白質という大きな分子にも適用できる。ここでは、ミオグロビンというエネルギー放出過程について様々な角度から研究されつつある蛋白質を例にとって解説した。得られた結果は、エネルギーの流れていく過程について、新しい知見を与えてくれるものであった。しかし、最近の理論計算の結果とは食い違いが見られ、この原因については、これから検討されなければならないであろう。

参考文献

- 1) J. de Physiq. IV, C7, vol. 4 (1994).
Progress in natural science, vol.6(1996).
- 2) A. Seilmeier and W. Kaiser: in *Ultrashort laser pulses and applications*, ed. by W. Kaiser, Springer, 1988, New York.
A. Seilmeier, P. O. J. Scherer, and W. Kaiser: Chem. Phys. Lett. **105** (1984) 140.
- 3) M. Terazima and N. Hirota: J. Chem. Phys. **100** (1994) 2481.
- 4) M. Terazima: Chem. Phys. **189** (1994) 793.
T. Okazaki, N. Hirota, and M. Terazima: J. Phys. Chem. A **101** (1997) 650.
- 5) M. Terazima, M. Takezaki, S. Yamaguchi, and N. Hirota: J. Chem. Phys. **109** (1998) 603.
- 6) T. Okazaki, N. Hirota, T. Nagata, A. Osuka, and M. Terazima: J. Am. Chem. Soc. **121** (1999) 5079.
T. Okazaki, N. Hirota, T. Nagata, A. Osuka, and M. Terazima: J. Phys. Chem. A **103** (1999) 9591.
- 7) H. J. Eichler, P. Gunter, and D. W. Pohl: *Laser induced dynamic gratings*, Springer-Verlag, Berlin (1986).
R. J. D. Miller: Ann. Rev. Phys. Chem. **42** (1991) 581.
M. Terazima: *Advances in multiphoton processes and spectroscopy*, Eds., S. H. Lin, A. A. Villaeys, and Y. Fujimura, World Scientific (1996).
- 8) M. Takezaki, N. Hirota, and M. Terazima: J. Phys. Chem. A **101** (1997) 3443.
- 9) M. Terazima: Chem. Phys. Lett. **305** (1999) 189.
- 10) A. E. Johnson, N. E. Levinger, W. Jarzeba, R. E. Schlieff, D. A. V. Kliner, and P. F. Barbara: Chem. Phys. **176** (1993) 555.
R. J. Reid, S. Alex, W. Jarzeba, R. E. Schlieff, A. E. Johnson, and P. F. Barbara: Chem. Phys. Lett. **229** (1994) 93.
- 11) T. Okazaki, N. Hirota, and M. Terazima: J. Chem. Phys. **110** (1999) 11399.
- 12) R. Lingle, Jr, X. Xu, H. Zhu, S. C. Yu, J. B. Hopkins, and K. D. Straub: J. Am. Chem. Soc. **113** (1991) 3992.
- 13) M. Lim, T. A. Jackson, and P. A. Anfirud: J. Phys. Chem. **100** (1996) 12043.
- 14) T. Lian, B. Locke, Y. Kholodenko, and R. M. Hochstrasser: J. Phys. Chem. **98** (1994) 11648.
- 15) Y. Mizutani and T. Kitagawa: Science **278** (1997) 443.
- 16) K. A. Peterson, C. W. Rella, J. R. Engholm, and H. A. Schwetman: J. Phys. Chem. B **103** (1999) 557.
- 17) E. R. Henry, W. A. Eaton, and R. M. Hochstrasser: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **83** (1986) 8982.
- 18) P. Li and P. M. Champion: Biophys. J. **66** (1994) 430.
- 19) I. Okazaki, Y. Hara, and M. Nagaoka: Chem. Phys. Lett. **337** (2001) 151.
- 20) D. E. Sagnella and J. E. Straub: J. Phys. Chem. B **105** (2001) 7057.
- 21) R. Miyata and M. Terazima, to be published.
- 22) H. Chen and G. J. Diebold: J. Chem. Phys. **104** (1996) 6730.

レーザーワード

音響ピークシフト法(peak delay method of acoustic signal)

過渡回折格子法の励起条件で溶液の加熱が起こると、空間的に周期的な媒体の膨張によって音響波が発生する。この音響波のピーク到達時間は、過渡回折格子の間隔や溶液内での音速とともに、加熱の起こる速度に依存する。そのため、音響信号のピーク到達時間を正確に測

定することで、早い時間での加熱の速度を測定する手法が、音響ピークシフト法である。この手法を用いることで、音響波の時間プロファイルを全て解析する場合より、時間分解能が1桁ほど上昇する。(寺嶋 正秀)