

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2013～2017

課題番号：25104008

研究課題名(和文) 気相分光による水素結合系の構造多様性と水和ダイナミクスの解明

研究課題名(英文) Structural diversity and hydration dynamics of hydrogen bonding system studied by gas-phase spectroscopy

研究代表者

藤井 正明(Fujii, Masaaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：60181319

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 70,300,000円

研究成果の概要(和文)：エレクトロスプレー・冷却イオントラップ分光装置を開発し、分子認識に関わるタンパク質の部分配列と種々のリガンドとの相互作用を分子レベルで明らかにした。また、それら柔らかい分子の構造に対する水和効果を、水分子の個数や配向を厳密に規定できる水和クラスターを用いて、分子レベルで解明した。さらに、生体分子のアルカリ金属イオン錯体のコンフォメーションを異性体選別赤外分光により解明し、種々のアルカリ金属イオンに対して特異的なコンフォメーションを取ることを明らかにした。以上の成果を通じて、生体分子の相互作用中心のみを切り出した系に対する精密な分光研究、すなわち、ボトムアップ・アプローチの有用性が示された。

研究成果の概要(英文)：Electrospray cryogenic ion trap spectrometer was developed, and applied to complexes of partial sequence of receptor proteins and several ligands to reveal their interactions at molecular level. In addition, hydration effects on their structures were clarified by using hydrated clusters in which number of water molecules and their orientation can be rigorously determined. Furthermore, Structures of alkali metal ion complexes of biomolecules were investigated by using isomer-selected infrared spectroscopy, and conformational specificity depending on the alkali metal ions was revealed. Through these results, we successfully demonstrated that precise spectroscopic studies on the interaction centers cut out from biomolecules, i.e., "bottom-up approach" is useful.

研究分野：物理化学、分子分光学

キーワード：分子分光 レーザー分光 原子・分子物理 分子クラスター 低温イオン 分子認識 コンフォメーション

1. 研究開始当初の背景

多様な構造の間を変化する柔らかな分子系を理解する第一歩は、取り得る安定構造を一旦全て明らかにする事である。しかし、従来の実験手法では柔らかな分子系が具体的にどのような構造まで変化しているのか明瞭な解析が困難である。たとえば溶液中のタンパク質の構造は NMR で研究されているが、常温の溶液では揺らいでいる構造の平均値が与えられるに過ぎない。高圧下など特殊な条件で最安定以外の構造を検出する試みは行われているが一般的ではなく、柔らかな分子系の多様な構造の探索は主として理論に依存している。多様な構造の実験による探索が求められている。

申請代表者はナノマテリアルを支援物質とする独自のレーザー蒸発法によりアドレナリンなど従来酸化困難だった神経伝達物質の気相分光に成功し、Hole-Burning 分光法により個々のコンフォーマー（ポテンシャル極小点の構造）を分離した紫外・赤外スペクトルの測定に成功した。これにより安定構造の数や個々の構造を特定できた。すなわち、超音速ジェット法は常温で揺らいでいる柔らかな分子を瞬間的に冷却して取り得る多様な構造にトラップするのに有効である事を見だし、柔らかな π 共役超分子や、理論と厳密に対応できるポリペプチドに適用して構造多様性と転移ダイナミクスを分光学的に解明できると着想した。

2. 研究の目的

ペプチドの様な柔らかい分子の溶液中での構造は溶媒和に強く依存している。例えば、タンパク質の変性はその最たるもので、周りの環境に応じて安定な構造が変化する。近年の分子動力学計算技術の発展により、溶媒和の構造が溶質分子の構造にどのように影響を及ぼしているかを分子レベルで議論できるようになってきた。その一方、実験的には例えば NMR 分光法などにより、溶液中における構造の揺らぎを議論できるようになってきたものの、分子レベルで溶媒分子がどのように作用しているかを議論するのは困難である。まずは、柔らかい分子の構造が溶媒和した場合と全く溶媒が存在していない場合（真空中に取り出した場合）でどのように相違するのかを明確にすることが、その根本的解明への第一歩となるであろう。さらに全く溶媒が存在しない状態から、溶媒分子を徐々に付着させることで、溶媒効果に対するボトムアップ的なアプローチも可能である。本研究は、真空中に取り出したペプチドに代表される柔らかい分子とその溶媒和クラスターに対して、種々のレーザー分光法を適用し、静的な構造や、溶媒和構造の変化に伴う溶質分子のコンフォメーション変換のダイナミクスを明らかにし、柔らかい分子の構造に対する溶媒効果を分子レベルで解明する。

3. 研究の方法

本研究ではポリペプチドや創成班（A03 項目）が作り出す柔らかな分子系（有機ソフト系分子集合体など）に、独自に開発したレーザー脱離超音速ジェット法やエレクトロスプレー冷却イオントラップ法を適用し、試料を瞬間的に冷却して種々のコンフォメーションを凍結する（図1）。これに多重共鳴レーザー分光法を適用して単一コンフォーマーの紫外・赤外スペクトルを測定し、取り得る多様な構造を精密決定する。さらに、特定の数の水分子を水素結合させて同じ方法を適用し、溶液との比較も含め水和による構造変化を明らかにする。これらは理論計算が最も精密に適用できる真空中での測定であり、理論に対するベンチマークである。そこで測定結果は解析班（A01 項目）と共同で解析し、柔らかな系の本質を解明する。

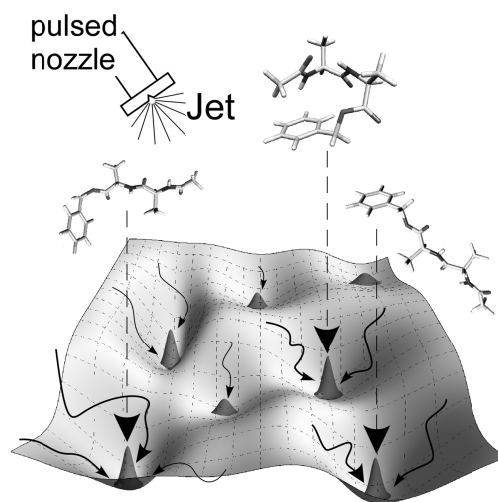


図1 超音速ジェットは柔らかな分子系の揺らぎを凍結し、取り得る多様な構造（ポテンシャル極小点）に構造を固定する。

4. 研究成果

(1) エレクトロスプレー・冷却イオントラップ分光装置の開発

エレクトロスプレーで生成したイオンを真空中に導入し、冷却イオントラップに導いて極低温イオンをトラップし、ここに波長可変レーザーを導入して生成するフラグメントを検出する装置を開発した（図2）。イオントラップには、コンフォーマー選別分光が可能で 3D-四重極型を用いたが、従来からイオンの冷却効率が低く 40~50 K が限界と言われていた。我々はその原因がイオントラップ電極の材料にあると考察し、熱伝導率の高い銅

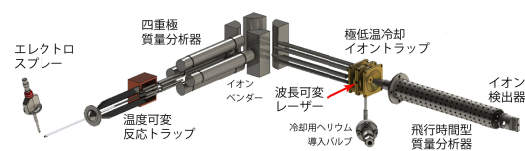


図2 エレクトロスプレー・冷却イオントラップ分光装置

で製作する事で冷却効率が飛躍的に高くなると予想した。実際に製作して試したところ、イオンの温度を 13 K まで低下させることに成功し、我々の考察が正しい事が実証された。

(2) 水和クラスター生成のための温度可変イオントラップの開発

エレクトロスプレーは溶液中からイオンを真空中に取り出す方法であり、最適化された装置では、溶媒分子を完全に取り去ったイオンを効率よく生成できる。一方で、水和イオンを研究する場合には、エレクトロスプレーの最適な条件を崩す必要があり、イオン生成効率の低下が避けられない。そこで、最適なエレクトロスプレーを用いて真空中に導入した完全に脱溶媒和した生体分子イオンを、真空中で水和させる方法を開発することとした。具体的には、脱溶媒和したイオンを温度可変イオントラップに捕捉し、ここに水蒸気を含む He ガスを導入して水和クラスターを生成する装置を開発し、既存装置に設置した(図3)。水和クラスター生成には 190 K 程度が最適であることを見出し、導入するガス量を調節することでクラスターのサイズ分布を容易に制御できることが分かった。また、この方法で重水を付加させると、重水素置換せずに水和水だけが重水という状況を作り出すことができた。この様なクラスターで赤外スペクトルを測定すると、溶媒分子と水和水の振動バンドを完全に分離して観測できるため、スペクトル解析が極めて容易になった。

(3) プロトン付加ノルアドレナリンの水和によるコンフォメーション変換の解明

完成した装置のデモンストレーションのために、プロトン付加ノルアドレナリンのコンフォメーションの解析と水和によってコンフォメーションがどのように変化するかを調べた。

まず水和していないプロトン付加ノルアドレナリンに対し UV-UV Hole-Burning (HB) 分光法を適用し、異性体選別した UV スペクトルを測定した。その結果、5 種類のコンフォメーションの異なる異性体(コンフォーマー)が共存していることが分かった。さらに、それぞれのコンフォーマーの構造を決定するために IR-UV dip 分光法を用いて異性体選別した IR スペクトルを測定した。量子化学計算との比較から、各コンフォーマーの構造が決定され、アミン鎖の構造は folded 構造と

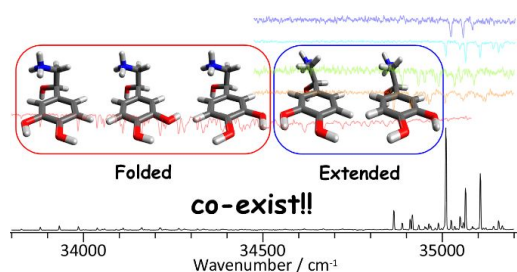


図3 観測されたプロトン付加ノルアドレナリンの5つのコンフォーマー

extended 構造の2種類が存在し、カテコール OH 基の配向が異なる異性体が前者では3種類、後者では2種類存在していることが明らかとなった(図3)。

次にプロトン付加ノルアドレナリンに水分子を段階的に付加し、コンフォメーションがどのように変化していくかを追跡した。図4にプロトン付加ノルアドレナリン水和クラスターのサイズごとの UV スペクトルを示す。水和していないプロトン付加ノルアドレナリンでは 34000 cm⁻¹ 付近から始まるプログレーションが観測されるが、水1分子及び2分子が付加したクラスターでも同様のプログレーションが観測された。一方、水分子が3個付加したクラスターでは、その様なプログレーションが消失し、水和していないプロトン付加ノルアドレナリンで 35000 cm⁻¹ 付近に観測されたシャープなバンドが高エネルギー側にシフトして観測された。水分子が4個付加するとさらに高エネルギー側にシフトした。プロトン付加ノルアドレナリンの解析から、低エネルギー側に観測されるプログレーションは folded 構造に由来することが分かっており、従って、n=3, 4 での低エネルギー側のプログレーションの消失は folded 構造の消失を示唆している。つまり、水分子が2個から3個に増えるところで、プロトン付加ノルアドレナリンのコンフォメーションが大きく変わったことが示唆された。

さらに水分子を増やしていく(n=5, 6)と逆に低エネルギー側にシフトした。このようなシフトは、過去の研究から、水分子がフェノール OH 基に付加したときに観測される。水分子は電荷を持ったプロトン付加アミノ基に優先的に付加していくと考えられるが、n=5 以上ではプロトン付加アミノ基への水和が飽和し、フェノール OH 基への水和チャンネルが開いたものと考えられる。

(4) アドレナリン受容体部分ペプチドの分

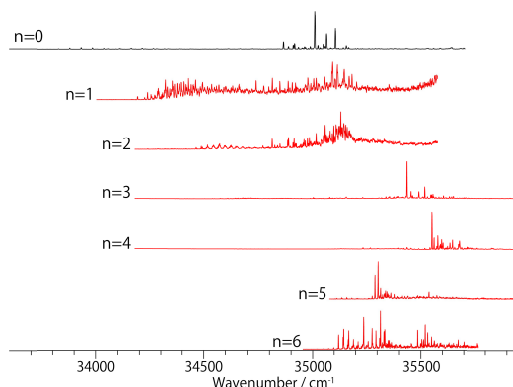


図4 プロトン付加ノルアドレナリン水和クラスターの UV スペクトル
n は水分子の個数。

子認識能とその構造の解明

エレクトロスプレー・冷却イオントラップ装置を用いて、₂-アドレナリン受容体の結合部位部分ペプチド SIVSF と種々のカテコー

ルアミンとの錯体を真空中に導入し、UV スペクトルを測定した。その結果、 β_2 -アドレナリン受容体との親和性の高いリガンドとの錯合体とそうでないリガンドの錯合体とではUV スペクトルが大きく異なり(図5) UV スペクトルの形状がレセプタータンパク質のもつ分子認識性と強く相関することが分かった。それがどのような構造の違いによるものかを明らかにするために、異性体選別した IR スペクトルを測定した。 ^{15}N 同位体置換などを用いて IR スペクトルの帰属を行い、ペプチドの2次構造を推定した。その結果、 β_2 -アドレナリン受容体と親和性の高いリガンド分子との錯体では、ペプチドが α -ターン構造をとり、かつカテコール OH 基が水素結合した構造をとるが、親和性の低いリガンドとの錯体ではリガンドのアミノ基がペプチドと水素結合を形成し、またペプチド構造も α -ターンとは異なることが分かった。前者の構造はレセプタータンパク質がリガンド分子を認識するときの構造と同様である。つまり SIVSF という短いペプチドでもレセプタータンパク質と同様の分子認識能をもち、それはレセプタータンパク質の結合サイトと同様の構造により実現されていることが

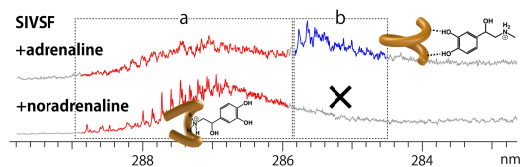


図5 SIVSF ペプチドとアドレナリン及びノルアドレナリン複合体のUV スペクトルバンド a はカテコールアミンのプロトン付加アミノ基が SIVSF に結合した構造、バンド b はカテコール OH 基が結合した構造で、かつ SIVSF は α -ターン (α -ヘリックス) 構造を形成している。

明らかとなった。

(5) カリウムチャンネル部分ペプチドのアルカリ金属クラスターの気相分光

カリウムチャンネル KcsA の選択フィルター部分ペプチド AcYNHMe のアルカリ金属イオン錯体をエレクトロスプレーで生成し、極低温状態で異性体選別した赤外スペクトルを測定した。その結果、 K^+ 錯体では結晶構造と同様に2つのカルボニル基が配位した構造をとるが、 Na^+ 錯体ではその他にベンゼン環も配位した構造の寄与が顕著になることを見出した。この結果は、 Na^+ 錯体の場合はカルボニル基の配位だけでは安定化が不十分であることを示している。チャンネルタンパク質ではベンゼン環が配位した構造はとることができないと考えられるので、チャンネルタンパク質への Na^+ の結合の不安定性が実験的に示されたと言える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

(雑誌論文)(計30件)全て査読有り

- 1) T. Sekiguchi, M. Tamura, H. Oba, P. Carcarbal, R. R. Lozada-Garcia, A. Zehnacker-Rentien, G. Gregoire, *S. Ishiuchi, *M. Fujii, "Molecular Recognition by a Short Partial Peptide of the Adrenergic Receptor: A Bottom-Up Approach", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57(20), 5626-5629 (2018).
- 2) A. Bouchet, J. Klyne, S. Ishiuchi, O. Dopfer, M. Fujii, *A. Zehnacker, "Stereochemistry-dependent structure of hydrogen-bonded protonated dimers: The case of 1-amino-indanol", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20(18), 12430-12443 (2018).
- 3) M. Mivazaki, A. Naito, T. Ikeda, J. Klyne, K. Sakota, H. Sekiya, O. Dopfer, *M. Fujii, "Real-time observation of the photoionization-induced water rearrangement dynamics in the 5-hydroxyindole-water cluster by time-resolved IR spectroscopy", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 3079-3091 (2018).
- 4) J. Klyne, A. Bouchet, S. Ishiuchi, M. Fujii, *O. Dopfer, "Cation-size dependent conformational locking of glutamic acid by alkali ions: Infrared photodissociation spectroscopy of cryogenic ions", *J. Phys. Chem. B*, 122, 2295-2306 (2018).
- 5) J. Klyne, M. Mivazaki, M. Fujii, *O. Dopfer, "Sequential Microhydration of Cationic 5-Hydroxyindole (5HI+): Infrared Photodissociation Spectra of 5HI+ W_n Clusters ($\text{W}=\text{H}_2\text{O}$, $n<=4$)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 3092-3108 (2018).
- 6) J. Klyne, M. Schmies, M. Mivazaki, M. Fujii, *O. Dopfer, "Stepwise Microhydration of Aromatic Amide Cations: Solvation Networks Revealed by Infrared Spectra of Acetanilide+(H_2O) $_n$ Clusters ($n<=3$)", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 20, 3148-3164 (2018).
- 7) H. Wako, *S. Ishiuchi, D. Kato, G. Feraud, C. Dedonder-Lardeux, C. Jouvet, and *M. Fujii, "Conformational study of protonated noradrenaline by UV-UV and IR dip double resonance laser spectroscopy combined with an electrospray and a cold ion trap methods", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(17), 10777-10785 (2017).
- 8) A. Bouchet, J. Klyne, S. Ishiuchi, M. Fujii, and *O. Dopfer, "Conformation of protonated glutamic acid at room and cryogenic temperatures", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(17), 10767-10776 (2017).
- 9) *O. Dopfer, and *M. Fujii, "Probing Solvation Dynamics around Aromatic and Biological Molecules at the Single-Molecular Level", *Chem. Rev.*, 116(9), 5432-5463 (2016).
- 10) *S. Ishiuchi, H. Wako, D. Kato, and *M. Fujii, "High-cooling-efficiency cryogenic quadrupole ion trap and UV-UV hole burning spectroscopy of protonated tyrosine", *J. Mol. Spectrosc.*, 332, 45-51 (2016).
- 11) H. Otaki, K. Yagi, S. Ishiuchi, M. Fujii, and *Y. Sugita, "Anharmonic Vibrational Analyses of Pentapeptide Conformations Explored with Enhanced Sampling Simulations", *J. Phys. Chem. B*, 120(39), 10199-10213 (2016).
- 12) S. Ishiuchi, K. Yamada, H. Oba, H. Wako, and *M. Fujii, "Gas phase ultraviolet and infrared spectroscopy on a partial peptide of β_2 -adrenoceptor SIVSF-NH $_2$ by a laser desorption supersonic jet technique", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18(33), 23277-23284 (2016).
- 13) *H. Asami, M. Tokugawa, Y. Masaki, S. Ishiuchi, E. Gloaguen, K. Seio, H. Saigusa, M. Fujii, *M. Sekine, and M. Mons, "Effective strategy for conformer-selective detection of short-lived excited state species: application to the IR

- spectroscopy of the NH keto tautomer of guanine”, *J. Phys. Chem. A*, 120(14), 2179-2184 (2016).
- 14) T. Shimizu, M. Miyazaki, and *M. Fujii, “Theoretical Study on the Size-Dependence of Ground-State Proton Transfer in 1-Naphthol-Ammonia Clusters”, *J. Chem. Phys. A*, 120(36), 7167-7174 (2016).
 - 15) M. Miyazaki, Y. Sakata, M. Schütz, *O. Dopfer, and *M. Fujii, “Photoionization-induced \leftrightarrow H site switching dynamics in phenol⁺-Rg (Rg = Ar, Kr) dimers probed by picosecond time-resolved infrared spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(35), 24746-24754 (2016).
 - 16) *Kiyokazu Fuke and Haruki Ishikawa, “Dynamics of proton transfer reactions of model base pairs in the ground and excited states: Revisited”, *Chem. Phys. Lett.* 623, 117-129 (2015).
 - 17) Johanna Klyne, Matthias Schmies, Masaaki Fujii, and *Otto Dopfer, “Stepwise Microhydration of Aromatic Amide Cations: Formation of Water Solvation Network Revealed by Infrared Spectra of Formanilide⁺-(H₂O)_n Clusters ($n \leq 5$)”, *J. Phys. Chem. B*. 119(4), 1388-1406 (2015)
 - 18) *Haruki Ishikawa, Takayuki Kawasaki, and Risa Inomata, “Infrared Spectroscopy of the Dihydrogen-Bonded Phenol-Triethylsilane Cluster and its Cationic Analogues: Intrinsic Strength of the Si-H...H-O Dihydrogen Bond”, *J. Phys. Chem. A* 119(4), 601-609 (2015)
 - 19) Toshihiko Shimizu, Shunpei Yoshikawa, Kenro Hashimoto, Mitsuhiko Miyazaki, and *Masaaki Fujii, “Theoretical Study on the Size Dependence of Excited State Proton Transfer in 1-Naphthol-Ammonia Clusters”, *J. Phys. Chem. B* 119(6), 2415-2424 (2015)
 - 20) Mitsuhiko Miyazaki, Shunpei Yoshikawa, François Michels, Kentaro Misawa, Shun-ichi Ishiuchi, Makoto Sakai, *Otto Dopfer, *Klaus Müller-Dethlefs, and *Masaaki Fujii, “Mass Analyzed Threshold Ionization Detected Infrared Spectroscopy: Isomerization Activity of the Phenol-Ar Cluster near the Ionization Threshold”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(4), 2949-2503 (2015)
 - 21) Matthias Wohlgemuth, Mitsuhiko Miyazaki, Martin Weiler, Makoto Sakai, *Otto Dopfer, *Masaaki Fujii, and *Roland Mitric, “Single Water Solvation Dynamics Probed by Infrared Spectra - Theory Meets Experiment”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(52), 14601-14604 (2014)
 - 22) Matthias Schmies, Mitsuhiko Miyazaki, *Masaaki Fujii, and *Otto Dopfer, “Microhydrated aromatic cluster cations: Binding motifs of 4-aminobenzonitrile-(H₂O)_n cluster cations with $n \leq 4$ ”, *J. Chem. Phys.* 141(21), 214301 (2014)
 - 23) Woon Yong Sohn, Shun-ichi Ishiuchi, Pierre Çarçabal, Hikari Oba, and *Masaaki Fujii, “UV-UV hole burning and IR dip spectroscopy of homophenylalanine by laser desorption supersonic jet technique”, *Chem. Phys.* 445, 21-30 (2014)
 - 24) Matthias Schmies, Alexander Patzer, Markus Schütz, Mitsuhiko Miyazaki, Masaaki Fujii and *Otto Dopfer, “Microsolvation of the acetanilide cation (AA⁺) in a nonpolar solvent: IR spectra of AA⁺-L_n (L = He, Ar, N₂; $n \leq 4$)”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16(17), 7980-7995 (2014)
 - 25) Takashi Nakamura, Matthias Schmies, Alexander Patzer, Mitsuhiko Miyazaki, Shun-ichi Ishiuchi, Martin Weiler, *Otto Dopfer, and *Masaaki Fujii, “Solvent migration in microhydrated aromatic aggregates: Ionization-induced site switching in the 4-aminobenzonitrile-water cluster”, *Chem. Eur. J.*, 20(7), 2031-2039 (2014).
 - 26) Mitsuhiko Miyazaki, Akihiro Takeda, Matthias Schmies, Makoto Sakai, Kentaro Misawa, Shun-ichi Ishiuchi, François Michels, Klaus Müller-Dethlefs, *Otto Dopfer, and *Masaaki Fujii, “Ionization-Induced $\pi \rightarrow$ H Site-Switching in Phenol-CH₄ Complexes Studied by IR Dip Spectroscopy”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(1), 110-116 (2014).
- [学会発表](計36件)(国際会議のみ)
- 1) S. Ishiuchi, “Hydration effect on conformers of protonated noradrenaline studied by ESI/cold ion trap laser spectroscopy”, Gordon Research Conferences : Molecular & Ionic Clusters (Lucca, Italy, Feb 25-Mar 2, 2018)
 - 2) M. Miyazaki (Selected Talk), “Real-time observation of slow water rearrangement dynamics in the 5-hydroxyindole-water cluster cation by time-resolved IR spectroscopy”, Gordon Research Conferences : Molecular & Ionic Clusters (Lucca, Italy, Feb 25-Mar 2, 2018)
 - 3) M. Fujii (Discussion Leader), “Cluster and Condensed Phase Dynamics”, Gordon Research Conferences : Molecular & Ionic Clusters (Lucca, Italy, Feb 25-Mar 2, 2018)
 - 4) S. Ishiuchi (Invited), “Bottom-up approach to complexes of catecholamines and a partial peptide of adrenoceptor by cold ion spectroscopy”, The 21st East Asian Workshop on Chemical Dynamics (Kyoto, Japan, Dec 18-21, 2017)
 - 5) M. Fujii (Invited), “Bottom-up Spectroscopic Approach to Molecular Recognition in Neurotransmitter Systems - ESI / Cold Ion Trap Laser Spectroscopy of Molecular Complex of Adrenaline Receptor Pocket”, The 6th Asian Spectroscopy Conference (ASC2017) (National Tsing Hua University, Taiwan, Sep. 3-6, 2017)
 - 6) M. Miyazaki, “Real-time observation of charge transfer dynamics in a (p-cyanophenyl)pentamethyldisilane-water cluster by picosecond time-resolved IR spectroscopy”, Time Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2017) (Churchill College, Cambridge, UK, Jul. 16-21, 2017)
 - 7) M. Miyazaki, “Photo-induced charge transfer and hydration dynamics in a (p-cyanophenyl)pentamethyldisilane-water cluster by picosecond time-resolved IR spectroscopy”, International Symposium on Molecular Beams 2017 (Nijmegen, Netherlands, Jun. 25-30, 2017)
 - 8) M. Fujii, “Conformations of protonated noradrenaline and its alkali metal complexes studied by an electrospray and a cold ion trap laser spectroscopy”, Bunsentagung 2017, 116th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry (Kaiserslautern, Germany, May 25- 27, 2017)
 - 9) M. Miyazaki, “Photoexcitation induced water reorientation dynamics in the 5-hydroxyindole-water cluster studied by time resolved IR spectroscopy”, Bunsentagung 2017, 116th General Assembly of the German Bunsen Society for Physical Chemistry (Kaiserslautern, Germany, May 25- 27, 2017)
 - 10) M. Fujii (Invited), “Watching Water Migration around Aromatic Molecules at the Single-Molecular Level”, Max-Born Institute Division C Seminar (Max-Born Institute, Berlin, Germany, November 30, 2016)
 - 11) M. Fujii (Invited), “Probing solvation dynamics at a single molecular level”, International symposium: Recent Progress in Molecular Spectroscopy and Dynamics (Nishijin Plaza, Fukuoka, Japan, July 8, 2016)
 - 12) M. Miyazaki (Invited), “Photoionization-induced

- water reorientation in the 5-hydroxyindole water cluster -A challenge to real-time observation of slow dynamic”, The 20th East Asian Workshop on Chemical Dynamics (National Sun Yat Sen University, Kaohsiung, Taiwan, June 13, 2016)
- 13) S. Ishiuchi (Invited), “Development of high-cooling-efficiency quadrupole cold ion trap for conformer-selective UV spectroscopy of biomolecules”, Conference on Isolated Biomolecules and Biomolecular Interactions 2016 (St John’s College, Oxford University, Oxford, UK, April 11, 2016)
 - 14) Shun-ichi Ishiuchi (Invited), “Laser desorption high-pressure supersonic jet spectroscopy of neurotransmission system”, Korea-Japan Workshop on Spectroscopic Study on Molecular Structure and Dynamics (Muju-gun, Jeonbuk, Korea, February 12, 2015)
 - 15) Haruki Ishikawa (Invited), “Infrared Spectroscopy of Si-H···H-O Type Dihydrogen-Bonded Clusters: Intrinsic Strength of the Si-H···H-O Dihydrogen Bond”, Korea-Japan Collaboration Workshop on Spectroscopic Study on Molecular Structure and Dynamics (Yokohama, Japan, January 29, 2015)
 - 16) Masaaki Fujii (Invited), “Mid-infrared spectroscopy for ground and excited state proton transfer in phenol/naphthol-ammonia clusters”, 248th ACS National Meeting & Exposition (San Francisco, CA, USA, August 10, 2014)
 - 17) Masaaki Fujii, “Conformational Reduction of Catecholamines Studied by Laser-Desorption Supersonic Jet Spectroscopy” Conference on Isolated Biomolecules and Biomolecular Interactions (IBBI14) (Porquerolles Island, France, May 21, 2014)
 - 18) Shun-ichi Ishiuchi, Sohn Woon Yong, and Masaaki Fujii, “Gas-phase spectroscopy of small peptides – conformation vs excited state dynamics”, Conference on Isolated Biomolecules and Biomolecular Interactions (IBBI14) (Porquerolles Island, France, May 21, 2014)
 - 19) Masaaki Fujii (Discussion Leader), “Overview on Ionic Clusters” Gordon Research Conferences : Molecular & Ionic Clusters (Lucca, Italy, April 27 – May 2, 2014)
 - 20) Shun-ichi Ishiuchi, Taichi Warashina, Woon Yong Sohn, Masaaki Fujii, “Molecular flexibility of catecholamine neurotransmitters and relevant molecules studied by laser desorption supersonic jet spectroscopy” Gordon Research Conferences : Molecular & Ionic Clusters (Lucca, Italy, April 27 – May 2, 2014)
 - 21) Mitsuhiko Miyazaki, Takashi Nakamura, Martin Weiler, Masaaki Fujii, “Direct observation of hydration structure relaxation — Ionization induced reorientation around 4-aminobenzonitrile–water by picosecond time resolved IR spectroscopy —”, Gordon Research Conferences : Molecular & Ionic Clusters (Lucca, Italy, April 27 – May 2, 2014)
 - 22) Shun-ichi Ishiuchi (Invited), “Gas-phase spectroscopy of small peptides – conformation vs excited state dynamics”, Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation (Hiroshima, Japan, March 10–11, 2014)
 - 23) Masaaki Fujii (Invited), “Resonant enhanced multiphoton ionization and its application to Laser-SNMS”, The Scientific International Symposium on SIMS and Related Techniques Based on Ion-Solid Interactions (Tokyo, Japan, April 25–26, 2013)
 - 24) Masaaki Fujii (Invited), “Water migration dynamics studied by picosecond time-resolved IR spectroscopy”, The XVIth International

Conference on Time-Resolved Vibrational Spectroscopy (TRVS 2013) (Oita, Japan, May 19–24, 2013)

- 25) Mitsuhiko Miyazaki, Kohei Tanabe, Martin Weiler, and Masaaki Fujii (Invited), “Real Time Dynamics of Ionization Induced Water Reorientation in Acetanilide–Water Cluster”, The 15th Asian Chemical Congress (Sentosa, Singapore, August 19–23, 2013)
- 26) Masaaki Fujii (Invited), “Time-Resolved Vibrational Spectroscopy on Water Migration Dynamics in Molecular Clusters”, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Kobe, Japan, August 25–30, 2013)
- 27) Mitsuhiko Miyazaki and Masaaki Fujii, “Ground state proton transfer reaction in phenol-(NH₃)_n (n ≤ 11) clusters probed by vibrational spectroscopy in the skeletal vibrational region”, Seventh International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy (Kobe, Japan, August 25–30, 2013)
- 28) Shun-ichi Ishiuchi (Invited), “Gas-phase spectroscopy of small peptides – conformation vs excited state dynamics”, Symposium on Molecular Science and Synthesis of Functional Molecules for Next Generation, (Hiroshima, Japan, March 10–11, 2014)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤井 正明 (FUJII, Masaaki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
研究者番号：60181319

(2) 研究分担者

宮崎 充彦 (MIYAZAKI, Mitsuhiko)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教
研究者番号：00378598

(3) 研究分担者

石内 俊一 (ISHIUCHI, Shun-ichi)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授
研究者番号：40338257

(4) 研究分担者

石川 春樹 (ISHIKAWA, Haruki)

北里大学・理学部・教授
研究者番号：80261551