

(様式7)

採用年度	平成24年度
種別	国際戦略型

先端研究拠点事業
平成25年度 事業実績報告書 (平成24、25年度採用課題用)

平成26年 4月15日

採用番号	22003
領域	化学
分科	基礎化学
細目	物理化学
分科細目コード	4601
研究交流課題名 (和文)	イオン化誘起分子スイッチング
研究交流課題名 (英文)	Photoionisation-induced switch in aromatic molecule-solvent recognition
採用期間	平成24年4月1日 ~ 平成27年3月31日 (36ヶ月)

《実施組織体制》

日本側

拠点機関名	東京工業大学
実施組織代表者 (所属・職・氏名)	学長・三島良直
コーディネーター (所属・職・氏名)	資源化学研究所・教授・藤井正明
協力機関数	4 機関
参加者数	37名

相手国1

国名	ドイツ
拠点機関名	ベルリン工科大学
コーディネーター (所属・職・氏名)	物理化学研究所・教授・Otto DOPFER
協力機関数	1 機関
参加者数	10名

相手国2

国名	英国
拠点機関名	マンチェスター大学

(様式7)

コーディネーター（所属・職・氏名）	光子科学研究所・教授・Klaus MÜLLER-DETHLEFS
協力機関数	2 機関
参加者数	14 名

相手国3

国名	フランス
拠点機関名	パリ大学南校
コーディネーター（所属・職・氏名）	パリ大学南校・教授・Christophe JOUVET
協力機関数	1 機関
参加者数	10 名

1. 交流目標の達成（見込）状況

目標の達成（見込）状況を、A～Eのそれぞれの観点から、ポイントを絞って記載すること。

A 学術的な成果 B 持続的な協力関係の基盤構築 C 若手研究者育成における成果
D 国際的学術情報の収集整備 E 事業の波及効果

① 平成25年度事業計画における達成目標

DNAなどの生体分子や近年注目を集めている自己組織化による超分子材料などは水素結合やファンデルワールス力などの分子間力により形成される柔らかな分子系である。これらの分子系はDNAの複製過程などに見られる様に、条件に応じて分子間の配向を自在に変化させていることが特徴であり、分子間相互作用の理解および分子間力の制御が生体分子や超分子材料の本質と深く関わっている。本事業では、「イオン化誘起分子スイッチング」をキーワードに、芳香族酸/溶媒分子認識系をモデル分子として、光イオン化により、分子クラスター内で溶媒分子にどのような配向変化がもたらされるか、結合サイトを変えるのかを明らかにし、分子間相互作用の理解と分子間力の制御の基礎を確立する。

平成25年度はEIグループ（ドイツ）、ZEKEグループ（英国）、ESIグループ（フランス）、TRグループ（日本）の4カ国での実験グループを構築し、共通研究課題として以下の2つをとりあげた。

1) 水分子のイオン化誘起サイトスイッチング（日独英）

2) プロトン・水素原子移動の反応機構解明（日仏独）

1) については、溶質分子周辺における水和構造変化のダイナミクスを分子論に立脚して理解する事を目指し、2) については特に水分子の動的過程と強く関連するプロトン付加による相互作用変化に起因するプロトン・水素原子移動の反応機構の解明を目標とする。

② 平成25年度事業計画の達成状況 ※成果の公表状況は、別紙1「論文リスト」にて作成のこと。

(1) 共同研究については、5-7月にかけて数名を予備実験と研究打ち合わせのために日本から各国へ派遣後に、11-12月にかけて英国、ドイツ、フランスで本実験を集中的に行った。特に、広範な系における水分子のサイトスイッチング反応の探索を行い、ホルムアミド、アミノベンズニトリル、トリプタミンなど複数の系において反応観察に成功した。また、英国では、イオン化誘起分子スイッチングにおける余剰エネルギーと反応性の相関を調べることが可能なMATI-IR分光法の開発に成功した。今後、様々な反応系に適用する事により、スイッチング反応機構解明に繋がるものと期待される。

(2) セミナーは、12月13-16日に英国・マンチェスター大学にて公開シンポジウム形式で開催した。日本からは総勢19名が参加し若手研究者、大学院生を中心に共同研究によって得られた最新の成果を発表した。セミナーには、独英仏の本事業参加者も一堂に会したので、研究結果に対する討論及び次年度以降の研究方針の決定を行う機会とすることができた。また、セミナーには、イタリア、チェコからも参加者があり、下記の研究者交流等での情報発信が浸透しつつあることが伺えた。

(3) 研究者交流においては、著名な国際会議（分子分光会議、アジア化学会議、生体分子会議等）に活発に若手研究者を派遣し、成果報告/情報発信を行った。本事業の研究内容に対する関心、評価も高く、いくつかの研究成果は国際会議において、招待講演として講演する機会も与えられた。（詳細については別紙1「論文リスト」をご参照ください）

平成25年度は、(1) から (3) において延べ45名368日間もの長きに渡り海外に派遣することができ、その中心を担ったのは、助教/大学院生であった。これは、世界に通用する人財育成の面から考えると、目に見えない成果ではあるが多大な貢献ができたのではないかと考えている。

2. 実施状況

① 研究交流計画実施にあたる実施体制

国内外の拠点機関及び協力機関の間の、協力連携の状況

日本側グループでは、拠点機関に東京工業大学、協力機関に首都大学東京、横浜市立大学、九州大学、広島大学を配置し、光イオン化による「イオン化誘起分子スイッチング」の反応ダイナミクス解析を行った。ドイツでは、拠点機関にベルリン工科大学、協力機関にデュッセルドルフ大学を配置し、電子衝撃イオン化赤外分光法によるイオン状態の最安定構造解析を行った。英国では、拠点機関にマンチェスター大学、協力機関にヨーク大学、オックスフォード大学を配置し、超高分解能光電子分光法である ZEKE 法、MATI 法を駆使して、クラスターカチオンの構造解析を行った。フランスでは、拠点機関にパリ大学南校、協力機関にエクスマルセイユ大学を配置し、エレクトロスプレー法によるプロトン付加による相互作用変化の解析を行った。

日本側拠点機関における研究交流課題への取り組み（事務支援体制等の観点より）

日本の拠点機関である東京工業大学と相手国 3 カ国の拠点機関間においては平成 24 年度までに既に日独・日英・日仏の学術交流協定が締結された。従って、相手国 3 カ国全てに対して、定常的な研究者交流・学生交流・学術情報交換のサポートが可能である。

② 共同研究

年度当初の交流計画をふまえ、共同研究を実施するにあたっての枠組み、活動内容、得られた成果等（国内外の拠点機関・協力機関との連携状況も、考慮すること）

平成 25 年度は、EI グループ（ドイツ）、ZEKE グループ（英国）、ESI グループ（フランス）、TR グループ（日本）の 4 カ国での実験グループを構築し、分子内にペプチド基を有するホルムアミド、トリプタミンといった生体分子に水分子が配位した生体分子/クラスターにおける水分子サイトスイッチングの詳細なメカニズム解明を目指して研究を推進した。

実験においては、数多くの生体分子/水クラスター内分子スイッチング現象を発見（日独、日仏連携）するとともに、理論計算の精度の向上のために実験条件を変化させたダイナミクス測定も遂行することができた（日独仏連携）。その結果、理論的解析を大いに推進する事ができ、特に、分子シミュレーション法を用いた理論的解析においては、水分子の動的挙動が実験における振動スペクトル変化と整合性が得られた。ただ、まだ総ての系において説明可能な完全解には至っておらず今年度の研究課題である。

また、本プロジェクト当初からの課題であるフェノール/希ガス（アルゴン）については、マンチェスター大学との共同実験により MATI-IR 分光法という新たな計測手法の開発/測定に成功した（日英、日独連携）。これは、イオン化後の余剰エネルギーが完全にゼロの状態での観察を実現するものであり、今後、様々な反応系に適用する事により、イオン化誘起分子スイッチングにおける余剰エネルギーと反応性の相関を明らかにし、反応機構解明に繋がるものと期待される。

これらの交流の成果は、国際学術雑誌（Phys. Chem. Chem. Phys. 等）や著名な国際学会（分子分光会議、アジア化学会議、生体分子会議等）で多数発表された。

③セミナー

- ・研究交流計画におけるセミナーの位置づけを、他の交流形態と関連させつつ述べること
 - ・交流目標達成に向け、セミナーが果たした貢献を、具体的に述べること
- ※具体的な実施状況及び成果については、別紙2にて作成のこと

平成25年度はセミナーを12月13-16日に英国・マンチェスター大学において

JSPS Core-to-Core International Symposium on Ionization Induced Switching

と題して公開シンポジウム形式で開催した。日本からは本事業に参加する若手研究者、大学院生が多数参加し、彼らが中心となって共同研究における最新の成果発表を行った。これは、若手の研究者／大学院生に英語での発表機会を多く与えた方が教育的である、と考えたためである。これにより、准教授以下の若手研究員／大学院生に6件の口頭発表、8件のポスター発表の講演機会を与えることができ、少しは国際経験を積ませることができたのではないかと考えている。

また、セミナーは国内外の本事業参加者が一堂に会する唯一の機会であり、4つの実験グループによる最新の共同研究成果に対して討論／検討を行った。このセミナーにおいては、MATI-IR分光法という新たな計測手法の開発とフェノール／希ガス（アルゴン）への適用も報告された。この手法は、イオン化後の余剰エネルギーが完全にゼロの状態での観察を実現するものであり、今後、様々な反応系に適用する事により、イオン化誘起分子スイッチングにおける余剰エネルギーと反応性の相関を明らかにし、反応機構解明に繋がるものと期待される。ただ、公開セミナーとしての時間枠だけでは詳細な議論をするまでには至らなかったため、非公開の円卓会議も開催することで、十分な時間をかけて再度の討論／検討を行うとともに、次年度以降の研究推進計画の大枠も決定された。

また、セミナーには、イタリア、チェコからも参加者があり、下記の研究者交流等での情報発信が浸透しつつあることが伺えた。

④研究者交流

- ・研究交流計画における研究者交流の位置づけを、他の交流形態と関連させつつ述べること
- ・交流目標達成に向け、研究者交流が果たした貢献を、具体的に述べること

研究者交流においては、年度開始直後から共同研究推進による研究成果を著名な国際会議に活発に参加し成果報告／情報発信を行った。世界中に広く情報発信するには相手国以外の国で開催される著名な国際学会での発表が効果的と考えられるため、独、英、仏以外の国へ多くの研究者を派遣した。派遣には、教育的な見地から、若手研究者を中心にセレクトして成果発表を行った。若手研究者にとっては、英語での講演を行うチャンスでもあり、国際的に活躍する若手研究者育成には必須である。以下に研究者を派遣した国際会議を示す。(時間分解振動分光会議：5月／別府、日韓共同化学会議：6月／韓国、分子分光会議：6月／アメリカ、生体分子会議：7月／アメリカ、アジア化学会議：8月／シンガポール、先端振動分光会議：8月／神戸、量子化学会議：8月／ハンガリー、水素結合会議：9月／ベルギー)

本事業の研究内容に対する関心、評価も高く、いくつかの成果は国際会議において、招待講演として講演する機会も与えられた。また、国内の学会においては、本事業のテーマに最も密接な学会である、分子科学討論会（9月／京都）、日本化学会年会（3月／名古屋）などにおいて、若手研究者／大学院生を中心に積極的に成果発表を併せて行った。

本事業では、若手研究者（大学院生を含む）に対して国内外を問わず多くの支援を行うことが出来たので、世界に通用する人財育成の面でも大いに貢献できたのではないかと考えている。

(様式 7)

3. 経費の執行状況

事業実施状況との関連(研究者の交流数や、セミナー等会合の開催状況などと、経費の関連を、具体的に示すこと)

平成 25 年度経費執行状況

・外国旅費支出合計 16,234,468 円 (内訳: 共同研究延べ 13 名 165 日派遣 7,339,568 円、セミナー19 名派遣 5,335,827 円、研究者交流 13 名派遣 3,559,073 円)

・国内旅費支出合計 750,820 円

残りは共同研究物品費として計上 (内訳: 東京インストルメント社製有機物測定用波長可変レーザーシステムリース料 900,900 円、コヒレント社製 Legend-Elite-Pico 保守契約費 1,251,600 円、テクトロニクス製オシロスコープ 239,190 円、その他消耗品)

【参考】

相手国側との経費分担の状況(※様式3(四半期交流状況報告書)に記載の相手国側マッチングファンドにより来日した人数についても触れること)

1) Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) Research Grants : Otto DOPFER 教授 (ドイツ)
: 延べ 2 名 4 7 日間滞在

2) The University of Manchester : Klaus MÜLLER-DETHLEFS 教授 (英国) : 来日無し

3) French National Research Agency (ANR) および National Center for Scientific Research (CNRS): Christophe JOUVET 教授 (フランス) : 延べ 3 名 4 6 日間滞在

4. 今年度の問題点・反省点

(事業全体の実施体制上において、課題、問題となったものや、反省点等があれば示すこと)

平成 25 年度は、共同研究推進の都合上、英国からの研究者を受け入れる時間的余裕が無かったことが国際交流事業としての唯一の反省点であった。ただし、これも ZEKE グループ (英国) において MATI-IR 分光法の新規開発に注力したこととセミナー開催を英国で行ったことによる時間的制約が要因であった。もちろん、注力しただけあって、MATI-IR 分光法の開発には成功しており、平成 26 年度には、年度開始直後の 5 月に英国からの研究者を受け入れて、関連する実験を日本で行う計画である。

5. 次年度以降の展望

計画目標の達成に向けた課題等

本事業により発見した水分子サイトスイッチングのより詳細なメカニズム解明を進めるためには、理論的な裏付けが必須である。これには、単純に、理論計算を行うだけではなく、実験と理論の整合性、理論計算の精度の向上のために実験条件を変化させたダイナミクス測定も不可欠である。平成 26 年度以降は、さらに多くの芳香族酸/溶媒分子認識系も研究対象として、水分子の動的過程を検証するとともに、本プロジェクトで新規開発した MATI-IR 分光法も駆使してイオン化誘起分子スイッチングにおける余剰エネルギーと反応性の相関を明らかにし、分子間相互作用の理解/分子間力の制御の基礎の確立に繋げる事が重要である。