

**先端研究拠点事業**  
**平成26年度 実施計画書**  
**(国際戦略型)**

1. 日本側拠点機関名 東京工業大学
2. 研究交流課題名 (和文) イオン化誘起分子スイッチング  
 (英文) Photoionisation-induced switch in aromatic molecule-solvent recognition  
 研究交流課題に係るホームページ <http://www.res.titech.ac.jp/~kiso/CoreToCore/index.html>
3. 採用期間 平成 24年 4月 1日 ~ 平成 27年 3月 31日( 36 ヶ月)

## 4. 実施体制

## ○日本側実施組織

拠点機関	東京工業大学
実施組織代表者 職・氏名	学長・三島良直
コーディネーター 所属部局・職・氏名	資源化学研究所・教授・藤井正明
協力機関数	4 機関
協力機関名	横浜市立大学／首都大学東京／九州大学／広島大学
拠点機関事務組織： 事務総括責任者	国際部国際事業課・課長・関根 直子（セキネ ナオコ）
事務総括担当者	国際部国際事業課・スタッフ・古野 愛子（フルノ アイコ）
経理管理責任者	研究推進部研究資金管理課・課長・鈴木 和仁（スズキ カズヒト）
経理管理担当者	研究推進部研究資金管理課・スタッフ・秋葉 俊平（アキバ シュンペイ）

## ○相手国側実施組織 1

国名	ドイツ
拠点機関	ベルリン工科大学
コーディネーター 所属部局・職・氏名	物理化学研究所・教授・Otto DOPFER
協力機関数	1 機関
協力機関名	デュッセルドルフ大学

## ○相手国側実施組織 2

国名	英国
拠点機関	マンチェスター大学
コーディネーター 所属部局・職・氏名	光子科学研究所・教授・Klaus MÜLLER-DETHLEFS

(様式 1)

協力機関数	2 機関
協力機関名	ヨーク大学、オックスフォード大学

○相手国側実施組織 3

国名	フランス
拠点機関	パリ大学南校
コーディネーター 所属部局・職・氏名	パリ大学南校・教授・Christophe JOUVET
協力機関数	1 機関
協力機関名	エクスマルセイユ大学

※交流相手国が多数の場合、適宜、枠を追加して記入すること。

5. 先端研究拠点事業としての全期間を通じた交流目標 (\* 申請書に記入した交流目標を転載すること)

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。このような弱い分子間相互作用を研究するには、溶媒分子などの外圧の影響を全く受けない系を用いるのが望ましい。その中でも、超音速ジェット法により実現される気相分子クラスターは、分子間相互作用に総称される水素結合やファンデルワールス力によって形成されており、分子間相互作用を分子レベルで研究するには理想的である。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。

6. 前年度までの交流活動による目標達成状況

昨年度は、分子内にペプチド基を有するアセトアニリド、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/水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。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に成功した。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。

## 7. 本年度の交流計画の概要

### (共同研究)

共同研究は、昨年に引き続き、ドイツ、英国、フランス、日本の4カ国を拠点とする実験グループを形成する。即ち、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) と区分けして、「分子スイッチング」をキーワードに、分子間相互作用の理解から化学反応の機構解明・制御を目指す。平成 26 年度は、共同研究における共通研究課題として以下の2つをとりあげ、本プロジェクトの取りまとめとともに、新たな研究領域創成を視野に入れて研究推進する。

1) 生体分子／水クラスターにおける水分子のイオン化誘起サイトスイッチング

2) 生体分子クラスターにおけるプロトン・水素原子移動の反応機構解明

1) については、溶質分子となる生体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、生体分子周りにおいて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。いずれの研究も目標達成には、各研究グループの緊密な連携が不可欠であり、年度開始後直ちに国際交流を開始する。具体的には、5月：ESI グループ、6月：EI グループへ日本から人員を派遣するとともに、5月に ZEKE グループから日本へ研究者が来日し共同研究を推進する計画である。また、その結果を受けて、7-12月にかけて TR グループで継続的に研究を進めると平行して、10-12月にかけて、ESI グループ、EI グループ、ZEKE グループのローテーションで研究者／学生が相互に渡航して共同実験を推進する。また、これらの共同研究による実験結果は、プロジェクト参加者全員に迅速にフィードバックすることが研究を強力に推進するには不可欠なので、日本の参加研究者のみを集めての共同研究の打ち合せも国内で頻繁に行い、情報の共有をするとともに研究推進に役立てる。

### (セミナー)

平成 26 年度は本プロジェクトの最終年度であり、1月下旬に、公開シンポジウム形式でドイツ・ベルリン工科大学にて成果報告会を兼ねてシンポジウムを開催する。本プロジェクト参加者が一堂に会する会議であり、日本からは本プロジェクトに参加する若手研究者、大学院生が多数渡航し、共同研究の成果発表を行う。若手研究者／大学院生が国際学会において英語で口頭発表をする機会は非常に少なくなっているため、このシンポジウムで多くの若手研究者に講演機会を与え、国際経験を積ませる計画である。若手研究者数名には、シンポジウムの実行委員会にも参加してもらい、シンポジウムのオーガナイズも併せてお願いする。なお、公開シンポジウム形式としては1日のみ開催を予定しているが、公開シンポジウムの前後1-2日を非公開形式の成果報告会および本プロジェクト終了後の共同研究の方針／交流計画について議論するための円卓会議を開く計画である。

### (研究者交流)

共同研究推進による研究成果を世界中に広く情報発信するには著名な国際学会での発表が最も効果的であり、本プロジェクトと関連する国際学会へ若手研究者を中心に多数派遣する。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。H26年度は本プロジェクトの最終年度(海外へのアピールが重要と考え多くの予算を計上)であり、関連分野にプロジェクト成果を大々的に知らしめるために、5月に開かれる最も重要な国際会議

(GRC-MIC、イタリア)に10名の研究者を集中的に派遣する。それ以外にも、5月／フランス、生体分子会議(予算はフランスとの共同研究で計上)、8月／米国、アメリカ化学会議、9月／オーストリア、量子化学会議などで成果発表を行う。国内でも分子科学討論会(広島)、生物物理学会(北海道)といった会議が開催されるので多くの研究者を派遣する。

社会的にインパクトの大きい成果が論文等で掲載された場合は、同時に新聞等のマスメディアでも発表し広く情報発信を行う。各研究成果や学会等での発表実績、ワークショップの報告等はインターネットのホームページより随時報告し研究成果の発信に努める。

(様式 1)

8. 本年度交流人数総表

派遣先 派遣元	日本 <人/人日>	ドイツ <人/人日>	英国 <人/人日>	フランス <人/人日>	イタリア (第3国) <人/人日>	アメリカ (第3国) <人/人日>	オーストリア (第3国) <人/人日>	合計 <人/人日>	
日本 <人/人日>		22/ 184	4/ 56	8/ 98	10/ 80	2/ 16	2/ 14	48/	448/
ドイツ <人/人日>	3/ 30							3/	30/
英国 <人/人日>	2/ 40							2/	40/
フランス <人/人日>	3/ 30							3/	30/
合計 <人/人日>	8/ 100	22/ 184	4/ 56	8/ 98	10/ 80	2/ 16	2/ 14	56/	548/

※各国別に、研究者交流・共同研究・セミナーにて交流する人数・人日数を記載してください。

(なお、記入の仕方の詳細については「記入上の注意」を参考にしてください。)

※交流相手国以外への渡航計画については、文書により本事業において実施する必要性を示すこと。

9. 共同研究による交流計画

【研究課題・テーマ別の内容】(研究課題・テーマ別に作成してください。)

整理番号	R 2 6 - 1	
研究課題・テーマ名	(和文) 電子衝撃イオン化赤外分光によるイオン構造解析	
	(英文) Structural analysis of ionic cluster studied by EI-IR spectroscopy	
代表者 国名	ドイツ	
氏名・所属・職	(和文) Otto DOPFER・ベルリン工科大学・教授	
	(英文) Otto DOPFER・TU Berlin・Professor	
主に共同研究を行う 協力機関	日本(機関名)	東京工業大学、九州大学
	外国(機関名・国名)	デュッセルドルフ大学(ドイツ) マンチェスター大学(英国)

## (様式 1)

26年度の研究計画の予定（特徴及び期待される成果）	DOPFER 教授は、電子衝撃イオン化赤外分光法を開拓した人物であり、光イオン化では生成の困難な最安定カチオンクラスターを高精度で構造解析することが可能である。平成26年度における EI グループ（ドイツ）の実験では、昨年度に引き続き、電子衝撃イオン化赤外分光法を駆使し、芳香族酸／溶媒分子系をモデルとして、特に水分子が動く現象観察を行うことで、最安定カチオンの構造解析からイオン化誘起分子スイッチングの全貌解明を目指す。また、新たな試みとして、三次元受容体による $\pi$ -H 結合クラスターを対象としたイオン化に伴う分子間配向変化の解明にも取り組み、新規研究領域創成の端緒としたい。渡航時期は6月および11月頃を予定している。
---------------------------	---

整理番号	R26-2	
研究課題・テーマ名	（和文）ZEKE 光電子分光法による中性およびイオン状態の構造解析	
	（英文）Structural analysis of neutral and ionic cluster studied by ZEKE photoelectron spectroscopy	
代表者 国名	英国	
氏名・所属・職	（和文）Klaus MÜLLER-DETHLEFS・マンチェスター大学・教授	
	（英文）Klaus MÜLLER-DETHLEFS・The University of Manchester・Professor	
主に共同研究を行う協力機関	日本（機関名）	東京工業大学
	外国（機関名・国名）	ベルリン工科大学（ドイツ） デュッセルドルフ大学（ドイツ） ヨーク大学（英国）
26年度の研究計画の予定（特徴及び期待される成果）	MÜLLER-DETHLEFS 教授は、ZEKE 法、MATI 法を開拓した人物であり、光イオン化直後のカチオンクラスターの構造解析を極めて精密に行う事が可能である。平成26年度における ZEKE グループ（英国）の実験では、超高分解能光電子分光法である ZEKE 法、MATI 法に赤外レーザーを組み合わせた新規な多重共鳴分光法（昨年度、開発に成功）を駆使して、フェノール／希ガス、フェノール／メタンクラスターを対象に、カチオンの構造とダイナミクスを左右する分子間振動の直接測定を行い、特にダイナミクスの解明に注力したい。渡航時期は12月頃を予定している。	

整理番号	R26-3	
研究課題・テーマ名	（和文）エレクトロスプレーイオン化法によるプロトン付加カチオンの分子スイッチング機構の解明	
	（英文）Mechanism of molecular switching of protonated ionic cluster studied by Electrospray ionization method	
代表者 国名	フランス	

## (様式 1)

氏名・所属・職	(和文) Christophe JOUVET・パリ大学南校・教授	
	(英文) Christophe JOUVET・Université Paris Sud・Professor	
主に共同研究を行う協力機関	日本(機関名)	東京工業大学、九州大学、横浜市立大学
	外国(機関名・国名)	ベルリン工科大学(ドイツ) エクスマルセイユ大学(フランス)
26年度の研究計画の予定(特徴及び期待される成果)	Christophe JOUVET 教授は、プロトン・水素原子の移動ダイナミックスの権威であり、プロトン付加による相互作用変化の解析を極めて精密に行う事が可能である。平成26年度におけるESグループ(フランス)の実験では、昨年度に引き続き、エレクトロスプレーイオン化法によるプロトン付加カチオンの分子スイッチング現象の機構解明を目指す。具体的には、芳香族酸をターゲットに、代表的な電荷生成過程であるプロトン付加による相互作用変化の解析から、イオン化誘起による水分子の動的過程の解明を目指す。加えて、溶質分子周辺における水和構造変化ダイナミックスや分子間配向変化を分子論に立脚して理解することで、新たな研究領域創成の端緒としたい。渡航時期は5月、10月を予定している。	

整理番号	R26-4	
研究課題・テーマ名	(和文) 光イオン化赤外分光法によるイオン化ダイナミックスの解析	
	(英文) Analysis of photoionization dynamics studied by photoionization-IR spectroscopy	
代表者 国名	日本	
氏名・所属・職	(和文) 藤井正明・東京工業大学・教授	
	(英文) Masaaki FUJII・Tokyo Institute of Technology・Professor	
主に共同研究を行う協力機関	日本(機関名)	九州大学、横浜市立大学、首都大学東京、広島大学
	外国(機関名・国名)	ベルリン工科大学(ドイツ) マンチェスター大学(英国) パリ大学南校(フランス) エクスマルセイユ大学(フランス)
26年度の研究計画の予定(特徴及び期待される成果)	平成26年度の日本側の実験では、芳香族酸/溶媒分子認識系、特に水分子の動的過程を研究ターゲットとして、光イオン化赤外分光法を中心にOH振動など赤外活性な官能基の振動数変化を基盤として中性状態の構造を測定する。また、藤井教授らが開発したピコ秒時間分解赤外分光法を併用することにより、光イオン化による「イオン化誘起分子スイッチング」の直接観察に基づくダイナミックス解析も行い、イオン化誘起分子スイッチングの全貌解明を目指す。5月に英国から、7-12月にドイツ、フランスより複数の研究者が来日し、共同研究を継続的に行う予定である。来日に関わる旅費は相手国がそれぞれ負担する。	

## (様式 1)

## 10. セミナー開催予定

整理番号	S 2 6-1		
セミナー名 (和文)	日本学術振興会先端研究拠点事業 「イオン化誘起分子スイッチング」シンポジウム		
(英文)	JSPS Core-to-Core Program Symposium on "Photoionisation-induced switch in aromatic molecule-solvent recognition"		
開催予定期間 (日数)	2014 年 1 月下旬 (公開シンポジウム 1 日間、非公開会議 2 日)		
開催国・場所 (和文)	ドイツ・ベルリン工科大学		
開催国・場所 (英文)	Germany・TU Berlin		
日本側開催責任者 (所属・職・氏名)	東京工業大学・教授・藤井正明		
相手国側開催責任者 (所属・職・氏名)	TU Berlin・Otto DOPFER		
参加者数	本事業参加者 (参加者リスト の研究者等)	日本	16 人
		(ドイツ) 国	10 人
		(英国) 国	3 人
		(フランス) 国	5 人
	一般参加者 (参加者リスト 以外の研究者等)	日本	3 人
		(ドイツ) 国	10 人
		(英国) 国	5 人
		(フランス) 国	3 人
合計		55 人	
開催の目的	本事業に参加する共同研究の成果発表 (若手の発表が中心)		
期待される成果	若手研究者の英語での講演による国際経験の蓄積 本プロジェクトの成果発表・情報発信および成果の取りまとめ		
運営組織	Core to Core Program Symposium 運営委員会		
開催経費 分担内容 と概算額	日本側	内容 外国旅費 (消費税含む)	金額 5,317,920 円
	(ドイツ) 側	内容 会議費、物品費等	
	(英国、フランス) 側	内容 外国旅費	
特記事項	公開シンポジウム形式として 1 日のみの開催を予定しているが、公開シンポジウムの前後 1-2 日ずつを非公開形式の成果報告会、成果取りまとめのための検討会、ならびに本プロジェクト終了後の共同研究継続に関する方針/交流計画決定のための円卓会議を行う予定である。		

## (様式1)

## 11. 研究者交流（共同研究・セミナー以外の交流）の実施計画

※「9. 共同研究による交流計画」及び「10. セミナー開催予定」として研究者の交流を行う場合は、  
こちらには計上しないでください。

## 〈派遣予定研究者〉

番号	派遣国	派遣研究者				訪問先		派遣時期	日数	備考
		氏名	所属機関	職名	参加区分	機関名	受入研究者 氏名・職			
1	イタリア	藤井正明	東京工業大学	教授	拠点機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
2	イタリア	石内俊一	東京工業大学	助教	拠点機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
3	イタリア	宮崎充彦	東京工業大学	助教	拠点機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
4	イタリア	Woon Yong SOHN	東京工業大学	博士課程学生	拠点機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
5	イタリア	江幡孝之	広島大学	教授	協力機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
6	イタリア	井口佳哉	広島大学	准教授	協力機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
7	イタリア	森島史弥	広島大学	博士課程学生	協力機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
8	イタリア	関谷博	九州大学	教授	協力機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
9	イタリア	大橋和彦	九州大学	准教授	協力機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
10	イタリア	迫田憲治	九州大学	助教	協力機関			4.26-5.3	8	国際会議での発表
11	米国	藤井正明	東京工業大学	教授	拠点機関			8.9-8.16	8	国際会議での発表
12	米国	宮崎充彦	東京工業大学	助教	拠点機関			8.9-8.16	8	国際会議での発表
13	オーストリア	立川仁典	横浜市立大学	教授	協力機関			9.13-9.19	7	国際会議での発表
14	オーストリア	北幸海	横浜市立大学	助教	協力機関			9.13-9.19	7	国際会議での発表