

量子化学 I 分野

寺寄 亨 教授、荒川 雅 助教

教育について

〈教育目標〉

原子や分子を記述する量子化学の考え方を軸として、物質の成り立ちとその性質をミクロな視点から理解し、これら物理化学の素養を基礎に広く社会で活躍できる人材の育成を中心目標とする。講義では、化学結合の形成、振動・回転など分子の運動、光との相互作用、原子集合体の形成と構造・物性などを題材として、学部学生・大学院生に現代の最先端科学技術の重要な鍵である量子化学の考え方の基礎とその発展動向を講義する。学生実験では、講義で扱った事柄のいくつかを、実験と結果の解析を通して体験させる。研究室では、さらに実践的な経験を積み、挑戦的な実験課題を成し遂げることを目標に、種々の実験技術の修得、ならびに、問題を解決しながら研究を遂行する実行力の養成を重視した教育を行う。また、国際的な協力関係の下に、文化的にも幅広い視野を持った人材の育成に力を入れる。

〈教育内容〉

講義では、学部2年生の全学教育「基礎化学結合論」および学部3年生の「分子構造論」を担当した。「基礎化学結合論」では、シュレーディンガーの波動方程式の導入から原子軌道、分子軌道の理解へと展開する化学結合の量子化学的な考え方を講義した。学生にとっては大変難解な科目と思われるが、期末試験の結果から、講義内容は概ね学生の身についたものと判断している。一方、「分子構造論」では、分子の振動と回転運動について量子化学的な取り扱いを述べ、分光データから如何にして分子構造の情報を導き出すかを講義した。

大学院教育では、集中講義の講師に Seong Keun Kim 教授を韓国・ソウル国立大学校から招聘し、「化学特別講義：Single molecule spectroscopy and super-resolution nanoscopy」を開講した。物理化学と生物化学との融合領域に関する最先端の研究に関する講義を受け、しかも英語での対話を通して学生の国際意識を高めた。

学部3年生向けの学生実験では、新しい課題「エレクトロニクス」を立ち上げ、化学実験の測定手段として不可欠な電子回路の初歩を学ぶ機会を設けた。具体的には、演算増幅器を用いた回路を作製し、オシロスコープでその特性を測定して、加算回路や積分回路・微分回路を組み立てて理解する課題を課した。

研究室では、配属された3名の学部4年生に、まず、真空装置と電子機器からなる実験装置の操作を習得させ、一人で実験作業を行えるように訓練した。また、理学部工場の実習に全員が参加し、自ら金属加工をして実験に必要な部品を自作できるようになった。それぞれに、金属クラスターの気相化学反応や質量分析計の設計などの課題を与え、卒業論文をまとめた。これらの成果は、修士1年に進学したこれら学生が、近々福岡で

開催される国際学会でいずれもポスター発表する予定である。さらに、これら研究と並行して、原子・分子と光の基礎を丁寧に扱った英文教科書「The Physics of Atoms and Quanta: Introduction to Experiments and Theory (Haken and Wolf)」の輪読を行い、量子化学・量子力学の基本とともに英文の読解力を養った。

〈担当した講義・実験科目〉

寺寄 亨

- (1) 基礎化学結合論 (講義、全学2年前期、2単位)
- (2) 分子構造論 (講義、学部3年前期、2単位)
- (3) 化学特別研究 (実験演習、学部4年通年、8単位)

荒川 雅

- (1) 構造化学実験 (実験、学部3年後期、2単位)
- (2) 化学実験基本操作法 (実験、学部2年後期)

〈卒業論文〉

- 小原 佳 「質量選別したアルミニウムクラスター正イオンと水分子の反応」
猿楽 峻 「金属クラスターイオンの生成・搬送条件の最適化を目指した装置改良」
谷口祐樹 「銀クラスター正イオンへの窒素分子の吸着反応」

研究について

〈研究目標〉

現行のナノ物質科学からさらに微細な物質を扱う次世代への開拓が進む中で、原子の数(サイズ)が数~数十個の原子分子クラスターに注目し、これら極微細な世界に特有の基礎物性を物理化学的な視点と手段で探究する。極微物質であるクラスターの特質は、原子1個の増減で物性や反応性が不規則かつ劇的に変化し(サイズ効果)、従来の常識を超えた新物質の発見が期待されることであり、元素代替等の視点からの期待も高い。我々は、原子数をパラメータとして千変万化するこれらクラスターを新たな物質群と捉え、究極のナノ物質科学の開拓を視野に入れて、物質科学の本質に迫る新たな学問分野の構築を目指して研究を推進する。具体的な研究手段として、質量分析技術で原子1個の精度でサイズが制御されたクラスターを生成し、反応動力学法やレーザー分光法など、最先端の実験手段を駆使して特性究明と物質創製に取り組む。

〈研究概要〉

種々の元素の中で、触媒や磁性材料など機能性物質の主たる構成要素である金属元素に特に着目している。研究の着眼点として、第一に、特異な物性・反応性の探索とともに、その基本となる電子構造・幾何構造が原子の数に従って如何に変化するかに注目し、構成原子数が正確に定まった孤立状態の金属クラスターを対象にして、その特性解明を主題に研究を推進する。本年度は、イオントラップを利用した金属クラスターの反応追

跡実験、放射光 X 線を利用した遷移金属クラスターの磁性測定実験に取り組んだ。

第二に、これら金属クラスターの機能化を念頭に、クラスターが集合・組織化された新物質創製を目指した基礎研究を推進する。具体的には、気相中で生成した金属クラスターを液相溶媒に注入し、液相中のダイナミクスに立脚したプロセッシング技術の開発に取り組む。クラスター結晶の生成など、組織化されたクラスター集積体の合成法へと発展させるとともに、従来は合金化しないと考えられてきた元素同士の新たな合金相を作り出すなど、物質科学の根幹にも踏み込む革新的な研究を目指す。本年度は、溶媒和過程に特に注目し、気相金属クラスターへの分子吸着実験を行った。

〈研究課題と進展状況〉

本年度に実施した具体的な研究課題は以下の通りである：

- (1) 金属クラスターへの分子吸着実験
- (2) 金属クラスターの反応追跡実験
- (3) 金属クラスターの磁性測定

課題(1)では、金属クラスターの溶媒和過程を念頭に、反応性の低いクラスターと分子との組み合わせとして、銀クラスターイオンへの窒素分子吸着を取り上げた。銀クラスターは、光増感作用など光学特性が注目されており、生体分子を銀クラスターと複合化させて、光学的な手法で高効率に検出しようとするアイデアが理論研究から生まれている。このようなクラスター-生体分子複合体を生成する手段として液相での複合化を考え、銀クラスターを反応性の低い窒素溶媒中に分散させることを想定した実験を開始した。

実験では、銀クラスターイオン Ag_N^+ ($N=2-12$) を窒素ガス N_2 が導入されたイオントラップに捕捉し、捕捉時間を変えながら窒素吸着物の生成量を測定した。室温では吸着が見られなかったが、窒素ガスを冷却すると 150 K 以下で N_2 分子が吸着し始めた。そこで、吸着分子数が捕捉時間とともに増えていく様子を時間を追って測定し、時間変化のデータからすべての吸着速度定数を決定した。その結果、(1) $N=6, 7$ において吸着速度が大きいこと、(2) 逆に $N=8$ には N_2 が全く吸着しないこと、(3) 低温ほど吸着分子数が増すこと、(4) 最大吸着分子数が銀クラスターの幾何学的な構造と関係していること、などを見出した。以上から、窒素溶媒中の Ag_N^+ について予想される振る舞いとして、 $N=6, 7$ は窒素分子に対して高い親和性を持つために溶媒和されて分散されるが、他のサイズは窒素分子で保護されず凝集する可能性があることを示唆する結果を得た。

課題(2)では、逆に反応性の高い系として、アルミニウムクラスターイオン Al_N^+ と水分子との反応に着目した。アルミニウムクラスターを水溶液中に注入することを想定した実験でもある。関連する先行研究で負イオン種 Al_N^- の実験がなされており、 $N=16, 17, 18$ において 2 分子の水から水素が生成することが報告されている。このような水素発生が正イオン種においても起きるのかどうかを視点に実験を開始した。

実験では、 Al_N^+ ($N=3-19$) を室温の水蒸気中に通し、水分子 H_2O との反応を調べた。 $N=3-5$ では生成物が全く見られなかったのに対し、 $N=6-13$ では単純な吸着生成物 $Al_N(H_2O)^+$ 、もしくはさらに反応が進んだ酸化物クラスター Al_NO^+ のどちらかが選択的に生成された。後者の生成は、中性種として水素が同時に発生したことを示唆している。 $N=14-19$ では両者が観測された。 $N=6-13$ で見出された反応の選択性は、 Al_N^+ クラスターの HOMO-LUMO ギャップ E_g の大きさと関係しており、 E_g が小さい場合に Al_NO^+ が生成することを突き止めた。 E_g が小さいほどクラスターの分極率が大きく、高い分子吸着エネルギーを利用して反応が進行するものと推測している。このようにして、アルミニウムクラスターに関して従来報告されていなかった水 1 分子からの水素発生現象を見出した。

反応性の高さが特徴的な一方で、ある条件下で、大きなクラスターがエッチングされて Al 原子を放出し、 Al_7^+ が大量に生成される現象を見出した。このことは、 Al_7^+ が安定種と見なせることを示唆しており、今後、この生成機構を明らかにしてゆく。

課題(3)では、金属クラスターの磁性に着目し、サイズの揃った遷移金属クラスターについて、我々独自の X 線磁気円二色性分光実験を、ベルリンの放射光施設 BESSY II チームと共同で推進した。代表的な磁性元素である鉄の 2-20 量体 (Fe_N^+ ; $N=2-20$) について、昨年度の予備的な実験結果をもとに、測定精度を上げてさらに精密に実験を行った。その結果、(1) いずれのサイズも固体よりも大きなスピン磁気モーメントを持つこと、(2) 軌道磁気モーメントが 3 量体で固体と同様に既にほぼ消失してしまうこと、(3) 13 量体のスピン磁気モーメントが特異的に小さいこと、を突き止めた。これらの成果を世界的に権威の高い *Physical Review Letters* 誌に発表した。とりわけ成果(3)は、中心原子と表面原子とのスピン相互作用の様相が常識的な予想に反していることから、理論家の注目を引いている。同様の現象がコバルトやニッケルのクラスターでも見られるか否かに着目し、さらに実験を進めている。

2.1 研究分野

物理化学、原子分子クラスター科学、ナノ物質科学、レーザー分光学

2.2 研究課題

少数の原子・分子で構成されるクラスターの物性・反応性研究。とりわけ、原子の数(サイズ)に依存して劇的に変化する特性を、質量分析法や分光学を基本とした実験で探究する。

2.3 学術論文

- [1] G. Naresh Patwari, T. Ito, K. Egashira, and A. Terasaki
Probing structures of small gold cluster cations with dinitrogen (窒素分子吸着による小さな金クラスターイオンの構造探索)
Chemistry - An Asian Journal **6**, 1834-1838 (2011).
- [2] K. Egashira, C. Bartels, T. Kondow, and A. Terasaki
Optical absorption spectrum of the silver dimer ion: Temperature dependence measured by photodissociation and photon-trap spectroscopy (銀 2 量体イオンの光吸収スペクトル: 光解離法と光閉じ込め法による温度依存性測定)
Eur. Phys. J. D **63**, 183-187(2011).
- [3] M. Arakawa, H. Kagi, J. A. Fernandez-Baca, B. C. Chakoumaks, and H. Fukazawa
The existence of memory effect on hydrogen ordering in ice: The effect makes ice attractive (氷の水素秩序化におけるメモリー効果の発見)
Geophys. Res. Lett. **38**, L16101 (2011).
- [4] 荒川雅, 鍵裕之, Fernandez-Baca J. A., Chakoumaks B. C., and 深澤裕
中性子回折による氷結晶の構造解明と惑星科学への応用 (Formation of ice XI observed from neutron diffraction: Application to planetary sciences)
日本惑星科学会誌 遊星人 **20**, 309–316 (2011).
- [5] M. Arakawa, H. Kagi, J. A. Fernandez-Baca, B. C. Chakoumaks, and H. Fukazawa
Neutron diffraction study of hydrogen-ordered ice XI: Annealing effect and memory effect (中性子回折を用いた氷 XI の水素秩序化の観察: アニール効果とメモリー効果)
In *Physics and Chemistry of ice 2010* edited by Y. Furukawa, G. Sasaki, T. Uchida and N. Watanabe (Hokkaido University Press, Sapporo, Japan, 2011), pp. 329–338.
- [6] H. Fukazawa, M. Arakawa, H. Kagi, H. Yamauchi, J. A. Fernandez-Baca, and B. C. Chakoumaks
Structure and properties of ferroelectric water ice (強誘電性氷の構造と性質)
In *Physics and Chemistry of ice 2010* edited by Y. Furukawa, G. Sasaki, T. Uchida and N. Watanabe (Hokkaido University Press, Sapporo, Japan, 2011), pp. 421–428.

- [7] M. Niemeyer, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Möller, B. von Issendorff, and J. T. Lau
Spin coupling and orbital angular momentum quenching in free iron clusters (孤立した鉄クラスターにおけるスピン結合と軌道角運動量消失)
Phys. Rev. Lett. **108**, 057201/1-5 (2012).
- [8] K. Egashira, A. Terasaki, and T. Kondow
Build-up processes of an optical cavity enclosing an absorbent thin film: Computational study by the CIP method (薄膜吸収体が挿入された共振器への光蓄積過程: CIP 法による数値解析)
Eur. Phys. J. D **66**, 92/1-8 (2012).
- [9] T. Majima, G. Santambrogio, C. Bartels, A. Terasaki, T. Kondow, J. Meinen, and T. Leisner
Spatial distribution of ions in a linear octopole radio-frequency ion trap in the space-charge limit (線形八極子 RF イオントラップに捕捉されたイオン種の空間電荷飽和状態における空間分布)
Phys. Rev. A **85**, 053414/1-7 (2012).
- [10] H. Ishibashi, M. Arakawa, J. Yamamoto, and H. Kagi
Precise determination of Mg/Fe ratio applicable to terrestrial olivine using Raman spectroscopy (顕微ラマン分光法を用いたオリビンの Mg/Fe 組成測定法の開発)
J. Raman Spectrosc. **43**, 331–337 (2012).
- [11] T. Ito, K. Egashira, K. Tsukiyama, and A. Terasaki
Oxidation processes of chromium dimer and trimer cations in an ion trap (イオントラップに捕捉されたクロム 2 量体、3 量体イオンの酸化反応過程)
Chem. Phys. Lett. **538**, 19-23 (2012).

2.4 紀要・総説・著書等

- [1] 寺寄 亨
「原子分子クラスターの生成・捕捉・冷却と分光計測・反応実験」
九州大学 低温センターだより No.6 (2012) pp.9-14.

2.5 国際会議における学術講演・海外での講義

- [1] A. Terasaki, K. Egashira, M. Niemeyer, K. Hirsch, A. Langenberg, V. Zamudio-Bayer, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, T. Möller, B. von Issendorff, and J. T. Lau (Invited talk)
“Magnetism study of size-selected free cluster ions by magneto-optical spectroscopy and XMCD”
International Workshop DyNano-2011: "Structure and Dynamics of Nano-Objects Using Short Wavelength Radiation"
Kyoto, Japan (October 3-8, 2011)
- [2] J. T. Lau, K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, M. Niemeyer, M. Kossick, M. Vogel, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Möller, and B. von Issendorff (Invited talk)
“XAS, XPS, and XMCD of size-selected cluster ions: from electronic and geometric structure to magnetic phase transitions”
International Workshop DyNano-2011: "Structure and Dynamics of Nano-Objects Using Short Wavelength Radiation"
Kyoto, Japan (October 3-8, 2011)
- [3] V. Zamudio-Bayer, A. Langenberg, K. Hirsch, M. Niemeyer, M. Kossick, M. Vogel, C. Ebrecht, K. Egashira, A. Terasaki, T. Möller, B. von Issendorff, and J. T. Lau (Poster presentation)
"Ideal Heisenberg coupling in small ferromagnetic manganese clusters"
International Workshop DyNano-2011: "Structure and Dynamics of Nano-Objects Using Short Wavelength Radiation"
Kyoto, Japan (October 3-8, 2011)
- [4] A. Terasaki (Invited talk)
"Magnetism study of size-selected free metal clusters by laser and X-ray spectroscopy"
Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2012)
Mumbai, India (January 4-7, 2012)
- [5] A. Terasaki (Lecture)
"Progress in spectroscopic studies of mass-selected free cluster ions"
Seminar in Department of Molecular Physics in Fritz-Haber Institute
Berlin, Germany (January 20, 2012)

- [6] A. Terasaki (Oral presentation)
"Progress in spectroscopic studies of free metal clusters toward materials science"
GRI Symposium III on Cluster Science: Functionality of Clusters (GRIS 3)
Nagoya, Japan (February 1-3, 2012)
- [7] A. Terasaki, K. Egashira, M. Niemeyer, K. Hirsch, A. Langenberg, V. Zamudio-Bayer, M. Vogel, M. Kossick, C. Ebrecht, T. Möller, B. von Issendorff, and J. T. Lau (Poster presentation)
"Magnetism of size-selected free metal cluster ions studied by X-ray magnetic circular dichroism (XMCD) spectroscopy"
GRI Symposium III on Cluster Science: Functionality of Clusters (GRIS 3)
Nagoya, Japan (February 1-3, 2012)
- [8] K. Egashira, T. Ito, and A. Terasaki (Poster presentation)
"Photon-trap absorption spectroscopy of the chromium dimer cation toward elucidation of its magnetic properties"
GRI Symposium III on Cluster Science: Functionality of Clusters (GRIS 3)
Nagoya, Japan (February 1-3, 2012)
- [9] T. Ito, K. Egashira, K. Tsukiyama, and A. Terasaki (Poster presentation)
"Oxidation processes of chromium dimer and trimer cations in an ion trap"
GRI Symposium III on Cluster Science: Functionality of Clusters (GRIS 3)
Nagoya, Japan (February 1-3, 2012)
- [10] T. Ito, Naresh Patwari G., K. Egashira, K. Tsukiyama, and A. Terasaki (Poster presentation)
"Water-induced high reactivity of the gold dimer cation with carbon monoxide"
GRI Symposium III on Cluster Science: Functionality of Clusters (GRIS 3)
Nagoya, Japan (February 1-3, 2012)
- [11] A. Terasaki (Oral presentation)
"Advanced spectroscopic studies of size-selected free metal clusters"
Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-VO)
Sendai, Japan (February 10-12, 2012)

- [12] M. Arakawa (Lecture)
“Hydrogen ordering in ice observed from neutron diffraction and reaction of aluminum cluster cations with water molecules”
Seminar in Research Group Professor Wöste, Fachbereich Physik der Freien Universität
Berlin, Germany (March 14, 2012)

2.6 国内学術講演会における招待・特別講演

- [1] 荒川雅
「強誘電性氷の生成を促すメモリー効果の発見と惑星科学への応用」
第 29 回 Grain Formation Workshop/平成 23 年度銀河のダスト研究会
神戸市 (2011 年 11 月)

2.8 海外研究者の訪問

- [1] Dr. Tobias Lau
Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH
2011 年 10 月 3 日
- [2] Prof. Seong Keun Kim
ソウル国立大学校
2011 年 11 月 16 日 - 11 月 17 日

2.10 文部科学省科学研究費の採択

- [1] 基盤研究 A
気相クラスターの液相注入法の開発と反応・集積過程の探究
代表：寺寄 亨

2.12 受託研究・民間との共同研究

- [1] 株式会社コンポン研究所
クラスターマテリアルの創製を目指した基礎研究
寺寄 亨

2.15 学外における学界活動

- [1] 豊田工業大学 併任 (寺寄 亨)
- [2] ナノ学会 監事 (寺寄 亨)
- [3] Member of International Advisory Committee of “Symposium on Size Selected Clusters” (寺寄 亨)
- [4] 分子科学会 運営委員 (寺寄 亨)
- [5] Member of International Advisory Committee of “International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters” (寺寄 亨)

2.16 学内における活動 (各種委員会委員)

- [1] 理学研究院 研究支援対策検討専門委員会委員 (寺寄 亨)
- [2] 理学研究院 留学生担当教員 (荒川 雅)