

## 量子化学研究室

教授・寺寄 亨、准教授・堀尾琢哉、助教・荒川 雅

### 教育

原子や分子を記述する量子化学の考え方を軸に、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する人材の育成を目標とする。講義では、化学結合の形成、振動・回転など分子の運動、原子集合体の形成とその構造・物性など、物質の成り立ちについて理解を深めるとともに、物質の性質を調べる強力な手段である分光光学について、光の性質や物質と光との相互作用を扱う。これらを題材に、最先端科学技術の要である量子論の基礎とその発展動向を講義する。学生実験では、講義で扱った事柄を実験・解析を通して体験し、さらに理解を深めることを目的とする。研究室では、さらに実践的な経験を積み、挑戦的な研究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。これらと並行して、国際的な活動を通して、広く世界で活躍する人材を育成する。

#### 〈教育内容〉

##### 1. 講義

###### 1-1. 基幹教育科目「基礎化学結合論」(対象：学部1年、担当：寺寄)

分子の形成について、古典的なルイス構造の考え方から現代的な量子論へと展開し、シュレーディンガーの波動方程式に基づいて原子軌道、分子軌道の理解へと導く化学結合の量子化学的な考え方を講義した。

###### 1-2. 専攻教育科目「化学序説」(対象：学部2年、世話人：寺寄)

低年次の学部生に向けたオムニバス形式の授業を行い、その責任者を担当した。14名の教員が、それぞれの専門分野の基礎と最先端研究について講義を行った。加えて、安全教育および研究倫理教育を行い、化学に携わる者としての心構えを指導した。また、九重研修を実施し、共同での討論や行動を通して学生間および教員との交流を深めた。

###### 1-3. 専攻教育科目「分子構造論」(対象：学部3年、担当：寺寄)

分子の運動に関する考察に基づいて分子の構造を議論する講義を行った。特に、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、分光データから構造情報を導き出す過程を講義した。また、群論に基づく考察で、分子運動の各モードの対称性を議論した。演習問題では、具体的な数値を扱う訓練を重視した。

###### 1-4. 大学院教育科目「構造化学特論Ⅰ」(対象：大学院修士課程、担当：寺寄、堀尾)

光学を題材に、マクスウェル方程式から導かれる光の伝播について、物質境界面での透過、屈折、反射、偏光、さらには光学素子やレーザーの原理を題材に講義した。光学

は多くの科学研究で重要性を増しており、化学専攻ばかりでなく物理学専攻の学生も交えて光技術の基礎を修得する場とした。

## 2. 学生実験

### 2-1. 「レーザー光の特性」 (対象：学部3年、担当：堀尾)

空気中の窒素分子を高電圧下で放電励起してレーザー発振させる実験を学生それぞれに体験させ、レーザー発振の原理を学ぶことを課題とした。さらに、組み立てた窒素レーザーを励起光源として、色素の蛍光観察を行った。また、市販の半導体レーザーを用いて、光の回折・干渉を学ぶ課題を課した。

### 2-2. 「エレクトロニクス」 (対象：学部3年、担当：荒川)

演算増幅器を用いた電子回路の作製、オシロスコープを用いた回路特性の測定、加算回路や積分回路・微分回路の組み立て・理解など、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ことを課題とした。

## 3. 研究指導

研究室では、学部4年(4名)、修士1年(2名)、修士2年(4名)を対象に教育を行った。新規配属の学部生には、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、実験に取り組めるように訓練した。また、理学部工場の実習に全員が参加して金属加工を体験し、実験に必要な部品や装置の設計図を描く訓練を行った。それぞれに、金属クラスターの化学反応、分光、装置設計などの課題を与え、卒業論文をまとめた。修士1年の学生は、卒業研究の成果をさらに発展させる研究に取り組んだ。修士2年の学生は、前年度からの研究を継続して修士論文をまとめた。これらの成果を、ナノ学会(5月、東京)、Asian Symposium on Nanoscience and Nanotechnology(5月、東京)、International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters(8月、中国)、分子科学討論会(9月、福岡)、日本化学会春季年会(3月、神戸)等で学生が発表した。

これら研究活動による教育と並行して、研究室セミナーでは、研究の進捗状況報告、関連する文献調査とその紹介など、課題の設定と解決、成果発信に向けた訓練を行った。また、量子論の基礎を丁寧に扱った英文教科書“Atoms, Molecules and Photons”(W. Demtröder)の輪読を量子化学研究室IIと合同で行い、量子化学の基本とともに英文の読解力を養った。加えて、国際的な活動を通じた教育の一環として、外国人非常勤講師の招聘、外国人大学院生の短期滞在受入などを行った。

## 研究

現行のナノ材料よりもさらに小さな物質を扱う次世代のナノ物質科学を切り拓くことを目標に、原子の数（サイズ）が数～数十個の範囲で正確に定まった原子分子クラスターを対象として、これら極微小な物質に特有の基礎物性を、物理化学の視点と手段で探究する。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）、常識を超えた新物質の発見が期待されることであり、元素戦略の手段としても注目される。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、物質科学の本質を掘り起こす新たな学問分野の構築を目指して研究を推進する。具体的には、質量分析技術で原子 1 個の精度でサイズを制御するクラスター発生法、反応生成物の時々刻々の変化を捉える化学反応追跡法、レーザーや放射光を利用した分光法など、最先端の実験手段で特性解明に取り組む。一方で、真空中で液体を扱う技術を開発して気相化学と液相化学との融合に挑むなど、ミクロ（原子・分子・クラスター）からマクロ（液相・固相）までをつなぐ科学の開拓を目指している。

### 〈研究概要〉

触媒や磁性材料など機能性物質に関連した金属／金属化合物に着目し、構成原子数が正確に決まったクラスターを研究対象として、その特性解明を推進している。特に、触媒に代表される化学反応では、活性点となるナノ構造を切り出したクラスターが反応の本質理解と新規材料の設計指針につながると期待される。また、宇宙空間で分子が合成される過程においてクラスターが反応の鍵を握っているとの仮説があり、科学の広い分野で注目されている。そこで、原子の数で変化する特異な物性・反応性の探索に加え、これらの基本となるクラスターの電子構造・幾何構造の解明に、気相分子との反応実験、レーザーによる可視～紫外分光、X 線による内殻分光を実験手段として取り組んでいる。また、これら気相クラスターの液相展開を狙いとして、真空中に生成した溶媒液滴の熱力学過程の研究に取り組んでいる。

### 〈研究成果〉

#### 課題(1)：金属／金属化合物クラスターの化学反応過程

第 1 のテーマとして、触媒材料等の反応性の鍵を握る遷移金属元素の d 電子に着目し、化学反応性を指標とした電子構造研究を推進した。通常、d 電子は遷移金属原子上に局在し、開殻系の不対電子が高い反応性の起源になるが、銀などの金属中にドーブされて自由電子（s 電子系）と相互作用すると、d 電子が非局在化して反応性が低下する可能性がある。本研究は、銀原子数を制御してクラスター中の電子数を調節し、s-d 相互作用に対する電子数の効果を明らかにすることを目的としている。これまでに、開殻 3d 遷移金属（M=Sc~Ni）をドーブした正イオン種  $Ag_nM^+$  について、酸素分子との反応性をサイズを変えながら調べ、Cr, Mn 以外において、正電荷を考慮した上で原子 M

( $3d^m4s^2$ ) と銀 ( $5s^1$ ) クラスタとで価電子数が合計 18 個となるサイズ  $n = 17 - m$  で反応性が特異的に低下することを見出した。この結果は、18 電子系において s-d 軌道混成が促進され、電子閉殻構造が形成されることを示唆している。本年度は、電子数の効果をさらに追究するために負イオン種  $Ag_nM^-$  の反応性研究を開始し、 $M = Sc, Ti, V, Co, Ni$  の 5 種について実験を行った。その結果、 $Sc, Ti, V$  では、正イオン種と同様に 18 電子系 ( $n = 15 - m$ ) で反応性が極小を示すことを見出した。対照的に、 $Co, Ni$  をドーピングした負イオン種は高い反応性を示した。18 電子系のサイズにおいて  $Co, Ni$  が銀原子で完全には内包されず、d 電子の一部がクラスタ表面上に局在することが高い反応性の原因と推測した。

第 2 のテーマでは、宇宙空間での分子進化過程、すなわち有機分子誕生のメカニズム解明を目的とした研究を推進した。本年度は、特に、宇宙に遍在する鉄族元素を触媒とする反応に着目し、 $Co$  クラスタ正イオン  $Co_n^+$  上における水素分子  $H_2$  と一酸化炭素分子  $CO$  との反応に取り組んだ。 $Co_n^+$  への  $H_2$  吸着効率は非常に低いが、予め一酸化炭素分子が吸着した  $Co_n^+CO$  は高い  $H_2$  吸着能をもつことを見出した。さらに、特定のサイズの  $Co_n^+$  上でホルムアルデヒド  $H_2CO$  が僅かながら生成した可能性を示す結果を得た。今後、実験条件等をさらに精査して、 $H_2-CO$  間の反応メカニズムを探っていく。

#### 課題(2) : レーザー分光による金属クラスタの電子構造研究

直径 10~100 nm 銀ナノ粒子において、電子の集団励起による表面プラズモン共鳴が知られており、強い光吸収で発生する大きな局在電場を利用したプラズモニクスが応用展開されている。銀原子が集合してナノ粒子が成長する途上で電子の集団励起が如何に発現するかは自明でなく、サイズ選別された  $Ag_n^+$  クラスタを対象に、我々独自のレーザー分光実験で電子の挙動の探究を進めた。前年度まで  $n \leq 40$  の領域で光解離分光・吸収分光を行ってきたが、従来、色素レーザーが光源だったため、測定波長が狭い範囲に限られていた。本年度はパラメトリック発振 (OPO) レーザーを新たな光源に加え、測定波長を紫外から近赤外まで大きく広げ、さらに測定サイズも  $n = 70$  まで大きく進めた。その結果、 $n \geq 25$  で現れる表面プラズモン共鳴の前兆が、球形や楕円体の銀ナノ粒子に現れる吸収スペクトルの特徴へと変化する様子を捉えた。さらに、電子励起の集団性を評価する理論的な手法として、TD-DFT 計算による理論解析を開始した。

#### 課題(3) : 発光分析による金属クラスタ成長過程の研究

クラスタの実験では試料作製が肝心であり、とりわけ目的とするサイズを如何に多く生成するかが実験成功の鍵を握る。そこで、クラスタ生成条件の解析を新たな研究課題とした。我々が金属クラスタ発生源としているマグネトロンスパッタ法では、スパッタ用アルゴンイオンを生成する放電領域からプラズマ発光が観測されるが、その発光を分析してクラスタ成長室内の様子を探ることを試みた。発光スペクトルには、ア

ルゴン、バッファガスのヘリウム、そしてスパッタされた銀原子の、いずれも中性原子からの発光線が観測された。これらの強度や強度比と実際に発生するクラスターの質量分布（質量スペクトル）が、アルゴン流量、ヘリウム流量、放電パワーなどのクラスター発生条件にどのように依存しているかを調べ、目的のサイズを効率よく生成する条件を突き止めることを目指して、結果の解釈を進めている。

#### 課題(4)：イオン光学系シミュレーションに基づく実験装置の改良

課題(3)のクラスター発生とともに、生成したクラスターを高効率に搬送・検出することも重要である。従来の設計の飛行時間型質量分析計において、特にイオンを反射するリフレクトロンが検出効率の低下を招いている懸念があった。そこで、イオン光学系の解析ソフトウェア SIMION を用いて、イオンの飛跡をシミュレーションしたところ、確かにイオンビームが発散傾向にあり、その原因がリフレクトロン前面の等電位面の形状にあることを突き止めた。そこで、シミュレーションを繰り返してより良いリフレクトロン電極形状を検討し、イオンビームの空間集束性を高めるリフレクトロンを設計した。この設計に基づいて新たなリフレクトロンを製作し、動作試験を行ったところ、設計通りの性能が確認され、イオン検出効率を約5倍向上することに成功した。これは学部4年生の卒業研究の成果であり、現在、論文投稿の準備を進めている。

#### 課題(5)：X線吸収分光による金属化合物クラスターの化学状態測定

株式会社コンポン研究所との共同研究で、触媒材料の活性サイトのモデルとなるクラスターを取り上げ、放射光を利用したX線吸収分光 (XAS) を行った。本年度は、まず、銅原子を添加した酸化セリウムクラスターの酸化状態分析を進めた。その結果、酸素原子数の増加とともにセリウム原子の酸化数が増加する一方で、銅原子の酸化数は変化せず、銅が金属状態を維持して触媒活性を失わない可能性があることを突き止めた。続いて、光合成（光化学系 II）の酸素発生中心として知られ、水活性化触媒として期待されているマンガン酸化物クラスターの研究に取り組んだ。 $\text{Mn}_4\text{O}_{4+n}$ クラスターに対する測定を行った結果、 $\text{Mn}_4\text{O}_4^+$ ではほぼ2価だったマンガン原子の酸化数が、酸素原子数と共に大きくなる様子を捉えた。

#### 課題(6)：X線分光による金属/金属化合物クラスターの磁性測定

ドイツの放射光施設 BESSY II との共同研究を継続し、X線磁気円二色性 (XMCD) 分光を推進した。本年度は、9量体以下のコバルトクラスター $\text{Co}_n^+$ に着目し、これらが比較的大きな軌道磁気モーメントを持つことを突き止め、*J. Phys.: Condens. Matter* 誌に発表した。これは、3量体で既に軌道磁気モーメントがほぼ消失する鉄クラスター $\text{Fe}_n^+$ とは対照的な結果である。

課題(7) : 真空中に生成した液滴の蒸発冷却・凍結過程

気相金属クラスターの液相化学への展開を狙いとして進めている真空中の液滴研究について、水液滴に関する成果をまとめて論文発表を行った。多数の液滴を観察して液滴発生から凍結までの時間を測定する統計的な凍結時間測定法を確立し、およそ 1 ms の間に凍結が一気に進む測定結果を、蒸発冷却による液滴の温度変化と、温度低下に伴う均質凍結核生成速度の増加を考慮したシミュレーションで再現した。とりわけ、過冷却状態の凍結核生成速度を初めて明らかにした。Phys. Chem. Chem. Phys.誌に発表したこれらの成果は大きな注目を集め、PCCP Hot Article 2018 に選出された。

参考 URL :

量子化学研究室 : [http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/quantum/index\\_j.php](http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/quantum/index_j.php)

寺寄 亨 : <http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003815/index.html>

堀尾琢哉 : <http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K007032/index.html>

荒川 雅 : <http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003966/index.html>