

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、電子状態の記述、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学について、光の性質や光と物質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「量子化学I」(対象：学部2年、担当：堀尾)

20世紀初頭に始まった量子論の展開をたどりながら、光や物質の粒子性と波動性、シュレーディンガーの波動方程式の導入、箱の中の粒子のエネルギーの量子化、分子の回転・振動の量子論など、量子化学の基礎を概観する講義を行った。

1-3. 専攻教育科目「分子構造論」(対象：学部3年、担当：寺寄)

分子の運動に基づく分子構造の議論をテーマに、特に、分子の振動と回転に関する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、分子の各運動モードの対称性を議論した。演習では、具体的な数値を扱う訓練を重視した。

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

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(2名)、修士1年(3名)、修士2年(2名)、博士1年(1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た。それぞれに、金属クラスターの化学反応、分光スペクトルの解析などの課題を与え、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、鹿児島)、分子科学討論会(9月、名古屋)、Fujihara Seminar(10月、苫小牧)、Workshop on Advances in Cluster Beam Deposition(10月、沖縄)等で学生が発表した。なお、新型コロナウイルスの影響で開催は中止となったが、日本化学会春季年会(3月、野田)でも発表を行った。修士2年の学生の一人が、分子科学討論会にて優秀ポスター賞を受賞したことは特筆に値する。

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。専門知識の教育では、『大学院講義 物理化学』(東京化学同人)の第II部「反応速度論とダイナミクス」の輪読を始めた。さらに、英語力について、NHK 語学講座『高校生からはじめる「現代英語」』を活用し、リスニングとスピーキングに関して実践的な訓練を行った。輪読と英語教育は、量子化学研究室IIと合同で行った。

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活、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た。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。これら原子の数で変化するクラスターの特異な物性・反応性の解明に、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だ。また、光電子イメージング分光など新たな実験手段の開発に着手した。さらに、これら気相クラスターの液相への展開を狙いとして、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だ。

〈研究成果〉

課題(1)：金属/金属化合物クラスターの反応性と電子構造

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。遷移金属原子上に局在した d 電子は高い反応性の起源になるが、銀など伝導性金属中にドーピングされた場合には、自由電子 (s 電子) との相互作用を介して d 電子が非局在化し、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系の電子数を調節するクラスター研究の手法で、s-d 相互作用に対する電子数の効果を解明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) をドーピングした正・負イオン種 Ag_nM^{\pm} について酸素分子との反応性を調べ、Cr, Mn 以外の多くの場合に、電荷を考慮した総価電子数が 18 個となるサイズで反応性が特異的に低下することを見出した。これらの結果は、18 電子系において s-d 軌道間の結合が促進され、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、まず正イオン種に関する結果をまとめて論文発表した [J. Phys. Chem. C **123**, 25890 (2019)]。さらに、負イオン種の実験をすべてのドーピング種に対して完了した。この中で、光電子分光に基づく先行研究と矛盾する結果が得られた Ag_nCo^- について、量子化学計算を丹念に行って反応性と光電子スペクトルの双方を同時に説明し、先行研究の解釈を修正する結論を得て論文発表した [Chem. Phys. Lett. **753**, 137613 (2020)]。

第 2 のテーマでは、宇宙空間での分子進化過程の解明を目的とした研究を推進した。

有機分子誕生のメカニズムに注目して、Co クラスター正イオン Co_n^+ 上における水素分子 H_2 と一酸化炭素分子 CO との反応に取り組み、前年度に特定のサイズの 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が、本年度は、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た。

主に化学反応を実験手段として展開している本研究で、電子構造を実測する実験の重要性を改めて認識し、負イオン種を対象に光電子スペクトルを測定する光電子イメージング分光装置の立ち上げに着手し、装置の設計・製作を開始した。

課題(2)：レーザー分光による金属クラスターの電子構造研究

直径 10~100 nm の銀ナノ粒子において、電子の集団励起が引き起こす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過程における電子の集団励起の発現機構は自明でなく、サイズ選別された Ag_n^+ クラスターを対象に、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てきた。前年度までに $n \leq 70$ の領域で光解離分光・吸収分光を行い、 $n \geq 25$ 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。 $n \leq 20$ の小さなサイズでは、サイズ毎にスペクトルの形状が大きく変化するが、これまで測定波長範囲が限られていた。そこで、昨年度に導入したパラメトリック発振 (OPO) レーザーを活用して測定波長を紫外から近赤外まで広げ、 $2 \leq n \leq 40$ のすべてのサイズでスペクトルの測定を行った。その結果、電子遷移の特徴を定量的に解析する基礎データを得た。

課題(3)：発光分析による金属クラスター成長過程の研究

クラスターの実験において肝要な、目的のサイズを効率よく生成する手段の確立を目標として、クラスター生成条件の解析に前年度から取り組んできた。我々が金属クラスター発生源とするマグネトロンスパッタ法において、スパッタ用 Ar イオンを生成する放電領域からのプラズマ発光を分析し、クラスター成長室内の様子を探った。スパッタされた銀原子の発光強度と、生成された銀クラスターのサイズ分布との関係を、放電パワーを変えながら測定した結果、放電パワーとともに銀原子量が増加する一方で、銀原子の分布領域も広がるために、単純な予測ほどには平均サイズの増加が見られなかった。つまり、大きなサイズの生成には、成長室内の銀原子の空間分布を抑え、銀原子密度を高めることが鍵であることを突き止めた [Chem. Lett. 48, 1537 (2019)]。この成果は、第 13 回分子科学討論会にて学生が優秀ポスター賞を受賞したほか、クラスターを担持して材料化する機能性材料分野からも国際的に注目を集めている。

課題(4)：イオン光学系シミュレーションに基づく質量分析計の改良

昨年度、イオン光学系の解析ソフトウェア SIMION を用いたイオン飛跡のシミュレー

ションに基づいて、飛行時間型質量分析計の再設計を行い、特にイオンを反射するリフレクトロンの電極形状を工夫し、イオンビームの空間集束性を高めることに成功した。本年度は、この新たなリフレクトロンを共同研究先の装置にも導入し、同様のイオン検出効率の改善を実証した。以上の実績をもとに、この成果を質量分析の国際専門誌に論文発表した [Int. J. Mass Spectrom. **451**, 116311 (2020)]。

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) を行っている。特に、酸素吸蔵・放出機能を有する酸化セリウムに着目し、前年度に、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1価に保たれ、銅が触媒活性を失わない可能性があることを突き止めた。本年度は、セリウムが優先的に酸化されると考えられるこの特性についてさらに確証を得る目的で、セリウムを含まない酸化銅クラスター CuOAr^+ , Cu_2O_2^+ のXAS測定を行った。その結果、銅原子はいずれも2価と同定され、銅の酸化を抑えるセリウムの効果が実証された [Z. Phys. Chem., 印刷中]。

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

サイズ選別したクラスターのX線磁気円二色性 (XMCD) 分光について、ドイツの放射光施設 BESSY II との共同研究を継続した。本年度は、酸化鉄クラスター Fe_nO_m^+ とその水和物に着目し、触媒や磁気センサーとしての特性解明を目的とする実験計画の立案に取り組んだ。

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真空中の液滴の研究を進めている。前年度までに、エチレングリコール (EG) と水の純粋な液滴について真空中での凍結過程を測定した結果、水液滴が10 ms程度で凍結するのに対して、EG液滴は1分間にもわたって凍結せずに液相を保つことが観察され、それぞれの特徴的な振る舞いを見出した。本年度は、水とEGの混合溶液の液滴に着目して研究を進めた。その結果、微量なEGの混合で液滴の凍結が大きく抑制される傾向が見られた。今後、種々の混合比で実験を計画し、系統的な研究を展開する。

参考 URL :

量子化学研究室 : http://www.scc.kyushu-u.ac.jp/quantum/index_j.php