

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・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原子スケールのミクロな視点から理解する物理化学の基礎的な素養を身につけて、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、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。

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）

前半では、光学を題材としてマクスウェル方程式に基づいて光の伝播を解析し、物質境界面での透過、屈折、反射に特に着目して、誘電体多層膜ミラーなど、光学素子の原理を講義した。後半はレーザーの原理とその応用を題材とし、EinsteinのA係数とB係

数、反転分布と誘導放出の増幅、時間依存の摂動論、コヒーレンス、非線形光学効果について講義した。光を利用する実験で役立つ実用的な知識を重視して講義を行った。

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)

加算・減算回路、積分回路・微分回路など、演算増幅器を用いた電子回路の組み立て・理解、オシロスコープを用いた回路特性の測定など、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(5名)、修士2年(3名)、博士1年(1名)、博士2年(1名)が配属された。ところが、新型コロナウイルス感染拡大に伴う緊急事態宣言発令で研究活動が制限され、例年であれば年度当初に行うべき新規配属学生に対する実験指導の遅れや、理学部工場での金属加工実習の中止など、大きな影響があった。そこで、計画を変更して、オンラインでのセミナー等で基礎知識の習得をまず進め、夏季から実験活動を本格化した。学部学生には、金属クラスターの反応、分光、量子化学計算による構造解析などの課題をそれぞれ与え、卒業論文をまとめた。修士2年の学生は、前年度からの研究を継続して、金属クラスターの反応、分光実験に適したイオントラップの設計、真空中の液滴の凍結過程をテーマに修士論文をまとめた。これらの成果を、ナノ学会(5月、横浜での現地開催は中止)、分子科学会オンライン討論会(9月)、日本化学会春季年会(3月、オンライン)で発表した。博士1年の学生が分子科学会オンライン討論会にて学生優秀講演賞を受賞したこと、2名の学生が日本学術振興会DC2, DC1への次年度採用が決まったことは、教育の成果として特筆に値する。

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)第Ⅱ部「反応速度論とダイナミクス」の輪読を行った。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。なお、前年度まで 10 年にわたって継続してきたドイツの放射光施設 BESSY II との共同研究は、新型コロナウイルス感染拡大による海外渡航制限のため、実質的な活動が行えなかった。

〈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。昨年度までに、開殻 3d

遷移金属 ($M=\text{Sc}\sim\text{Ni}$) をドーブした正イオン種 Ag_nM^+ について、 Cr , Mn 以外の場合に、電荷を考慮した総価電子数が 18 個となるサイズで酸素分子 O_2 との反応性が特異的に低下することを見出し、18 電子系における電子閉殻構造が示唆された。負イオン種 Ag_nM^- についてもすべてのドーブ種に対して実験を完了したが、 Sc , Ti , V のドーブでは 18 電子系で閉殻構造が示唆されたのに対して、 Fe , Co , Ni では 18 電子系でも高い反応性を示した。本年度はこれら負イオン種の解析を進め、まず、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、量子化学計算で反応性と光電子スペクトルの双方を同時に説明する結果を得て、先行研究の解釈を修正する論文発表した [Chem. Phys. Lett. **753**, 137613 (2020)]。他の負イオン種の解析をさらに進めている。

第2のテーマとして、上述の s-d 電子間の相互作用の問題を s-f 電子間に拡張し、 Ag_nCe^+ ($\text{Ce}: 4f^15d^16s^2$), Ag_nSm^+ ($\text{Sm}: 4f^66s^2$) と O_2 との反応実験を行った。いずれも f 電子の局在性が d 電子よりも強いことを示す結果が得られ、18 電子系においても f 電子の非局在化は示唆されなかった。

第3のテーマとして、銀クラスター正イオン Ag_n^+ と一酸化窒素分子 NO との逐次反応実験で、多様な反応生成物をこれまでに得ていた。本年度、この複雑な反応過程の解析に挑み、およそ $n=10$ を境に変化する反応機構のサイズ依存性を見出した。特に $n\geq 10$ において 3 分子の NO から NO_2 と N_2O が生成する不均化反応が起きることを突き止め、小さなサイズにおける異なる反応機構と合わせて、論文発表した [J. Phys. Chem. C **124**, 26881 (2020)]。

第4のテーマでは、宇宙空間での分子進化の観点から有機分子生成のメカニズムに注目し、 Co クラスター正イオン Co_n^+ 上での水素分子 H_2 と一酸化炭素分子 CO との反応の研究に取り組んだ。前年度までに、 H_2 に対する反応性が、 Co_n^+ よりも、むしろ CO 吸着後の Co_nCO^+ で極めて高いことを見出し、その際、ホルムアルデヒド H_2CO が僅かながら生成することを突き止めた。本年度はこの成果を取りまとめ、論文発表した [J. Phys. Chem. A **124**, 9751 (2020)]。

課題(2)：光電子イメージング分光による金属クラスターの電子構造研究

化学反応性を指標とした課題(1)の電子構造研究で、d 電子を含む 18 価電子で形成される安定化学種を添加元素ごとに見出した。この研究の次段階として、電子構造を実測して、特に、電子閉殻構造の実験的な証拠を得ることを目的に、負イオン種の光電子イメージング分光を計画し、昨年度までに装置の設計を完了した。本年度は、前半に装置の組み立てを開始し、課題(1)の反応性評価装置に増設した。この作業と並行して、レーザーならびに光学素子の準備を行った。後半には、銀クラスター負イオン Ag_n^- を試料として、装置の性能評価を行った。当初は、光電子脱離用レーザーに繰り返し周波数 50 Hz の光パラメトリック発振器 (OPO) を想定していたが、測定感度を向上する新たな計測手法として、むしろ連続発振 (CW) レーザーダイオードを使用し、連続的に発生する

Ag_n^- イオンビームをサブ MHz のパルスに変換して測定を行う手法を発案した。同時に、光電子画像を撮像する際の背景信号を極力低減するようイオン光学系の最適化を行った。以上より、連続発生する負イオンビームの光電子画像を極めて短時間で撮像することが可能となった。以上の成果を原著論文として公表するため、本年度末より論文執筆を開始した。

課題(3)：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。小さなサイズから測定を始めて、前年度までに $n \leq 70$ の領域で光解離分光を行った。本年度はさらに $n = 92$ まで測定を進め、銀ナノ粒子と類似したスペクトルの特徴からクラスターの形状がサイズと共に変化する様子を捉えた。つまり、正二十面体構造をとる $n = 55$ 付近での球形が、 $n = 70$ 近傍では楕円体に変形し、さらに $n = 92$ では再び球形へと変化するを見出した。一方で、光吸収断面積を評価する実験として、光共振器を利用して希薄な試料の光吸収を超高感度に計測する光閉じ込め分光をいくつかのサイズに適用し、電子遷移を定量的に解析するための基礎データを得た。

課題(4)：イオン光学系シミュレーションに基づく高密度イオントラップの設計

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、これまでにイオン集束性能の高い飛行時間型質量分析計の設計を行ってきた。本年度は、このソフトウェアをさらに高度に活用して、イオントラップのシミュレーションを行った。イオン間の反発やイオン-バッファガス間の衝突までを考慮した計算の結果、実験で観測されていた四極子型や八極子型イオントラップ内の捕捉イオンの密度と空間分布を定量的に再現することに成功した。クラスターの分光実験では、元来希薄なクラスターの高密度化が実験の成否の鍵を握っており、このシミュレーション手法が高密度イオントラップの開発手段として強力な武器となる。

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、放射光施設を利用して孤立クラスターの X 線吸収分光 (XAS) を行っている。触媒金属として銅に着目し、酸化セリウム上に担持された銅では、酸素雰囲気下においても酸化が抑制されることをこれまでに明らかにしてきた。つまり、酸素吸蔵・放出機能に優れたセリウムが優先的に酸化される結果、銅の酸化が抑制され、活性が保たれることが示唆された。本年度は、対比実験として行っ

たセリウムを含まない酸化銅クラスター CuOAr^+ , Cu_2O_2^+ の XAS 測定結果を解析し、ひとたび酸素と結合すると銅原子がいずれも 2 価に酸化されることを見出した。この結果は、酸化数が 1 価に保たれる酸化セリウム上の銅とは対照的であり、酸化セリウムの効果を裏付ける成果として論文発表した [Z. Phys. Chem. **235**, 213 (2021)]。

課題(6) : 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に取り組んでいる。真空中で約 10 ms で凍結する純水液滴に対して、1 分間にもわたって凍結せずに液相を保つことを明らかにしたエチレングリコール (EG) を混合し、凍結抑制効果を調べた。その結果、微量な EG の混合で水液滴の凍結が大きく遅延することを見出した。現在、EG 混合による液滴の蒸気圧変化などに注目して、その解析を進めている。

参考 URL :

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