

量子化学研究室

寺寄 亨 教授、堀尾琢哉 准教授、荒川 雅 助教、山口雅人 特任助教

教 育

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。とりわけ、原子・分子を記述する量子化学の考え方に重点を置く。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標とする。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Ⅰ・Ⅱ」（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・Ⅱ」（対象：大学院修士課程、担当：堀尾）

「英語で学ぶ量子化学」と題し、James M. Lisy 博士（University of Illinois at Urbana-Champaign 名誉教授）製作の Podcast を使用した講義を行った。前期量子論、古典的な波動方程式、シュレーディンガーの波動方程式、量子論的期待値、自由粒子、一次元の箱の中の粒子、円運動する粒子、調和振動子、剛体回転子、角運動量、原子軌

道に至るまで、量子論の基礎を全て英語で講義した。学部時代に学習した量子化学を改めて、かつ英語で学ぶことで、同分野の専門用語を習得するとともに、英語を母国語とする研究者が使う実用的な英語を学ぶ機会を提供した。

2. 学生実験

2-1. 「色素の吸収および発光スペクトル」 (対象：学部3年、担当：堀尾)

発光ダイオードを光源とする簡易的な分光器を組み立て、市販の分光器の原理を学ぶとともに、ミラー、レンズ、スリット、回折格子などの光学素子の取り扱いを習得することを目的とした。さらに、色素分子の吸収スペクトルおよび発光スペクトルを観測し、Lambert-Beer 則の分子論的な理解、ならびに溶液中の分子の発光機構について議論した。

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。

2-3. 「レーザー光の特性」 (対象：学部3年、担当：山口)

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。

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)、博士2年(1名)、博士3年(1名)が在籍した。昨年に引き続き新型コロナウイルス感染拡大の影響があり、理学部工場での金属加工実習の中止など一部の活動が制限されたが、研究活動は支障なく行われた。学部学生には、金属クラスターの光解離分光・光電子イメージング分光と量子化学計算による構造・スペクトル解析の課題をそれぞれ与え、卒業論文をまとめた。修士1年の学生は、光電子イメージング分光の画像分解能の向上を目指した装置開発に新たに取り組んだ。修士2年の学生は、1名が光解離・脱離分光、2名が光電子イメージング分光で、銀クラスター負イオンおよび異元素添加種の電子構造研究を行い、もう1名は真空中の液滴の凍結過程をテーマとして、それぞれ修士論文をまとめた。博士2年の学生は、イオンの軌道シミュレーションの研究をさらに進めるとともに、Whispering Gallery Mode を利用した液滴径の精密測定の研究に新たに取り組んだ。博士3年の学生は体調不良から復帰し、在学期間を一年延長して博士号取得を目指すこととして、銀クラスターの光吸収スペクトルの解析を進めた。

成果の発信では、ナノ学会（5月）、化学反応討論会（6月）、化学関連支部合同九州大会（7月）、Mini-Symposium on Liquids（7月）、分子科学討論会（9月）、Symposium on Size-Selected Clusters（2月）、日本化学会春季年会（3月）など、対面形式が再開された国内外の学会で成果発表した。なお、ナノ学会にて博士2年の学生が優秀ポスター発表賞を、分子科学討論会にて修士2年の学生が優秀講演賞を、それぞれ受賞したことは、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。また、『量子化学：基礎からのアプローチ』（化学同人）をテキストとして、演習問題を通して量子化学の基礎固めを行った。さらに英語力について、週刊英和新聞 *Asahi Weekly* を活用し、科学関連記事を中心に、特にリスニングに関して実践的なトレーニングを行った。

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の開拓を念頭に、原子の数（サイズ）が正確に制御された原子・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、物理化学の研究手段で探究する。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、電子構造の観点から原子と類似した特性を示す超原子クラスター種は、元素代替戦略に貢献する新物質として期待が高まっている。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、科学の広い分野への波及が注目されている。具体的には、気

相分子との反応が進む様子を捉える化学反応追跡法、レーザー光で電子が占有する軌道のエネルギーや形状を調べる可視-紫外吸収分光・光電子イメージング分光、個々の構成原子の電子状態を観察する X 線内殻分光など、最先端の実験手段で、構成原子の数で変化するこれらクラスターの特異な物性・反応性の解明に取り組んだ。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、これらの研究への支援として、科学研究費助成事業において、基盤研究(A)「金属クラスター超原子の量子論構築に向けた電子過程・光学過程の探究」(代表者・寺寄)、基盤研究(B)「超原子軌道イメージング」(代表者・堀尾)、基盤研究(B)「鉍物クラスターを触媒とした惑星系形成環境での C1 化学」(代表者・荒川)、挑戦的研究(萌芽)「微小液滴内還元反応による超原子金属クラスターの合成とその光電子イメージング」(代表者・堀尾)が新たに採択され、継続課題である基盤研究(C)「金属クラスターへの希土類元素の添加効果：極微金属中での s-f 電子間相互作用の解明」(代表者・荒川)、挑戦的研究(萌芽)「真空中の液滴で挑む過冷却液体の未踏領域」(代表者・寺寄)と合わせて推進した。

〈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

触媒材料等の反応性の鍵を握る遷移金属元素の d 電子や f 電子に着目し、化学反応性を指標とした電子構造研究に取り組んできている。前年度までに、s 電子を価電子とする銀クラスターに開殻 3d 遷移金属 ($M = \text{Sc} \sim \text{Ni}$) をドーピングし、一連の正イオン種 Ag_nM^+ および負イオン種 Ag_nM^- について s-d 電子間の相互作用の探究を網羅的に進め、論文発表までを行って一区切りを迎えた。本年度は、次の 2 つのテーマを中心に反応研究を推進した。

第 1 のテーマとして、上述の s-d 電子間の問題を s-f 電子間に拡張し、 Ag_nCe^+ ($\text{Ce}: 4f^15d^16s^2$) および Ag_nSm^+ ($\text{Sm}: 4f^66s^2$) と O_2 分子との反応実験を行って、実験結果の解析を進めた。いずれも f 電子の局在性が d 電子よりも強いことを示唆する結果となり、この成果を原著論文として発表した [*J. Phys. Chem. A* **126**, 6920 (2022)]。この論文は、アメリカ化学会が発刊した物理化学誌の特集号“Experiment-Theory Synergies in the Study of Metal and Metal-Containing Clusters”にも掲載され、高く評価された。

第 2 のテーマでは、宇宙空間での分子進化の観点から金属酸化物クラスターを触媒とする C1 化学に着目し、火星大気での急激なメタン減少の起源を解明する目的で、酸化鉄クラスターとメタン分子 (CH_4 および重水素置換体 CD_4) との反応実験を行った。クラスターへのメタン分子吸着と脱水素が観測され、火星表層でのメタンの減少を説明し得る速度で反応が進行することを見出した。

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

昨年度までに、サイズ選別したクラスター負イオンを測定対象とする光電子イメージング分光装置を立ち上げた。特色として、連続発生する負イオンビームをサブ MHz のパルスに変換し、脱離レーザー光に連続発振 (CW) レーザーダイオードを使用する我々独自の高速繰り返し測定手法で、光電子画像を極めて短時間で撮像することが可能であり、研究が大きく加速された。この手法をまず銀クラスター負イオン Ag_n^- に適用し、測定法の新規性を原著論文として発表した [Rev. Sci. Instrum. **93**, 083302 (2022)]。

続いて、構成原子数によって変化するクラスターの特性 (サイズ効果) の探究例として、 Ag_n^- の測定を 20 量体 ($n=20$) まで行った。銀クラスターは、クラスター骨格が形成する 3 次元井戸型ポテンシャルの中に、原子と同数の 5s 電子 (負イオンの場合には余剰電子を含む $n+1$ 個) が自由電子として閉じ込められ、これら自由電子は超原子軌道 1S, 1P, 1D, 2S, ... を占有すると理解される。したがって、価電子が 19 個の Ag_{18}^- の電子配置は $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^1$ と推測され、最外殻電子は 2S 軌道に収容される。この最外殻電子を光脱離して角度分布を測定した結果、脱離レーザーの偏光方向に強く偏った p 波が観測されたことから、確かに超原子 2S 軌道が形成されたことが裏付けられた。さらに測定対象を広げ、課題(1)の反応性研究で取り組んだ遷移金属添加系負イオン種 Ag_nM^- を測定したところ、s 電子と 3d 電子を合わせた価電子数が 19 個の $\text{Ag}_{15}\text{Sc}^-$ が、 Ag_{18}^- と同様の光電子角度分布を示すことを発見し、Sc 添加種でも超原子 2S 軌道を見出した。この成果は非常に高く評価され、第 16 回分子科学討論会にて修士 2 年の学生が「分子科学会優秀講演賞」を受賞した。また、原著論文を J. Phys. Chem. Lett. 誌 (アメリカ化学会) に投稿した。

同数の価電子をもつクラスターが同様の超原子軌道を占有することを見出したこの成果に基づいて、添加種を 3d 遷移金属に限定せず 4d, 5d にも拡張するほか、Sc の代わりに同数の価電子を持つ典型金属 Al を添加するなど、多様なクラスター種へ研究を大きく展開している。また、2S 軌道以外の超原子軌道の解析には、脱離レーザーの波長を変えながら光電子画像を測定することが不可欠であり、そのための新たな波長可変光源の導入も進めた。

課題(3)：レーザー吸収分光による金属クラスターの電子構造研究

サイズの増加とともに電子の集団励起が期待される銀クラスターの光吸収分光について、これまでに正イオン種 Ag_n^+ の測定を 92 量体 ($n=92$) まで進めてきた。本年度は理論的な解析を主眼とし、クラスターの光応答理論の専門家である安池智一教授 (放送大学) から助言を受けながら、電子励起の集団性の評価を進め、論文投稿に向けた作業を行った。

一方、前年度から開始した負イオン種 Ag_n^- の研究を継続し、 $n=3\sim 19$ のサイズで、光解離・脱離の作用スペクトルを可視-紫外領域で取得した。その結果、垂直脱離エネ

ルギー以上のエネルギー領域に、電子脱離した連続状態とともに束縛励起状態が顕著な吸収ピークとして現れることを見出し、量子化学計算による解析で電子遷移の帰属を行った。また、球形や楕円体など、サイズによって変化するクラスターの形状とスペクトルの形状との間の相関を見出した。これらの議論をもとに論文投稿の準備を進めた。

さらに、正イオン種の実験を遷移金属添加種 Ag_nSc^+ にも展開し、同数の価電子をもつ無添加種 Ag_{n+3}^+ とスペクトルを比較する新たな研究を開始した。例えば、電子配置 $1\text{S}^2 1\text{P}^6 1\text{D}^8$ をとると考えられる $n=14$ では 1P から 2S 軌道への遷移が主に観測されたが、電気陰性度の低い Sc が Ag に内包される結果、 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^+$ では 2S 軌道が不安定化し、 Ag_{17}^+ よりもスペクトルが高エネルギー側にシフトすることなどが明らかになった。添加種を変えて、 Ag_nCo^+ などの実験も進めている。

課題(4)：イオン光学系シミュレーションによるイオントラップの特性評価

元来希薄なクラスターの高密度化を目的としたイオントラップについて、イオン光学系の解析ソフトウェア **SIMION** を高度に活用した特性評価に取り組んでいる。これまでにイオントラップ内に捕捉されたイオンの密度と空間分布を数値解析し、実験結果を定量的に再現する成果を上げている。その際、イオン間の反発やイオン－バッファガス間の衝突とともに、室温から極低温 (10 K) へのバッファガスの冷却効果までを考慮したシミュレーションを行った。この成果の原著論文を **Molecular Physics** 誌 (Taylor & Francis) に投稿した。

課題(5)：X線吸収分光による金属／金属化合物クラスターの化学状態・磁性研究

金属化合物クラスターの化学状態を分析するX線吸収分光 (XAS) をテーマとする共同研究を株式会社コンボン研究所と推進し、構成原子の化学状態と反応性とを系統的に関連づけ、高活性なクラスター種が持つ特徴を明らかにすることを目的とした。具体的には、触媒金属であるマンガンもしくは銅と複合化した酸化セリウムクラスターを取り上げ、構成原子の化学状態 (酸化状態) を評価する **XANES** (X線吸収端近傍構造) 測定により、触媒金属に対して酸化セリウムクラスターが酸化抑制効果を持つか否かの検証を行った。また、酸化マグネシウムクラスターを取り上げて、局所的な幾何構造の情報を得る **EXAFS** (広域X線吸収微細構造) 測定に挑戦した。なお、酸素原子数の増加とともに Mn 原子の酸化数が変化する現象を見出した酸化マンガンクラスター Mn_xO_y^+ ($x=4, y=4-7$) に関する前年度までの成果を、原著論文として発表した [Chem. Phys. Lett. **806**, 140056 (2022)]。

一方、ドイツの放射光施設 **BESSY II** との共同研究で、サイズ選別された孤立クラスターのX線磁気円二色性 (XMCD) 分光を実現し磁性研究を進めてきている。しかしながら、この数年、新型コロナウイルスの影響でドイツへの渡航が叶わず、過去の実験結果に基づく成果発表を進めた。具体的には、 Co 原子をドーピングした Ag クラスター Ag_nCo^+

($n=2-15$)について、コバルト L 吸収端の XMCD 測定を行って、各サイズで Co 原子のスピン状態と軌道角運動量状態を評価した実験で、 $n=9$ までは Co 原子がクラスター表面に存在し、磁気モーメントを持つが、 $n \geq 10$ では Co 原子が内包され、磁気モーメントも消失することが示された。この成果を、Stern–Gerlach 実験で中性種 Ag_nCo の磁性を測定した他グループとの共著の形でまとめ、原著論文を Phys. Rev. Research 誌（アメリカ物理学会）に投稿した。

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。液滴は真空中で急激な蒸発冷却を受け、短時間のうちに凍結する。実験では、液滴発生から観察までの時間を少しずつ変えながら、各時刻で 200 滴ほど画像観察を行った。個々の画像から凍結／未凍結を判定できるため、画像判定を機械学習により自動化して行い、時間とともに凍結した液滴の割合が増加する様子（凍結曲線）を描いて、凍結に至る時間（凍結時間）を測定した。その結果、純水の液滴は約 10 ms で凍結する一方で、蒸気圧の低いエチレングリコールやグリセロールを微量ながら混合すると凍結が大きく遅延すること（凍結抑制効果）を前年度までに見出した。本年度は、さらにキシリトールの混合を試みて同様の実験結果を見出し、その結果、水液滴へのポリオール混合において、OH 基近傍ばかりでなく、混合分子周辺の水素結合ネットワークの乱れが凍結を阻害するとの仮説に至った。この成果を、修士 2 年の学生が、溶液化学者が集う Mini-Symposium on Liquids でポスター発表した。

ポリオール混合で凍結が遅延するこの現象を数値シミュレーションで再現したいが、その際、凍結核生成速度の温度依存性のデータが必要となる。特に過冷却状態深部の温度領域ではそのデータが無く、分子動力学計算によるアプローチを開始した。これら理論面での研究を、化学部門・秋山良准教授との共同研究で進めている。

一方、蒸発冷却過程の詳細な解析には液滴径の精密測定が重要との認識から、液滴外周に共鳴するラマン散乱光の Whispering-gallery mode (WGM) に着目し、その測定・解析に関して、周回モードに加えて動径モードを考慮する高度化を図った。さらに、ラマン散乱に代えて白色光レーザーを光源とした広帯域測定も試み、多数のモードを実測して計測精度の一層の向上を進めている。この研究で、博士 2 年の学生がナノ学会第 20 回大会にて「若手優秀ポスター発表賞」を受賞し、成果が高く評価された。

参考 URL：

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