

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、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実験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、学部学生・大学院生を対象として、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す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。また、国際的な協力関係の下に、広く国際的に活躍できる人材の育成に注力する。

〈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、分光データから分子構造の情報を導き出す過程を講義した。

学部 3 年生向けの学生実験では、「窒素レーザーの製作」と「エレクトロニクス」を担当した。前者では、高電圧を印加して空気中の窒素分子を励起してレーザー発振させる装置を学生それぞれに体験させ、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て、レーザーの発振原理や光の回折・干渉を学ぶ課題とした。後者は、演算増幅器を用いた回路の作製、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課題とした。

研究室では、学部 4 年生（4 名）、修士 1 年生（1 名）、修士 2 年生（3 名）、博士 2 年生（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、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その理論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、昨年度からの研究を継続して、それぞれ修士論文をまとめた。博士2年の学生は、金属クラスターの反応研究と分光研究を継続した。これらの成果を、当研究室が主催した国際ワークショップ（4月）、ナノ学会（6月）、分子科学討論会（9月）、日本化学会春季年会（3月）等で発表した。特筆すべきこととして、分子科学討論会にて修士2年の学生が優秀ポスター賞を受賞した。同学生は、さらに修士課程修了時に九州大学学生表彰を受けた。

一方、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)」の輪読を昨年度に引き続き行い、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。また、主催した国際ワークショップの運営に全ての大学院生が携わり、学術面および文化交流面で国際的な視野を広げた。

〈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) 自然科学総合実験（講義、全学1年後期、2単位）
- (4) 化学特別研究（実験演習、学部4年通年、8単位）
- (5) 化学特別研究Ⅰ（実験演習、修士1年通年、5単位）
- (6) 化学特別研究Ⅱ（実験演習、修士2年通年、5単位）
- (7) 英語演習Ⅰ（演習、修士1年後期、1単位）
- (8) 英語演習Ⅱ（演習、修士2年前期、1単位）
- (9) 化学特別研究（実験演習、博士後期3年間、12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）

〈修士論文〉

小 原 佳 「アルミニウムクラスター正イオンの酸化、水酸化および水和過程：
酸素および水分子との反応」

“Oxidation, hydroxylation, and hydration processes of aluminum cluster cations:
Reaction toward oxygen and water molecules”

猿 楽 峻 「広い空間分布をもつイオンを高分解能分析する飛行時間型質量分析計の
開発」

“Development of time-of-flight mass spectrometer adapted to spatially dispersed
ions for high mass resolution”

谷口祐樹 「金属クラスターによる窒素分子の活性化：銀とモリブデンの反応性比較」
“Activation of a nitrogen molecule by metal clusters: silver vs. molybdenum”

〈卒業論文〉

井 一帆 「理論計算によるアルミニウムクラスターイオンの酸化反応経路の考察」
飛田健一郎 「銀クラスター正イオンの光解離スペクトル測定：サイズおよび温度依存性」
廣岡 康弘 「セリウム窒化物クラスター正イオンの酸化反応」
村上 遼平 「気相金属クラスター反応装置の開発と特性評価」

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、これら極微小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、金属酸化物など多元素クラスターにも研究対象を広げ、イオントラップを利用した反応追跡実験のほか、放射光 X 線を利用した電子状態計測、磁性測定実験に取り組んだ。

第二に、これら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、溶媒となる液滴を真空中に導入し、その特性評価を行った。さらに、金属クラスターの液相導入に

向けた装置開発を行った。

〈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／金属化合物クラスターの反応追跡実験
- (2) 金属クラスターの液相導入装置の開発
- (3) 真空中に生成した液滴の特性評価
- (4) 金属／金属化合物クラスターの電子状態計測
- (5) 金属／金属化合物クラスターの磁性測定

課題(1)「金属／金属化合物クラスターの反応追跡実験」では、クラスターの基本的な性質として、酸素分子や水分子など、気相分子との反応素過程について研究を推進している。テーマの一つとして、アルミニウムクラスターイオンの反応性に着目している。アルミニウムやその合金による水の還元は効率的な水素生成法の一つとして注目を集めているが、アルミニウムは大気中で直ちに酸化されて酸化被膜を形成するため、表面の不動態化が効率低下の要因の一つとなっており、この不動態化について、その構造や反応機構の解明が待たれている。本研究では、サイズ制御されたクラスターを金属表面と分子との相互作用を原子レベルで解明するモデル物質ととらえ、質量選別したアルミニウムクラスター正イオンと水および酸素分子との反応を研究した。

昨年の研究で、 Al_N^+ ($N=2-14$) が水分子と酸素分子の共存下で反応すると、質量数 157 と 175 のイオン種が安定化学種として生成することを見出し、それぞれが $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{H}^+$ および $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_4\text{H}^+$ であると推定した。これらが固相におけるボーキサイトの主成分である水和アルミナの組成と類似していることから、その生成機構に注目して反応を段階的に追跡する実験を行った。その結果、 Al_N^+ は、 O_2 との反応でまず Al_2^+ に解離し、 Al_2^+ が H_2O と反応して Al_2O^+ 、これがさらに O_2 と反応して Al_2O_3^+ が生成されることがわかった。こうして生成した Al_2O_3^+ (質量数 102) は専ら H_2O と逐次的に反応し、複数の水分子が関与して質量数 157 や 175 の化学種が生成されることを突き止めた。さらに、これら安定化学種の構造情報を得るために、不活性ガスとの衝突解離実験を行って化学種中に含まれる水分子数を調べたところ、これらは $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_3^+$ を核とし、 $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_3^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (質量数 157) や $\text{Al}_2\text{O}_4\text{H}_3^+(\text{H}_2\text{O})_3$ (質量数 175) であることを見出した。この成果は、水和アルミナのような鉱物の生成に関わる微視的な反応過程の解明につながるものとして注目される。

課題(2)「金属クラスターの液相導入装置の開発」では、イオントラップに蓄積した金属クラスターに水クラスタービームを照射して、溶媒和金属クラスターを生成する実験装置の製作を進めた。金属クラスターイオンは、従来と同様に、高輝度なマグネトロン・スパッタ法で生成し、四重極質量フィルターでサイズ選別した後、イオントラップに蓄積した。従来の実験装置ではイオントラップに八極子を用いているが、イオンをトラッ

プの中心部に多く分布させるために、この装置では四極子を採用した。この中心部を狙って、トラップの軸に沿って水クラスタービームを導入する設計である。これまでに金属クラスターをトラップし、水クラスターを発生させる部分まで装置を完成し、両者を相互作用させるためのビーム調整を進めている。今後、これを完成し、液相中の金属クラスターの反応実験を展開してゆく。

課題(3)「真空中に生成した液滴の特性評価」では、昨年までに発生に成功した真空中の水液滴について、凍結までのダイナミクスを測定する実験を行った。真空中の液滴は、構成分子の蒸発によって徐々に冷却され、いずれ凍ると考えられるが、その時間スケールは自明ではない。そこで、凍結したか否かを判定する手法として、レーザー光の偏光解消を測定する方法を採用して実測を試みた。すなわち、直線偏光のレーザー光を液滴に照射すると、滑らかな液体表面であれば s 偏光もしくは p 偏光が保持されて散乱されるが、凍結した場合には表面の凹凸によって偏光が乱される。自由落下する水液滴をこの方法で観察したところ、発生後、8 ms までは液相が保たれていることが確認された。水液滴がこの時間内に凍結しないことは、蒸発冷却の理論シミュレーションによっても裏付けられた。それよりも長時間の観察は液滴をトラップして行う必要があり、Paul トラップの開発に着手した。このデータは、今後、液滴の液相を保持するための加熱方法の開発に有用な情報となる。

課題(4)「金属／金属化合物クラスターの電子状態計測」では、気相クラスターの電子状態を計測する実験として、X線吸収分光を株式会社コンボン研究所との共同研究で推進した。高エネルギー加速器研究機構・フォトンファクトリー（つくば）で 2013 年 6 月期、12 月期、2014 年 2 月期に配分された合計約 30 日間のビームタイムには、コンボン研究所から 2 名、九州大学から大学院生 3 名を含む 5 名がビームタイムに参加し、24 時間体制での測定を実施した。その結果、サイズ選別されたクラスターの X線吸収スペクトルの測定に成功し、触媒やその担体として注目されているセリウム酸化物について、 Ce_2O_3^+ 、 Ce_2O_5^+ の Ce M 吸収端のスペクトル測定が実現した。 Ce_2O_5^+ のスペクトルには Ce 原子が 4 個であることを示す特徴が見られたのに対して、 Ce_2O_3^+ ではその特徴は弱く、M 吸収端ピークのエネルギー値が Ce 原子の酸化状態の指標となることが確かめられた。これは、高効率なセリウム酸化物触媒の設計指針につながることを期待される成果である。

課題(5)「金属／金属化合物クラスターの磁性測定」では、クラスターの磁気特性究明について、ベルリンの放射光施設 BESSY II との共同研究を継続した。昨年までに、孤立クラスターの X線磁気円二色性 (XMCD) 分光装置を開発し、実験を進めてきた。 Fe_N^+ など基本的な磁性金属クラスターを皮切りに、昨年は不純物磁性金属のモデルとして CrAu_N^+ を取り上げて報告した。本年は、これらに引き続き、磁性原子 1 個を含むクラスターが、それを取り囲む非磁性原子の数にしたがって幾何構造を変え、磁気モーメント

の大きさが顕著に変化する現象に着目し、配位数と磁気モーメントとの関係を見出すことを目的とした。

具体的には、Mn 原子 1 個を含む Si クラスタ MnSi_N ($N=7-14$) を研究対象とした。実験の結果、 $N=7-10$ では大きな磁気モーメントを保持しているが、 $N=11-14$ では磁気モーメントが消失していることがわかった。これらの結果は、Mn 原子が Si クラスタの表面に吸着していれば磁気モーメントを保持するが、Mn 原子が Si 原子で取り囲まれると 3d 電子の局在性が失われて磁気モーメントが消失する、と考えると説明できる。このようなクラスタの構造変化が、酸素分子との反応実験や理論計算でも示唆された。このように、磁性原子 Mn に配位する Si 原子数の増加とともに、 $N=11$ を境にして Mn 原子が内包され、磁気モーメントが消失する現象を見出した。

2.1 研究分野

物理化学、原子分子クラスタ科学、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] M. Arakawa, K. Kohara, T. Ito, and A. Terasaki
Water-induced adsorption of carbon monoxide and oxygen on the gold dimer cation
Eur. Phys. J. D 67, 80/1-6 (2013).
- [2] V. Zamudio-Bayer, L. Leppert, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Kossick, M. Vogel, R. Richter, A. Terasaki, T. Möller, B. von Issendorff, S. Kümmel, and J. T. Lau
Coordination-driven magnetic-to-nonmagnetic transition in manganese doped silicon clusters
Phys. Rev B 88, 115425/1-6 (2013).
- [3] T. Ito, G. Naresh Patwari, M. Arakawa, and A. Terasaki
Water-induced adsorption of carbon monoxide and oxygen on the gold dimer cation

J. Phys. Chem. A, in press.

2.5 国際会議における学術講演・海外での講義

- [1] K. Kohara, M. Arakawa, T. Ito, and A. Terasaki
"Reaction of size-selected aluminum cluster cations toward H₂O and O₂:
Formation of stable products"
Workshop on "Fundamentals and Applications of Laser Filaments"
Okazaki, Japan (April 4-6, 2013)

- [2] T. Ito, Y. Taniguchi, M. Arakawa, and A. Terasaki
"Sequential adsorption of nitrogen molecules on size-selected silver cluster
cations"
Workshop on "Fundamentals and Applications of Laser Filaments"
Okazaki, Japan (April 4-6, 2013)

- [3] S. Sarugaku, M. Arakawa, and A. Terasaki
"Improvement of Wiley-McLaren-type time-of-flight mass spectrometer for
continuous ion beam"
Workshop on "Fundamentals and Applications of Laser Filaments"
Okazaki, Japan (April 4-6, 2013)

- [4] K. Ando, M. Arakawa, and A. Terasaki
"Liquid micro-droplet formation in a vacuum"
Workshop on "Fundamentals and Applications of Laser Filaments"
Okazaki, Japan (April 4-6, 2013)

- [5] K. Hirsch, V. Zamudio-Bayer, L. Leppert, A. Langenberg, A. Terasaki, T.
Möller, S. Kümmel, B. von Issendorff, and J. T. Lau
"Spin and orbital magnetic moments, magnetic-to-nonmagnetic transitions,
and the Anderson impurity model in finite systems: XMCD studies on free
size-selected clusters"
The Sixth International Symposium "Atomic Cluster Collisions" (ISACC
2013)
Wuhan-Chongqing, China (July 18-23, 2013)

- [6] T. Hayakawa, K. Egashira, M. Arakawa, T. Ito, S. Sarugaku, K. Ando, and A.
Terasaki

"X-ray spectroscopy of size-selected free metal-oxide clusters for oxidation-state analysis"

Asian Consortium on Computational Materials Science-Virtual Organization (ACCMS-VO)

Sendai, Japan (November 7-9, 2013)

- [7] A. Terasaki, T. Hayakawa, K. Egashira, M. Arakawa, T. Ito, S. Sarugaku, and K. Ando (Invited talk)

"X-ray absorption spectroscopy of size-selected free metal-oxide cluster ions for chemical analysis"

Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2014)

Mumbai, India (January 6-9, 2014)

- [8] M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki (Invited talk)

"Formation of stable aluminum hydroxide clusters in aluminum-cluster ion beam exposed to O₂ and H₂O"

Trombay Symposium on Radiation and Photochemistry (TSRP-2014)

Mumbai, India (January 6-9, 2014)

2.8 海外研究者の訪問

- [1] Dr. Gabriele Santambrogio
Fritz-Haber Institute, Berlin, Germany
2013 年 4 月 8 日

- [2] Prof. James M. Lisy
University of Illinois at Urbana-Champaign, USA
2013 年 10 月 10-11 日

- [3] Prof. Naresh Patwari Ganpathi
Indian Institute of Technology Bombay, India
2014 年 3 月 4-11 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] 挑戦的萌芽研究
金属クラスターの成長に伴う表面プラズモン共鳴の発現過程
代表：寺寄 亨

2.11 日本学術振興会特別研究員の採択

- [1] 伊藤智憲 (DC2：大学院博士後期課程 2 年)

2.12 受託研究・民間との共同研究

- [1] 株式会社コンボン研究所
金属酸化物クラスターの生成と反応・電子状態計測
寺寄 亨

2.14 学会賞等受賞

- [1] 小原 佳 分子科学討論会優秀ポスター賞
[2] 小原 佳 九州大学学生表彰

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] 分子科学研究所 運営会議委員 (寺寄 亨)
[3] ナノ学会 理事 (寺寄 亨)
[4] 分子科学会 運営委員 (寺寄 亨)
[5] Member of International Advisory Committee of “Symposium on Size Selected Clusters” (寺寄 亨)
[6] Member of International Advisory Committee of “International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters” (寺寄 亨)
[7] 日本学術振興会日独二国間交流セミナー主催 (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] 化学部門 点検・評価専門委員会委員 (寺寄 亨)
[3] 化学部門 カリキュラム委員 (寺寄 亨)
[4] 化学部門 教務委員 (寺寄 亨)

- [5] エクセレント・スチューデント・イン・サイエンティスト（次世代科学者育成講座）実行委員（荒川雅）