

量子化学研究室

寺寄 亨 教授、堀尾琢哉 准教授、荒川 雅 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。

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)

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(2名)、修士1年(5名)、博士1年(1名)、博士2年(1名)、博士3年(1名)が配属された。昨年に引き続き新型コロナウイルス感染拡大の影響で活動が制限され、理学部工場での金属加工実習の中止などを余儀なくされたが、研究室の閉鎖は無く、研究活動は概ね平常通りに行われた。学部学生には、金属クラスターの光電子分光と量子化学計算による構造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、内部からの進学者は前年度からの研究を継続し、金属クラスターの光吸収分光と光電子分光に取り組んだ。外部からの新規学生は、1名は光電子分光、もう1名は真空中の液滴の凍結過程をテーマとした。博士1、2年の学生は前年度までの研究をさらに発展させ、博士3年の学生は、遷移金属を添加した銀クラスターの反応性研究で3d電子の局在性／非局在性の議論を深め、博士論文を完成した。その主要部分を発表した原著論文はPCCP Hot Article(英国王立化学会)に選出され、国際的にも高い評価を受けた。なお、これらの成果を、ナノ学会(5月)、International Symposium on Molecular Beams XXIX(7月)、分子科学討論会(9月)、環太平洋国際化学会議 Pacifichem(12月)、日本化学会春季年会(3月)で、いずれもオンライン発表した。また、博士1、2年の学生が本年度から日本学術振興会特別研究員DC1, DC2に採用されたことは、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」と『量子コンピュータ入門』第2版(日本評論社)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。

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。これら原子の数で変化するクラスターの特異な物性・反応性を解明する実験手段として、気相分子との反応、レーザーによる可視－紫外分光、X 線による内殻分光など前年度までの実験に、光電子イメージング分光を新たな手法に加えて研究に取り組んだ。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、長く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の影響で、本年度も実質的な実験活動を行えなかったが、これまでの成果の一つを論文発表した。

〈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

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に取り組んだ。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、反応性に影響を及ぼす可能性がある。そこで、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の解明を目的とした実験研究を推進している。本年度は、開殻 3d 遷移金属 ($M=\text{Sc}\sim\text{Ni}$) をドーピングした一連の負イオン種 Ag_nM^- について網羅的な研究を進め、昨年度までに行った正イオン種 Ag_nM^+ と合わせて、体系的な知見を得た。

その結果、M 原子が Ag クラスターに内包された場合にのみ、総価電子数が 18 個となるサイズで酸素分子との反応性が特異的に低下することを見出し、従来報告されていた 18 電子系正イオン種 $\text{Ag}_{16}\text{Sc}^+$, $\text{Ag}_{15}\text{Ti}^+$, Ag_{14}V^+ , $\text{Ag}_{11}\text{Fe}^+$, $\text{Ag}_{10}\text{Co}^+$, Ag_9Ni^+ に加えて、負イオン種 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$, $\text{Ag}_{13}\text{Ti}^-$, Ag_{12}V^- を新たな安定種として発見した。なお、Cr、Mn 添加種は、半閉殻 3d 軌道の局在性が強く、特異的な安定種は認められなかった。以上の成果を発表した原著論文 [Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 1447 (2022)] は PCCP Hot Article に選出され、国際的に高く評価された。また、これらを主要な成果として、博士課程 3 年・南川賢人が博士号を取得した。

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、昨年度に Ag_nCe^+ (Ce: $4f^15d^16s^2$), Ag_nSm^+ (Sm: $4f^66s^2$) と O_2 との反応実験を行い、本年度は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っている。

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 との逐次反応実験を昨年度までに行って論文発表したが、本年度は遷移金属 M を添加した Ag_nM^+ を反応物クラスターとして、NO 分子との反応を調べた。その結果、小さなサイズでは、M 原子と NO との反応に類似して、酸化物もしくは NO 付加物が生成した。一方、大きなサイズでひとたび M 原子が内包されると、 Ag_n^+ クラスターと同様に NO_2 付加物が生成した。反応中間体の検出から反応速度係数の評価まで、反応カイネティクスの詳細を解明した本研究は国際的に高く評価され、原著論文 [Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 22947 (2021)] が PCCP Hot Article に選出された。

第 4 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、火星表面でのメタン減少の起源を解明する目的で、鉄酸化物クラスターとメタン分子との反応実験を開始した。

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

昨年度に開発を進めた光電子イメージング分光の実験装置を本格稼働させた。特に、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となった。この実験を、まず銀クラスター負イオン Ag_n^- に適用した。20 量体まで ($n \leq 20$) を測定し、価電子が 19 個の Ag_{18}^- から放出される光電子の角度分布が脱離レーザーの偏光方向に強く偏っていることから、19 個目の電子が s 軌道を占有し、超原子 2S 軌道の形成を強く示唆する結果を得るなど、金属クラスターの電子構造研究に新たな展開をもたらす成果を上げた。これまでに測定法の開発に関する論文執筆に取り組み、投稿に向けた最終段階まで進んでいる。また、分子科学討論会、レーザー学会、日本化学会年会にて成果発表を行った。その後、測定対象として、課題(1)で発見した安定種 $\text{Ag}_{14}\text{Sc}^-$, $\text{Ag}_{13}\text{Ti}^-$, Ag_{12}V^- を含む添加系負イオン種 Ag_nM^- に着

目し、さらに Ce_n^- , Ce_nO_m^- など種々のクラスター負イオン種を取り上げるなど、研究を大きく展開している。

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

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、光吸収の巨大共鳴で発生する増強された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。この集団電子励起の発現機構は自明でなく、サイズ選別された銀クラスターを対象に、銀原子が集合してナノ粒子に成長する過程における電子の挙動を、我々独自のレーザー分光実験で探究してきた。これまでに、正イオン種 Ag_n^+ について 92 量体まで ($n \leq 92$) の光解離分光を進め、スペクトルのピーク数の推移から、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を議論し、9 月の分子科学討論会にて発表した。本年度は、実験をさらに負イオン種 Ag_n^- に展開し、10 量体以下のいくつかのサイズで測定を行った。負イオン種では、光吸収のエネルギー帯が電子脱離エネルギーと拮抗するため、光吸収後に結合解離と電子脱離とが競合する可能性がある。このような超励起状態の挙動にも注目して研究を進めている。

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て、イオントラップを利用した実験を行っているが、イオントラップの特性評価が課題となっている。そこで、昨年度、イオン光学系の解析ソフトウェア SIMION を高度に活用して、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する手法の開発に取り組み、実験結果を定量的に再現するシミュレーションに成功した。イオン間の反発やイオン-バッファガス間の衝突を考慮した計算に加えて、本年度は、バッファガスの温度を室温から極低温 (10 K) に冷却した際のイオン空間分布の変化までをシミュレーションし、局所的にさらに高密度なイオン蓄積が達成できることなどを見出した。この成果を分子科学討論会で発表し、原著論文の執筆を開始した。

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・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、株式会社コンポン研究所との共同研究で推進している。構成原子の化学状態と反応性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ている。具体的には、銅-酸化セリウム、銅-酸化マグネシウムの 2 種の複合クラスターを取り上げ、前者だけが有すると予想される銅原子の酸化抑制効果の検証実験に取り組んだ。

一方、放射光を利用した磁性研究を、ドイツの放射光施設 BESSY II との共同研究でこれまで進めてきた。研究対象の一つに取り上げた単分子磁石として知られる Mn_{12} 核錯体は、従来、結晶状態での磁性研究が行われてきたが、一分子の磁性測定は極めて困

難なために、真に単分子の状態での磁性は明らかでなかった。この問題に対して、本共同研究で実現したイオントラップを利用した気相クラスターの X 線磁気円二色性

(XMCD) 分光を、この Mn12 核錯体分子に適用し、真に単分子の状態で磁石の性質を示すことを実証した。この実験は 10 年ほど前の成果だが、その後、理論的な裏付けを進めた末、ようやく論文発表を果たした [Chem. Eur. J. **28**, e202102592 (2022)]。

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、純水液滴の場合には約 10 ms で凍結するが、蒸気圧の低いエチレングリコール (EG) 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) を昨年までに見出した。本年度は、このテーマに関して科研費 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」が採択され、化学部門・秋山良准教授との共同研究を開始するとともに、EG のほかグリセロール (GL) の混合を試み、ポリオールの混合効果を系統的に研究した。その際、凍結時間の濃度依存性などの測定には大量のデータ処理を伴うため、液滴凍結の画像判定を機械学習で自動化し、解析の効率化を図った。さらに、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レーザー波長 (whispering gallery mode) を利用する精密測定法の検討に着手した。成果発表を、分子科学討論会および日本化学会春季年会にて行った。

参考 URL：

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