

量子化学研究室

寺寄 亨 教授、堀尾琢哉 准教授、Olga Lushchikova 助教 (ダバーティ促進枠)

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。

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。

1-5. 大学院教育科目「フロンティア科学 II」(対象:大学院修士課程、担当:Lushchikova)

主に留学生を対象に、ナノテクノロジーを題材とした2コマの英語講義を行った。第1回では、量子サイズ効果を基礎とするナノテクノロジーの発展の歴史を概観した後、フラーレン C_{60} に代表される構成原子の数を精密に制御した極微小粒子「クラスター」を紹介した。第2回では、これらクラスターについてさらに詳しく掘り下げ、生成法、質量分析法、レーザー分光法、衝突誘起反応法など実験手法の解説に続き、特に金属クラスターに着目して、特徴的な幾何構造、電子構造、化学反応性の研究事例を紹介した。これらを通して、ナノ物質科学のフロンティアを学ぶ機会を提供した。

2. 学生実験

「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。

3. 研究指導

研究室では、学部4年(5名)、修士1年(3名)、修士2年(4名)、博士2年(1名)が在籍した。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の実技を体験し、真空部品や装置の設計・製作の基礎を身につけた。学部学生は、銀クラスターの光電子イメージング分光とその異元素添加種の光解離分光、ならびに量子化学計算による構造・スペクトル・波動関数の解析に取り組み、卒業論文をまとめた。修士1年の学生は、銅やアルミニウムの金属クラスターの光解離分光・光電子イメージング分光に取り組んだ。修士2年の学生は、銀クラスターの正・負イオン種と添加する元素種ごとにテーマを設定し、光解離分光と光電子イメージング分光を実験手段として電子構造・幾何構造を特徴づける研究を推進した。正二十面体型など高対称性クラスターの系統的な探索や、超原子軌道の軌道角運動量成分を定量評価する理論解析にも取り組んで、それぞれ修士論文をまとめた。博士2年の学生は真空中の液滴の凍結過程をテーマとし、水-ポリオール混合溶液の凍結時間測定に関する論文発表を行ったとともに、分子動力学シミュレーションによる凍結過程の解析を推進した。

成果の発表では、学生を筆頭著者とする原著論文 2 報、総説 1 報を発表したほか、ナノ学会（5 月）、Mini-Symposium on Liquids（7 月）、分子科学討論会（9 月）にて、学生が延べ 9 件のポスター発表を行った。ナノ学会大会で修士 1 年、分子科学討論会で修士 2 年の学生がポスター賞を受賞したことは、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、英文の Tutorial 論文を輪読して、研究の基礎固めとともに英語力を養った。

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、ナノ秒・フェムト秒のレーザー光源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〉

金属／金属化合物／合金種のクラスターに着目し、構成原子数が正確に定まったサイズ選別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は、元素戦略に貢献する新物質としての期待が高い。触媒を代表とする化学反応では、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、宇宙空間での化学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など最先端の実験手段で、構成原子の数と組成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、真空中に生成した液滴の物性研究に取り組んだ。

これらを推進する研究プロジェクトとして、科学研究費助成事業で前年度までに採択された基盤研究(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)、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)、挑戦的研究(開拓)「気相-液相融合によるナノ物質科学の新開拓: クラスターマテリアルの創製」(代表者・寺寄)を継続した。また、複数の民間助成金(代表者・堀尾)を獲得し、支援を受けた。

成果の発信では、原著論文 5 報と総説 1 報を発表した。また、国際会議招待講演を AsiaNANO 2024 (9 月、インド)、International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (ICEAN 2024) (11 月、オーストラリア)、Symposium on Advances in Cluster Science, Nanobiotechnology, and Energy Materials (11 月、韓国)で行った。このほか、ナノ学会(5 月)、化学反応討論会(6 月)、Mini-Symposium on Liquids (7 月)、分子科学討論会(9 月)、日本化学会春季年会(3 月)で、計 13 件の口頭およびポスター発表を行った。とりわけ、ナノ学会および分子科学討論会で学生がポスター賞を受賞するなど、研究成果が高く評価されたことを特筆する。

〈研究成果〉

課題(1): 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

独自に開発を進めてきた光電子イメージング分光装置で、サイズ選別された種々のクラスター負イオン種を測定対象として研究を推進した。昨年度、5 族元素を添加種としたクラスター $M@Ag_{12}^-$ ($M = V, Nb, Ta$)に着目し、これらいずれもが 18 個の価電子で 1D 軌道が充満した電子配置 $(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}$ を取り、13 個の原子で正二十面体型構造を形成することを突き止めた。本年度、まずこの成果に関して、原著論文“Photoelectron imaging signature for selective formation of icosahedral anionic silver cages encapsulating group 5 elements: $M@Ag_{12}^-$ ($M = V, Nb, \text{ and } Ta$)”を発表し [J. Phys. Chem. Lett. **15**, 4327 (2024)]、さらに総説「13 原子かつ 18 価電子で誘発された正二十面体型金属クラスター超原子の選択的気相合成: 光電子イメージングによる同定」を解説記事として寄稿した [ナノ学会会報, 第 23 巻第 2 号, 41 (2025)]。

一方、価電子数 19 のクラスターに関して、 Ag_{18}^- や $Ag_{15}Sc^-$ の電子配置を従来のモデルでの理解と同様に $(1S)^2(1P)^6(1D)^{10}(2S)^1$ と先行研究で同定したが、この研究を Al クラスターに拡張した。Al 原子は価電子 3 個をもつため、 Al_6^- が価電子数 19 に相当する。光電子イメージを解析した結果、最外殻軌道は $2S$ とは見なせず、電子配置はむしろ $(1S)^2(1P)^6(1D)^4(2S)^2(1D)^5$ と結論された。定説に基づく予想とは異なるこの成果を報告した学生が、ナノ学会第 22 回大会にて「若手優秀ポスター発表賞」を受賞した。

さらに Ag クラスターへの異元素添加について、昨年度に、同数の価電子を持つ 3 族 Sc と 13 族 Al の添加種を実験して類似点・相違点等の特徴を掴んだが、本年度、それぞ

れ同族の Y, B の添加を試みた。その結果、内包されやすい 3 族元素に対して、13 族元素の原子は表面に結合する傾向があることなど、同族元素に共通した挙動を見出した。

ここまで固定波長のレーザーで光電子イメージングを行ってきたが、特に P 軌道や D 軌道の同定には、励起波長を変えながら光電子画像を取得する実験が求められる。そこで、 $(1S)^2(1P)^2$ の電子配置を持つと考えられる負イオン種 Ag_3^- を対象に、509 から 310 nm までの励起波長で測定を行い、1P 軌道から脱離する光電子の異方性の特徴を捉えた。理論解析で定性的には説明できたが、定量性には課題が残った。さらに 520 nm では、励起状態 S_1 経由の光電子脱離が観測され、励起状態分光の一步を踏み出した。これらの成果に関して、まず測定手法について、原著論文“Anion photoelectron velocity-map imaging using a tunable laser at a 100 kHz repetition rate”を発表した [J. Chem. Phys. (Brief Report) **162**, 026101 (2025)]。続いて、解析までの成果を原著論文“Photoelectron imaging spectroscopy of Ag_3^- in the S_0 and S_1 states”にまとめ、J. Chem. Phys. 誌に投稿した。同様の実験を、さらに Ag_n^- ($n = 3, 5, 7$) へも展開している。

さて、超原子軌道の同定は、S 軌道的、P 軌道的など、これまで定性的な同定にとどまっていたが、1D 軌道や 2S 軌道への各軌道角運動量成分の寄与を定量化する理論手法の構築に取り組み、AMP 法 (Angular Momentum Projection 数値積分法) の開発を昨年度から進めてきた。本年度そのプログラムが完成し、軌道角運動量成分の混合割合を算出して、超原子軌道の S 性や P 性を定量化することが可能となった。この成果を学会発表した学生が、第 18 回分子科学討論会にて「優秀ポスター賞」を受賞した。

課題(2)：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

遷移金属原子を添加した Ag クラスター Ag_nM^+ に着目し、前年度までに行った $M = Sc, Co, Ni$ に加えて、V, Mn 添加種の紫外-可視スペクトルを光解離法により測定し、電子遷移の帰属と電子構造・幾何構造の解析を行った。特に、原子数を 13 個に揃えた $Ag_{12}M^+$ と、価電子数を 18 個に揃えた Ag_nM^+ を、それぞれ相互に比較した結果、とりわけ特徴的な Mn 添加種を見出した。即ち、 $Ag_{12}Mn^+$ は極めて鋭い単一の吸収スペクトルを呈し、光電子イメージング実験で見出した $Ag_{12}V$ など (13 原子かつ 18 価電子の負イオン種) と同様に、正二十面体構造を示唆する結果を得た。

一方で、Sc 添加種 Ag_nSc^+ については、3 族 Sc と同様に 3 個の価電子を持つ 13 族 Al を添加した Ag_nAl^+ のスペクトル測定を進め、それらを対比する研究を行った。その結果、課題(1)に記した負イオン種と同様に、内包されやすい 3 族元素に対して、13 族元素の原子は表面に結合する傾向があること、また無添加の Ag_n^+ のスペクトルとの比較において、異元素添加に応じたスペクトルのシフトが超原子軌道の軌道エネルギーの変化に対応することを見出した。

さらに添加原子を他の典型元素にも展開し、Ge 原子を添加した Ag_nGe^+ ($n = 4 \sim 9$) の光解離分光を行って、Ge 原子が Ag 原子とともに超原子軌道の形成に寄与する様子を

明らかにするとともに、光解離生成物の解析も通して、価電子 8 個を持つ Ag_5Ge^+ を電子配置 $(1\text{S})^2(1\text{P})^6$ の安定種と同定するなどの成果を得た。

また、Ag と同族の Cu クラスタについて、昨年度に測定した 8~14 量体の光解離スペクトルの解析を進め、電子遷移の帰属と幾何構造の解析から、原子を一つずつ付加してゆくクラスタの成長過程を議論した。

一方で、昨年度、 Ag_n^+ クラスタの光応答のサイズ依存性に関する研究で、河野聖が博士論文をまとめた。本年度はその論文投稿を進め、まず第一報として、サイズの増加とともに多光子過程が支配的となり、光解離スペクトルが非線形性を帯びること、さらに、光共振器を用いた測定手法で光解離に依らない直接的な吸収測定を実現し、線形な吸収スペクトルを得たことに関して、原著論文“Photoabsorption of silver cluster cations in an ion trap: nonlinear action spectra via multi-photon dissociation vs. directly-measured linear absorption spectra”を発表した [Nanoscale 17, 4408 (2025)]。引き続き、続報に取り組んでいる。

課題(3)：金属／金属化合物クラスタの反応性と電子構造

前年度までに、宇宙空間での分子進化の観点から金属酸化物クラスタを触媒とする C1 化学に着目した研究に取り組み、一例として、 Fe_nO_m^+ クラスタとメタン分子 (CH_4 および重水素置換体 CD_4) との反応実験を行った。この研究は、火星大気でメタン濃度の急激な減少が観測されたことに注目し、その起源を解明する目的で行ったが、実験の結果、クラスタへのメタン分子吸着と脱水素が観測され、その反応速度で火星表層でのメタン減少の速さを説明できることを見出した。この成果に関して、原著論文“Reaction of size-selected iron-oxide cluster cations with methane: A model study of rapid methane loss in the Mars' atmosphere”を発表した [Phys. Chem. Chem. Phys. 26, 14684 (2024)]。

一方で、Ag クラスタに Sc もしくは Al 原子を添加したクラスタ Ag_nM^+ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Al}$) の反応性を O_2 分子との反応実験で測定し、そのサイズ依存性を追跡した。その結果、Ag 原子数に応じた偶奇性が反応性に現れ、その偶奇による変化は Sc と Al とで同様だった。このことから Sc, Al 双方の価電子 3 個はいずれも非局在化していると結論した。

課題(4)：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。特に蒸気圧の高い水液滴は、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が、水液滴に不揮発性のエチレングリコールを少量混合すると凍結が遅延する現象を、前年度までに見出してきた。さらに、分子内の OH 基の数が異なるポリオール種として、キシリトール、グリセロールを混合した実験を行い、同じモル分率であれば、分子種にはほとんど依存しない結果を得てきた。本年度、これらの実験結果を整理

して論文執筆を進め、原著論文“Freezing delay of water droplets in a vacuum caused by polyol addition”を発表した [Chem. Lett. **53**, upae222 (2024)]。

この実験では、真空中で液滴発生後、時々刻々のレーザー散乱光を画像観察しながら、凍結で生じる表面の凹凸に起因する画像変化を捉え、凍結した液滴の割合を時間を追って記録して凍結曲線を描く。この凍結曲線は、凍結核生成速度の温度依存性のデータをもとに数値シミュレーションで解析できる。水液滴ではこの数値解析が実験結果を良く再現するが、ポリオールを混合した液滴では凍結核生成速度のデータが不足している。そこで、化学部門・秋山良准教授の協力を得て、分子動力学計算による凍結核生成速度の解析を昨年度に引き続いて推進した。

一方、真空中に生成した水液滴のダイナミクスについて、発生直後の液滴形状変化の超高速カメラによる観察、液滴外周に共鳴するラマン散乱光の **Whispering gallery mode (WGM)** を利用した液滴径の精密測定、レーザー散乱光による凍結判定と凍結核生成速度の解析、超高速カメラによる凍結時の液滴分裂の観察を行い、昨年度、飯田岳史が博士論文で報告した。本年度、その論文投稿に向けた準備を進めた。

参考 URL：

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