

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. 「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。

3. 研究指導

研究室では、学部4年(3名)、修士1年(5名)、修士2年(1名)、博士1年(1名)、博士3年(2名)が在籍した。コロナ禍の影響で昨年まで開催中止が続いていた理学部工場での金属加工実習が再開し、これまで未受講だった学生が受講し、金属加工の実技を体験して真空部品等の設計・製作の基礎を身につけた。学部学生は、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・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、特に異元素をドーピングした銀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みとともに、高対称性を持つクラスターの系統的な探査を行った。修士2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取り組みで修士論文をまとめた。博士1年の学生は、修士課程から引き続いて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の実験を進めるとともに、分子動力学シミュレーションによる凍結過程の解析を開始した。博士3年の学生は、イオンの軌道シミュレーションの研究を引き続き進めるとともに、真空中の液滴のダイナミクスに関して、超高速カメラを取り入れた液滴振動の観察や、Whispering Gallery Mode を利用した液滴径の精密測定に取り組み、「真空中のイオンビーム制御と液滴ダイナミクスの探究：計算機活用による実験支援」の題目で博士号を取得した。体調不良の影響で在学期間を一年延長した学生も博士論文の執筆に取り組み、「銀クラスター正イオンの光応答特性の実験および理論的研究：サイズ成長に伴う幾何構造の変化と集団電子励起の発現」の題目で博士号を取得した。

成果の発信では、ナノ学会(5月)、化学反応討論会(6月)、The 8th Asian Spectroscopy Conference (ASC2023)、International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 21)、International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan、分子科学討論会(いずれも9月)、The 17th DAE-BRNS Biennial Trombay Symposium on Radiation & Photochemistry (TSRP-2024)、レーザー学会(いずれも1月)、日本化学会春季年会(3月)など、国内外の学会で成果発表を行った。なお、化学反応討論会にて修士1年の学生が Best Poster Prize 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、『これからはじめる量子化学』（オーム社）をテキストとして、物理・数学の基本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、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種は、元素代替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、真空中に生成した溶媒液滴の物性研究に取り組んだ。

これらの研究への支援として、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)、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)を継続し、新たに挑戦的研究(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)を開始した。また、複数の民間助成金(代表者・堀尾)を獲得し、これらの資金に基づいて研究を推進した。

〈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ている。まず対象とした銀クラスター負イオン Ag_n^- 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。昨年度までに 20 量体 ($n=20$) までの測定を行って、電子配置 $1S^2 1P^6 1D^{10} 2S^1$ が予想される価電子 19 個の Ag_{18}^- について、最外殻から脱離した光電子の放出角度分布が p 波の特徴を示したことから、超原子 2S 軌道の形成を裏付けた。さらに測定対象を広げて行ったスカンジウム添加種 Ag_nSc^- についても、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。本年度、これらの成果をまとめて原著論文“Probing superatomic orbitals of Sc-doped and undoped silver cluster anions via photoelectron angular anisotropy”を発表した [J. Phys. Chem. Lett. 14, 4011 (2023)]。

一方、価電子 18 個のクラスターは $1S^2 1P^6 1D^{10}$ の電子閉殻構造をとると期待され、さらに原子数が 13 個であれば、正二十面体型など、幾何学的な安定性も期待される。この点に着目し、第 5 族元素を添加種としたクラスター $\text{M}@\text{Ag}_{12}^-$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) の光電子イメージング実験を行い、これらいずれもが縮重した 1D 軌道と大きな電子束縛エネルギーを示すことから、1D 軌道が充満した正二十面体型であることを突き止めた。この成果を学会発表した修士 1 年の学生が、第 38 回化学反応討論会にて「Best Poster Prize」を受賞した。さらに、原著論文を J. Phys. Chem. Lett. 誌に投稿した。

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れらの成果に基づいて、添加種を遷移金属に限定せず、3 族 Sc の代わりに同数の価電子を持つ典型金属 13 族 Al を添加するなど、多様なクラスター種へ研究を展開した。修士 1 年の学生が、 Ag_nM^- ($\text{M} = \text{Al}, \text{Sc}$) の成果を、ナノ学会および分子科学討論会にてポスター

発表した。また、純粋な Al クラスタ負イオン Al_n^- の実験も開始し、予備的な結果で学部4年生が卒業論文をまとめた。

さらに、超原子軌道を定量的に解析する目的で、Angular Momentum Projection 数値積分法の開発を新たに開始し、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んだ。学部4年生の一人が、この開発に協力して卒業研究を行った。

一方で、実験装置の改良の一環として、撮像部を従来の CMOS カメラからイベント駆動型イメージセンサーに更新し、光電子画像の分解能向上など、イメージング実験のさらなる高度化に向けた装置開発を行った。光電子画像の高速取得や、重心演算を用いた画像分解能の向上を修士2年の学生が担当し、修士論文をまとめた。また、学会発表を分子科学討論会ならびにレーザー学会にて行った。

課題(2)：レーザー吸収分光による金属クラスタの電子構造研究

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。この成果について、博士課程3年・河野 聖が、クラスタの光応答理論の専門家である安池智一教授（放送大学）からも指導を受けながら実験結果の解析を進め、博士論文「銀クラスタ正イオンの光応答特性の実験および理論的研究：サイズ成長に伴う幾何構造の変化と集団電子励起の発現」を執筆して学位を取得した。

一方、前年度までに実験を進めてきた負イオン種 Ag_n^- ($n=3\sim 19$) について、可視～紫外領域の光解離・脱離スペクトルの解析を進め、連続状態とともに垂直脱離エネルギー以上のエネルギー領域に現れる束縛励起状態を含めた電子遷移の帰属のほか、球形や楕円体など、サイズによって変化するクラスタの形状とスペクトルの形状との間の相関に関して成果をまとめ、原著論文“Photodestruction action spectroscopy of silver cluster anions, Ag_n^- ($N=3-19$), with a linear ion trap: Observation of bound excited states above the photodetachment threshold”を発表した[J. Phys. Chem. A **127**, 6063 (2023)]。

さらに、遷移金属添加種 Ag_nM^+ ($M=Sc, Co, Ni$) に光解離実験を展開し、量子化学計算による構造最適化・スペクトル計算と合わせて、電子構造・幾何構造の解析を進めた。これらの成果を、修士1年の学生を中心にナノ学会、化学反応討論会、分子科学討論会で発表した。また、銅クラスタ Cu_n^+ ($n=8\sim 13$) の実験・解析も開始し、学部4年生が卒業論文をまとめた。

課題(3)：金属／金属化合物クラスタ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。これまで、s 電子が支配的な Ag クラ

スターに対して、開殻 3d 遷移金属 ($M=Sc\sim Ni$) をドーブした正イオン種 Ag_nM^+ および負イオン種 Ag_nM^- 、またランタノイドをドーブした Ag_nCe^+ 、 Ag_nSm^+ に注目して、s-d 電子間および s-f 電子間の相互作用による反応性変化の探究を網羅的に進め、論文発表までを行ってきた。一方で、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 化学に着目した研究にも取り組んだ。一例として、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、 $Fe_nO_m^+$ クラスターとメタン分子 (CH_4 および重水素置換体 CD_4) との反応実験を進めた。その結果、クラスター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。この成果を原著論文“Reaction of size-selected iron-oxide cluster cations with methane: A model study of rapid methane loss in the Mars' atmosphere”としてまとめ、Phys. Chem. Chem. Phys. 誌に投稿した。

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解析

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だ。具体的には、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したほか、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のシミュレーションを行い、これらの成果を原著論文“Ion trajectory simulation of linear multipole ion traps for analysis of spatial ion distribution”として発表した [Mol. Phys. **122**, e2259013 (2024)]。また、この研究に取り組んだ博士課程3年・飯田岳史が、液滴のダイナミクス研究と合わせて博士論文「真空中のイオンビーム制御と液滴ダイナミクスの探究：計算機活用による実験支援」を執筆し、学位を取得した。

課題(5) : X線吸収分光による金属クラスターの磁性研究

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) 分光で磁性研究を進めてきてきた。本年度は、Co 原子をドーブした Ag クラスター Ag_nCo^+ ($n=2-15$) について、 $n=9$ までは Co 原子がクラスター表面に存在して磁気モーメントを持つが、 $n\geq 10$ では Co 原子が内包されて磁気モーメントも消失する現象を見出した成果を、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“Magnetic nanodoping: Atomic control of spin states in cobalt doped silver clusters”を発表した [Phys. Rev. Research **5**, 033103 (2023)]。

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。特に水液滴は、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。この蒸発冷却過程での蒸発速度を測定する手段として、液滴外周に共鳴するラマン散乱光の Whispering-gallery mode (WGM) を利用して液滴径の精密測定を行った。この方法で初期直径 40 μm の水液滴を測定し、Knudsen の蒸発速度理論と合致する蒸発速度を得た。また、凍結に至る過冷却深部では、時間を追って撮像したレーザー光の散乱画像に対して、深層学習で自動化された画像判定を適用して樹状結晶の形成時刻を特定し、凍結核生成速度を算出した。これらの測定値は、これまで報告のない温度領域 232–235 K の均質凍結核生成速度を与える成果となった。一方、超高速カメラを利用して発生直後の液滴の形状変化を観察し、四重極振動を捉えた。この振動の周期から表面張力を、振幅の減衰時間から粘性をそれぞれ評価し、大気中に比べ真空中で、つまり室温よりも過冷却領域で、表面張力と粘度がともに増加する結果を得た。これらの成果は、ナノ学会、日本化学会年会での発表とともに、博士課程 3 年・飯田岳史が上述の課題(4)の成果と合わせて博士論文にまとめ、学位を取得した。

一方で、水液滴に微量のポリオールを混合すると凍結までの所要時間が延びる現象を、前年までに見出してきた。この現象を数値シミュレーションで再現する際、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解析を進めた。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。この成果を、修士 2 年の学生が日本化学会年会にて発表した。

参考 URL :

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

なお、特任助教・山口雅人は、2023 年 7 月 1 日付にて東京大学大学院総合文化研究科・助教として転出した。また、助教・荒川 雅は、本年度末 (2024 年 3 月 31 日) をもって異動し、本理学研究院地球惑星科学部門・准教授に着任することとなった。