

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 4 月 19 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23245006

研究課題名(和文) 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

研究課題名(英文) Reaction and assembly processes of gas-phase clusters in solvents

研究代表者

寺寄 亨 (Terasaki, Akira)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60222147

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,700,000円

研究成果の概要(和文)：原子分子クラスターを構成要素とする結晶など、組織的な構造を持つクラスター集積体の創製を狙いとして、気相金属クラスターの液相への注入法の開発と液相を構成する溶媒分子との反応研究を行った。具体的には、(1)金属クラスターを溶媒分子クラスターで捕獲する実験装置の開発、(2)真空中の液滴発生・捕捉法の開発、(3)溶媒性分子雰囲気下での反応研究に取り組んだ。主な成果として、金、銀、アルミニウムのクラスターの溶媒和構造形成や錯合体形成において特徴的な反応過程を見出した。さらに、真空中の液滴の蒸発冷却過程を時間を追って観察し、液相から固相への相転移現象の解析に成功した。

研究成果の概要(英文)：This research project was conducted for development of novel experimental techniques, which allow gas-phase metal clusters to meet wet chemistry in liquids. The project focused on the following three topics. (1) We have developed an experimental setup for capture of metal clusters into a molecular cluster, which models a liquid solvent. (2) We have succeeded in trapping a liquid droplet generated in a vacuum, which prepares a flask for gas-phase molecules and clusters. Evaporative cooling processes of water and ethylene glycol droplets were observed for tens of seconds, where their thermodynamical features were analyzed. (3) Reaction processes of metal clusters were investigated in solvent molecular gases. For example, formation processes of hydrated-alumina clusters were elucidated for aluminum cluster ions upon reaction with coexisting oxygen and water molecules. These achievements present a milestone toward assembly of clusters for crystalization and functionalization.

研究分野：ナノ物質科学

キーワード：金属クラスター 真空中液体 イオン-分子反応 分子吸着 溶媒和 溶液物理化学 ナノ材料

### 1. 研究開始当初の背景

原子数(サイズ)を正確に制御した原子分子クラスターを対象とする物性・反応性研究は、究極のナノ物質科学として、次世代を切り拓く基礎科学上の重要性が高まっている。とりわけ金属元素から成るクラスター(金属クラスター)について電子構造・幾何構造の研究が進み、原子1個の違いで劇的に変化する数々の特異な電子物性が明らかにされてきた。これらの特徴から、従来の金属ナノ粒子を基盤とした触媒材料や磁性材料などをさらに進化させる新規物質として重要視され、元素戦略の視点からも注目されている。このように、特殊な物性を持つクラスターを構成素材とした新しい機能材料の創製が期待され、クラスターの結晶化など、その実現に向けた要素技術の開発が待望されている。

金属クラスターの機能化について、従来、固体表面上に担持するソフトランディング法の開発が有力な手段として進められてきた。これら担持クラスターは、固体では不活性な金(Au)のクラスターが固体表面からの電子移動を引き金として触媒活性を示すなど、単純には予測できない現象が報告されてきた。ただし、表面上でクラスターを規則正しく配列することは難しい状況である。

次の段階として、クラスターを組織的に配列して機能性を発現させることが大きな課題であるが、その実現は容易ではない。クラスターのソフトランディング法では、吸着したクラスターが比較的ゆっくり拡散し、専らフラクタル構造に成長することが報告されており、組織的に配列された構造体の生成は難しい。つまり、分子線エピタキシー(MBE)や化学気相成長法(CVD)のように原料の原子・分子が基板上で十分に動き回って最安定構造を探索し結晶化するプロセスが、拡散が遅いクラスターでは困難と考えられる。この問題を克服する手段として、もしも液相環境を利用することができれば、クラスターの移動性が高まり、結晶成長が可能になるだろうと考えた。

クラスター結晶については理論研究が先行して進められ、例えば、 $KAl_{13}$  結晶の存在が予測されている。しかしながら、実験研究ではこのような結晶成長の試みは無く、 $KAl_{13}$  分子がイオン結合性であることが報告されたにとどまっている。ここで  $Al_{13}^-$  イオンは  $Cl^-$  と類似の電子構造を持つ特異的に安定なクラスターイオン種として知られており、液相環境が利用できれば、 $Na^+$  と  $Cl^-$  の水溶液から  $NaCl$  塩が析出するように、 $K^+$  イオンが共存する溶液内でイオン性結晶  $KAl_{13}$  を生成することが期待される。この新規  $KAl_{13}$  結晶が通常のイオン結晶のように絶縁体であるか、もしくは  $Al$  クラスターの存在のために金属性を示すのかなど、その物性に興味を持たれる。また、 $K$  と  $Al$  はそもそも合金を形成しない元素の組み合わせであり、新しい合金相という物質の新形態を創り出す意味でも、学

術的価値の高い研究課題である。

以上の背景から、飽和水溶液中で溶質が析出し結晶成長することにヒントを得て、気相クラスターを液相に導入し集積化することを着想した。クラスターを気相生成する利点は、質量分析法で原子数を任意に制御できることにある。液相合成の利点は、クラスターの運動が容易な点と、界面活性剤等の導入でクラスター間の相互作用の強さを制御して癒着等を防ぐことが可能な点である。これら両者の利点を生かした新しい方法論で、従来に無い全く新しい物質の創出に挑む段階が到来したと考えた。

### 2. 研究の目的

原子分子クラスターを構成要素とする結晶など、組織的な構造を持つクラスター集積体の創製を狙いとして、気相クラスターの液相注入法の開発と液相を構成する溶媒分子との反応研究を行った。具体的には、

- ・第1に、気相中で生成したクラスターを液相溶媒に注入する手段として、イオントラップに捕捉した金属クラスターを溶媒分子クラスターで捕獲する実験装置の開発、
- ・第2に、液相を利用したクラスター集積に向けた真空中の液滴発生・捕捉法の開発、
- ・第3に、液相を構成する溶媒分子との金属クラスターとの反応研究

に取り組んだ。これらの開発と研究でクラスターの気相生成法と液相反応法とを融合し、液相中の反応ダイナミクスに立脚した新しい原理の合成手段を開拓して、元素代替化学など、波及性の高い物質科学の新展開に先鞭をつけることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 金属クラスターの発生と溶媒クラスターへの注入装置の開発

高強度の金属クラスターを発生し、サイズ選別後に線形イオントラップに捕捉する。ここに溶媒となる分子クラスターを照射し、金属クラスターを捕獲する。生成物を質量分析計で分析し、反応過程を解析する。このための実験装置を設計、製作した。

#### (2) 真空中での液滴発生と捕捉

液滴を真空中に簡便に導入するために、従来の先行研究のように大気中で発生した液滴を真空中に引き込むのではなく、真空中で液滴を発生する手法を開発した。さらに、発生した液滴を帯電させ、イオントラップに捕捉する技術開発を行った。これらの開発を経て、真空中の液滴の蒸発冷却過程を時間を追って観察し、液滴サイズの変化や凝固に至るまでの時間など、熱力学過程を解析した。

#### (3) 金属クラスターと溶媒分子との反応研究

材料科学の視点から関心を持たれるアルミニウムや金、銀のクラスターを主に取り上げ、窒素分子、水分子、酸素分子、一酸化炭

素分子など、活性の異なる種々の気相分子との反応実験を行い、溶媒として吸着する過程、金属原子と錯合体を形成する過程、さらに溶媒和や錯合体形成によって誘発される反応など、特徴的な反応過程の探索を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 金属クラスターの発生と溶媒クラスターへの注入装置の開発

設計・製作した実験装置の構成を図1に示す。真空槽内での金属クラスターイオンの発生、イオンガイドによる搬送、用途に応じた異なるタイプの質量分析計、クラスターを蓄積するイオントラップ、溶媒となる分子クラスターの発生源など、装置の設計を練り、設計図面の準備ならびに真空排気系や実験制御用エレクトロニクス部分を構築して自作の装置を完成させた。

A部が金属クラスターイオン源であり、マグネトロンスパッタ型イオン源で金属ターゲットをスパッタし、放出された金属原子・イオンを液体窒素温度のHeガス雰囲気下で凝集させクラスターを発生した。金属ターゲットを分割して複数の異なる元素を同時にスパッタして、合金クラスターの生成が可能であることも実証した。発生したクラスターは八極子イオンガイドで搬送した。B部には、連続ビームとして発生されたクラスターを効率よくサイズ選別するために、四重極質量分析計を配置した。サイズ選別後のクラスターの強度は電流量に換算して100 pAを超え、世界でも最高レベルの強度を達成した。こうして発生して原子数を選んだ金属クラスターイオンを、C部の長さ30 cmのイオントラップに蓄積した。後述の分子クラスタービームとの空間的な重なりをよくするために、イオンが中央部に分布する四重極型とした。イオン密度は、イオン間の電荷の反発で制限される最高密度（空間電荷制限密度）に相当する $10^7 \sim 10^8 / \text{cm}^3$ を達成し、通常のビーム状のクラスターに比べて1万倍以上の高濃度に達した。蓄積したクラスターにD部で発生した溶媒分子クラスターのビームを照射して金属クラスターを捕獲し、それに伴う溶媒和や反

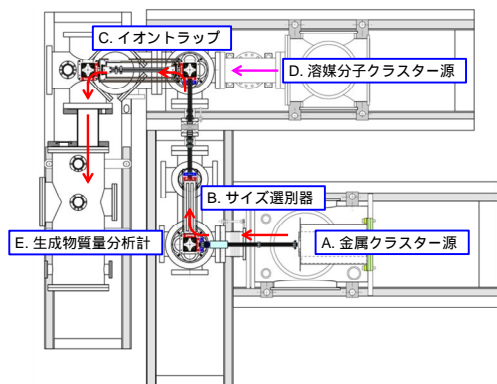


図1. 設計・製作した金属クラスター・溶媒クラスター反応実験装置

応を観測する設計とした。イオントラップ内の反応で生成した生成物イオンは、トラップから引き出した後、E部の質量分析計で同定する。多くの異なる質量数を持つ生成物を同時にかつ高速に分析するために、飛行時間型質量分析計(TOF-MS)を自作した。この時、独自のイオン加速部を考案し、連続ビーム状に入射するイオンビームに対しても高い質量分解能を達成した。動作試験の結果、質量スペクトルの高速測定が可能となり、その有用性を確認した。以上の設計に加えて、イオンガイドやトラップを駆動する交流電源の周波数を、大きなサイズではより低周波にするなど適切に調節し、エレクトロニクス系を含めて装置の最適化を図った。以上のように開発した実験装置で、後述の金属クラスター反応実験を行った。

##### (2) 真空内での液滴発生と捕捉の研究

###### 2-1. 装置の開発

上述の溶媒分子クラスターによる金属クラスター捕獲実験装置の開発と並行して、溶媒分子クラスターよりもさらに大きなマイクロサイズの液滴を真空内で扱う技術の開発に取り組んだ。設計・製作した実験装置の概略を図2に示す。液滴は、ピエゾ素子でキャピラリーチューブをパルス的に圧縮するノズルを用いて発生した。ノズルには試料容器から液体が連続的に供給される。内径50  $\mu\text{m}$ のノズルを使用し、噴射と同期して発光するLEDで液滴を照らして、CCDカメラで撮像した。ノズルに近い電極に高電圧を印加して噴射される液滴を帯電させ、Paul型のイオントラップに捕捉する仕組みとした。

真空下での液滴発生のために、通常は大気圧下で使用するこのノズルを、真空槽に挿入して、真空内に液滴を直接噴射する設計とした。先行研究では、大気圧下で発生した液滴を、大規模な差動排気系を介して真空中に引き込んでいたために、大型の真空ポンプ等の巨大な装置を要していた。本研究の設計が想定通りに働けば、一気に装置の小型化を図れると考えた。特に工夫を凝らした点は、次の2点である。第1に、液体試料容器が大気圧の状態では液体が真空中に引き込まれて連

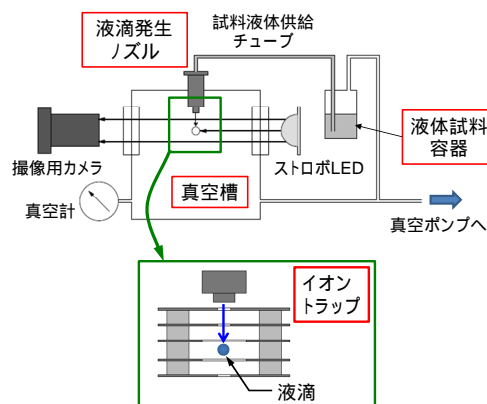


図2. 真空用に開発した液滴発生・捕捉装置

続的に流入してしまうため、試料容器内を減圧し、液体の蒸気圧程度に保つようにした。第2に、減圧下では液体が容易に沸騰し、ノズル内に気泡が発生して液滴の発生が阻害されることが分かったため、供給する液体を凝固はしないように、なるべく冷却して蒸気圧を低く保つようにした。その他にも3年以上をかけて種々の改良を続けた結果、現在までに、1 Pa 程度の真空内に、エチレングリコール液滴のほか、水液滴を発生することに成功した。

一方で、液滴の捕捉にも試行錯誤を要した。大気中では、大気との摩擦で液滴が次第に減速されるため、静止状態でトラップすることが容易であった。ところが、真空中では摩擦による減速が働かず、電場を印加して静電的に減速した。それでも運動エネルギーを完全にはゼロにできず、トラップの中心近傍を周期的に動く軌道でのトラップに漸く成功した。

## 2-2. 液滴の蒸発過程の研究

発生直後の液滴は液相状態を保っているに違いないが、真空中では液滴を構成する分子の蒸発に伴って冷却が進み、いずれ凝固すると推測される。ところが、凝固に至るまでの時間はどの程度か、それまでに液滴はどの程度小さくなるのか、という基本的な問題も自明ではなく、これら真空中の液滴の挙動の研究に取り組んだ。

真空中の液滴の特徴を捉えるために、まず、大気中の液滴の挙動を観察した。実験は、蒸気圧が比較的低いエチレングリコール液滴と、比較的高い水液滴について行った。大気中で室温に保たれた液滴からは、一定の蒸気圧で分子が蒸発する。蒸気圧の高い水液滴がエチレングリコールよりも速く蒸発するという時間スケールの違いはあるが、液滴の表面積と時間との関係測定すると、どちらも直線的に減少する共通の特徴を示した。この挙動は、分子の蒸発が表面積に比例して拡散的に起きるといふ分子運動論に基づく考え方で説明できることが明らかになった。

一方、真空中では、エチレングリコールの場合、初期の1秒程度の時間で急速な蒸発が進み、液滴径が5%程度減少した。理論的なシミュレーションでは、蒸発に伴う冷却でこの時点で温度が過冷却状態にまで低下するので、さらには蒸発が進まず、液滴径は一定に保たれると予想された。ところが、実際に観察を続けるとさらに液滴径が減少し、50秒後には元の60%ほどの大きさになった。このことについてさらに考察を行った結果、室温の真空槽からの輻射によって液滴が加熱され、温度がほぼ一定のまま蒸発を続けたものと推論した。この50秒間にわたって液滴が凝固せずに液相を保ち続けたことを、レーザー光を照射して散乱光に偏光解消が見られないことを確かめて突き止めた。当初、真空中で液滴を凝固させずに液相に保つには、赤

外レーザーの照射など積極的な加熱が必要と考えていたが、エチレングリコールの例のように室温の熱輻射程度でそれを実現できることは、予想外の発見だった。

次に、真空中の水液滴に研究を進めた。当初、真空中ではトラップが難しかったため、噴射した液滴の観察点をノズルから遠ざけながらレーザー偏光解消測定を行って変化を追ったが、観測時間が8msまでに制限され、その間には凝固は見られなかった。しかしながら、多くの装置改良を経てトラップに成功した結果、約30ms後に凝固に至る挙動を捉えることができた。この時、液滴径はおよそ3%減少した。蒸発冷却過程の理論シミュレーションからは、8ms後には自発凍結温度に近い240K程度の過冷却状態に達していると予想されたが、均一核形成速度が律速となって凝固に至っていないと結論した。

これらエチレングリコールと水の例に見られるように、真空中の液滴の冷却過程では凍結核形成に要する時間や熱輻射による加熱など、内的小および外的な要因によって単純な予測よりも長く液相を保つことが明らかになり、真空中での液体利用に向けて今後さらに研究を進めるべき重要性を示す成果を上げた。

## (3) 金属クラスターと溶媒分子との反応

クラスターの液相注入の初期過程に関して、金属クラスターの溶媒和を念頭に実験を行った。具体的には、サイズ選別された金属クラスターをイオントラップに捕捉し、窒素分子や水分子が逐次的に吸着する過程と、引き続き反応を調べた。代表的な成果を3つ取り上げて報告する。

### 3-1. 窒素分子による銀クラスターイオンの溶媒和過程

イオン種への分子吸着過程は、気相でのイオン-分子反応や液相での溶媒和過程の初期過程を議論する上で基本となる研究課題である。特に溶液中では、化学反応性が第一溶媒和圏の構造の影響を受けることが知られており、例として、銀クラスター正イオン  $Ag_N^+$  への窒素分子吸着過程を取り上げ、第一溶媒和圏の形成過程とその構造を調べた。

実験では、室温では吸着現象が見られず、100 K に冷却したイオントラップで、 $Ag_N^+$  の捕捉時間を変えながら、窒素分子が逐次的に吸着する反応の推移を時間を追って測定した。例えば、 $Ag_6^+$  では、最大で3つまで窒素分子吸着が見られ、三体衝突反応を仮定した反応速度式でイオン量の時間変化を解析して各吸着ステップの反応速度定数を算出した。また、反応が最終的に  $Ag_6(N_2)_2^+ + N_2 \rightleftharpoons Ag_6(N_2)_3^+$  の平衡に至ったことから、第2の窒素分子までは強く、第3は弱く、 $Ag_6^+$  に吸着していることが示唆された。これらの結果をもとにさらに量子化学計算を行い、第1、第2、第3の窒素分子の吸着エネルギーが、そ

れぞれ 0.45, 0.41, 0.25 eV であり、実際に第 3 の窒素分子の吸着エネルギーが低いことを突き止めた。同様の実験・解析を  $N = 9$  までのクラスター種について行い、特に 6, 7 量体が窒素分子との親和性が高いことのほか、各サイズの幾何学的な構造と窒素分子の吸着サイトを明らかにした。

### 3-2. 水分子吸着が誘発する金 2 量体イオンへの反応性分子の吸着

新規触媒開発の研究の中で、一酸化炭素の酸化反応を始めとして、金 (Au) 微粒子が触媒として働くことが明らかにされてきている。その研究の中で、水分子の共存によって触媒活性が向上する例が報告されており、水分子の吸着効果を原子レベルで明らかにすることを課題とした。そこで、金クラスター 2 量体イオン ( $Au_2^+$ ) をまず取り上げ、酸素分子  $O_2$  および一酸化炭素分子 CO の吸着過程を調べた。

実験では、クラスター源で生成した  $Au_2(H_2O)_n^+$  ( $n = 0-2$ ) を室温に保ったイオントラップに捕捉し、反応性ガス ( $O_2$  もしくは CO) と反応させた。捕捉時間を変えながら反応物クラスターの減少量と吸着生成物の生成量を測定し、反応速度定数を解析した。その結果、水分子のない  $Au_2^+$  では吸着生成物がごくわずかであったのに対し、ひとたび水分子が吸着すると、吸着生成物が顕著に現れた。定量的な解析の結果、CO 吸着の反応速度定数が、水が 1 分子吸着した  $Au_2(H_2O)^+$  では約 200 倍、2 分子吸着した  $Au_2(H_2O)_2^+$  では約 500 倍、それぞれ  $Au_2^+$  に対して増大することを見出した。量子化学計算を行ってその原因を探った結果、水分子から  $Au_2^+$  への電子移動が分子吸着の引き金になっていると推論した。

以上のように、通常は全く不活性な金クラスターが、溶媒性の水分子の吸着によってその電子状態を変え、反応性の  $O_2$  分子や CO 分子の吸着が誘発されることを明らかにした。これらの例は、溶媒分子の化学的効果で、通常は不活性なクラスターが活性化される可能性を示している。気相金属クラスターの化学を水などの溶媒中での反応研究に展開する際に指針となる成果と位置づけている。

### 3-3. アルミニウムクラスターの酸化、水酸化、水和過程

アルミニウムは、大気中で水・酸素と反応して速やかに不動態を形成するなど、反応性の高い金属である。応用面では、水からの水素発生触媒や水素貯蔵材料として注目されている。このようなアルミニウムの特徴的な反応性を原子レベルで究明するために、アルミニウムクラスターを固体アルミニウム表面の活性サイトのモデルと考え、水との反応による水素発生と、大気のように酸素と水の共存下で進む酸化、水和反応について研究を行った。ここでは、特に後者に注目して報告する。

実験は、マグネトロンスパッタ法で 1~14 量体のアルミニウムクラスターイオン ( $Al_N^+$ ;  $N = 1-14$ ) を真空槽中に生成して行った。生成後のクラスターを四重極質量分析計でサイズ選別し、水  $H_2O$  と酸素  $O_2$  を含む He ガスを導入した反応セルに導いた。 $Al_N^+$  は非常に反応性が高く、反応セルを通過する約 200  $\mu s$  の間に反応が顕著に進行した。生成したイオン種をさらに質量分析計で分析した結果、 $N = 1$  を除くいずれのサイズの  $Al_N^+$  から、質量数 157, 175 の共通のイオン種が生成することが見出された。ただし、これらは複数回の反応を経て生成されたイオン種であり、組成や構造を直ちに同定することは困難だった。

そこで、反応物のサイズを選んで実験するクラスター研究手法の特長を生かして、反応中間体をクラスター源で発生し、 $H_2O$  もしくは  $O_2$  と 1 回だけ衝突する実験条件で、反応を 1 段階ずつ追跡する実験を行った。その結果、まず、 $O_2$  との反応で  $Al_N^+$  から  $Al_2^+$  および  $Al_2O^+$  が生成することを突き止めた。さらに、 $Al_2^+$  の反応から始めて順に反応素過程を調べ、図 3 の反応経路を突き止めた。すなわち、 $Al_2^+$  は  $O_2$  とは反応せず、 $H_2O$  と反応して  $Al_2O^+$  を生成した。 $Al_2O^+$  は  $H_2O$  とは反応せず、 $O_2$  と反応して  $Al_2O_3^+$  を生成した。 $Al_2O_3^+$  は、専ら  $H_2O$  との反応を繰り返し、水酸化を経て水和され、 $Al_2O_3(H_2O)_nH^+$  に帰属されるイオン種が生成された。ここで、これらが水を分子の形で含むイオン種であることを確かめるために、不活性な Ar 原子と衝突させて弱く吸着した分子種を解離させる衝突誘起解離実験を行って、水分子の存在を実証した。

以上の結果、質量数 157, 175 のイオン種は  $Al_2O_6H_7^+$ ,  $Al_2O_7H_9^+$  に帰属され、それぞれ水を 2 分子ないし 3 分子含む  $Al_2O_4H_3(H_2O)_2^+$ ,  $Al_2O_4H_3(H_2O)_3^+$  と同定された。量子化学計算で得たこれらイオン種の構造を図 3 中に合わせて示した。この安定化学種の化学組成は天然に遍在するボーキサイト中の固体アルミニウムの主形態と類似しており、天然環境において、アルミニウムは 2 量体を核とした

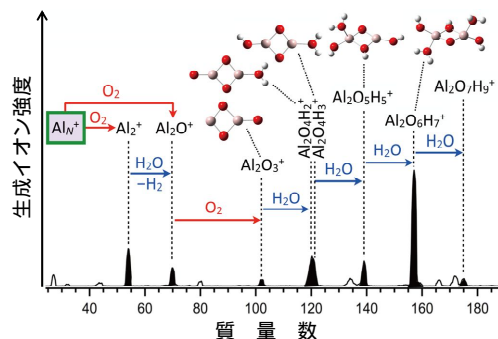


図 3. 酸素  $O_2$  と水  $H_2O$  の共存下で起きるアルミニウム 2 量体イオン  $Al_2^+$  の酸化、水酸化、水和反応を示す質量スペクトル。安定化学種  $Al_2O_3(H_2O)_nH^+$  が特徴的に生成している。

水、酸素との酸化反応でアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) へと変性し、引き続き水酸化反応、水和反応でボーキサイト中のような水和アルミナ化合物が生成すると推定した。

#### (4) 結語

以上のように、金属クラスターの液相への導入に向けて気相クラスターの反応実験を重点的に展開し、溶媒性分子の雰囲気下での溶媒和構造形成や特徴的な反応過程を見出した。さらに、気相クラスターを実際に液相に持ち込むための装置開発を行った。中でも真空中の液体のダイナミクスについて特に熱力学的な視点から理解を深める成果を上げた。

これらの成果は国内外の学术界において極めて高く評価され、この研究を中心になって進めた助教・荒川が、国際会議 International Bunsen Discussion Meeting: Gas Phase Model Systems for Catalysis (2014年4月、ドイツ・ウルム市にて開催)で最新のトピックスとして講演を行った。また、研究の一部を担当した修士課程2年・小原佳および博士課程3年・伊藤智恵が、国内の物理化学分野の研究者が多く集う分子科学討論会で、平成25年9月および平成26年9月にそれぞれ優秀ポスター賞を受賞した。伊藤はさらに平成26年6月に国際会議 30th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics にて Best Poster Prize を受賞した。これら優れた業績で、伊藤、小原の両名が九州大学から学生表彰を受け、若手人材の育成としても大きな成果を上げた。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計14件)

- (1) M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki, “Reaction of aluminum cluster cations with a mixture of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  gases: Formation of hydrated-alumina clusters”  
J. Phys. Chem. C, in press.  
DOI: 10.1021/jp511293g
- (2) 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 **118**, 8293-8297 (2014).  
DOI: 10.1021/jp501111f
- (3) M. Arakawa, K. Kohara, T. Ito, and A. Terasaki, “Size-dependent reactivity of aluminum cluster cations toward water molecules”  
Eur. Phys. J. D **67**, 80/1-6 (2013).  
DOI: 10.1140/epjd/e2013-30677-5
- (4) T. Ito, K. Egashira, K. Tsukiyama, and A. Terasaki, “Oxidation processes of chromium dimer and trimer cations in an ion trap”

Chem. Phys. Lett. **538**, 19-23 (2012).  
DOI: 10.1016/j.cplett.2012.04.040

〔学会発表〕(計92件)

- (1) 安東航太、荒川 雅、寺崎 亨:「真空中に発生した液滴の蒸発速度と凍結過程」  
第8回分子科学討論会 2014年9月21-24日(広島県・東広島市)
- (2) M. Arakawa, K. Kohara, and A. Terasaki, “Dissociation, oxidation, hydroxylation, and hydration of aluminum cluster cations upon reaction with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{O}_2$ ”  
International Bunsen Discussion Meeting: Gas Phase Model Systems for Catalysis (GPMC-2014) 2014年4月7-9日(Ulm, Germany)[ホット・トピックス講演]
- (3) 小原 佳、荒川 雅、寺崎 亨:「アルミニウムクラスター正イオンと酸素・水混合気体との反応で生じる安定化学種の構造」  
第7回分子科学討論会 2013年9月24-27日(京都市)[優秀ポスター受賞]
- (4) A. Terasaki, “Solvation and reaction of metal clusters: Toward cluster assembly”  
Symposium on Size Selected Clusters 2013 2013年3月3-8日(Davos, Switzerland) [招待講演]
- (5) A. Terasaki, “Advances in high-sensitivity laser spectroscopy for clusters and nanostructures”  
Sixteenth International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC 16) 2012年7月8-13日(Leuven, Belgium) [招待講演]

#### 6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
寺崎 亨 (TERASAKI, Akira)  
九州大学・大学院理学研究院・教授  
研究者番号: 60222147
- (2) 研究分担者  
荒川 雅 (ARAKAWA, Masashi)  
九州大学・大学院理学研究院・助教  
研究者番号: 10610264
- (3) 研究協力者  
伊藤 智恵 (ITO, Tomonori)  
猿楽 峻 (SARUGAKU, Shun)  
小原 佳 (KOHARA, Kei)  
安東 航太 (ANDO, Kota)