有機表面上に担持された 13 族超原子の化学反応性

(慶大理工¹) ○井上 朋也¹・中嶋 敦¹

Chemical Reactivity of Superatoms Consisting of 13 Group Elements Supported on Organic Surfaces (¹Faculty of Science and Technology, Keio University) OTomoya Inoue, ¹ Atsushi Nakajima¹

Nanoclusters which have atom-like electronic states are called as superatoms (SAs) and their chemical properties strongly depend on charge state. SAs of Al₁₃ and A₁₂B consisting of 13 elements show rare-gas-like high chemical stabilities in monovalent anion state because they satisfy 2P superatomic orbitals of 40 electrons and simultaneously take icosahedral close-packed structures. In the gas phase experiment, Al₁₂B⁻ is more stable than Al₁₃⁻ due to relaxing geometric strains by encapsulating a small B atom. To utilize such SAs as novel nanomaterials, the surface support methods that retains the charge state of SAs are required. In this study, mass selected Al₁₃⁻ and Al₁₂B⁻ were deposited on the substrate pre-decorated by fullerene (C₆₀), and their chemical states were examined with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Fig. 1 shows the XPS spectra of Al₁₃ and Al₁₂B deposited on C₆₀ substrate. The Al 2*p* peak of Al₁₂B (bottom) spread to the low binding energy side and the O 1*s* signal intensity of Al₁₂B was less than that of Al₁₃ (top). The results show that Al₁₂B exhibits higher robustness than Al₁₃ on C₆₀ surfaces, while both SAs were oxidized after depositions on C₆₀ substrate.

Keywords: Superatoms; Aluminum; Oxidized Reaction; X-ray Photoelectron Spectroscopy

原子様の電子状態を有するナノクラスターは超原子と呼ばれ、その化学特性は電荷状態に大きく依存する。13 族超原子である Al_{13} および $Al_{12}B$ は-1 価の負イオンにおいて、40 電子の 2P 超原子軌道を閉殻にし、正二十面体の最密充填構造をとるため希ガス原子様の特異な化学的安定性を示す。特に、 $Al_{12}B$ は原子半径の小さな B 原子が内包されることによって、 Al_{13} よりも幾何的に安定となることが実験的に見出されている 1 。この超原子を新規ナノ物質群として活用する上では、超原子の電荷状態を保

持した表面担持法が求められる。本研究では、原子 1 個単位で質量選別された Al_{13} および $Al_{12}B$ を、フラーレン(C_{60})分子で表面修飾した基板に蒸着し、その化学状態を X 線光電子分光(XPS)で調べた。Fig. 1 には Al_{13} と $Al_{12}B$ を C_{60} 基板上に蒸着した後の XPS スペクトルを示す。いずれも、 $Al_{2}P$ ピークは酸化されていることを示し、蒸着後に $O_{1}s$ ピークが観測された。 $Al_{12}B$ の $Al_{2}P$ ピークは低束縛エネルギー側に裾を引いており、 $O_{1}s$ の信号強度は Al_{13} の場合よりも小さい。これは、13 族超原子は C_{60} 基板上では酸化されてしまうものの、表面上において $Al_{12}B$ の方が Al_{13} よりも安定化されることを示している。

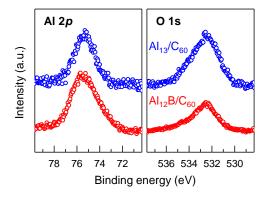


Fig. 1. XPS spectra for Al_{13} and $Al_{12}B$ (0.6 monolayer) deposited on a C_{60} substrate around Al 2p (left) and O 1s (right) core levels

1) A. Nakajima, T. Sugioka, T. Kishi, K. Kaya, Chem. Phys. Lett., 1991, 187, 239-244.