

## 有機基板上に担持した金属内包ゲルマニウムケージ超原子の化学的安定性

(慶大理工<sup>1</sup>・分子研<sup>2</sup>) ○長田悠吾<sup>1</sup>・佐々木綾香<sup>1</sup>・佐藤遼一<sup>1</sup>・時田実和<sup>1</sup>・西川高史<sup>1</sup>・増渕継之助<sup>1</sup>・畑中美穂<sup>1,2</sup>・中嶋敦<sup>1</sup>

Chemical Stability of Metal Atom Encapsulating Ge Cage Superatoms on Organic Substrates (<sup>1</sup>*Faculty of Science and Technology, Keio University*, <sup>2</sup>*Institute for Molecular Science*) ○ Yugo Osada,<sup>1</sup> Ayaka Sasaki,<sup>1</sup> Ryoichi Sato,<sup>1</sup> Miwa Tokita,<sup>1</sup> Takashi Nishikawa,<sup>1</sup> Tsugunosuke Masubuchi,<sup>1</sup> Miho Hatanaka,<sup>1,2</sup> and Atsushi Nakajima<sup>1</sup>

The metal atom (M) encapsulating germanium cage superatom, M@Ge<sub>16</sub>, demonstrates remarkable stability due to the interplay between its high geometric symmetry and closed-shell superatomic orbitals at a total of 68 valence electrons. In this study, M@Ge<sub>16</sub> (M = Y, Ta) superatoms are deposited on HOPG substrates which are decorated with HB-HBC molecules, and then evaluated their chemical states through photoelectron spectroscopy. The proportions of non-oxidized components of the central metal are compared between immediately after deposition and after exposure to oxygen gas. Under 10,000 L O<sub>2</sub> exposures, over 90% of the Y is oxidized, while Ta remains unoxidized. Since the atomic radius of Y (1.78 Å) is larger than that of Ta (1.43 Å), the result shows that Y is too large for the Ge<sub>16</sub> cage, reducing packing efficiency. Our presentation will also include comparisons with previously reported M@Si<sub>16</sub> superatoms and insights derived from quantum chemical calculations.

**Keywords :** Nanocluster; Superatom; Germanium; X-ray Photoelectron Spectroscopy; Metal-Atom Encapsulation

金属内包シリコンケージ超原子 M@Si<sub>16</sub> は、高い幾何的対称性と総価電子数 68 個での超原子軌道閉殻とが協奏し、特異的な安定性を示す。本研究では Si と同族のゲルマニウムによる超原子 M@Ge<sub>16</sub> (M = Y, Ta) について、コロネン誘導体の有機分子 HB-HBC で修飾した HOPG 基板上に蒸着し、酸素気体曝露の前後での化学的安定性を光電子分光法によって評価した。図に酸素曝露前後の中心金属原子の X 線光電子分光スペクトルのピークにおける非酸化成分の割合を示す。蒸着直後(0 L)では Ta 原子と Y 原子はともに酸化されていないが、10000 L の酸素曝露では Y 原子だけが 9 割以上が酸化された。Y の原子半径が 1.78 Å で Ta の 1.43 Å よりも大きいことから、Y 原子が Ge<sub>16</sub> ケージに内包されるには大きすぎ、幾何的充填性が低下して酸化されやすくなったものと考えられる。発表では、既報の Si ケージ超原子 M@Si<sub>16</sub> との比較、および、量子化学計算を踏まえた考察を加え、Ge<sub>16</sub> と Si<sub>16</sub> ケージの違いが化学的安定性に与える影響について、詳細に論じる。

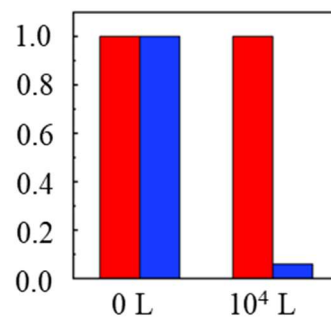


Fig. Ta@Ge<sub>16</sub>(赤)及びY@Ge<sub>16</sub>(青)の中心金属の非酸化成分の割合