

Li@C₇₀ の超原子分子軌道 (SAMO) の直接計測

Direct Observation of Superatom Molecular Orbitals (SAMOs) of Li@C₇₀

筑波大数理¹, 東北大², (株)イデア³ ○山田洋一¹, 清水好葉¹, 鶴田諒平¹, 佐々木正洋¹

北畠大樹² 河地和彦³, 笠間泰彦³, 美齊津文典², 上野裕²

Tsukuba Univ.¹, Tohoku Univ.², Idea Co Ltd.³ Yoichi Yamada¹, Konoha Shimizu², Ryohei Tsuruta¹,

Masahiro Sasaki¹, Daiki Kitabatake², Kazuhiko Kawachi³, Yaasuhiko Kasama³, Fuminori

Misaizu², Hiroshi Ueno²

E-mail: yamada@bk.tsukuba.ac.jp

[緒言]

分子周辺に大きく広がった超原子分子軌道 (Superatom molecular orbitals, SAMOs)は、固体状態において非局在化した軌道を形成できるため大きく注目されている。しかし SAMO は通常真空準位付近に存在するが、応用のためにはそのエネルギーの安定化が必要である。Li 内包 C₆₀ (Li@C₆₀)では SAMO のエネルギーが安定化できることが予言されていたことから、我々はこれまで Li@C₆₀の単分子層を作製し、その電子状態解析を行ってきた[1, 2]。Li@C₆₀の単分子層では Pz-SAMO が自由電子的なバンドを形成していることが直接観察された (図 1 [2]) が、そのエネルギーはまだ高かった。C₆₀に比べ、C₇₀では SAMO エネルギーが 0.2 eV ほど低下することが理論的に予想されてきたが[3]、分子膜の SAMO は吸着状態に強く依存するため、実験的検証が必要である。

[実験]

Li@C₇₀は、上野らによりプラズマシャワー法で合成され、Li@C₆₀[NTF₂]塩として単離されたものを用いた。Li@C₇₀単分子層は、Li@C₆₀[NTF₂]塩を真空蒸着により行った。基板には C₇₀と強く結合する Cu(111)を用い、均一な単分子層の作製をめざした。

[結果と考察]

Fig. 1 に、Li@C₆₀[NTF₂]塩から作製した Li@C₆₀薄膜の STM 像を示す。それぞれ三種類のバイアス電圧で取得したものであり、(a)は Li@C₆₀の LUMO+1、(b)は Li@C₆₀の s-SAMO、(c)は Li@C₆₀の p_z-SAMO を主に画像化している。単分子層は Li@C₆₀と Li が脱離した C₆₀の二種類の分子からなり、(c)によると Li@C₆₀の p_z-SAMO が非局在化しており、自由電子的なバンドを形成していることがわかる。

Fig. 2 は、同様の条件で Li@C₇₀[NTF₂]塩から作製した Li@C₇₀薄膜の非占有状態の STM 像である。Li@C₆₀の場合とは異なり、2 種類以上の分子が存在していることがわかった。これは Li@C₇₀の吸着状態が複数存在することによると思われるが、講演ではその詳細を議論したい。

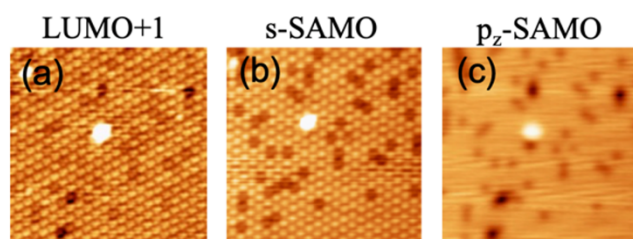


Fig.1 Bias-dependent STM image of Li@C₆₀ monolayer

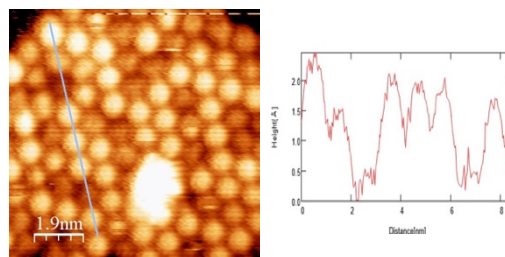


Fig.2 STM image of Li@C₇₀ monolayer

[1] Y. Yamada, et.al., *Carbon* 133, 23 (2018). [2] Y. Yamada, et.al., *Submitted*. [3] J. Zhao, et al., *ACS Nano* 3, 853 (2009)