

Li⁺@C₆₀ 薄膜の超原子分子軌道(SAMO)の直接観察

Direct Visualization of Overlapping of Delocalized P_z-Superatom Molecular Orbital (SAMO) in Li⁺@C₆₀ Monolayer

筑波大数物¹, 東北大², (株)イデア³, 山田 洋一¹, 角 直也¹, 上野 裕², 岡田 洋史², 小川 智之², 佐々木 正洋¹, 河地 和彦³, 笠間 泰彦³

Tsukuba Univ.¹, Tohoku Univ.², Idea Co Ltd.³

○Y. Yamada¹, N. Sumi¹, H. Ueno², H. Okada², T. Ogawa², M. Sasaki¹, K. Kawachi³, Y. Kasama³,

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、分子間の重なりが顕著であり、非局在化した軌道を形成できるため、電子輸送の観点から大きく注目されている。SAMOは通常は真空準位付近に存在するが、これを応用するにあたり、そのエネルギーの安定化が望まれている。近年特に対称性の良い C₆₀ の SAMO の研究が盛んに報告されてきたが、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[1]。我々はこれまで Li⁺@C₆₀ の単分子層を独自に作製し、その電子状態解析を行ってきた[2]。今回新たに Li⁺@C₆₀ の純度が十分に高い薄膜を作製し、その SAMO の分子間への非局在化の様子を直接観察できたので報告する。

[実験方法] Li⁺@C₆₀ の単分子層は、(株)イデア製(Li⁺@C₆₀)[NTF₂]塩を用いた真空蒸着により行った。この過程では Li の脱離が懸念されてきたが、相互作用の弱い(Li⁺@C₆₀)[NTF₂]塩を用いることで、これまで主に用いられてきた(Li⁺@C₆₀)[PF₆]塩の場合よりも Li の脱離を抑制することができるようになった。基板には C₆₀ と強く結合する Cu(111)を用い、均一な単分子層を作製した。薄膜の Li 濃度は SIMS により評価した。単分子層は走査トンネル顕微鏡 (STM)により室温で直接観察を行った。

[結果と考察] Fig. 1 に、(Li⁺@C₆₀)[NTF₂]塩(a-c)と(Li⁺@C₆₀)[PF₆]塩(e-g)の真空蒸着で作製した Li⁺@C₆₀ の薄膜の 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,e)は Li⁺@C₆₀ の LUMO+1、(b,f)は Li⁺@C₆₀ の s-SAMO、(c,g)は Li⁺@C₆₀ の p_z-SAMO を主に画像化していると考えられる。

単分子層は、Li⁺@C₆₀ と"空"の C₆₀ からなる。s-SAMO はこれまで Li⁺@C₆₀ の同定に用いられてきており[2,3]、図 1(b,f)において明るい分子が Li⁺@C₆₀ である。図 1(b)に示す(Li⁺@C₆₀)[NTF₂]塩から作製した単分子層では Li⁺@C₆₀ が多数を占めているのに対し、(Li⁺@C₆₀)[PF₆]から作製した単分子層では Li⁺@C₆₀ の存在割合は少なかった。[NTF₂]のアニオン半径は[PF₆]より大きく、Li⁺@C₆₀ とのクーロン相互作用が弱いため、真空蒸着プロセスにおいてアニオン-カチオンの分離がしやすく、Li⁺@C₆₀ が無擾乱に蒸着できたと考えられる。

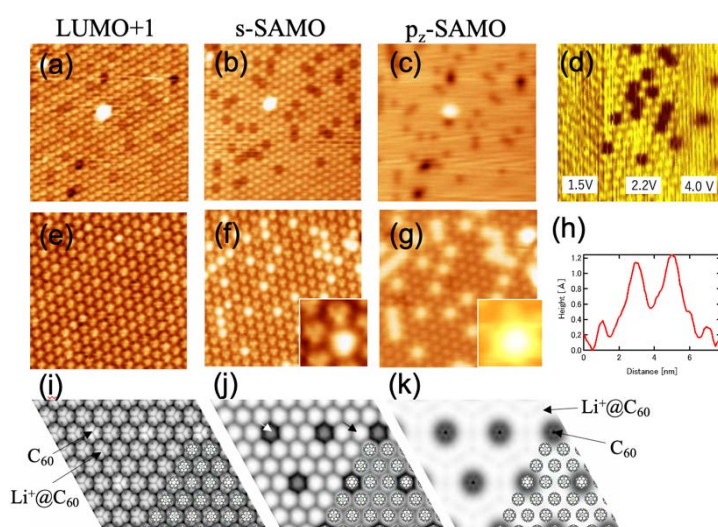


Fig. 1 Vias-dependent STM images of the monolayer from Li⁺@C₆₀[NTF₂] (a-d) and Li⁺@C₆₀[PF₆] salts (e-g), obtained with V_s=1.5V (a and e), V_s=2.1 eV (b and f) and V_s=4.0 eV (c and g). (i-k) Simulated STM image of LUMO+1, s-SAMO and p_z-SAMO region of Li⁺@C₆₀, for the mixed monolayer of Li⁺@C₆₀ and C₆₀ on Cu(111).

[参考文献]

[1] M. Feng, et al., Science 320, 359 (2008). [2] Y. Yamada, et.al., Carbon 133, 23 (2018). [3] H. Chandler, et.al., Nat. Commun. 10, 2283 (2019).

Li⁺@C₆₀ の s-SAMO は C₆₀ のそれとは異なり、分子内に分布する軌道となる。このため、隣接する分子間での軌道重なりは大きくなく、STM 像では分子は孤立して観察された。一方、p_z-SAMO は非常に広がった軌道を有する。特に、Cu(111)上の Li⁺@C₆₀ では、Li が分子内部で上部に変位しており、これに伴い p_z-SAMO も分子の北半球上に分布する。図 1(g)では、孤立した Li⁺@C₆₀ 分子の p_z-SAMO の直径は C₆₀ の二倍程度あり、ダイマーやトライマーでは、分子間で p_z-SAMO が重なっている。この結果、Li⁺@C₆₀ が集合した二次元アイランド(c)では、その全体に広がったような電子状態が見られた。これは DFT によるシミュレーションともよく一致しており (i-k)、自由電子的状态の形成を示唆する。