

Li@C₇₀ の超原子分子軌道(SAMO)の直接計測(2)

Direct Observation of Superautom Molecular Orbitals (SAMOs) of Li@C₇₀ (2)

筑波大数理¹, 東北大², イデア・インターナショナル(株)³ ○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, 山田洋一¹

Univ. Tsukuba¹, Tohoku Univ.², Idea Co Ltd.³ ○K. Shimizu¹, M. Sasaki¹,

D. Kitabatake², K. Kawachi³, Y. Kasama³, F. Misaizu², H. Ueno² and Y. Yamada¹

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 (Superautom molecular orbitals, SAMOs)は、分子固体中で自由電子的バンドを形成できるため、大きく注目されている。SAMO は通常真空準位付近に存在するため、エレクトロニクスでの利用には、そのエネルギーの安定化が必要である。我々はこれまで、Li@C₆₀ 単分子層の安定な SAMO の直接観察を行ってきた[1,2]。一方、C₆₀ に比べ、C₇₀ では SAMO のエネルギーが 0.2 eV ほど低下することが予想されている[3]ことから、Li@C₇₀ の SAMO の評価は非常に重要である。本研究では新たに合成に成功した Li@C₇₀ を用いてその単分子層を C₇₀ が秩序配列構造を持って並ぶとされる Cu(111) [4]上に製作した。その電子状態を STM による直接計測により評価したので報告する。

【実験】 Li@C₇₀ は、上野らにより合成され、[Li⁺@C₇₀] NTF₂ 塩として単離されたものを用いた。Li@C₇₀ 単分子層は、Cu(111) 表面上に[Li⁺@C₇₀] NTF₂ 塩を真空蒸着することで作製した。

【結果と考察】 Fig. 1 に、作製した Li@C₇₀ 薄膜の STM 像のバイアス依存性を示す。単分子層は Li@C₇₀ と Li が脱離した C₇₀ の二種類の分子からなり、(a)は Li@C₇₀ の LUMO+1、(b)は s-SAMO、(c)は p_z-SAMO を主に画像化していると考えられる。(c)によると Li@C₇₀ の p_z-SAMO が分子間に非局在化していることがわかるが、これらは Li@C₆₀ の報告例とほぼ同様である。

一方、Fig. 2 は、Li@C₇₀ のアイランドにおける p_z-SAMO の空間分布を示す。この場合、非局在化した SAMO に長周期の変調が見られた。Li@C₇₀ では、Li@C₆₀ の場合とは異なり、Li⁺の安定位置が複数存在するため、Li⁺の内包位置の異なる分子が周期的に配列している可能性があり、これが SAMO の長周期変調として現れているものと考えられる。このように Li@C₇₀ では、分子間での SAMO の相互作用が複数存在することから、薄膜の SAMO として様々な状態が実現する可能性が示唆され、構造制御による SAMO エネルギーの制御が期待できる。

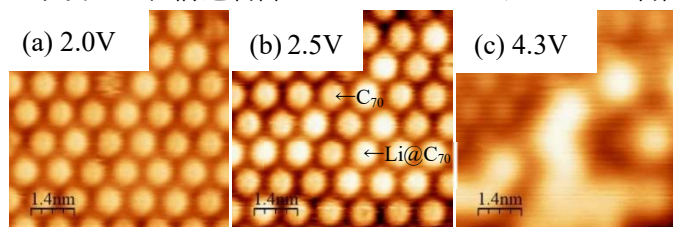
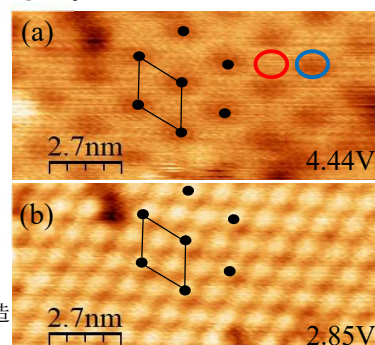


Fig.1 Li@C₇₀/C₇₀ 混合分子膜の STM のバイアス依存性。

(a) LUMO+1 (b) s-SAMO (c) p_z-SAMO

Fig.2 Li@C₇₀ 分子膜の STM のバイアス依存性。
(a) p_z-SAMO の長周期構造 (b) 分子配列構造
赤丸と青丸は軌道の違いを示す。



[1,2] Y. Yamada, et al., *Carbon* 133, 23(2018); *J.Phys.Chem.Lett.* 12, 7812(2021). [3] J. Zhao, et al., *ACS Nano* 3, 853(2009).

[4] X.-D. Wang, et al., *Phys. Rev. B* 49, 14746(1994).