

2021年8月18日

報道関係者各位

国立大学法人筑波大学  
国立大学法人東北大学  
アイデア・インターナショナル株式会社

## Li 内包フラーレンの超原子電子軌道の直接観察に成功 ～新たな有機エレクトロニクスへ～

リチウム (Li) 内包フラーレン ( $\text{Li}@\text{C}_{60}$ ) は、炭素原子 (C) 60 個がサッカーボール状に連なった分子の内部に  $\text{Li}^+$  イオンを内包した構造を持ち、次世代の有機エレクトロニクス材料として期待されている材料です。近年、 $\text{Li}@\text{C}_{60}$  に関して、超原子電子軌道 (SAMO) と呼ばれる、分子外部に大きく広がった特異な電子軌道が注目されています。薄膜などの  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  の集合体では、SAMO は固体全体に広がることのできるため、この軌道を利用した電子の伝導が実現できれば、高効率の有機トランジスタや有機太陽電池など、新たな有機エレクトロニクスの可能性が拓けます。

金属内包フラーレンは、フラーレン研究の初期から長く研究が続けられてきましたが、材料の高純度化が非常に困難であり、特に高純度の  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  の薄膜はこれまで実現できていませんでした。本研究では、材料と蒸着技術の最適化により、高純度の  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  薄膜の作製に初めて成功しました。この薄膜を走査トンネル顕微鏡で観察したところ、 $\text{Li}@\text{C}_{60}$  が極めて均一に、秩序的に配列している様子が分かりました。また、このような高い純度と秩序構造を持つ  $\text{Li}@\text{C}_{60}$  薄膜の電子状態を分子レベルで計測した結果、 $\text{Li}@\text{C}_{60}$  の SAMO が、理論による予測通りに、薄膜全体に広がっていることを突き止めました。

本研究成果は、いまだ始まったばかりである分子固体の SAMO に対する基礎研究における重要な第一歩であり、SAMO を利用した新原理に基づく有機エレクトロニクスの開拓につながることが期待されます。

### 研究代表者

筑波大学数理物質系

山田 洋一 准教授

東北大学学際科学フロンティア研究所

上野 裕 助教

アイデア・インターナショナル株式会社

笠間 泰彦 代表取締役

## 研究の背景

内包フラーレンは、炭素原子 60 個がサッカーボール状に連なった分子であるフラーレン  $C_{60}$  の内部に異種原子を挿入した人工分子であり、種々の特徴的な物理的・化学的特性を有しています。中でも、活性なアルカリ金属のリチウム (Li) を内包した Li 内包フラーレン ( $Li@C_{60}$ ) は、対称的な形を損なうことなく、その電子的性質を大幅に変化させることができるため注目されてきましたが、その合成と単離の困難さから、なかなか研究が進展しませんでした。しかしながら、2010 年に  $Li@C_{60}$  の大量合成に成功し、2018 年にその薄膜化が達成されたことから、基礎研究が進展しつつあります。

本研究では、 $Li@C_{60}$  の性質の中でも、超原子電子軌道 (SAMO) と呼ばれる、大きく広がった特殊な電子軌道に着目しました (図 1)。  $C_{60}$  の SAMO は、 $C_{60}$  を巨大な人工原子に見立てたときの電子軌道であり、通常の電子軌道とは異なり、分子の外側に大きく広がっています。このような電子軌道は、電子を輸送する有機エレクトロニクスデバイスにとって非常に有用ですが、SAMO を利用する研究はまだ始まったばかりです。また、 $C_{60}$  の SAMO はエネルギーが高く不安定であり、実用的ではないと考えられてきました。一方で、 $Li@C_{60}$  の SAMO は、理論的に、 $C_{60}$  に比べてエネルギーが低下することが予想されていました。そこで本研究では、 $Li@C_{60}$  の高純度薄膜の実現と、これによる  $Li@C_{60}$  薄膜の SAMO の基礎研究を試みました。

## 研究内容と成果

$Li@C_{60}$  は反応性が高いカチオン (陽イオン) であるため、反対の電荷を持つカウンターアニオンを付加した塩 (えん) として、安定化されています。これまでの研究では、カウンターアニオンに  $PF_6^-$  (ヘキサフルオロリン酸イオン) を用いた、 $[Li^+@C_{60}]PF_6$  塩が主に用いられてきました。しかし、この塩が昇華するときに、 $Li@C_{60}$  から Li が脱離してしまうために、十分に純粋な  $Li@C_{60}$  薄膜を得ることができないという問題がありました。本研究では、近年新たに開発された、 $[Li^+@C_{60}]NTF_2$  塩を用いることで、この問題を回避しました。 $[Li^+@C_{60}]NTF_2$  塩は、カウンターアニオン  $NTF_2^-$  と  $[Li^+@C_{60}]$  の相互作用が弱いため、Li の脱離が抑制され、88% という高い純度で  $Li@C_{60}$  薄膜が作製できました。

この高純度  $Li@C_{60}$  薄膜をモデル系として用いることで、有機エレクトロニクスで重要となる、 $Li@C_{60}$  固体状態の SAMO の研究が可能となりました。特に、このモデル薄膜を走査トンネル顕微鏡で直接観察したところ、 $Li@C_{60}$  の配向状態が極めて均一であることが分かりました (図 2)。また、この結果と理論計算から、 $p_z$ -SAMO と呼ばれる SAMO が、薄膜の上部に一様に広がって存在していることが明らかになりました (図 3)。また、そのエネルギーも  $C_{60}$  の  $p_z$ -SAMO に比べて約 0.8 eV 低下 (安定化) していることがわかりました。

## 今後の展開

本研究チームが開発したモデル系と研究手法は、SAMO の基礎と応用の系統的な理解に資するものです。これによって、未だ十分な理解が得られていない SAMO の詳細が明らかになり、これを利用した高効率の有機トランジスタや有機太陽電池などの新規有機エレクトロニクスの推進が期待されます。応用にあたっては、SAMO のエネルギーがどのように決定されるかを解明し、さらにエネルギーを低減することが重要です。

参考図

s-SAMO

p-SAMO

d-SAMO

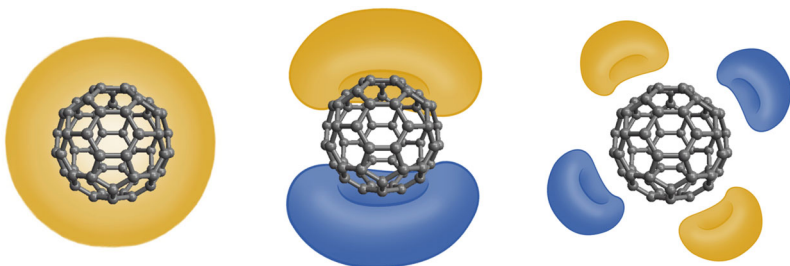


図1  $C_{60}$  の超原子分子軌道 (SAMO) の模式図

SAMO は、 $C_{60}$  分子を原子核に見立てたときの s、p、d・・・軌道に対応する s-SAMO、p-SAMO、d-SAMO などが存在する。分子外部に大きく広がった対称的な形状が特徴である。図の黄色と青は波動関数の位相 (正負) を表す。

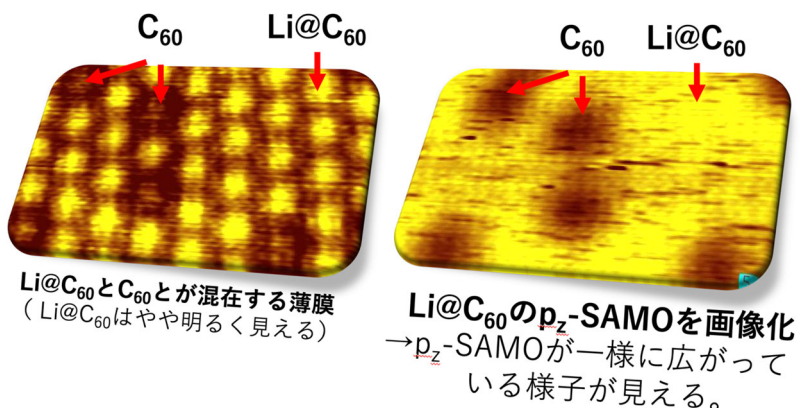


図2 走査トンネル顕微鏡による Li@C<sub>60</sub> 薄膜の p<sub>z</sub>-SAMO の観察結果

左図：今回作製した Li@C<sub>60</sub> 薄膜の純度は約 88% であり (黄色部分)、約 12% の C<sub>60</sub> が存在している (茶色部分)。

右図：走査トンネル顕微鏡により Li@C<sub>60</sub> の SAMO を画像化したところ、理論計算で予想された通り、p<sub>z</sub>-SAMO が分子膜上部に広がって存在している様子が見られた。

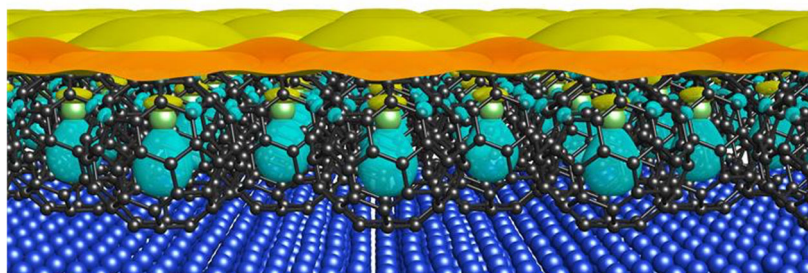


図3 Li@C<sub>60</sub> 薄膜の p<sub>z</sub>-SAMO の第一原理計算結果

銅基板（青）の表面上に均一に整列した Li@C<sub>60</sub> 薄膜（緑／黒）の上部に、p<sub>z</sub>-SAMO（黄、オレンジは断面）が一様に偏在している。

#### 研究資金および利益相反開示

本研究は、科研費：20H02808, 19K05182 の助成を受けて実施されました。また、本研究に用いた Li 内包フラーレンは、これを製造しているアイデア・インターナショナル株式会社から提供を受けました。

#### 掲載論文

- 【題名】 Direct Visualization of Nearly-Free-Electron States Formed by Superatom Molecular Orbitals in Li@C<sub>60</sub> Monolayer  
(Li@C<sub>60</sub> の単分子層の超原子分子軌道により形成された自由電子の状態のイメージング)
- 【著者名】 Naoya Sumi, Artem V. Kuklin, Hiroshi Ueno<sup>3</sup>, Hiroshi Okada, Tomoyuki Ogawa, Kazuhiko Kawachi, Yasuhiko Kasama, Masahiro Sasaki, Pavel V. Avramov, Hans Ågren, Yoichi Yamada
- 【掲載誌】 The Journal of Physical Chemistry Letters
- 【掲載日】 2021 年 8 月 11 日
- 【DOI】 10.1021/acs.jpcclett.1c02246

#### 問合わせ先

##### 【研究に関すること】

山田 洋一（やまだ よういち）

筑波大学数理物質系 准教授

URL: <http://www.bk.tsukuba.ac.jp/~surflab/>

##### 【取材・報道に関すること】

筑波大学広報室

TEL: 029-853-2040

E-mail: [kohositu@un.tsukuba.ac.jp](mailto:kohositu@un.tsukuba.ac.jp)

東北大学 学際科学フロンティア研究所 広報担当

TEL: 022-795-4353

Email: [ura@fris.tohoku.ac.jp](mailto:ura@fris.tohoku.ac.jp)

アイデア・インターナショナル株式会社

TEL: 080-1824-1899

Email: [kasamafm8@jcom.home.ne.jp](mailto:kasamafm8@jcom.home.ne.jp)