

内包フラーレンの精密秩序集積による超原子物質科学の開拓

代表研究者 大阪公立大学工学研究科 准教授 渋田 昌弘

〔研究の概要〕

原子が数～100 個程度集合化した「超原子」を基礎とした新たな物質科学を開拓するために、内包フラーレン超原子を基板に秩序集積し、その特徴的な電子状態を明らかにする研究を推進している。本研究助成では Li 内包 C<sub>60</sub> フラーレン (Li@C<sub>60</sub>) を対象に、基板上への秩序集積化の条件検討とともに、光電子分光を主幹とした電子状態評価を行った。その結果、高純度な Li@C<sub>60</sub> 超原子集積体の作製に成功するとともに、特徴的なエネルギー分散を持つ電子バンドの観測に成功した。この研究成果は内包原子を選択することによる超原子的電子物性の高い制御性を実証するものであり、超原子物質科学に基づく次世代バンドエンジニアリングの実現に資するものである。

〔研究経過および成果〕

原子が数～100 個程度集合化した分子やナノクラスターの中にはその機能単位が 1 つの原子の様に振舞う超原子としての性質をもつものが見出されており、新規物質群としてその物性計測や機能開拓が進められている。本研究では超原子的な性質が顕著に表れる内包フラーレンを対象に、その秩序集積化を達成するとともに、秩序化により形成される特異な電子バンド (超原子電子バンド) とそれに関与する励起状態を精密に観測することを目的としている。

著者はこれまでに、非内包 C<sub>60</sub> フラーレンの秩序薄膜についてその特徴的な超原子電子バンドを角度・時間分解 2 光子光電子分光により明らかにしてきた。本助成研究期間においては超原子的性質の高い制御性を実証するために、Li 原子を内包した C<sub>60</sub>

(Li@C<sub>60</sub>) を対象とした高純度な超原子秩序薄膜作製技術の確立と、各種光電子計測を行った。Li@C<sub>60</sub> 秩序集積体では、空準位である超原子電子バンドがフェルミ準位に近接するため、超原子的性質が電荷分離、電荷伝達といった機能に顕著に反映されることが期待されている。

図 1a および 1b は高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 上に Li@C<sub>60</sub> を蒸着したときの X 線光電子スペクトルおよび紫外光電子スペクトルである。加熱セルから Li@C<sub>60</sub> の昇華が始まった段階で蒸着した場合、基板と C<sub>60</sub> 炭素骨格の電子軌道に由来する強いシグナルのほかに、フッ素原子の存在を示すシグナルが強く観測された。これは Li@C<sub>60</sub> を安定化させるためのカウンターアニオン (TFSI: C<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>F<sub>6</sub>S<sub>2</sub>) に由来するものであり、セル加熱の初期段階では Li@C<sub>60</sub> に加え

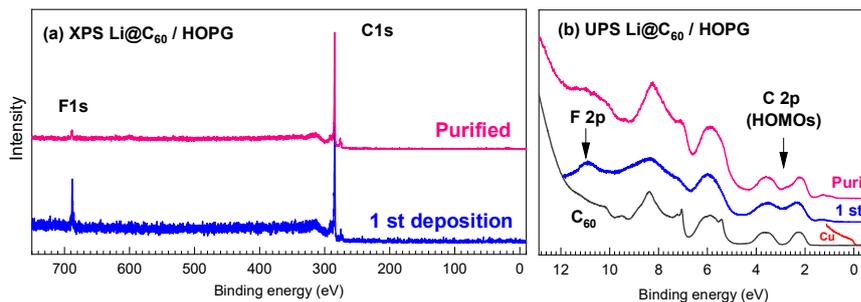


図 1. Li@C<sub>60</sub> 加熱セルからの昇華開始直後の蒸着試料と、十分な加熱後の蒸着試料の (a) X 線光電子スペクトルと (b) 紫外光電子スペクトル。

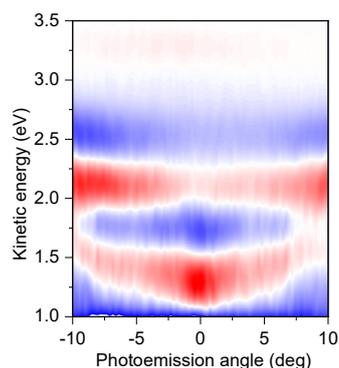


図 2. Li@C<sub>60</sub>/HOPG の時間・角度分解 2 光子光電子スペクトル (励起エネルギー4.33 eV).

で多くの TFSI が共蒸着されることが分かった。一方セル加熱を十分に行った後での蒸着試料においてはこれらのフッ素由来のシグナルが十分に抑制されており、高純度な Li@C<sub>60</sub> の蒸着条件を抽出した。

上記の条件検討のもとで作製した Li@C<sub>60</sub> の角度・時間分解 2 光子光電子分光の結果を図 2 に示す。この物性計測手法は、一つ目の光により励起した電子を検出光により光電子として検出することで、通常の光電子分光では困難な空準位の電子状態を観測することができる。図 2 より、光電子の放出角が 0 度（表面垂直）から広角に向けて正のエネルギー（バンド）分散を持つ状態が観測された。このような高いバンド分散をもつ電子状態は通常の炭素原子骨格近傍に局在した分子軌道からは形成されないことから、ここでシグナルは Li@C<sub>60</sub> の超原子電子バンドに由来していると考えられる。非内包 C<sub>60</sub> では同スペクトル領域には負の分散を示す超原子電子バンドが観測されており、これとも異なる挙動であることから、Li@C<sub>60</sub> 特有の超原子電子バンドの観測に初めて成功したといえる。

今後はより明瞭な超原子電子バンドの観測を目指して、集積化の条件検討と構造評価をさらに進めるとともに、その機能の鍵となる励起電子の超高速ダイナ

ミクス観測へと研究を展開していく予定である。本助成研究で得られた成果を皮切りに、内包フラーレン系に加えて、超原子的機能が期待されるペンタセンやコロネンといった幾何対称性の高い分子へと対象とする系を拡張していくことで、超原子ナノテクノロジーを新たな学術分野として確立していきたい。

〔発表論文〕

1. M. Shibuta, A. Nakajima, “Two-Photon Photoemission Spectroscopy and Microscopy for Electronic and Plasmonic Characterizations of Molecularly Designed Organic Surfaces” Submitted.
2. H. Li, M. Shibuta, et. al., “Tunable Band Structure of Cu<sub>2-x</sub>Se<sub>y</sub>Si<sub>1-y</sub> Promotes Near-Infrared Plasmon Driven Photoelectrocatalytic Oxygen Evolution.” Submitted.
3. M. Shibuta, A. Nakajima, “Spectroscopic imaging of photoexcited states at a polycrystalline copper metal surface via two-photon photoelectron emission microscopy” Chem. Phys. Lett. 804, 139909 (2022).
4. T. Kamoshida, M. Shibuta, et. al., “Molecularly Optimized Cluster-Surface Interaction for Group 3-5 Metals-Encapsulating Silicon Cage Superatom; on C<sub>60</sub> and Coronene-Derivative Substrates” J. Phys. Chem. C 126, 10889 (2022).
5. H. Li, M. Shibuta, et. al., “Band Engineering-Tuned Localized Surface Plasmon Resonance in Diverse-Phased Cu<sub>2-x</sub>S<sub>y</sub>Se<sub>1-y</sub> Nanocrystals” J. Phys. Chem. C 126, 8107 (2022).
6. M. Shibuta, et. al., “Al<sub>13</sub> and B@Al<sub>12</sub> Superatoms on a Molecularly Decorated Substrate” Nature Commun. 13, 1336 (2022). Selected as a Featured image.
7. M. Shibuta, et. al., “Size-Dependent Oxidative Stability of Missing or Excessive Silicon Atoms for Tantalum-Atom Encapsulating Si<sub>16</sub> Superatom: Reactivity Based on a Nanocluster-Surface Interaction” J. Phys. Chem. C 126, 4423 (2022).