

R1541

Li<sup>+</sup>内包フラーレンの XAFS による電子状態解析Local electronic structure analysis of the Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> salts by XAFS山田洋一<sup>a</sup>, 佐藤翔<sup>a</sup>, 境誠司<sup>a,b</sup>, 圓谷志郎<sup>b</sup>, 権 垠相<sup>c</sup>, 笠間泰彦<sup>c</sup>Yoichi Yamada<sup>a</sup>, Sho Sato<sup>a</sup>, Seiji Sakai<sup>a,b</sup>, Shiro Entani<sup>b</sup>, Eunsang Kwon<sup>c</sup>, Yasuhiko Kasama<sup>c</sup><sup>a</sup>筑波大学数理物質科学研究科, <sup>b</sup>日本原子力研究開発機構<sup>c</sup> イデアインターナショナル  
<sup>a</sup>Tsukuba University, <sup>b</sup>Japan Atomic Energy Agency, <sup>c</sup>Idea international

近年 Li<sup>+</sup>内包 C<sub>60</sub> の (Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>) の大量合成と、カウンターアニオンとの塩の形での精製がなされた。本研究ではこの塩の電子状態を解析することで、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> 塩の基礎物性を調べている。とくに本研究では、内包 Li の荷電状態に注目した。また、アニオンの種類が Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> の電子状態に及ぼす影響も調査した。この結果、アニオンの影響が小さい塩の場合、内包 Li は一価に帯電しており、アニオンからの電荷移動が大きな塩では内包 Li の価数が変化していることがわかった。

Recently, the large-scale synthesis of Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> and the purification in the form of a salt with a counter anion has been realized. In this study we analyzed the electronic state of the Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> salt and examine the basic physical properties. Especially in the present study, we focused on the charge state of endohedral Li. In addition, the effects of the anion on the electronic states of Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> were also investigated. We found that, when the influence of the anion is smaller, containing Li is charged monovalent, while the charge transfer from the anion altering the charge state of Li was found in the case of strongly bonded salt.

**Keywords:** Li@C<sub>60</sub>, XAFS

**背景と研究目的:** フラーレン分子への金属内包ドーピングはその有用性が分子の発見当初から指摘されていたが、長く実現されなかった。これは金属内包フラーレンの高い反応性のために単離が困難であったことによる。なかでも特に C<sub>60</sub> への内包ドーピングは困難であった。しかし近年、プラズマシャワー法という特異な手法により Li<sup>+</sup>イオン内包 C<sub>60</sub>(Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>) の大量合成と、カウンターアニオンを添加することにより、高純度塩の合成に成功した[1]。本研究では Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> 塩の電子状態の解明を目的とした。特に、内包 Li の荷電状態や Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> の電子状態に及ぼすアニオンの影響に着目した。

**実験:** 本研究では、現在合成に成功し、市販されている二種類の Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> 塩である、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、及び、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup>を用いた。これらの粉末を Ag 基板に塗布したものを試料として用いた。立命館大学 SR センター BL-8 にて、Li-K 吸収端、C-K 吸収端の XAFS 計測を行った。測定は超高真空中、室温にお

いて行った。測定モードは部分電子収量 (PEY) にて行われた。

**結果、および、考察:** Fig. 1 に Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> の C-K 端の XAFS スペクトルおよび C<sub>60</sub> の同様のスペクトルを示す。二種類の塩において、LUMO 強度の減少が見られた。これはアニオンから C<sub>60</sub> ケージへ電荷移動がおこっていることを示唆する。とくに SbCl<sub>6</sub> 塩の場合には LUMO+1,+2 軌道由来のピークのブロードニングが見られたことから、アニオンと Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub> の相互作用が強く、ケージの対称性が低下していることが考えられる。SbCl<sub>6</sub> 塩における C<sub>60</sub> ケージの対称性の低下は、ラマン分光や内殻光電子分光などからも示唆されている (not shown)。

一方、Fig. 2 に、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> の Li-K 端の XAFS スペクトルを示す。両方で Li の吸収スペクトルに顕著な違いが見られた。Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> のスペクトルにおいては、70 eV 付近にピークを示す構造をとる。これは LiF 中の Li のスペクトルと類似しており、Li はほぼ正に一価に帯電していることを示唆する。一方で Li<sup>+</sup>@C<sub>60</sub>[SbCl<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 塩

ではそのような構造は顕著ではない。これは中性 Li のスペクトルにより類似していると考えられる。このため、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{SbCl}_6]$  塩においてはアニオンからの電荷移動が顕著であり、内包 Li イオンにまで電荷移動していることを示唆する。

以上の結果から、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6]$ 、及び、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{SbCl}_6]$  の両者においてカウンターアニオンから  $\text{C}_{60}$  ケージへの電荷の移動を検出した。電荷の移動は  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6]$  では内包 Li までは達し手おらず、内包 Li は正の一価に帯電しているが、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{SbCl}_6]$  においては電荷移動が顕著であり、ケージの対称性の低下や、内包 Li の中性化が観察された。これらは、塩の結晶構造が  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6]$  では対称的であり、 $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{SbCl}_6]$  は非対称であることと強く関連するものであると考えられる。今後  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}$  の応用の観点からは、弱く結合した  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6]$  塩が望ましいことが示唆された。

## 文 献

[1] S. Aoyagi, et. al., Nat. Chem. 2, 678 (2010)

## 論文・学会等発表 (予定)

[2] S.Sato, et. al., Electronic Structure of  $\text{Li}^+$  endohedral  $\text{C}_{60}$  Salts (submitting)

[3] Y. Yamada, et. al., Evaporation of  $\text{Li}^+$  endohedral  $\text{C}_{60}$  from  $\text{Li}^+\text{@C}_{60}[\text{PF}_6]$  Salts (submitting)

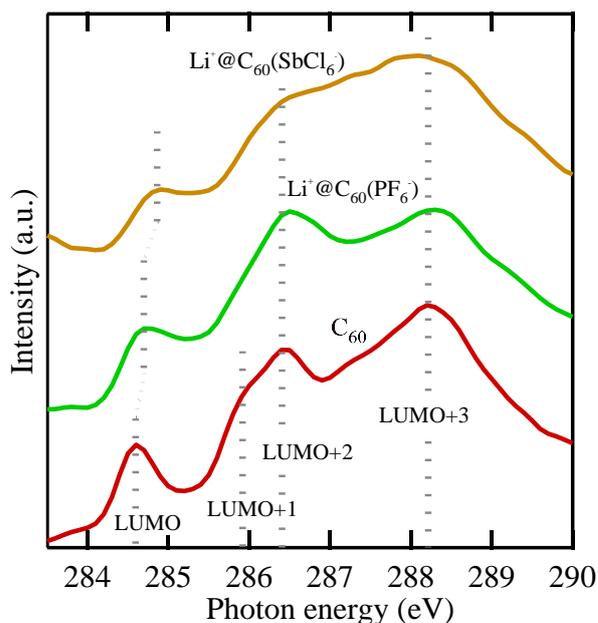


Fig. 1. C K-edge XAFS spectra

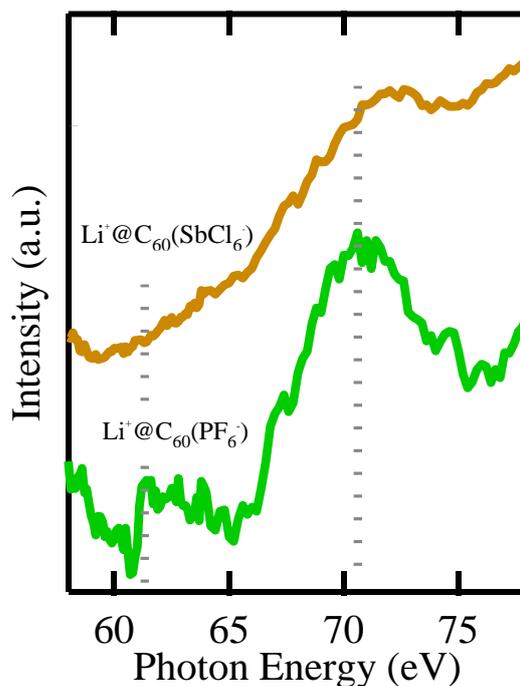


Fig. 2. Observed Li K-edge XAFS Spectra