3D11

テラヘルツ分光法によるリチウムイオン内包フラーレン $[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$ の物性研究

(東北大院・理[1]，理研[2]，イデア・インターナショナル(株)[3])
○石田 美咲[1, 2]，鈴木 晴[2]，山田 雄介[1, 2]，山下 将嗣[2]，
大谷 知行[1, 2],笠間 泰彦[3]，河地 和彦[3]，權 垠相[1]，

Physical Properties of C_{60} with Encapsulated Lithium Cation $[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$ Investigated by Teraherz Spectroscopy

(Tohoku Univ.[1]，RIKEN[2]，Idea International[3])
○Misaki Ishida[1, 2]，Hal Suzuki[2]，Yusuke Yamada[1, 2]，Masatsugu Yamashita[2]，
Chiko Otani[1, 2]，Yasuhiko Kasama[3]，Kazuhiko Kawachi[3]，Eunsang Kwon[1]

【序】 リチウムイオン内包フラーレン$[Li^{+}@C_{60}]$は，イオン化した Li 原子が C_{60} フラーレン分子に内包された化合物である[1]．この化合物は，①Li^{+}イオンが C_{60} 分子と化学結合をもたない，②Li^{+}イオンが C_{60} 分子内部を比較的自由に運動できる，③Li^{+}イオンが C_{60} 外部のカウンターイオンとクーロン相互作用する，という複数の興味深い特徴をもつ(図 1)．このような新規の性質は，集合状態である結晶の物性にも顕れると期待され，これまで，主に X 線回折実験で基礎的な物性研究が進められてきた．青柳らの報告によれば[2]，カウンターイオンとして$(PF_6)^{-}$を用いた$[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$の場合，結晶は岩塩型構造をとり，室温で Li^{+}イオンは，C_{60} 分子内部の 20 箇所に非局在する．Li^{+}イオンの配置は温度降下とともに秩序化して，22 K では 2 箇所に，さらに低温では 1 箇所に局在する．

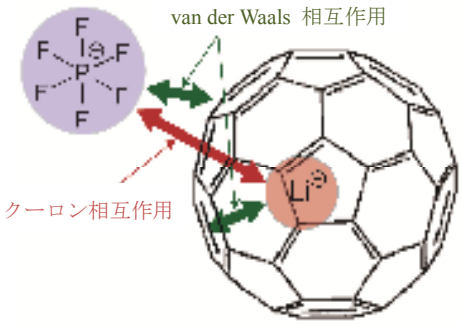

図 1 $[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$模式図

本研究では $[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$のテラヘルツ(THz)分光測定を行い，X 線回折実験の結果を検証するとともに，Li^{+}イオン秩序化のメカニズム解明に迫った．THz 分光法を用いたのは，化学結合していない Li^{+}イオンの振動周波数が THz 領域(0.1 – 10 THz, 1 THz ~ 33 cm^{-1})に現れると期待したためである．

【実験】 $[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$試料は，イデア・インターナショナル(株)で合成されたものを用い[3]，^{19}F-NMR 法により求めた試料純度は 88 %であった．THz 分光測定は，厚さ 0.1 mm のペレット状に成形した試料について行い，分光器はフーリエ変換遠赤外分光器（FT-FIR；1 – 10 THz；JASCO 社製 FARIS および Bomen 社製 DA8 PC.2SCV)および THz 時間領域分光器（THz-TDS；0.1 – 3 THz；自作）を用いた．温度変化測定は，4 – 300 K の範囲で行った．

【結果・考察】　得られた$[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$の THz スペクトル(室温)を図 2 に示す. 1.25 THz, 2.25 THz, 8.05 THz, 9.30 THz に特徴的な吸収ピークが見られる. とりわけ, 1.25 THz と 2.25 THz の 2 つのピークは強度が大きく Li^{+} と$(PF_6)^{-}$とで作られる双極子が直接関係した振動モードと考えられる. NaCl や KBr などの典型的な岩塩型結晶の TO (縦型光学) フォノンモードが 3 – 10 THz に観測されることを踏まえると[4], この 2 つの振動モードのうち片方は, $[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$結晶の TO フォノンモードと解釈できる. ピークが 2 つ現れている点や, 1.25 THz のピークが 2.25 THz のピークよりも著しくブロードであることは大変興味深く, Li^{+}イオンの C_{60} 分子内部での振動モードが関連していると考えられる.

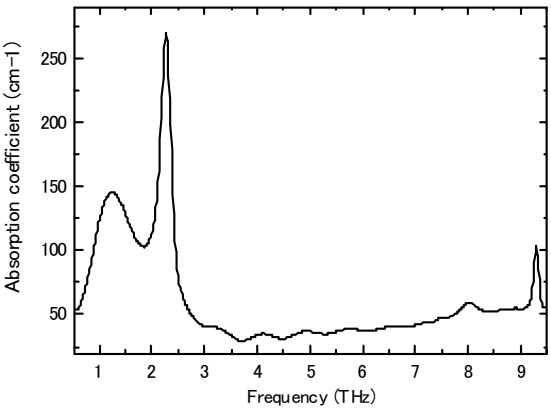

図 2　$[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$の THz スペクトル

4 – 300 K の温度変化測定では, 2 つの興味深い現象が観測された. まず, 1.25 THz の吸収ピークが, 温度降下に伴って大幅に低周波数側へシフトした. 通常, 結晶格子間隔は温度降下とともに小さくなるため, フォノンモードの周波数が高くなることが多いが (実際に, 2.25 THz のピークは高周波数側にシフトした) 1.25 THz の吸収ピークは逆の傾向を示した. これについては今後詳細な検討を行う.

2 つ目の興味深い現象は 8 THz 付近で観測され, 140 K より低温で 7.75 THz に新たな吸収ピークが現れ, 30 K 以下で 7.95 THz に新たな吸収ピークが現れた (図 3). これは, 140 K および 30 K で, 双極子が関連する振動に何らかの大きな変化が生じたことを意味する. X 線回折実験の結果と照らし合わせると, 140 K 以下で観測された変化は Li^{+}イオンの (C_{60} 分子内での) 2 箇所への秩序化に, 30 K 以下で観測された変化は, Li^{+}イオンがさらに 1 箇所に秩序化した現象に対応すると解釈された.

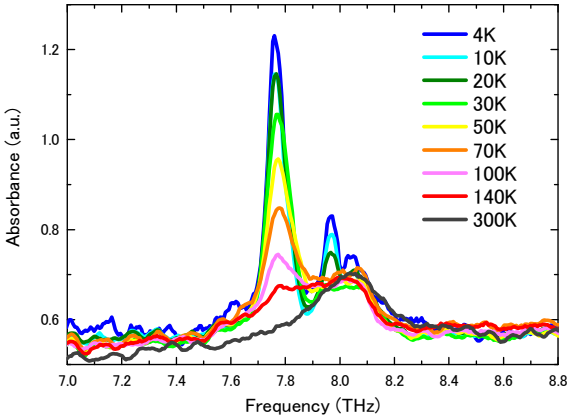

図 3　$[Li^{+}@C_{60}](PF_6)^{-}$の THz スペクトル (7.0 - 8.8 THz)の温度変化

参考文献

[1] S. Aoyogi, *et al.*, *Nature Chem.*, 2010, 2, 678

[2] S. Aoyogi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, 51, 3377-3381.

[3] http://www.lic60.jp/

[4] R. F. Wallis, Lattice Dynamics, Elsevier, 1969.