

氏 名 岩佐 豪

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第 1219 号

学位授与の日付 平成 21 年 3 月 24 日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Theoretical Investigations of Cluster Compounds on
the 1 nm Scale: Geometric, Electronic, and Optical
Properties

論文審査委員 主 査 教授 永瀬 茂
准教授 信定 克幸
教授 齋藤 真司
教授 岡本 裕巳
教授 矢花 一浩（筑波大学）

論文内容の要旨

The aim of this thesis is to theoretically study the geometric, electronic, and optical properties of one-nanometer sized cluster compounds. The thesis is composed of two parts. In the first part, the geometric and electronic properties of gold-thiolate cluster compounds, which have recently been studied experimentally, are revealed. He will discuss how the local geometric structures are related to the electronic properties of the compounds. Optical response theory applicable to the nanocluster compounds is developed in the second part of the thesis. Special emphasis is placed on theoretically describing nonuniform electronic excitations in real time and space to understand local light-matter interaction by near-field radiation.

He briefly reviews history of metal nanoclusters. Research in nanocluster compounds has its root on the study of bare metal clusters in gaseous phase, where size-dependent physicochemical properties are the main concern. However, most of these bare clusters are energetically and chemically unstable. In the past few decades, metal clusters protected by organic molecules have been synthesized in solution, and some of these cluster compounds were found to be stable even in the air. Although these nanocluster compounds were expected to be promising candidates for functional nanomaterials in a wide range of nanotechnologies, it is not trivial to characterize their detailed structures. Decreasing the size of clusters into the 1 nm scale, their geometries and other properties become much more sensitive to the change in size and chemical compositions. In such circumstances, a few nanometer sized gold-cluster compounds have intensively been synthesized with the definitive determination on the chemical compositions. Despite the brilliant results, even their geometrical structures have not sufficiently been characterized. Furthermore, the studies on their optical properties are still in the juvenile stage. For these reasons, he theoretically studies the geometric, electronic, and optical properties of some representative cluster compounds at the 1 nm scale.

The geometric and electronic structures of a gold-methanethiolate $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^+$ are investigated by carrying out the density functional theory (DFT) calculations. The obtained optimized structure consists of a planar Au_7 core cluster and Au-S complexes, where the Au_7 plane is enclosed by a $\text{Au}_{12}(\text{SCH}_3)_{12}$ ring and sandwiched by two $\text{Au}_3(\text{SCH}_3)_3$ ring clusters. This sharply contrasted geometry to a generally accepted geometrical motif of gold-thiolate clusters that a spherical gold cluster is superficially ligated by thiolate molecules provides a large HOMO-LUMO gap, and its X-ray diffraction and absorption spectra successfully reproduce the experimental results. On another gold cluster compound $[\text{Au}_{25}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$, which consists of two icosahedral Au_{13} clusters bridged by methanethiolates sharing a vertex gold atom and terminated by chlorine atoms, the DFT calculations provide very close structure to the experimentally obtained gold cluster $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_2\text{H}_5)_5\text{Cl}_2]^{2+}$. He further demonstrates that a vertex-sharing triicosahedral gold cluster $[\text{Au}_{37}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_{10}\text{Cl}_2]^+$ is also achieved by bridging the core Au_{13} units with

the methanethiolates. A comparison between the absorption spectra of the bi- and triicosahedral clusters shows that the new electronic levels due to each oligomeric structure appear sequentially, whereas other electronic properties remain almost unchanged compared to the individual icosahedral Au₁₃ cluster. These theoretical studies have elucidated the fundamental properties of the promising building blocks such as geometric structures and stability of real cluster compounds in terms of the detailed electronic structures. Next, he has to gain a further insight into the dynamical optical properties of cluster compounds, in particular obtaining accurate information on the optical response of their local geometric structures. The conventional light-matter interaction based on the available lasers is not suitable for the purpose because the wavelength is much longer than the size of the local structure of the cluster compounds. In other words, the 1-nm-sized cluster compounds feel the almost uniform electromagnetic field and thus the local structures of the compounds cannot be resolved in space. However, a near-field is expected to be a promising candidate for characterizing the nonuniform light-matter interaction in the nanoclusters. For these reasons, he will develop optical response theory applicable for 1-nm-sized clusters beyond the diffraction limit of wavelengths of the available visible lasers.

The optical response theory is developed in the general form on the basis of the multipolar Hamiltonian derived from the minimal coupling Hamiltonian by a canonical transformation. The light-matter interaction in the multipolar Hamiltonian is described in terms of the space integral of inner product of polarization and electric field, whereas the minimal coupling Hamiltonian uses momentum and vector potential, which are rather inconvenient for practical calculations. Noteworthy is the fact that the polarization in the integral can be treated entirely without any approximations. This means an infinite order of multipolar moments is taken into account. Thus the present approach is a generalization of the optical response formulation under the dipole approximation. He has incorporated the optical response theory with the nonuniform light-matter interaction into an electron-dynamics simulation approach based on time-dependent density functional theory (TDDFT) in real space. To elucidate the electron dynamics of 1 nm-sized molecules induced by the nonuniform light-matter interaction occurred in local space, the integrated TDDFT approach has been applied to and computationally solved for test molecular systems, such as NC₆N. Several unprecedented electronic excitation modes are induced owing to the nonuniform light-matter interaction in contrast to the uniform light-matter interaction (i.e., the dipole approximation). For example, high harmonics are generated more easily. It has also been found that the near-fields with different phases and spatial structures promote or suppress electronic excitations.

In conclusion, he has revealed the geometric and electronic properties of gold-thiolate nanocluster compounds and developed optical response theory in an effort to understand nonuniform light-matter interaction between near-field and 1 nm-sized cluster compounds.

論文の審査結果の要旨

1ナノメートル程度のクラスター複合体は、小さな分子やバルクとは異なる特異な物理的・化学的性質(幾何学的・電子的構造、光学応答、磁氣的性質、触媒作用、化学反応性等)を示すために、基礎理学的な観点からだけでなく、次世代の量子デバイス開発等の応用科学的な観点からも注目されている物質である。しかし現状においては、クラスター複合体の電子構造などの定常的性質でさえ十分に理解されておらず、ましてや量子デバイスへの展開を見越した動的性質の解明はようやく始まったところである。岩佐氏はこのような現状を踏まえ、最近の研究の中でも進展が著しい金クラスター複合体を対象として、その幾何学的・電子的構造の詳細を量子化学的手法に基づいて明らかにした。また、ナノクラスターの定常的な性質だけではなく、動的性質、特に本論文では光学応答を扱うための基礎理論の開発を行い、簡単な分子に対してその新しい光学応答理論の適用を行った。

本論文は6章から構成されており、第1章では従来から行われているクラスター科学の研究から最新のナノクラスターの動的性質解明に至る研究例が要領良くまとめられている。第2章では、2種類の金チオラートクラスター複合体($[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^+$ 及び $[\text{Au}_{25}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$)の幾何学的・電子的構造の詳細を、密度汎関数理論に基づく量子化学計算手法を使って明らかにしたことがまとめられている。 $[\text{Au}_{25}(\text{SCH}_3)_{18}]^+$ は、平面環状構造を持つ Au_7 コアクラスターを強固な Au-S ネットワークから構成される籠状錯体を取り囲む特異な構造(Core-in-Cage cluster)を持つことを明らかにした。この構造に基づくXRDスペクトル及び吸収スペクトルは実験値とも良い一致を示すことが分かった。一方、 $[\text{Au}_{25}(\text{PH}_3)_{10}(\text{SCH}_3)_5\text{Cl}_2]^{2+}$ は、2個の Au_{13} クラスターをチオール分子が架橋し、あたかも二量体化したような構造を持っていることが分かった。この二量体構造は実験で得られた構造とも極めて良く一致した。また、実験では二量体のみ確認されているが、理論的には Au_{13} をユニットとする三量体以上のオリゴマーが存在することを予測した。ここまではナノクラスターの定常的性質の解明であるが、岩佐氏はクラスターを基にした量子デバイス開発が今後の重要な研究課題になると考え、特に1ナノメートル程度のクラスター複合体の動的性質すなわち光学応答の研究に着手した。1ナノメートル程度のクラスターの局所電子構造を反映した光学応答を理解するためには、近接場光励起が重要であると考え、先ず近接場光と物質の相互作用を扱うための新しい理論の構築を行った。その理論の詳細は第3章にまとめられている。光と物質の相互作用を扱う場合、ミニマルカップリングハミルトニアンを用いることが多いが、そのハミルトニアンを正準変換することによって得られる多極子ハミルトニアンを基に理論を構築したことが大きな特徴である。その理論に基づく数値計算手法の開発の詳細は、第4章で述べられている。第5章では、直線上分子 NC_6N 分子を対象として、近接場光励起の数値的デモンストレーションを行っている。双極子近似に基づく通常の光励起とは全く異なり、近接場光励起では分子の対称性に依存しない不均一な電子励起を起こすことが可能であることを明瞭に示した。このような近接場光励起を使えば、双極子禁制遷移や高次の非線形光学応答(高調波発生等)も容易に引き起こすことができることを明らかにした。第6章では、まとめと近接場光励起を使った新しい分光法開発等の今後の展開を述べている。第2章の内容は既にJ. Phys. Chem.やChem. Phys. Lett.等の4報の学術誌で発表しており、第3章から第5章までの内容は学術誌への投稿に向け原稿を執筆中である。

以上、岩佐氏は1ナノメートル程度の金チオラートクラスター複合体の特異な幾何学的・電子的構造を明らかにした。更に、1ナノメートル程度のクラスターの動的性質を理解するために、近接場

光によるクラスターの電子励起の理論開発を行い、簡単な分子でその理論の数値計算的デモンストレーションを行った。1ナノメートル程度のクラスター複合体の静的・動的性質は今後の量子デバイス開発にも極めて重要な基礎的知見を与える。また、動的性質を理解するための新しい理論を開発したことは岩佐氏の研究の独創性を示している。よって審査委員会全員一致で本申請論文は博士（理学）の学位論文として十分と判断した。