

研究報告書

「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科学的デザイン」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成25年10月～平成29年3月

研究者: 金 賢得

1. 研究のねらい

本研究では、高次ナノ超構造体におけるナノ素子内・素子間の空間空隙を主導パラメータ群と捉え、そこに新たな操作性を見出すことで、バルク半導体や孤立系ナノ素子では達成できない革新的光機能を発現する空間空隙デザインを、独自開発してきた非断熱第一原理分子動力学法によって先導的に提案していく。具体的には、ナノ素子内・素子間の空間空隙を操作することで、励起特性やフォノンモードまでを変化させ、新しい光機能を引き出す。特に、高次ナノ超構造体における静的なバンド構造だけでなく、Multiple Exciton Generation / Recombination (MEG / MER)を含む高位光励起ダイナミクスそのものを制御し、超高効率光電変換を実現する物質デザインを計算科学的に提示する。本研究の最終段階では、期待する光電変換効率に見合った単位ナノ素子の種類・空間スケール・空間空隙のタイプを具体的な数値や物質で示し、空間空隙に関する操作情報を物質開発の本質の手がかりとして提案していく。本研究における先導的提案を trigger として、各種分光実験を遂行させ、MEG 効率上昇や MER 抑制、効率的電荷抽出、双極子 switching、効率的熱電変換など様々な機能を具現化していく。

また、本さきがけ受給期間中に生まれた共同研究として、新たに下記の研究目標を立ち上げた。

- ・次世代の量子計測・量子情報素子として期待される Nitrogen Vacancy(NV)-Diamond 内のナノ空隙にトラップされた単一電子の特異な光励起特性を明らかにし、その制御に向けた先導的デザインを提案する。

- ・金属量子ドット+有機分子からなる新規ナノ複合体の空間配置を操作することで、効率的電荷分離・電子移動反応を達成し、その機能向上のための先導的デザインを与える。

- ・独自開発した素凝集系に適用可能な量子分子動力学法を用いて、多孔性構造内部への水素分子の浸透・拡散・吸着現象を解明し、室温での高効率水素輸送・貯蔵を実現する多孔性ナノ空間材料の先導的デザインを提示する。

2. 研究成果

(1) 概要

半導体量子ドットを単位素子として周期的に配列した高次ナノ構造体である量子ドット結晶において、量子ドット素子間のナノ空隙を操作することで各素子からの波動関数の浸み出しを変化させ、その量子共鳴によってバンドギャップを系統的に変化させられ、電子と正孔の独立な取り出しも可能になるという新原理を提案した。また、量子ドット結晶を 300 K まで温度上昇さ

せ、その熱揺らぎが量子ドット結晶のバンド構造や電子-フォノン相互作用に与える効果を解析し、ナノ素子内・ナノ素子間の様々な周波数のフォノン振動がナノ空隙のみによって独立に操作できることを見だした。さらに、独自の非断熱第一原理分子動力学法によって、孤立量子ドットやバルク半導体では達成できない高効率 MEG が量子ドット結晶内で発生し、「単位素子である量子ドットの組成・サイズ・形などを変えずに、ナノ空隙のみで MEG を効率化できる」という高位光励起の新しい操作性を提起した。

NV-Diamond においては、電子スピン自由度込みの光励起ダイナミクスを追える非断熱第一原理分子動力学法を開発し、NV-Diamond の特殊なナノ空隙によって、異種電子軌道の局在化がエネルギー的に近接して発生し、励起された電子スピンの分極情報が超高速消失されるという基礎原理を発見した。一方で、長時間スケールの分極消失には、三重項励起状態間の dephasing が寄与していることを示唆し、二つの異なる原理が NV-Diamond 中の電子分極消失を支配していることを明らかにした。

孤立分子から固体に至るまで適用可能な量子分子動力学法を独自開発し、液体水素・固体水素・過冷却水素の構造・ダイナミクス・輸送係数の実験値を温度依存性まで含めて再現することに成功した。以上の知見は全て、多孔性構造への水素浸透・拡散・吸脱着に関する研究のベースになる。実際、多孔性構造内の吸着サイトについて、水素分子との物理吸着のための相互作用ポテンシャルを第一原理計算から同定し、それらを量子分子動力学のプログラム中に境界条件として埋め込む作業を開始した。

Au 量子ドットにポルフィリン分子が吸着したナノ複合体において、ポルフィリン分子の空間配向のみによる電荷分離状態の長寿命化の起源を、face-on と edge-on の空間配置の違いによる特徴的な電荷分離状態を特定することで明解に説明することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科学的デザイン」(主な研究成果リストの論文 1,3,4,5,6)

半導体量子ドットを単位素子として周期的に配列した高次ナノ構造体である半導体量子ドット結晶において、量子ドット素子間のナノ空隙を操作することで各素子からの波動関数の浸み出しを変化させ、その量子共鳴によってバンドギャップを系統的に変化させられるという新原理を提案した。[7] これは、ナノ素子や素子間の空間スケールが大きく、双極子-双極子相互作用しか引き出せなかった従来の“集合体”とは本質的に異なる新たな高次ナノ構造体の提起である。さらに、H で表面 passivate した Si 量子ドット(Si-H)において量子ドット結晶を 300 K まで温度上昇させ、その熱揺らぎが量子ドット結晶のバンド構造や電子-フォノン相互作用に与える効果を解析したところ、①量子ドット結晶が創り出す新たな結晶性によって、THz 領域の低周波数フォノン振動が出現する、②量子ドット内部の Si-Si 結晶性フォノン振動と Si-Hリガンド性フォノン振動が量子ドット結晶内のナノ空隙のみによって独立に操作できる、③ナノ空隙によって電子と正孔を選択的に取り出すことができる、ことを見だした。[5]これらの発見は、熱電変換効率増幅を目指すナノスケール熱制御について、ナノ空隙のみを主導パラメータとする新しい操作性の提案である。

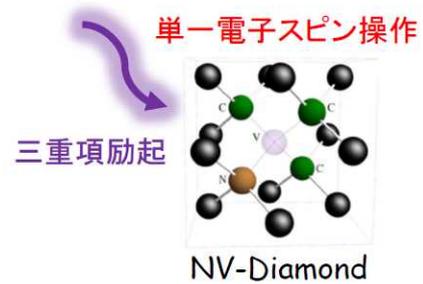
300K で時間依存して揺らぐバンドエネルギーと電子-フォノン結合を計算し、量子ドット結晶

内のナノ空隙を主導パラメータとして MEG/MER の計算をすべて完了した。その結果、孤立量子ドットやバルク半導体では達成できない高効率 MEG が量子ドット結晶内で発生し、かつ MEG 生成率をナノ空隙のみで操作することが可能であると見出した。[1]すなわち、「単位素子である量子ドットの組成・サイズ・形などを変えることなく、ナノ空隙のみで MEG を効率化できる」というナノ空隙を主導パラメータとする新しい MEG 操作性を提起した。

他にも、Core/Shell 型量子ドット結晶において結晶全体の誘電率がナノ空隙操作のみによって switching することを見出している。

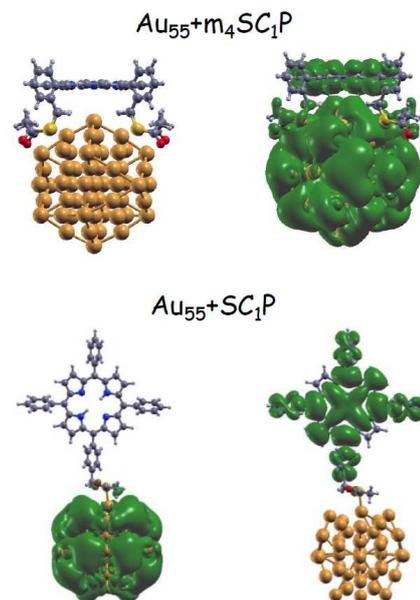
研究テーマ B「Nitrogen Vacancy(NV)-Diamond のナノ空隙にトラップされた単一電子の革新的光励起特性と先導的デザイン」(主な研究成果リストの論文 2)

電子スピンを単サイト毎に高速・省電力で制御でき次世代の量子計測・量子情報素子として期待される NV-Diamond において、電子スピン自由度込みの光励起ダイナミクスを追える非断熱第一原理分子動力学法を新たに開発した。[3] 計算の結果、NV-Diamond が内部に持つ特殊なナノ空隙(Vacancy)によって、柔らかな N-C 結合周辺に異種電子軌道の局在化がエネルギー的に非常に近接して発生し、その結果、初期に励起された電子スピンの分極情報が超高速消失されるという基礎原理を発見した。本手法によって、実験で初観測された 10K~300K での fs オーダーの depolarization 時定数を温度依存性まで含めて再現することに成功している。また、同じ実験で観測された ps オーダーの長時間 depolarization 時定数についても、NV-Diamond の異なる三重項励起状態間の dephasing によって発生していることを示唆し、二つの異なる原理が NV-Diamond 中の電子分極消失を支配していることを明らかにした。



研究テーマ C「金属量子ドット+有機分子からなるナノ複合体の空間配置を利用した革新的光機能創成と先導的デザイン」

金属量子ドットに有機分子が結合した新規ナノ複合材料が示す効率的電荷分離・電子移動反応の基礎原理を独自開発した非断熱第一原理分子動力学法によって明らかにし、その創製指針までを先導する。具体的には、次ページ図のように Au 量子ドットに有機分子であるポルフィリンを face-on と edge-on の異なる空間配置で吸着させた系で、その配向操作による電子-正孔電荷分離状態の長寿命化の起源を、計算科学的に追究している。これについて、Au 量子ドットにポルフィリン分子がそれぞれ face-on と edge-on の二種類の空間配置で結合したナノ複合体の構造を安定的にデザインすることに成功し、edge-on の吸着形態までを特定できた。さらに軌道計算を行うことで、face-on と



edge-on の空間配置の違いによる特徴的な電荷分離状態差を全て特定し、edge-on での効果的な電荷分離状態を説明することに成功している。

研究テーマ D「効率的な水素貯蔵・輸送を実現する多孔性構造の先導的デザイン」

孤立水素分子から固体水素に至るまで適用可能な量子分子動力学法を独自開発し、液体水素の動径分布関数・拡散係数・粘性率の実験値を異常な温度依存性まで含めてすべて再現することに成功した。[12] さらに、溶媒和構造・分子配向・libration・H-H 振動・cage 脱出などの分子内・分子間自由度の動的挙動や微視的分子構造の解析を行い、液体水素の新しい描像を報告した。[11] 凝固点温度以下では、安定的な六方最密構造を持つ固体水素を実現し、固体水素のフォノンモード振動数 40cm^{-1} や固液相転移による HH 振動数の数 cm^{-1} オーダーの微小飛びまでを再現することに成功している。[9] その後、冷却実験で未だに捉えられておらず未知の量子凝縮相とされる過冷却状態を computational に達成し、温度上昇と共に red シフトして消えていくボゾンピークや、拡散メカニズムの質的変化など、実験的モニタリングを先導する先駆的結果を得た。[6] 最近では、水素凝集系で熱伝導非平衡系を実現することに初めて成功し、熱流による水素分子内振動の動的秩序化が起こることを発見した。[2]

以上の結果や知見は全て、多孔性構造内部への水素分子の浸透・拡散・吸脱着に関する研究のベースになる。

3. 今後の展開

量子ドット結晶の MEG/MER 計算について、 $10\text{K}\cdot 77\text{K}\cdot 100\text{K}$ での異なる温度でも同様の計算を実行中であり、温度効果までを見極めていく。同時に、高次ナノ超構造体の光機能材料としての可能性をさらに広げるため、下記の様々なタイプの高次ナノ超構造体の計算を行っている。

- ・単位ナノ素子が球形ではない量子 rod 結晶や量子 cubic 結晶：電荷分離や双極子 switching の強化を狙う。

- ・「非」単純立方格子からなる量子ドット結晶：単純立方格子より接面が増えることによる量子共鳴の増幅効果、またトポジカル効果の発現がないかを見極める。

- ・量子ドット素子が荷電 ligand を持つ量子ドット結晶：荷電ナノ空間による量子共鳴の増幅効果、より大きな空間スケールの導入による操作性の向上を試みる。

- ・Si 量子ドットに①安定な $-\text{CH}_3$ ligand を付けた量子ドット結晶、②電気陰性度の大きい $-F$ ligand を付けた量子ドット結晶：Si-H 量子ドット結晶や荷電 ligand との差を量子共鳴の大小や共鳴長の変化に注目しつつ見極め、量子ドット結晶における ligand の役割に決着をつける。

研究代表者は今後も、実験家を様々な角度から計算科学的に先導することで、バルク半導体や単一孤立系のナノ素子では達成不可能な革新的高次ナノ超構造体を実現させ、超空間を主導パラメータとするナノ空間材料の創製に挑戦し続けていく。その過程では、さきがけで築いたネットワークや経験を十分に活用し、空間制御による物性の制御を機能発現に結びつけ、具体的な材料の創製・開発まで進めていく。特に、実験家が実験したくなるような新しい原理・理論的な可能性を提示し、実験家の予想・発想が追いつかない部分を補うことで、新材料の先導的提唱へ展開していく。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目標の達成状況: 量子ドット結晶に関する論文を2報執筆した。本さきがけのメインテーマである光励起ダイナミクスについては、最終的に非常に興味深い結果を得て、現在論文投稿中である。また、さきがけ領域会議での議論や、さきがけ研究者との交流を通して、さきがけ領域内外の実験家との共同研究が4つ立ち上がり、現時点で関連論文が8報出版されるにいたった。これらの業績が評価されて、学会若手賞を3件受賞し、各種学会誌の解説記事や、海外招待講演も舞い込むようになった。(「5. 主な研究成果リスト」参照)

研究の進め方: 独自の理論を伸ばしながら、前向きな研究姿勢を堅持して、他の領域の研究を吸収しつつ、研究を行った。適任の研究補助者をスムーズに確保し、適切な研究実施体制が確立できた。研究費の執行対象も、本さきがけ研究の遂行に大きな助けとなったハイパフォーマンス・コンピュータ費や人件費であり、大いに有効活用された。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む): 本さきがけ研究が机上の空論ではないことは、本さきがけ研究をトリガーとして、実験家との多くの共同プロジェクトが開始されたことから明らかである。特に、同世代の若手研究者たち(坂本雅典氏(京都大学)・遠藤政幸(京都大学)・立川貴士氏(神戸大学)・古部昭広(徳島大学))と定期的な国際シンポジウムを立ち上げ、その活動が評価されて京都大学より資金援助(学際・国際・人際融合事業「知の越境」融合チーム研究プログラム—SPIRITS—)も受けている。また、そこでのメンバーを中心に、多様な操作性を持つDNAを利用した超精密高次ナノ複合構造体の創製へ向けて、チームプロジェクトが始動し、予算獲得へ向けて具体的に動き始めた。SPIRITSの国際シンポジウムでは、Nicholas Kotov 教授(Michigan University)、Loh Zhi-Heng 教授(Nanyang Technological University)、Minhaeng Cho 教授(Korea University)など海外の有力教授を招いて、お互いの学術講演と議論を行い、上記チームプロジェクトの深化を目指している。

以上のように、本さきがけ研究によって提起された超空間を主導パラメータ群とする高次ナノ超構造体は、様々なタイプの合成や分光測定が実験家によって具体的に開始されており、近い将来、超空間を主役とした低コスト・省スペースの高効率光電変換・熱電変換材料が開発されてくるだろう。そこでの成功は、単に有用な材料の開発というだけでなく、超空間という全く新しい開発概念および指導原理の創出を印象づける非常にインパクトの高いものとなる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った。)

(研究総括)

提案時の理論研究テーマから大きく研究を発展させ、実験研究者との共同研究、実験家の先導へ繋げた点は評価できます。ナノ粒子複合体の機能が次元性や距離などのパラメータにより大きく異なることを計算で示したこと、孤立系にとどまっていたナノ粒子の研究を複合化まで広げ理論的に先導的に取組んだことは大きな成果だと思います。本研究は大規模計算が急速に発展しているなかでの先駆的な研究となる可能性が高いと思います。

理論家と実験家の連携について、十分理解した上で研究を進めている点は素晴らしいと思

ます。すなわち、理論家が先導する興味深い理論予言が実験家を刺激し、実験家が生み出す実験事実に理論解釈を与え、さらに理論が先導して実験家を刺激することができるようになったのは多いに評価できます。多くのさきがけ研究者と交流、共同研究を実施し、お互いに影響を及ぼし成果に繋げました。

さきがけ研究者との共同研究のスタートが実証するように、すでに研究成果は学術領域に波及し始めています。成功例を次々に示し、この計算の有効性を世の中に知らしめることにより、材料科学全体に波及効果が表れると期待されます。基礎的な研究であるため早急な経済効果は見込めないかもしれませんが、長期的に見ると大きな波及効果に繋がるものと思います。

実験研究者との共同研究を進める過程で、理論内に閉じることなく実験事実を理解し、それに基づいた科学計算を展開できる研究者として大いに飛躍成長したと思います。加えて、積極的な議論と連携は超空間領域全体の活性化に繋がりました。研究補助者の指導にも優れ、さきがけ採択後の発表論文数の増加が研究者としての飛躍を物語っています。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

*研究代表者がcorresponding authorである場合には名前に下線を引いた。

1. I-Ya Chang, DaeGwi Kim, and Kim Hyeon-Deuk, *Control of Multiple Exciton Generation and Electron-Phonon Coupling by Interior Nano Space Existing in Hyper-Structured Quantum Dot Superlattice*, submitted to Nano Letters.
2. Ronald Ulbricht, Shuo Dong, I-Ya Chang, Bala Murali Krishna Mariserla, Keshav M. Dani, Kim Hyeon-Deuk, and Zhi-Heng Loh, *Jahn-Teller-Induced Femtosecond Electronic Depolarization Dynamics of the Nitrogen-Vacancy Defect in Diamond*, Nature Communications (2016) DOI: 10.1038/ncomms13510.
3. I-Ya Chang, DaeGwi Kim, and Kim Hyeon-Deuk, *Controls of Electronic Structures and Phonon Dynamics in Quantum Dot Superlattice by Manipulating Interior Nano Space*, ACS Applied Materials and Interfaces (2016) **8**, 18321-18327.
4. DaeGwi Kim, Shougo Tomita, Kazuma Ohshiro, Taichi Watanabe, Takenobu Sakai, I-Ya Chang, and Kim Hyeon-Deuk, *Evidence of quantum resonance in periodically-ordered three-dimensional superlattice of CdTe quantum dot*, Nano Letters (2015) **15**, 4343-4347.
5. Kim Hyeon-Deuk, Joonghan Kim and Oleg V. Prezhdo, *Ab Initio Analysis of Auger-Assisted Electron Transfer*, Journal of the Physical Chemistry Letters (2015) **6**, 244-249.
6. Kim Hyeon-Deuk, Yoichi Kobayashi and Naoto Tamai, *Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics*, Journal of Physical Chemistry Letters (2014) **5**, 99-105.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Asian Photochemistry Conference (Nanyang Technological University, Singapore) 招待講演, *Controls of Electronic Structures and Photoexcited Dynamics in Quantum Dot Superlattice by Manipulating Interior Nano Space* (2016)
2. 第5回 新化学技術研究奨励賞 受賞講演(新化学技術推進協会), *革新的光機能を発現する高次ナノ構造体の計算科学的デザインと高次ナノ材料設計指針の先導的提案* (2016)
3. 第8回 分子科学会奨励賞 受賞講演(神戸大学), *核量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と水素分子性量子凝縮体への分子科学的アプローチ* (2016)
4. Chemistry and Physics at Low Temperatures 2016 (Biarritz, France), *Distinct Structural and Dynamical Difference between Supercooled and Normal Liquids of Hydrogen Molecules* (2016)
5. 第10回 日本物理学会 若手奨励賞 受賞講演(東北学院大学), *核量子性が凝縮系物性に与える影響の計算科学的実証と解明* (2016)

著作物

1. 「日本物理学会誌」最近の研究から (2017) [出版予定]
核量子性が顕在化する量子凝縮相の非経験的分子動力学法—分子から固体まで—
金賢得, 安藤耕司
2. 分子科学会誌「Molecular Science」(2016) **10**, A0084
核量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と水素分子性量子凝縮体への分子科学的アプローチ
金賢得
3. 日本コンピュータ化学会誌「The Journal of Computer Chemistry, Japan」(2016) **15**, in press
Quantum Molecular Dynamics Simulation Method for Condensed Hydrogen Systems
Kim Hyeon-Deuk
4. 分子シミュレーション研究会誌「アンサンブル」非断熱特集号 (2016) **18**, 224-227.
ナノスケール材料に発現する革新的光励起ダイナミクスの計算科学的探究
金賢得
5. 光化学協会誌「光化学」(2015) **46**, 45-49.
光励起されたナノ素子に発現する革新的光化学現象の計算科学的探究: 多励起子生成・消滅と高効率電荷移動
金賢得

受賞

- 新化学技術推進協会(JACI) 新化学技術研究奨励賞 (2016年)
日本物理学会 若手奨励賞 (2015年)
分子科学会 奨励賞(2015年)