

令和 6 年 6 月 26 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05419

研究課題名(和文) 量子共鳴する動的なマルチ量子センタにおける新規機能の発見・解明と先導的提案

研究課題名(英文) Controlling the Structure and Photoproperties of SiV Diamond Nanoslab at Room Temperature by External Pressure for Optical Measurements of Temperature and Pressure

研究代表者

金 賢得 (Kim, Hyeon-Deuk)

京都大学・理学研究科・助教

研究者番号：30378533

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：SiVダイヤモンドナノスラブ(DNS)の構造、軌道、光物性、振動ダイナミクスに対する外圧の効果を、0Kの基底状態だけでなく、室温付近の励起状態で調べた。室温付近で揺らぐSiV DNSを直接機械的に加圧し、室温のアンビルセルで発生する実際の外圧を模倣した。その結果、圧縮によってSiVの欠陥構造が収縮し、欠陥の軌道エネルギーが再配列、SiV-SiV励起からDNS-SiV励起への光学遷移の切り替え、SiVとDNS-SiVのハイブリッド化が起こることを見出した。吸収、発光、ゼロフォノン線の圧縮による変化は、機械的圧縮によってのみ引き起こされ、温度効果が異なると結論した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

機械的圧縮によって吸収、発光、ゼロフォノン線の温度変化が異なるということは、空孔中心を効果的に制御する新たな方法を提供し、圧縮されたナノスケール材料における温度と圧力のナノスケール光学測定のための有望な単一光子源を提供し得る。

研究成果の概要(英文)：We computationally elucidated the effects of the external pressure on structures, orbitals, photoproperties, and vibrational dynamics of a silicon vacancy (SiV) diamond nanoslab (DNS). We studied its attributes not only on the ground state at 0 K but also on the excited state around room temperature (RT) using an ab initio molecular dynamics simulation. We found that the compression induces the shrunk SiV defect structures, the rearranged defect orbital energies, the switch of the optical transition from the SiV-SiV excitation to the nanoslab-SiV excitation, the hybridization of the SiV with nanoslab carbon (C) orbitals. The energies of absorption, emission, and zero-phonon line do not change monotonically but have the maxima below a 7%-compression. It is remarkable that all of these changes are caused only by the mechanical compression and that the compression differently pronounces the temperature effect.

研究分野：非平衡量子動力学

キーワード：空孔ダイヤモンド 量子センサ 量子ビット NVダイヤモンド SiVダイヤモンド

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ダイヤモンド結晶中の NV センタに代表される量子センタは、次世代の量子計測素子・量子情報素子として期待を集めている (Wrachtrup et al., *Nature Nanotech.*, 2014)。しかし、高精度・高感度な生体ライブ計測や量子ビット計算を達成するためには、スピン緩和時間のさらなる伸長、高輝度で長波長な発光、さらに量子センタの安定集積を常温や励起状態においても実現していく必要がある。特に、電子スピンの位相緩和時間 T_2 だけでなく、その原理的限界値である縦緩和時間 T_1 自体を延ばすため、プロトタイプである孤立系 NV センタを越える新たな量子センタの提案が求められている。量子センタの集積化についても、量子センタ同士が“雑音”として相互作用し合い、スピン緩和を速め、量子センタが不安定化することのない、精密で斬新なナノスケール設計が求められている。

また近年では、至近距離での観測やスピン操作を可能にするため、1 nm 以下の表面付近に量子センタを集積した表面系 (Iwasaki et al., *ACS Nano*, 2017) や、数 nm のダイヤモンドナノ粒子内に量子センタが埋め込まれたナノ粒子系 (Igarashi et al., *Nano Lett.*, 2012) が合成されている。しかし、これらの系では量子センタが表面やナノ構造の影響を強く受ける。実際に量子計測・情報素子が作動する有限温度や励起状態において、それら全ての効果を取り入れた現実的な量子センタの学理構築は、従来のゼロ K での静的な計算アプローチだけでは難しい。特に実験家からは、新たな観点や知見を与える方法として、動的な計算アプローチが期待されている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、マルチ量子センタ間の近接相互作用である量子共鳴によって、従来の単一量子センタには無い新たな量子特性を発現させ、量子計測素子・量子情報素子としての新しいポテンシャルを引き出すことである。特に、実際の至近距離での生体観測やスピン操作を意識して、より現実的な表面効果を議論でき、リガンドに役割を与えられる表面系・二次元シート系・ナノ粒子系にマルチ NV センタを導入する。(図1(a)-(c))そして、そこに現れるバルク結晶には無い新たなナノスケール操作性を駆使して、様々なタイプの量子共鳴を引き起こす。さらに新たな量子センタ候補として、Reorganization Energy が極端に小さく、高効率発光が期待できるマルチ SiV センタに量子共鳴を引き起こし、フォトニクスの観点からマルチ NV センタとの優劣を結論づける。(図1(d))

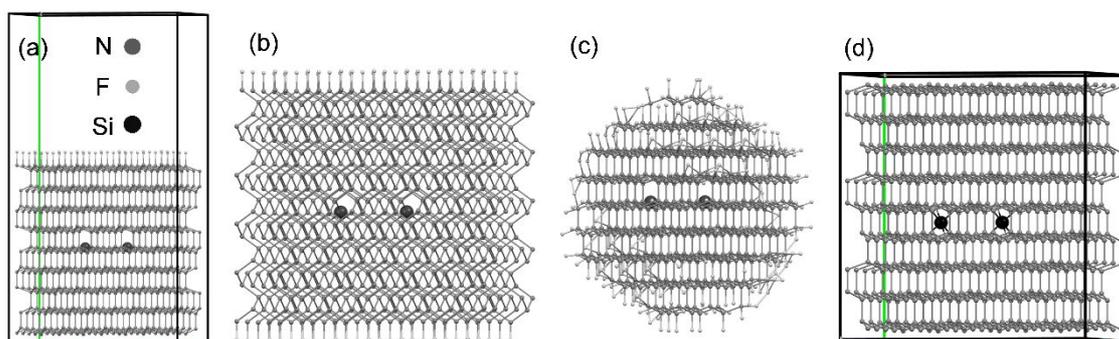


図1: マルチ NV センタを導入した(a) 表面系、(b) 2次元シート系、(c) ナノ粒子系。NV センタは、窒素原子 (●) とその隣に炭素一個分の空洞 (Vacancy) が存在するダイヤモンド結晶からなる。表面は F で passivate した一例である。(d) は構造緩和させたマルチ SiV センタで、NV センタとは全く異なるフォトニクスを示す。

量子センタは、スピン緩和からゼロ磁場分裂、電子分極消失、そしてプローブ発光に至るまで、その全過程が温度や励起状態に対して非常に敏感である。本研究では、独自開発してきた光励起第一原理分子動力学法を駆使し、実際に量子計測素子や量子情報素子が作動する有限温度

や励起状態での「動的なマルチ量子センタ」の学理解明を目指す。

本研究によって、マルチ量子センタが安定に存在し、表面トラップなど表面やナノ構造の悪影響を防ぎ、長いスピン緩和時間 T_1 と T_2 を有し、高輝度・長波長で発光するなど、量子計測・情報素子としての機能を最大限に発揮できるマルチ量子センタの最適なデザインを原子レベルで提示する。

3. 研究の方法

計算対象の系とナノスケール操作

センタ種類	マルチNVセンタ			マルチSiVセンタ	
	系	表面: 図1(a)	シート: 図1(b)	ナノ粒子: 図1(c)	バルク: 図1(d)
操作		光収集しやすい(111)面や(100)面など表面facet 表面からの深さや配向 凹凸など表面微細構造 大きな電気陰性度を持つFなどリガンド修飾 シート厚	ナノ粒子内部での配置 ナノ粒子のサイズ・形状 生体環境下で用いられる -OHなどリガンド修飾	SiV量子センタ間の 距離・配向・電荷	
狙い		バルク結晶には無い新たなナノスケール操作性を駆使して、様々なタイプの量子共鳴を誘引			新たなマルチ量子センタマテリアルの探索

計算手法 上記の系について、以下のように独自開発した光励起第一原理分子動力学法を実行する。

- (1) 第一原理分子動力学法により、有限温度において実時間で揺らぐ基底状態や三重項励起状態を作り出す。三重項励起状態は、高位準位に電子を励起固定することで達成できる。
- (2) 第一原理分子動力学法の実時間データから、望みの電子スピン自由度に関する固有エネルギーと固有関数を選択的に抽出し、そこから各準位間の電子 - フォノン結合を計算する。
- (3) 準位間の量子遷移ダイナミクスである光励起ダイナミクスは、時間依存 Kohn-Sham 方程式から導出した各準位のポピュレーションの時間発展方程式を数値的に解くことで計算できる。その際に、(2)で求めた各準位の電子 - フォノン結合と固有エネルギーを時間発展方程式に代入する。

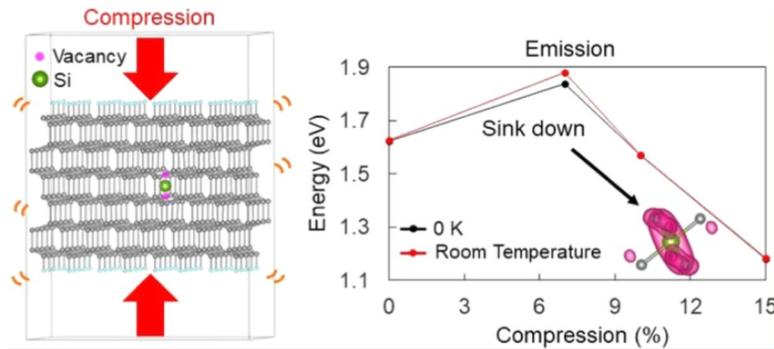
解析する物理量 量子計測・情報素子としての機能に直結する下記[]~[]の物理量を計算・解析し、上記の系が NV ダイヤモンド結晶に比べて、どのような優位性を持つかを見極める。

- [] 吸収・蛍光スペクトル：量子計測素子の発光シグナルの高輝度・長波長化を検証できる物理量。基底状態や励起状態で揺らぐ準位エネルギーとその振動子強度から計算する。
- [] 電子 - フォノン結合：スピン緩和時間 T_1 と T_2 の長短を左右する物理量。上記(2)で計算し、その強弱や各系特有の性質を見極める。
- [] 量子遷移ダイナミクス：分極を支配しフォトニクスの優劣に関係する物理量で、上記(3)で計算する。励起電子が表面にトラップされると発光効率が低下するため、表面の絡んだ遷移過程に特に注目する。電子 - フォノン結合に大差のある SiV センタと NV センタの違いにも着目する。
- [] ゼロ磁場分裂定数：エネルギー差がスピンの縦緩和時間 T_1 に、位相緩和が位相緩和時間 T_2 に影響する物理量であり、静的なゼロ K での先行研究 (Gali et al., *Phys. Rev. B*, 2014) の定義に従って計算できる。特に今回は、有限温度での熱揺らぎなど動的な視点で考察する。

4. 研究成果

外圧は、光電子ナノ材料を理解する上で重要なパラメータの一つである。なぜなら、外圧は、化学的処理を導入することなく、その光特性を変化させるからである。本研究では、シリコン空孔(SiV)ダ

イヤモンドナノスラブの構造、軌道、光物性、振動ダイナミクスに対する外圧の効果を実験によって明らかにした。0Kの基底状態だけでなく、室温付近の励起状態についても調べた。室温付近の励起状態についても第一原理分子



動力学シミュレーションを用いて調べ、室温付近で揺らぐSiVダイヤモンドナノスラブ ナノスラブを直接機械的に加圧し、室温のアンピルセルで発生する実際の外圧を模倣した。(上図参照)その結果、圧縮によってSiVの欠陥構造が収縮し、欠陥の軌道エネルギーが再配列、SiV-SiV励起からナノスラブ-SiV励起への光学遷移の切り替え、SiVとナノスラブ-SiVのハイブリッド化が起こることを見出した。他にも、SiVとナノスラブ炭素(C)軌道の混成、Si原子振動と内部C-C結合振動のスペクトルのブルーシフトと強度の低下、内部C-C結合振動のスペクトルのブルーシフトと強度の弱小化など、振動特性も変化することを確認した。一方で、吸収、発光、ゼロフォノン線のエネルギーは単調変化せず、7%圧縮以下で極大を示す。特に、吸収エネルギーは、圧縮が大きくなるにつれて0 Kと室温の間でより大きく異なっており、発光エネルギーは、7%圧縮以下で0 KとRTの間で最大の偏差が現れる。これらの変化はすべて機械的圧縮によってのみ引き起こされ、圧縮によって温度効果が異なることが明らかになった。得られた知見は、分割空孔中心を効果的に制御する方法を提供し、圧縮されたナノスケール材料における温度と圧力のナノスケール光学測定のための有望な単一光子源となるだろう。

< 引用文献 >

I-Ya Chang and Kim Hyeon-Deuk, *ACS Appl. Nano Mater.* 2023, 6, 11, 9670–9678

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件／うち国際共著 3件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 I-Ya Chang, Shutaro Yamaoka and Kim Hyeon-Deuk	4. 巻 25
2. 論文標題 Anomalously Supercooled H ₂ -D ₂ Mixtures Flowing inside a Carbon Nano Tube	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 3232-3239
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D2CP04509E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Hyeon-Deuk Kim, Chang I-Ya	4. 巻 5
2. 論文標題 Real-time hydrogen molecular dynamics satisfying the nuclear spin statistics of a quantum rotor	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 168-177
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1038/s42004-022-00788-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Y., Hyeon-Deuk K., Yamamoto T., Yabuuchi M., Karakulina O., Noda Y., Kurihara T., Chang I.-Y., Higashi M., Tomita O., Tassel C., Kato D., Xia J., Goto T., Brown C. M., Shimoyama Y., Ogiwara N., Hadermann J., Abakumov A. M., Uchida S., Abe R., Kageyama H.	4. 巻 8
2. 論文標題 Polyoxocationic antimony oxide cluster with acidic protons	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 eabm5379
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1126/sciadv.abm5379	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 S. Yamaoka, I.-Y. Chang and K. Hyeon-Deuk	4. 巻 13
2. 論文標題 Flow-Induced Autonomic Ordering of Hydrogen Molecules under a Non-Equilibrium Flow	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 3579-3585
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Yamaoka and K. Hyeon-Deuk	4. 巻 23
2. 論文標題 Distinct Liquid-Like and Gas-Like Structural and Dynamical Properties in Supercritical Hydrogens	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 22110-22118
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. Zhang, H. Sakai, K. Suzuki, T. Hasobe, N. V. Tkachenko, I.-Y. Chang, K. Hyeon-Deuk, H. Kaji, T. Teranishi, M. Sakamoto	4. 巻 143
2. 論文標題 Near-Unity Singlet Fission on a Quantum Dot Initiated by Resonant Energy Transfer	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Am. Chem. Soc.	6. 最初と最後の頁 17388-17394
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yulian Han, Morihiko Hamada, I-Ya Chang, Kim Hyeon-Deuk, Yasuhiro Kobori and Yoichi Kobayashi	4. 巻 143
2. 論文標題 Fast T-Type Photochromism of Colloidal Cu-Doped ZnS Nanocrystals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 2239-2249
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Joonhyung Lim, Yun Chang Choi, Dongsun Choi, I-Ya Chang, Kim Hyeon-Deuk, Kwang Seob Jeongb, Kyungwon Kwak, and Minhaeng Ch	4. 巻 4
2. 論文標題 Ultrafast Intraband Auger Process in Self-doped Colloidal Quantum Dots	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Matter	6. 最初と最後の頁 1072-1086
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 TaeGi Lee, Kazushi Enomoto, Kazuma Ohshiro, Daishi Inoue, Tomoka Kikitsu, Kim Hyeon-Deuk, Yong Jin Pu, and DaeGwi Kim	4. 巻 11
2. 論文標題 Controlling the Dimension of the Quantum Resonance in CdTe Quantum Dot Superlattices Fabricated via Layer by Layer Assembly	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 5471
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shutaro Yamaoka and Kim Hyeon-Deuk	4. 巻 11
2. 論文標題 Decelerated Liquid Dynamics Induced by Component-Dependent Supercooling in Hydrogen and Deuterium Quantum Mixtures	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 4186-4192
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yong-Shin Lee, Tatsuya Ito, Kunio Shimura, Taichi Watanabe, Hang-Beom Bu, Kim Hyeon-Deuk, and DaeGwi Kim	4. 巻 12
2. 論文標題 Coupled electronic states in CdTe quantum dot superlattices fabricated by utilizing chemical bonding between ultrashort ligands	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 7124 - 7133
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Russell Sliter, Kim Hyeon-Deuk and Andrey F. Vilesov	4. 巻 132
2. 論文標題 Phase separation in cold para-H ₂ -D ₂ clusters	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 206001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevLett.132.206001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Kim Hyeon-Deuk
2. 発表標題 Anomalous Properties of Condensed Hydrogen Systems under Extreme Thermodynamic Conditions Revealed by the Non-Empirical Ab Initio Molecular Dynamic Simulation Method
3. 学会等名 CCP2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金賢得
2. 発表標題 量子分子動力学法で探索する水素凝縮系の未知物性-過冷却（低温）から超臨界（高温）まで-
3. 学会等名 分子科学会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kim Hyeon-Deuk
2. 発表標題 Anomalous Properties of Condensed Hydrogen Systems under Extreme Thermodynamic Conditions Revealed by the Non-Empirical Ab Initio Molecular Dynamics
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金賢得
2. 発表標題 量子分子動力学法で探索する水素凝縮系の未知物性-過冷却（低温）から超臨界（高温）まで-
3. 学会等名 分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金賢得
2. 発表標題 Decelerated Liquid Dynamics Induced by Component-Dependent Supercooling in Hydrogen and Deuterium Quantum Mixtures
3. 学会等名 日本物理学会 第76回年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金賢得
2. 発表標題 Molecular Dynamics and Properties Determined by Nuclear Characters
3. 学会等名 新学術領域研究「量子クラスターで読み解く物質の階層構造」領域研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

くすの木・125 https://research.kyoto-u.ac.jp/kusunoki125/ 京都大学教育研究活動データベース https://kdb.iimc.kyoto-u.ac.jp/profile/ja.f01743c57673d6fd.html 京都大学教育研究活動データベース https://kyouindb.iimc.kyoto-u.ac.jp/j/tZ9fL

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------