

機関番号：14301

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20750010

研究課題名 (和文) 非平衡な分子状態下で起こる超高速励起エネルギー輸送現象の解明とその非線形光学

研究課題名 (英文) Photo-excited Non-adiabatic Dynamics in Nanomaterials

研究代表者

金 賢得 (KIM HYEON-DEUK)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号：30378533

研究成果の概要 (和文) : 二重らせん DNA 鎖や量子ドットなど次世代ナノ素子内で引き起こされる光励起後のダイナミクスについて、その特性を新しい数値実験手法を開発することで、考察した。本研究により発見された新しい機構は、次世代太陽エネルギー素子の開発に貢献できるものであると期待される。また、計算負荷を格段に抑えた新しい半量子分子動力学数値実験法を開発した。この新手法は、液体水のダイナミクスだけでなく、水中の化学反応や生体分子ダイナミクスを理解するに当たり、新しい化学的・物理的知見を与えうるものである。

研究成果の概要 (英文) : I developed new time-domain ab initio simulation methods to study photo-excited dynamics in promising nanomaterials such as a DNA duplex helix and quantum dots. The results I obtained can contribute to developing next-generation photovoltaic devices. Furthermore, I developed a new semiquantum molecular dynamics simulation method to investigate nuclear quantum effects in condensed phases. This new method can be used to study not only simple liquid dynamics, but also chemical/biochemical reaction dynamics in a condensed phase, leading to get interesting and useful information in such complex systems.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	700,000	210,000	910,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：ナノサイエンス

科研費の分科・細目：基礎化学・物理化学

キーワード：(1) ナノマテリアル、(2) 光励起ダイナミクス、(3) 超高速非平衡現象、(4) 量子ダイナミクス、(5) 量子ドット、(6) 時間依存第一原理シミュレーション、(7) 分子動力学シミュレーション、(8) 核量子効果

## 1. 研究開始当初の背景

(1) DNA 二重らせん鎖の励起状態ダイナミクスを理解することは、DNA 光損傷がどこでどのように生じるか、あるいは起きにくいかなどその初期過程を理解するために重要である。しかし、DNA 二重らせん鎖という非常に重要な生体高分子であるにもかかわらず、近年までその超高速スペクトロスコピー

は測定されることはなかった。

(2) 水素結合の組み換えが起こる溶液系や溶液中のプロトン移動反応について、プロトンの量子性を適切に考慮しながら現実的な分子数値実験を行うには多くの技術的困難が伴う。数値的に正確な量子動力学計算では、自由度の数が増すにつれ計算コストが指数関数

的に増大し、凝縮系の数値実験は実質的に不可能となる。一方、溶液系の代表的な半量子数値実験法としては、Centroid Molecular Dynamics 法や Ring polymer Molecular Dynamics法が普及しつつあるが、半量子論では精度を上げると理論が複雑になり、応用の可能性が狭まってしまう。

(3) Auger/Inverse Auger 過程は、ナノスケールの半導体素材の次世代半導体素子としての命運を握る現象であり、励起ダイナミクスの中でも特に注目されている。その過程は、半導体量子ドットにおける励起ダイナミクスを支配する重要な現象であるにも関わらず、未だにメカニズムや効果については議論が続いている。[1-10]. これまで多くの理論的研究は、multiple exciton generation について量子ドットの組成/サイズ/励起エネルギー依存性を調べてきたが、それらは弱いクーロン相互作用を仮定した摂動理論である Fermi の黄金則に基づいており、単純な指数関数的減衰を表現できるに過ぎない。[5, 8-11] 現象の完全な理解のためには、Auger/inverse Auger 過程の両者を同時に記述でき、electron や hole の励起エネルギー緩和と dephasing の効果も取り入れていなくてはならない。加えて量子ドットにおいては表面 ligand [研究業績[3]]、doping、電荷、defect の効果も重要になってくると考えられ、その記述には時間依存 ab initio シミュレーションが最も強力な手段となる。

申請者は最近、Auger/Inverse Auger 過程を記述できる時間依存 ab initio シミュレーション法を世界で初めて開発した。[12] しかし、現時点ではナノ結晶というよりも分子に近いスケールの量子ドットしか計算できておらず、実際に量子ドットのナノ結晶としての特性を見極めるためには、より実験に近いナノスケールの半導体量子ドットにおいて、その Auger/inverse Auger 過程を追究する必要がある。また、現時点での時間依存 ab initio シミュレーション法は詳細釣り合いを満たしていないため、長時間経過後の平衡状態の記述ができない。これらの二つの問題を解決することは、実際の実験と時間依存 ab initio シミュレーションの結果を直接比較し得ることを可能にするために本質的に重要な問題である。

## 2. 研究の目的

(1) 我々は励起状態が非局在化したフレンケル励起子(エキシトン)に関する超高速輸送方程式を DNA 二重らせん鎖にも適用し、その初期励起ダイナミクスを考察した。DNA 二重らせん鎖内の電子励起ダイナミクスをエキシトン描像でとらえようとするのは本研究が初めてである。

(2) 我々は、現実的に興味ある溶液系へ

の応用を可能にし、かつ従来の半量子的数値実験の主な結果を再現できる新しい Semiquantum Water Molecular Dynamics 法(以下 SQW MD 法)を開発し、それを用いて、これまで無視されてきた水素核の量子効果が水凝集体内の水素結合ネットワーク構造の組み換えダイナミクスにどのような影響を与ええるのか、考察した。

(3) 量子ドットなど将来を囑望されているナノマテリアルにおいて、その次世代太陽エネルギー素子として命運を握るとされている Auger/Inverse Auger 過程を直接実時間で追うことのできる新しい第一原理分子動力学法を開発する。

## 3. 研究の方法

(1) 我々は単にエキシトンの超高速輸送方程式を解くだけでなく、その結果を近年目覚ましい発展を遂げている非線形スペクトロスコーピーにおける可観測量(非線形応答関数)に組み込んで計算することにも成功した。具体的には非線形スペクトルの一種である二次元スペクトルを計算した。

(2) SQW MD 法では、Gauss 型波束のハートリー積を試行関数とし、時間依存変分原理によって運動方程式を導く。その結果、波束の中心座標だけでなく、波束幅の自由度を表す変数もハミルトン形式の運動方程式に従う。しかしこの運動方程式を完成させるには、水多体系における、試行関数による期待値としてのポテンシャルエネルギーの導出が要所となる。我々はこの半量子ポテンシャルを、厳密な解析的表式が得られない場合には波束中心座標の期待値まわりでテイラー展開し、物理的に適切と考える次数で打ち切って近似して導出した。

本研究では、水の古典ポテンシャル関数として Dang-Pettitt による Flexible SPC (Simple Point Charge) モデルを基礎として、一部パラメータを改善したものを出発点として用いた。ポテンシャル関数は、分子内 OH 伸縮、分子内 H-O-H 変角、分子間クーロン、酸素原子間の Lennard-Jones ポテンシャルの項からなるだけでなく、いわゆる分子内 H-H の相互作用を Urey-Bradley 項として含むことで非調和性を導入し、IR スペクトルにおける水の対称・反対称伸縮振動の分裂を再現する。我々は量子性が重要になるのは水素原子であることを考慮し、水素原子が関わるポテンシャル関数のみ半量子ポテンシャル関数を導出したが、作用・反作用から酸素のダイナミクスも水素原子の量子効果の影響を受けることになる。実際の数値実験は、1024 個の水分子について約 2 ナノ秒行った。

(3) 物理的考察に基づいた洗練された独自のアルゴリズムを開発 (Surface Hopping 法に基づく detail balance を満たした

non-adiabatic dynamics プログラムを Auger/Inverse Auger 過程の場合に拡張)し、それらを効率的な計算プログラムとして実装した。それを用いて Auger/Inverse Auger 過程を含む光励起ダイナミクスについて、量子ドットのサイズ/励起エネルギー依存性を追究した。

#### 4. 研究成果

(1) 初期に存在した量子コヒーレンスが超高速時間でデコヒーレンスしており、またその過程でエキシトン輸送が特定のpathを通して行われているという結果を得た。これらの結果は、DNA二重らせん鎖内では紫外線による影響の「記憶」が超高速で消失されていること、そしてその消失過程で励起エネルギーが単純拡散ではなくある特定の輸送チャンネルを通して移動していることを示唆する。これらの機構は、DNA二重らせん鎖だけでなくより多くの生体高分子においても活用されていると期待される。

(2) 開発された数値実験は完全に古典的な水の分子動力学数値実験と計算負荷にほぼ差がなく、従来の半量子分子動力学数値実験よりずっと計算負荷が軽いにも関わらず、他の計算負荷の高い従来の半量子分子動力学数値実験結果をよく再現できる。具体的には、水素の量子効果により (I) 水構造が弱化する、(II) 拡散係数が増加する、(III) OH振動モードのIRスペクトルがred-shiftする。さらにOH振動モードより大きな周波数に、水素波束のbeating運動に由来する新しいピークを発見し、水素の量子効果を直に観測できる可能性があることを提案した。

また、波束ダイナミクスが水素結合の記憶消失を加速させ、水素結合のダイナミクスをより複雑にマルチタイムスケール化させることを発見した。さらに波束ダイナミクスと液体水内の大きな構造変化に、「波束が非局在化する時、水素結合の大きな組み換えが生じる」という有意の相関があることを示した。上記の結果は、液体水のダイナミクスだけでなく、水中の化学反応や生体分子ダイナミクスを理解するに当たり、新しい化学的物理的知見を与えうるものである。

(3) Double Exciton 形成ダイナミクスが時間に対して単純な指数関数だけではなく、ガウス関数にも従うこと、その時定数が初期励起エネルギーが高くなるほど速くなることを見出した。また、Double Exciton 再結合過程が、必ずその最低エネルギー状態付近から生じることを発見した。さらに、Auger/Inverse Auger 過程に決定的な影響を及ぼすフォノンモードを見出し、その制御に

よって Auger/Inverse Auger 過程を操作できる可能性があることを示した。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線) 全て査読有

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① Time-Domain ab Initio Study of Auger and Phonon-Assisted Auger Processes in a Semiconductor Quantum Dot, Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *Nano Lett.* (in press)
- ② Quantum Effects of Hydrogen Atoms on the Dynamical Rearrangement of Hydrogen-bond Networks in Liquid Water, Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, *J. Chem. Phys.* Vol.132, 164507 (2010); *Virtual Journal of Biological Physics Research* Vol.19 Issue 9 (2010) *PHYSICS OF WATER AND HYDROGEN-BONDED SOLVENTS*
- ③ Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water by Time-dependent Hartree approach, Kim Hyeon-Deuk and Koji Ando, *J. Chem. Phys.* Vol.131, 064501 (2009); JCP's Top 20 Most Downloaded Articles(August, 2009); *Virtual Journal of Biological Physics Research* Vol.18 Issue 4(2009) *PHYSICS OF WATER AND HYDROGEN-BONDED SOLVENTS*
- ④ Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots: Time-Domain Ab Initio Simulation, Kim Hyeon-Deuk, Angeline B. Madrid and Oleg V. Prezhdo, *Dalton Transaction Issue 45 p. 10069-10077* (2009) (selected as Special Issue)
- ⑤ Phonon-Induced Dephasing of Excitons in Semiconductor Quantum Dots: Multiple Exciton Generation, Fission, and Luminescence, Angeline B. Madrid, Kim Hyeon-Deuk and Oleg V. Prezhdo, *ACS Nano*, Vol. 3, p. 2487-2494 (2009)
- ⑥ Ultrafast Exciton Dynamics in DNA and its Nonlinear Optical Spectroscopy, Kim Hyeon-Deuk, Yoshitaka Tanimura and Minheang Cho, *J. Chem. Phys.* Vol.128 135102 (2008); *Virtual Journal of Biological Physics Research* Vol.15 Issue 8(2008) *DNA CONFORMATIONAL DYNAMICS*

[学会発表] (計 22 件)

- ① 金 賢得, Symmetric band structures and asymmetric ultrafast electron/hole relaxations in Si and Ge quantum dots, 日

- 本物理学会第 66 回年次大会, 2011/3/25, 新潟大学
- ② 金 賢得, Nonequilibrium Phenomena in Nano Materials, Theoretical Molecular Science Meeting between IMS and Kyoto University, 2011/3/18, 分子科学研究所
- ③ 金 賢得, Si 及び Ge 量子ドットの対称なバンド構造における非対称な電子・正孔励起エネルギー緩和, 2011 年春季 第 58 回 応用物理学関係連合講演会, 2011/3/25, 神奈川工科大学
- ④ 金 賢得, Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots, 物性研・CMSI・次世代ナノ情報 合同研究会「計算物質科学の課題と展望」, 2011/1/6, 東京大学物性研究所
- ⑤ 金 賢得, Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots, 第 8 回 京都大学福井謙一記念研究センターシンポジウム, 2010/12/3, 京都大学福井謙一記念研究センター
- ⑥ 金 賢得, Semiquantum molecular dynamics simulation of liquid water, 第 24 回分子シミュレーション討論会, 2010/11/24, 福井県民ホール
- ⑦ 金 賢得, Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots: Time-Domain Ab Initio Simulation, 「半導体における動的相関電子系の光科学 Optical Science of Dynamically Correlated Electrons (DYCE)」DYCE 若手道場 2010, 2010/10/5, 有馬温泉 メープル有馬
- ⑧ 金 賢得, Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water-Dynamics, 日本物理学会 平成 22 年度 秋季大会, 2010/9/24, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス
- ⑨ 金 賢得, Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water-Theory and Static Properties, 日本物理学会 平成 22 年度 秋季大会, 2010/9/24, 大阪府立大学 中百舌鳥キャンパス
- ⑩ 金 賢得, 1 次元および 2 次元振動分光スペクトルにおける量子効果と緩和の影響, 第 4 回分子科学討論会 2010, 2010/9/17, 大阪大学豊中キャンパス
- ⑪ 金 賢得, Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water, 第 13 回理論化学討論会, 2010/5/25, 北海道大学 学術交流会館
- ⑫ 金 賢得, Semiquantum Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water by Time-dependent Hartree approach, Spring 2010 National Meeting & Exposition, 2010/3/23, Moscone Center, San Francisco, USA
- ⑬ 金 賢得, Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots: Time-Domain Ab Initio Simulation, CREST International Symposium on Theory and Simulations of Complex Molecular Systems and International Symposium on Theory of Molecular Structure, Function and Reactivity, Celebrating Prof. Morokuma's 75th Birthday, 2009/7/20, 京都大学福井謙一記念研究センター
- ⑭ 金 賢得, Symmetric Band Structures and Asymmetric Ultrafast Electron and Hole Relaxations in Silicon and Germanium Quantum Dots: Time-Domain Ab Initio Simulation, International Symposium on "Reaction Dynamics of Many-Body Chemical Systems", 2009/6/23, 京都大学・京都ガーデンパレス
- ⑮ 金 賢得, Ultrafast exciton transfers in DNA and its nonlinear optical spectroscopy, ACS National Meeting, 2009/3/25, Salt Palace Convention Center
- ⑯ 金 賢得, Ultrafast exciton transfers in DNA and its nonlinear optical spectroscopy, 第二回分子科学討論会, 2008/9/27, 福岡国際会議場
- ⑰ 金 賢得, Ultrafast exciton transfers in DNA and its nonlinear optical spectroscopy, 4th International Conference on Multidimensional Spectroscopy, 2008/8/30, 京都大学福井謙一記念研究センター
- ⑱ 金 賢得, Ultrafast exciton transfers in DNA and its nonlinear optical spectroscopy, 第 48 回科協学術報告会, 2008/7/26, 国立オリンピック記念センター
- ⑲ 金 賢得, Ultrafast exciton transfers in DNA and its nonlinear optical spectroscopy, グローバル COE 「統合物質科学」平成 19 年度報告会, 2008/6/6, 京都大学桂キャンパス
- ⑳ 金 賢得, Ultrafast exciton transfers in DNA and its nonlinear optical spectroscopy, International Symposium on Non-Equilibrium Soft Matter, 2008/6/2, 京都大学芝蘭会館
- ㉑ 金 賢得, Ultrafast Exciton Dynamics in Biomolecules—a Light Harvesting Antenna and a DNA duplex helix—, 招待セミナー, 2008/5/20, 原子研・関西光科学研究所

- ② 金 賢得, Ultrafast Exciton Dynamics in Biomolecules – a Light Harvesting Antenna and a DNA duplex helix –, Nonequilibrium Physics Group Seminar, 2008/4/10, 京都大学基礎物理研究所

[その他]

ホームページ等

<http://www.kuchem.kyoto-u.ac.jp/organization/member/kim.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

金 賢得 (KIM HYEON-DEUK)

京都大学・大学院理学研究科・助教

研究者番号: 30378533