

光誘起グラファイト-ダイヤモンド相転移の初期過程ダイナミクス

西岡 圭太、那須 奎一郎

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

Early stage dynamics of photoinduced graphite-diamond phase transition

Keita Nishioka, Keiichiro Nasu

Institute of Materials Structure Science, High Energy Accelerator Research Organization

We theoretically study the early stage dynamics of the inter-layer σ -bond formation by visible light irradiation of graphite crystal. An electron-hole pair, generated as an inter-layer charge transfer excitation, mostly dissipates away into the two-dimensional semimetallic electronic continuum as free carriers. However, by a small but finite probability, this electron-hole pair self-localizes during the lattice relaxation, resulting in a local inter-layer contraction to form a σ -bond. Our theory for this dynamics is composed of two parts. The first part describes the quantum and spontaneous breakage of the translational symmetry (the self-localization of this electron-hole pair) in a simplified way. The subsequent second one, by using a Brenner's potential, describes the classical dynamics of a further local lattice distortion which occurs after this self-localization and also describes the inter-layer σ -bond formation. We estimate the probability of self-localization and show the conditions that the inter-layer σ -bond can be formed.

1 はじめに

グラファイトからダイヤモンドをいかに効率良く合成するかという科学技術は、世界中の企業が長年膨大な研究費を費やして模索してきた問題であり、物性物理学上でも極めて大きな学術的命題である。絶対零度・常圧の状況下で、巨視的に凝集した炭素原子の基底状態は sp^2 の平面 6 員環積層構造をもつグラファイト相であり、 sp^3 の 3 次元 4 配位 T_d 構造をもつダイヤモンド相は 0.02eV/carbon だけエネルギーの高い準安定状態である。[1]

グラファイトからダイヤモンドへの一様な構造相転移において、その間の断熱的エネルギー障壁を乗り越えるには莫大なエネルギーが必要となる為、グラファイトからダイヤモンドを作る従来の合成法は、3000、15GPa という高温高压で圧縮する、または、極めて高エネルギーの X 線を照射し

て衝撃波を与える等、巨視的にグラファイトをダイヤモンドに変換する方法である。

しかし、ごく最近これらの方法を一切用いず、僅かな可視光照射によってグラファイトからダイヤモンドへ量子的・局所的・逐次的に相転移させていく方法が実験的に提案された。[2] その実験において、約 1.6eV のフェムト秒レーザーパルスをグラファイト面に 45° に偏光させ照射すると、1000 個程度の炭素原子を含む新しいドメインが生成され、このドメイン内では 6 員環の炭素原子のうち 4 個が面の外側に飛び出し、2 個が内側に沈み込むというバックリングを起こしていることが STM から判明した。

完全面内偏光励起、及び、ピコ秒パルス励起では、この変化は全く起きない。これは、層間をまたぐ電荷移動型励起かつ励起波束の過渡的な生成がこの相転移に本質的であることを意味する。また、励起強度依存性の測定からは 5 光子程度の多光子過程

であることも分かった。

この新しいドメイン構造は“ダイヤファイト”と呼ばれるグラファイトとダイヤモンドの中間状態であり、室温でも数日間は安定である。さらなる可視光照射により、このような励起ドメインが多数生成され、相互に連結・増殖し巨視的ダイヤモンド構造へと相転移すると考えられる。

2 初期過程の概念

グラファイト層面に垂直に偏光した可視光を照射すると、層間をまたぐ電荷移動励起が発生する。光励起直後の Franck-Condon 状態では、励起状態が互いに強く量子力学的に干渉しており、結晶構造と同じ並進対称性を持つ。周知のごとくグラファイトは良導体であるので、励起電子と正孔の大部分は自由キャリアとして量子拡散する。

しかし、小さい確率で、この電子-正孔対は層間のクーロン引力を通じて互いに束縛し、格子歪みを伴って層間距離を縮め自己局在化することが期待される。その結果、励起状態間の量子可干渉性は失われ、並進対称性は自発的に壊れる。さらに自己局在化が進み、層間距離が大きく縮むと層間に

結合が形成される。光照射を繰り返すことにより、このように多数の結合が段階的に形成され、グラファイト層に巨視的なダイヤファイト構造が現れる。

このグラファイト-ダイヤモンド相転移の初期過程のメカニズムを定性的に明らかにするために、次の2段階の理論的方法を用いる。まず、自発的並進対称性の破綻(電子-正孔対の自己局在化)については完全に量子力学的に考え、系の量子的時間発展を解くことにより、電子-正孔対のダイナミクスを計算し、自己局在化の確率を見積もる。自己局在化により量子可干渉性が失われると、その後のダイナミクスは局在的・断熱的・古典的描像で考えることができる。ここでは、様々な炭素クラスタについて良い近似を与える Brenner ポテンシャル [1] を

用いた古典分子動力学によって、層間結合形成のダイナミクスを計算する。

3 自己局在化の確率

前述のように、電子-正孔対の自己局在化過程は、自由キャリア型量子拡散過程と拮抗するので、ここでは両過程の相対確率を見積もる。そのための最小限のモデルとして、2層にまたがって励起される電子-正孔対、及び面間縮約型フォノンからなるハミルトニアンを考える。

$$H = H_{eh} + H_{ph} + H_c \quad (1)$$

H_{eh} は電子と正孔の平面波的運動エネルギーを表し、次式で与えられる。

$$H_{eh} = \sum_{i=1,2} \sum_{j=1,2} \sum_{\ell, \ell'} T(\ell - \ell') a_{\ell ij}^\dagger a_{\ell' ij}$$

ここで、 $a_{\ell ij}^\dagger$ は j 層のサイト ℓ での電子 ($i = 1$) 及び正孔 ($i = 2$) の生成演算子で、スピンは無いとする。 $T(\ell)$ はエネルギー分散 $E(k)$ のフーリエ変換で与えられる。ここでは $E(k)$ をグラファイトの電子帯のフェルミ面近傍 $\pm 4\text{eV}$ 付近での特徴をよく再現する V 字型分散とする。

$$T(\ell) = \frac{1}{N} \sum_k E(k) e^{-ik \cdot \ell}$$

$$E(k) = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}, \quad |k_x| \leq \pi, \quad |k_y| \leq \pi$$

N は面内にある格子点の総数である。

式 (1) の H_{ph} は次式で与えられ、

$$H_{ph} = \sum_{\ell} \left\{ \frac{\omega}{2} (P_{\ell}^2 + Q_{\ell}^2) + \sum_{n \geq 4}' c_n Q_{\ell}^n \right\}$$

$$[Q_{\ell}, P_{\ell}] = i$$

サイト ℓ に局在し面間を短縮する非調和フォノンを表す。 Q_{ℓ} 、 P_{ℓ} はその無次元座標とそれに共役な運動量である。 \sum' は偶数の $n (\geq 4)$ についての和を表し、パラメータ ω 、 c_n は Brenner ポテンシャルを用いて計算されたポテンシャルの形を再現するよう

に決める。この非調和性は層間の $2p$ 軌道同士の混成効果を現象論的に表す。

式 (1) の H_c は 2 層をまたぐ電子-正孔間クーロン引力を表し、

$$H_c = - \sum_{\ell} U(Q_{\ell})(n_{\ell 11}n_{\ell 22} + n_{\ell 12}n_{\ell 21})$$

で与えられ、 $n_{\ell ij} = a_{\ell ij}^{\dagger} a_{\ell ij}$ である。標準的な PPP モデルから、 $U(Q_{\ell}) = U_0 + U_d Q_{\ell}$ と近似され、フォノン座標に依存する。

以上の最小限モデルを用いると、電子正孔間距離が $\Delta = (\Delta_x, \Delta_y)$ のブロッホ波は、張・豊沢理論 [3] に従い

$$|\Delta, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell} e^{-ik_p \cdot \ell} a_{\ell+\Delta, 11}^{\dagger} a_{\ell, 22}^{\dagger} \frac{(b_{\ell}^{\dagger})^m}{\sqrt{m!}} |0\rangle$$

$$b_{\ell}^{\dagger} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Q_{\ell} + iP_{\ell})$$

k_p は可視光の波数であるが、結晶内の電子の平均的波数に比較すると 3-4 桁小さいので無視できる。|0> は電子、正孔、フォノン、全ての真空状態である。単純化の為、電子と正孔が両面の同じサイトで向かい合っているとき ($\Delta=0$) のみ、フォノンを生成できるとする。この基底でハミルトニアンを対角化し、固有値 ($\equiv E_n$) と固有状態 ($\equiv |n\rangle$) を求める。系の時間発展は次式で与えられる。

$$|\Psi(t)\rangle = e^{-iHt} |\Psi(0)\rangle = \sum_n e^{-iE_n t} |n\rangle \langle n | \Psi(0)\rangle$$

これを用いて、時刻 $t=0$ で Franck-Condon 的 ($m=0$) に電子と正孔が向かい合って同じサイトに励起されたという初期条件から出発し、同じサイトに残っている確率 ($\equiv n_{ex}$) と、その時のフォノン数 ($\equiv n_{ph}$) の時間発展を計算する。これらの式は各々

$$n_{ex} = \left\langle \Psi(t) \left| \sum_m |0, m\rangle \langle 0, m| \right| \Psi(t) \right\rangle$$

$$n_{ph} = \frac{1}{n_{ex}} \left\langle \Psi(t) \left| \sum_m |0, m\rangle m \langle 0, m| \right| \Psi(t) \right\rangle$$

である。計算は Δ に関して周期的な 80×80 サイト、フォノン数 200 の系で行った。

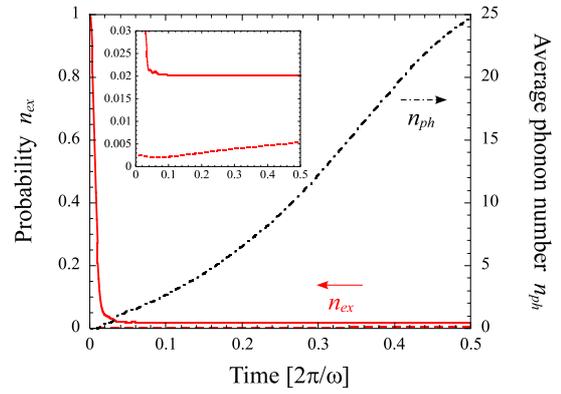


図 1: n_{ex} (実線) と n_{ph} (一点鎖線) の時間変化。底辺近くの破線はピコ秒パルス (単色光) 励起に対応。

図 1 がその結果である。時刻 $t=0$ で励起される状態の平均エネルギー及びエネルギー幅は $3.3\text{eV} \pm 1.8\text{eV}$ であり、フェムト秒パルス励起に対応する。数フェムト秒で n_{ex} は 1 から約 0.02 まで急激に減少し、 n_{ph} は増加していく。 n_{ex} の急激な減少は、電子-正孔対の相対空間 Δ における自由キャリア型量子拡散に他ならない。しかし、電子-正孔対はクーロン引力により約 2% だけはその場に留まり、フォノンを多数生成して安定化する。なお、図 1 の底辺近くの破線は、初期条件をピコ秒パルス励起の状況に置き換えたもので、はじめから電子と正孔は遠く離れており、励起後もほぼ何も起こらないことを示している。

4 層間結合の形成

次に層間の結合形成のダイナミクスを考える。上で見たように 2 層にまたがって励起された電子-正孔対の緩和は数フェムト秒内に自由キャリア型拡散と自己局在化に分離する。一旦、この分離が起こると、並進対称性の破綻のために両者が再び会うことはなく、自己局在化後のダイナミクスの古典的・局所的描像が正当化される。自己局在化していくと層間にまたがった 2 つの向かい合った炭素は内側に沈み込み、大きな運動エネルギー、つまり内側へ向かう

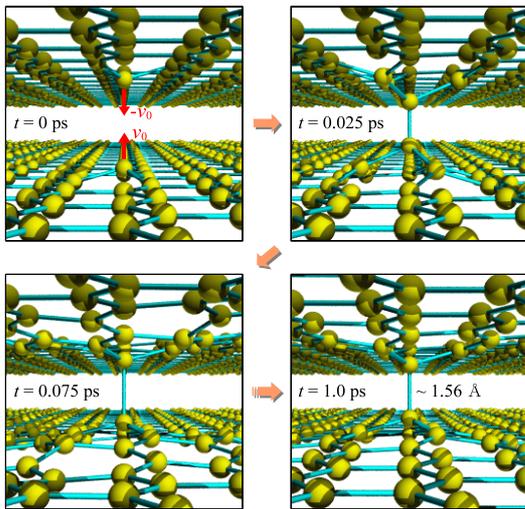


図 2: 運動エネルギー 3.2eV と変位 0.4Å を与えた場合のスナップショット。

速度をもつ。ここでは励起エネルギーが自己局在化サイトの 2 つの向かい合う炭素の内側へ沈み込む変位と速度に変換されるとし、初期条件として、そのポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを与え、Brenner ポテンシャルを用いた古典分子動力学を 3.35Å 離れた 2 層グラファイト (各層は 2160 個の炭素から成る) について行った。

層間結合が形成される例として、初期条件が運動エネルギー 3.2eV とポテンシャルエネルギー 1.54eV (変位 0.4Å) の場合のダイナミクスのスナップショットを図 2 に示す。向かい合う 2 つの炭素が振動を繰り返しながら、約 1ps でその層間距離がほぼ 1.56Å に安定することが分かった。

同様の計算を様々な初期運動エネルギー、ポテンシャルエネルギーに対して行い、層間結合形成との関係を図 3 に示した。太い実線と破線に挟まれた白い領域では、層間結合が形成されるが、太い実線より左下の領域では、エネルギーが足りないために結合が形成されない。点線に示されるように、約 4.5eV 以上のエネルギーで結合を形成するための障壁を乗り越えることができ、これは 1.6eV の光子約 3 個分に対応する。太い破線より右上の領域では、一旦結合が形成されるが強い反発のため元に戻る。

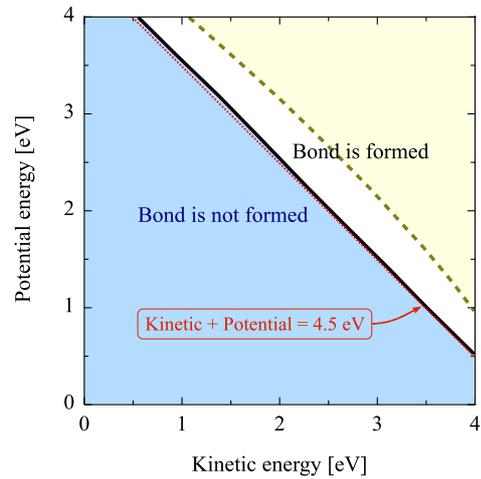


図 3: 初期エネルギーと層間結合形成の関係図。横軸と縦軸はそれぞれ初期運動エネルギーとポテンシャルエネルギーを表す。

5 まとめ

光誘起グラファイト-ダイヤモンド相転移の初期過程における層間結合が形成されるまでのダイナミクスを理論的に研究した。可視光によりグラファイト層間にまたがって励起された電子-正孔対は主に自由キャリアとして拡散するが、クーロン引力により約 2% の小さな確率で層間距離を縮めて自己局在化することを完全に量子力学的な方法で示した。その後の古典分子動力学を用いた計算により約 3 個分の可視光子に対応する 4.5eV 以上の励起エネルギーが与えられた場合に層間に結合が形成されることが分かった。

参考文献

- [1] D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [2] J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi, and K. Nasu, Phys. Rev. Lett. **102**, 087402 (2009).
- [3] K. Cho and Y. Toyozawa, J. Phys. Soc. Jpn. **30**, 1555 (1971).