

2次元結晶構造中での離散ブリーザーの存在と安定性

阪大・工 土井 祐介 (Yusuke Doi),
阪大・工 中谷 彰宏 (Akihiro Nakatani)
Graduate School of Engineering, Osaka University

概要

結晶格子構造の例として2次元の炭素構造体であるグラフェンシートを取り上げ、分子動力学法とNewton法を連結した数値解法によって離散ブリーザーを探索する。得られた局在構造を用いて時間発展シミュレーションを行い、そのダイナミクスを検討する。

1 はじめに

離散ブリーザーは (Discrete Breather, DB) は非線形格子系に出現する空間的に局在した構造をもつ周期振動である [1]。非線形格子系とは空間上の格子点が互いに非線形相互作用で結ばれた系であり、大規模周期構造物から結晶中の原子・分子構造まで様々なスケールで出現する離散構造のダイナミクスをモデル化していると見ることができる。このような観点から、従来、Fermi-Pasta-Ulam(FPU) β 格子のような理想的なモデルポテンシャルを用いたモデルにおける解析が行われてきている [2]。近年では、現実の物理系におけるDBの存在に注目が集まっており、さまざま周期構造中におけるDBの励起に関する実験が報告されている [3-7]。

そのような現実の物理系として固体の微視的構造を考えると、多くの場合は原子・分子が2次元・3次元空間に規則的に配列した周期構造をとることが知られている。このことから固体結晶の相互作用が十分に小さい場合は、相互作用を線形近似して振動モードを解析することが行われてきた。しかし、原子の動きが原子間隔に比べて十分に小さいとは言えない状況では原子間ポテンシャルの形状によって決定される原子間相互作用の非線形性を考慮する必要がある。この様な条件の下では、結晶格子構造は非線形格子系と考えることができる。したがって、原子スケールの振動モードとして離散ブリーザーが出現する可能性がある。

原子・分子の微視的ダイナミクスを解析する手法として、分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 法が用いられる。これは原子間ポテンシャルを仮定し、それぞれの原子間にはたらく原子間力を時々刻々と計算することによって原子・分子のダイナミクスを追跡する手法である。我々はこのMD法を用いて炭素構造体であるグラフェンシート [8]、カーボンナノチューブ [9] において空間的に局在したエネルギー状態が持続することを見出し、この状態の振動数解析を行うことによって、DBが励起していることを示した。

MD法で得られたDBは時間発展シミュレーションの過程で出現したものであり、DB周辺の原子の熱振動の影響を受けつづける。このことによって一定時間後には崩壊してい

しまう。結晶構造中でのDBの安定性や構造などの解析をさらに詳細に解析するには時間発展シミュレーションによる結果だけではなく、反復法などを用いて得られる数値解を用いる必要があると考えられる。

本研究では、MD法と反復法を組み合わせた結晶格子構造におけるDBの探索手法を示し、この手法によって得られたグラフエンシートにおけるDB解の例を示す。

2 解析モデル

解析対象として2次元の炭素構造体であるグラフエンシートを取り上げる。図1にグラフエンシートの構造を示す。炭素原子が六角形に配列した六員環構造をしている。それぞれの炭素原子には最近接原子が3つ存在し、安定状態ではそれらの結合がそれぞれ120度の角度をなしている。実際の解析においてはこの構造を安定に再現するモデルポテンシャルとしてBrenner[10]によって提案されたポテンシャルを用いる。系のハミルトニアンは以下で与えられる。

$$H = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \sum_{k \neq i, j}^N \Phi_{i,j,k}(r_{i,j}, r_{i,k}, \theta_{i,j,k}) \quad (1)$$

Brennerポテンシャル $\Phi(r_{i,j}, r_{i,k}, \theta_{i,j,k})$ は*i*番目の原子と*j*および*k*番目の原子との結合距離およびそれらの結合のなす角度によって決定される3体間ポテンシャルである。各原子の運動を記述する運動方程式はハミルトニアンから求められる。実際のMD計算においては、カットオフ半径を設定し、ある原子を中心としたカットオフ半径内のすべての原子との相互作用を計算する事によって原子に働く力を計算する。これを各原子対して逐次行う事によって原子の運動を追跡する。

この系に出現するDBを反復法を用いて数値的に計算する。内部振動数 ω_{DB} で振動するDBは位相空間中を周期 $2\pi/\omega$ の周期軌道に対応する。今、2次元平面に運動を拘束した*N*個の原子で構成されるグラフエンシートを考えると、ある時刻の原子の位置と速度の状態は、 $4N$ 次元の位相空間 $\{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$ 中の一点で指定される。したがってMD計算で記述される原子のダイナミクスはこの位相空間上での軌道の時間発展を記述することになる。ここで時刻 t_0 で点 $\mathbf{P}(t_0)$ の状態にある点から、 $\mathbf{P}(t)$ が時刻 $t_0 + \Delta t$ に移動する点 $\mathbf{P}(t_0 + \Delta t)$ への写像を $f_{\Delta t}$ と定義する。

$$\mathbf{P}(t_0 + \Delta t) = f_{\Delta t}(\mathbf{P}(t_0)). \quad (2)$$

今、点 \mathbf{P}_0 が周期 $2\pi/\omega_{DB}$ の周期軌道に沿って動くとするならば、

$$\mathbf{P}(t_0 + 2\pi/\omega_{DB}) = f_{2\pi/\omega_{DB}}(\mathbf{P}(t_0)) = \mathbf{P}(t_0). \quad (3)$$

が成立する。

したがって、グラフィエンシートにおける DB 解を探索する事は、

$$f_{2\pi/\omega_{DB}}(\mathbf{P}_0) - \mathbf{P}_0 = 0, \quad (4)$$

を満たす \mathbf{P}_0 を探すことと等価である。数値計算においては Newton 法を用いて、

$$|f_{2\pi/\omega_{DB}}(\mathbf{P}_0) - \mathbf{P}_0| = 0, \quad (5)$$

を満たす \mathbf{P}_0 を探索する。

ここで写像 $f_{2\pi/\omega_{DB}}$ は MD 法によって原子の時間発展を追跡する事によって決定される。Newton 法によって収束解を得るためには初期解の設定が重要である。また $f_{2\pi/\omega_{DB}}$ を決定するための MD 計算は大きな計算コストを要する。このため、計算開始時には2つの原子が自由に動き、残りの原子の動きが凍結された条件で反復計算を行う。次に、この計算によって得られた DB 解を初期解とし、周辺1原子分の原子の凍結を解除した上で反復計算を行う。このようにして逐次計算領域を拡げていく事によって所望の大きさの系における DB 解を得る事ができる。図2に計算方法の概略を示す。

3 解析結果

図3に数値計算によって得られた DB の構を示す。六印環の構造を形作る最近接の結合に沿って2つの原子が逆位相で振動している様子が分かる。この2つの原子の振動の振幅は0.15 オングストローム程度である。これは MD 計算におけるグラフィエンシートの炭素-炭素結合の平衡長 1.451 オングストロームの10%程度であり、Brenner ポテンシャルの相互作用非線形性の影響が表れていると考えられる。また図4からは最も大きな振幅で振動している2つの原子と最近接で結合している周辺の4原子についても振動が励起されており、DB は2次元的な構造を持っている事が分かる。これは MD 法による時間発展シミュレーションでは熱振動によって詳細には見えていなかった結果である。

次に Newton 法で得られた数値解を初期条件として時間発展シミュレーションを行った結果を示す。図は時間発展シミュレーションによって得られた DB の中心の2つの原子の変位の様子である。この結果から得られる DB の内部振動数は $\omega = 0.326 \times 10^{15}$ [rad/s] であり、Brenner ポテンシャルでモデル化したグラフィエンシートの線形分散関係より得られる最大固有各振動数 0.319×10^{15} [rad/s] を上回っている事が分かる [8]。このことから得られた振動モードが DB であることは明らかである。今回の計算で得られた DB 解は時間発展シミュレーションによって 5ps 程度の時間にわたって局在構造を保ったまま振動する事を確認した。これは純粋な MD 計算で観測された DB の寿命の10倍程度であり、振動モードとしての DB は安定な構造を保ちうる事、また、MD 計算においては周辺の熱振動によって DB の構造が崩壊することが示唆される。

4 おわりに

本研究では現実の結晶構造中でのDBの励起の可能性を調べるため、グラフェンシートにおけるDBの数値をMD法とNewton法を組み合わせで解析した。その結果グラフェンシートにおいて、最近接原子2個が逆位相で振動するDBが存在する子を確認した。今回示した手法によって得られた数値解を用いて解の延長を行う事によって、DBの存在可能領域を網羅的に解析する事、また局在構造の安定性を数値的に解析する事が可能であると考えられる。

参考文献

- [1] A.J. Seivers and S. Takeno, "Intrinsic localized modes in anharmonic crystals", *Phys. Rev. Lett.*, 61 (1988), pp. 970-973.
- [2] S. Flach and C.R. Willis, "Discrete Breathers", *Phys. Rep.*, 295 (1998), pp. 181-264.
- [3] M. Sato, B.E. Hubbard, A.J. Sievers, B. Ilic, D.A. Czaplewski and H.G. Craighead, "Observation of locked intrinsic localized vibrational modes in a micromechanical oscillator array", *Phys. Rev. Lett.*, 90 (2003), 044102.
- [4] H.S. Eisenberg, Y. Silberberg, R. Morandotti, A.R. Boyd and J.S. Aitchison, "Discrete spatial optical solitons in waveguide arrays", *Phys. Rev. Lett.*, 81 (1998), pp. 3383-3386.
- [5] A.A. Sukorukov, Yu.S. Kivshar, H.S. Eigenberg and Y. Silberberg, "Spatial optical solitons in waveguide arrays", *IEEE J. Quantum Electron.*, 39 (2003), pp. 31-50.
- [6] E. Trias, J.J. Mazo and T.P. Orlando, "Discrete breathers in nonlinear lattices: Experimental detection in a Josephson array", *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), pp. 741-744.
- [7] P. Binber, D. Abraimov, A.V. Ustinov, S. Flach and Y. Zolotaryuk, "Observation of breathers in Josephson ladders", *Phys. Rev. Lett.*, 84 (2000), pp. 745-748.
- [8] Y. Yamayose, Y. Kinoshita, Y. Doi, A. Nakatani and T. Kitamura, "Excitation of intrinsic localized modes in a graphene sheet", *Europhysics Letters*, 80 (2007), 40008.
- [9] Y. Kinoshita, Y. Yamayose, Y. Doi, A. Nakatani and T. Kitamura, "Selective excitations of intrinsic localized modes of atomic scales in carbon nanotubes", *Phy. Rev. B*, 77 (2008), 024307.
- [10] D.W. Brenner, "Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films", *Phys. Rev. B*, 42 (1990), pp.9458-9471.

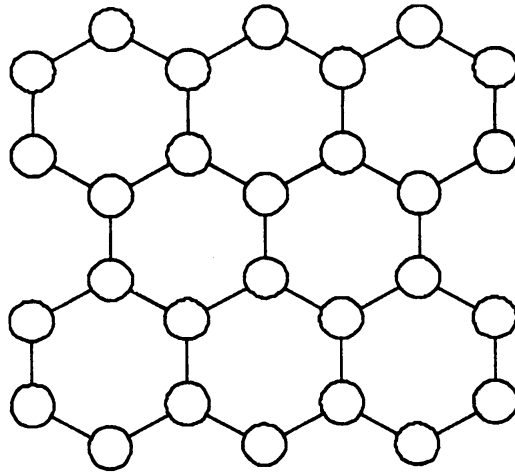


図 1: グラフェンシート

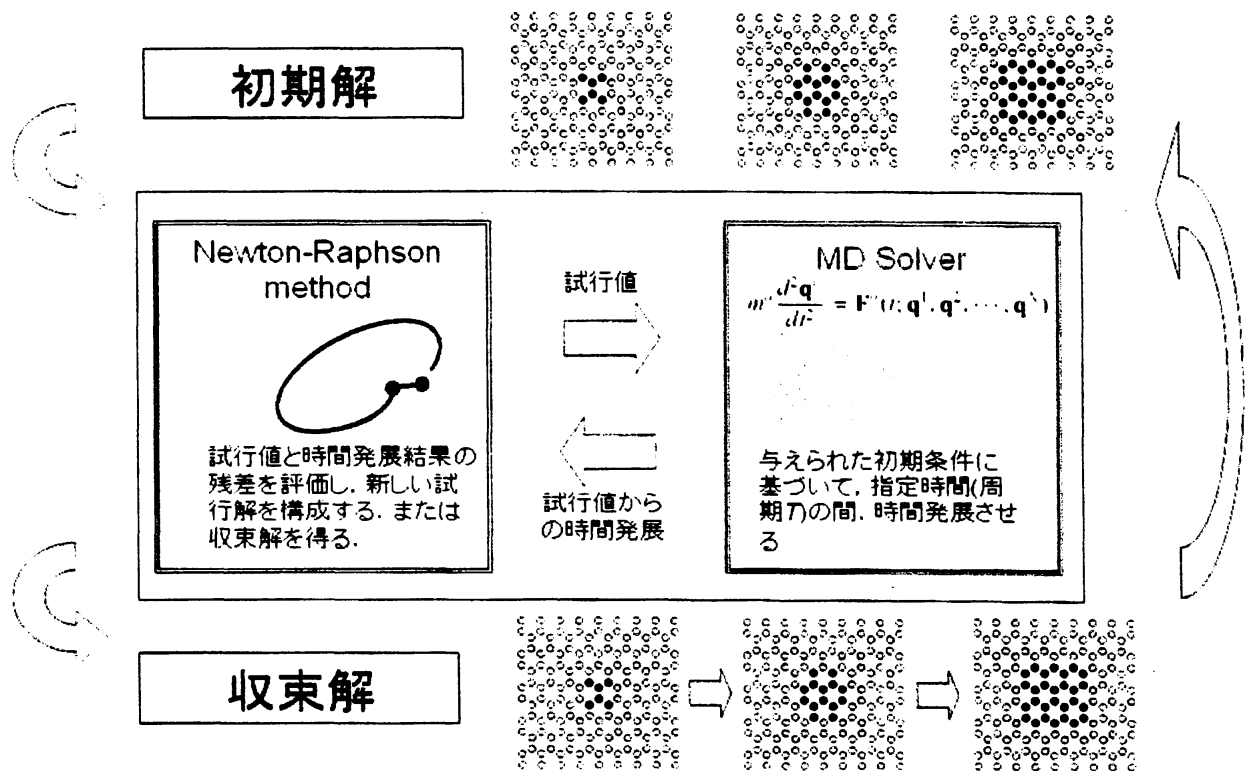


図 2: 計算の概略

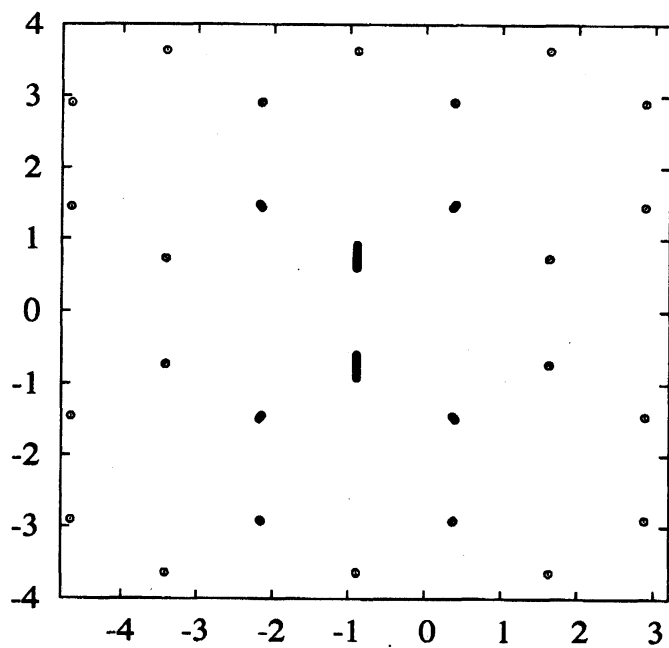


図 3: 局在構造

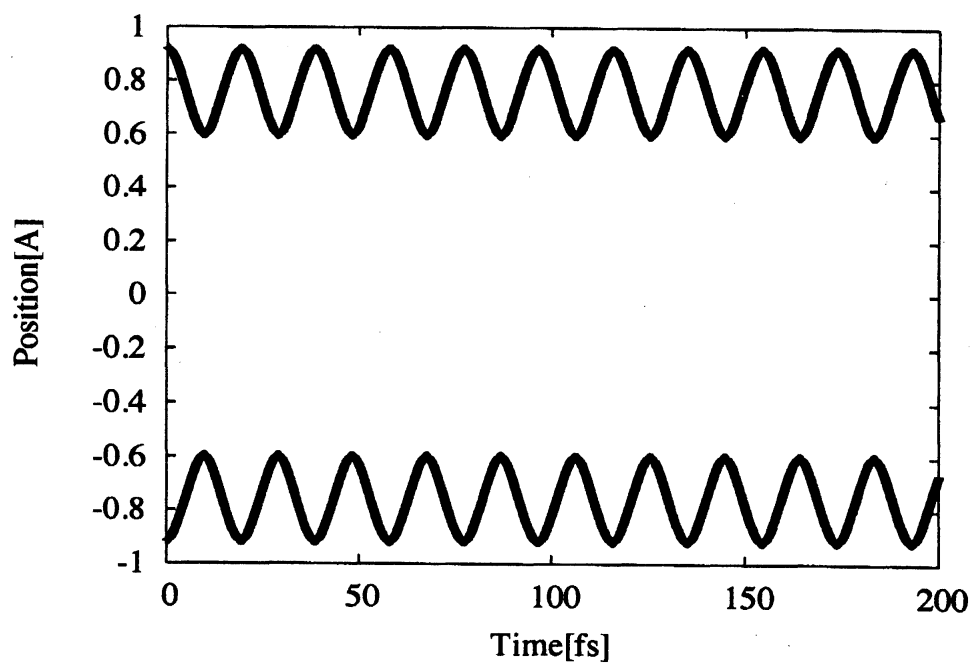


図 4: 振動の様子