

離散ブリーザーによる結晶の構造変化の検討

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

炭素構造体であるグラフェンシートにおける離散ブリーザー (Discrete Breather, DB) について分子動力学法と Newton-Raphson 法を用いてその構造を解析する. また ILM の線形安定性解析を行い, その不安定化と格子構造の関係について考察を行う.

1 はじめに

離散ブリーザー (Discrete Breather, DB) は, 非線形相互作用を持った格子系に出現する空間的に局在した周期振動である [1, 2]. 格子系においては線形近似の範囲内で系の固有振動数と振動モードで規定されるフォノンモードが存在する. 系の離散性はこのフォノンモードが存在可能な周波数に制限を与える. ところが格子間の相互作用に非線形性が存在する場合, 固有振動が存在可能な領域 (フォノンバンド) の外側に振動を励起することが可能である. このようにして励起された振動モードはフォノンモードとは共鳴することなくで空間的には局在したままになる. したがってフォノンモードの外側に高いエネルギーを有する局在振動モードである離散ブリーザーが出現する.

材料のミクロスケールな構造である結晶構造は原子が周期的に配列しており, 原子間の相互作用は本質的に非線形である. したがって結晶格子は非線形格子であり, DB がフォノンモードの外側の周波数帯に出現することが予想される. 実際, 炭素構造体であるグラフェンシート [3, 4] や, カーボンナノチューブ [5] における DB の励起が分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法によって確認されている. DB が励起された場合, 結晶内の狭い領域に大きなエネルギーが局在することになり, そのエネルギーによって結晶の構造変化や破壊が発生する可能性がある. このような観点から結晶中に励起される DB の構造やその線形安定性を解析することは重要である.

本研究では, 結晶構造内の原子の運動を追跡する分子動力学シミュレーションと周期解の探索法を組み合わせた手法により結晶構造内に励起される DB の構造を解析する. さらに周期解の線形安定性解析手法を用いて数値的に得られた DB の線形安定性解析を試みる.

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ェンシートを取り上げる．図1にグラフェ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とる．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．この構造を模擬するために原子間の相互作用はBrenner[6]によって提案されたモデルポテンシャルを用いて記述する．

3 Newton-Raphson 法によるDB解の探索

自由度 N の格子系の状態はその位置 q_i 及び運動量 $p_i (i = 1, 2, \dots, N)$ によって規定される．これは $2N$ 次元の相空間内の点 $P = /q_1, q_2, \dots, q_N, p_1, p_2, \dots, p_N/$ を示している．格子間の相互作用によって系は時間発展をする．このとき状態変数 $\mathbf{x} = \{\mathbf{q}_i, \mathbf{p}_i\}$ を導入すると，系の時間発展は運動方程式

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{f}(\mathbf{x}) \quad (1)$$

で記述される．

時刻 t_0 に系が相空間の一点 $\mathbf{X}_0$ で示される状態であるとする． $\mathbf{X}_0$ が運動方程式 (1) に従って t だけ時間発展した状態を $\mathbf{X}(t; t_0)$ とし， $\mathbf{X}$ から $\mathbf{X}(t; t_0)$ への写像を $\mathbf{A}_t$ と定義する．

$$\mathbf{X}(t; t_0) = \mathbf{A}_t(\mathbf{X}_0) \quad (2)$$

ここでDBは時間周期解である．したがって，相空間でDBは周期軌道をとる．いま点 $\mathbf{X}_0$ が周期 T_{DB} のDBを示す周期軌道上の点であるとする．この場合 $\mathbf{X}_0$ は時刻 T の後に元の状態に戻ることになるので

$$\mathbf{X}_0 = \mathbf{A}_T(\mathbf{X}_0) \quad (3)$$

が成り立つ．

したがって，周期 T のDBを求めることは，方程式 (3) を満たす点 $\mathbf{X}_0$ を探索することに対応する．Newton-Raphson 法を用いることによって数値的に解を探すことが可能である．

グラフェンシートのような結晶格子において周期解を探索する場合，写像 $\mathbf{A}_T$ は陽な形では与えられず，分子動力学 (Molecular Dynamics; MD) 法によって運動方程式 (1) の時間発展に基づいて計算を進める．Newton-Raphson 法で所望の数値解を得るためには初期解の設定が重要であることが知られている．本研究では，DBの周りの原子の運動を凍結することによって少数自由度の系でNewton-Raphson 法を用いて周期解を探索する．次に自由に動ける原子の領域を拡張して，得られた周期解を初期解として再びNewton-Raphson 法を適用し拡張した系での周期解を求める．これを系の自由度が十分に大きくなるまで繰り返すことによって所望のサイズの系でのDBを計算する．

4 DB 解の線形安定性解析

運動方程式 (1) の解として周期 T の DB 解 $\Phi(t)$ が得られたとして $\Phi(t)$ の安定性を考える。周期 T であることから

$$\Phi(t+T) = \Phi(t) \quad (4)$$

が成り立つ。

いま $\xi(t)$ を $\Phi(t)$ の周りの擾乱とする。 $\mathbf{x}(t) = \Phi(t) + \xi(t)$ を運動方程式に代入し、 $\xi(t)$ の高次の項を無視することによって、変分方程式

$$\dot{\xi} = \left. \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{x}} \right|_{\mathbf{x}=\Phi(t)} \xi \quad (5)$$

が得られる。この変分方程式の性質によって周期解 $\Phi(t)$ の安定性が明らかになる。変分方程式の係数行列は周期 T の周期関数であることは明らかである。このことから以下の議論が可能となる。

変分方程式の解を $\xi(t)$ とする。時刻 t_0 における解 $\xi(t)$ から時刻 $t_0 + T$ での解 $\xi(t_0 + T)$ への写像 $\mathbf{M}$ を考える。

$$\xi(t+T) = \mathbf{M}(T)\xi(t) \quad (6)$$

この $2N \times 2N$ の行列 $\mathbf{M}$ はモノドロミー行列と呼ばれ、この行列の固有値の分布を調べることによって周期解 $\Phi(t)$ の安定性が分かる。行列 $\mathbf{M}$ の固有値 $\rho_n (n = 1, 2, \dots, 2N)$ が

$$|\rho_n| \leq 1 \quad (7)$$

である場合、周期解 Φ は線形安定である。ただし系がハミルトン系の場合、 $\mathbf{M}$ の固有値は (ρ, ρ^{-1}) がペアで存在する。したがってハミルトン系の場合は、行列 $\mathbf{M}$ の固有値 $\rho_n (n = 1, 2, \dots, 2N)$ が

$$|\rho_n| = 1 \quad (8)$$

の場合に限って周期解 $\Phi(t)$ が線形安定である。

モノドロミー行列 $\mathbf{M}$ を解析的に求めるのは困難である。しかし $2N$ 個のベクトル

$$\xi_{(1)}(t_0) = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix}, \xi_{(2)}(t_0) = \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}, \dots, \xi_{(2N)}(t_0) = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 1 \end{bmatrix} \quad (9)$$

を初期値として、変分方程式を T だけ時間発展させて得られるベクトルを並べた行列

$$\mathbf{M} = [\xi_{(1)}(t_0 + T), \xi_{(2)}(t_0 + T), \dots, \xi_{(2N)}(t_0 + T)] \quad (10)$$

はモノドロミー行列の数値的表現となっていることが知られている [7]。

したがって、Newton-Raphson 法で得られた DB 解 $\Phi(t)$ を用いた変分方程式 (5) を式 (9) を初期条件として時間 T だけ時間発展させることでモノドロミー行列を構成することが可能である。

5 解析結果

図2に数値計算によって得られたDBの構造を示す。黒い点が原子の軌跡を示している。最近接の原子が結合方向に沿って振動している様子が分かる。振動の振幅MD計算におけるグラフェンシートの炭素-炭素結合の平衡長10%程度である。図3にDBの角振動数を変化させた場合の振幅の変化を示す。振幅の符号は炭素-炭素結合の伸長方向と圧縮方向を示している。 d_{max} は最大伸長時、 d_{min} は最大圧縮時の振幅を示す。この図から角振動数が増大するにつれてDBの振幅が増大していることが分かる。これはフォノンモードの振動数と振幅が独立であることと対照的に非線形性の影響により振動数が振幅に依存していることを示す。また、図3からは振動の振幅が伸長時と圧縮時で異なっていることも分かる。フォノンモードの場合、振幅は $A \cos \omega t$ の形で与えられ、伸長/圧縮で対称な形をとる。DBの場合、相互作用ポテンシャルの形を反映して振幅が非対称な形となっていると考えられる。

次に、線形安定性解析の結果を図3に示す。図4はモノドロミー行列の固有値の複素平面での分布を示したものである。円は半径1の単位円を示しており、すべての固有値がこの単位円上にある場合、DBは線形安定である。しかし、図から明らかなように、今回計算した周期の範囲内ではいずれの場合も単位円から外れた固有値が存在し、DBが線形不安定であることが示された。ただし固有値の分布は周期の変動とともに変化し、不安定化のプロセスが振動数の変化とともに変わることを示唆している。

6 おわりに

本研究では現実の結晶構造中でのDBを解析するために、グラフェンシートにおけるDBの数値をMD法とNewton-Raphson法を組み合わせで解析した。また、Newton-Raphson法で得られたDB解の安定性を数値的に解析した。その結果グラフェンシートにおいて、最近接原子2個が結合方向に沿って振動するDBが存在することを確認した。またその振動数-振幅特性がフォノンモードと異なり、系の非線形に起因する特性を有することを確認した。さらに今回計算した振動数の領域ではDBが線形不安定であることが明らかになった。この不安定モードを詳細に解析することによって、結晶の構造変化につながるモードの解析などが可能になると考えられる。

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] 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.
- [4] 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.
- [5] T. Shimada, D. Shirasaki, Y. Kinoshita, Y. Doi, A. Nakatani and T. Kitamura, "Influence of nonlinear atomic interaction on excitation of intrinsic localized modes in carbon nanotubes", *Physica D*, 239 (2010), pp.407-413.
- [6] 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.
- [7] 大貫義郎・吉田春夫, 力学, 岩波書店 (2001).

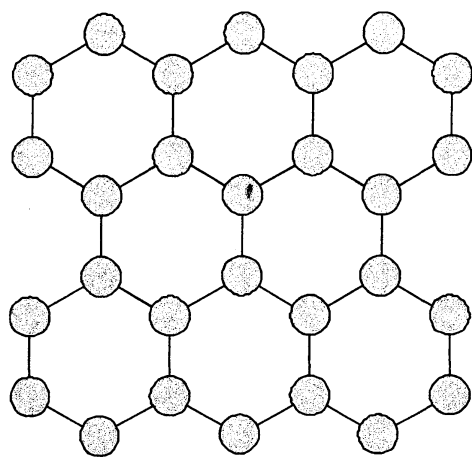


図 1: グラフェンシート

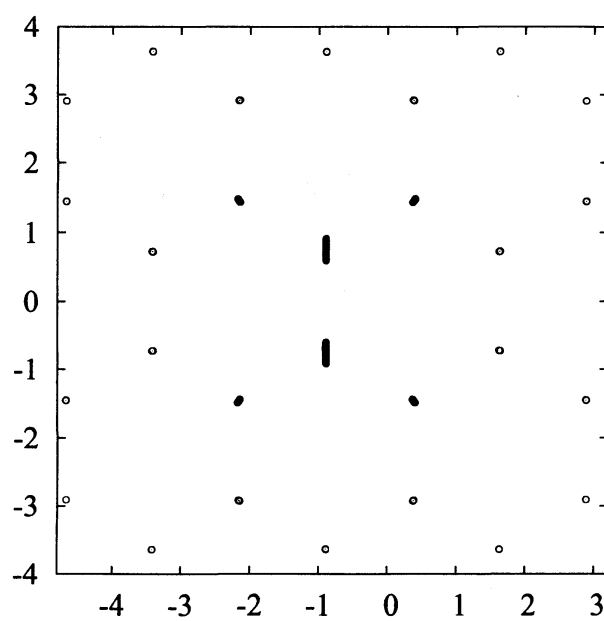


図 2: 局在構造

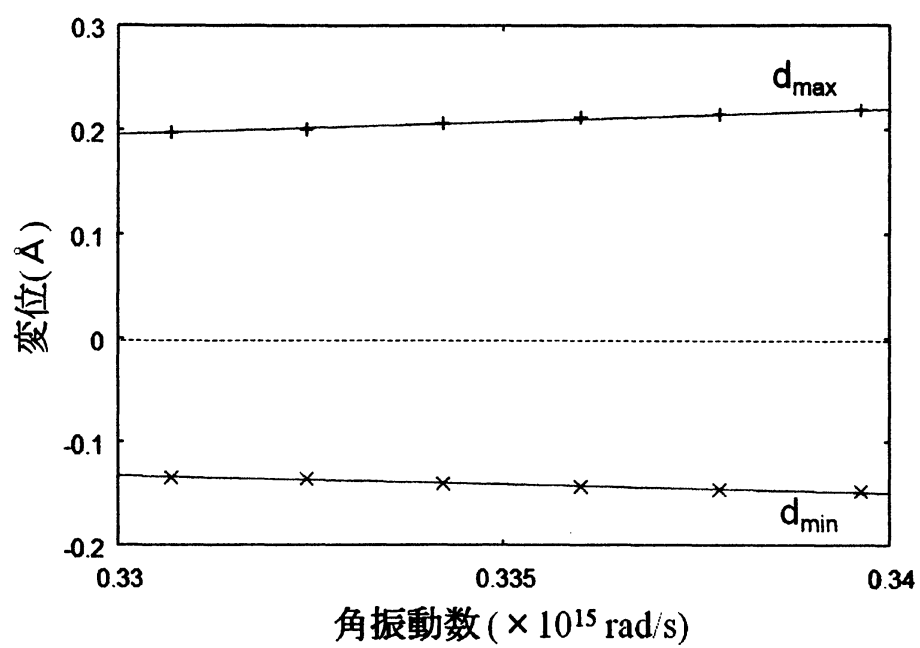


図 3: 振動数と振幅の関係

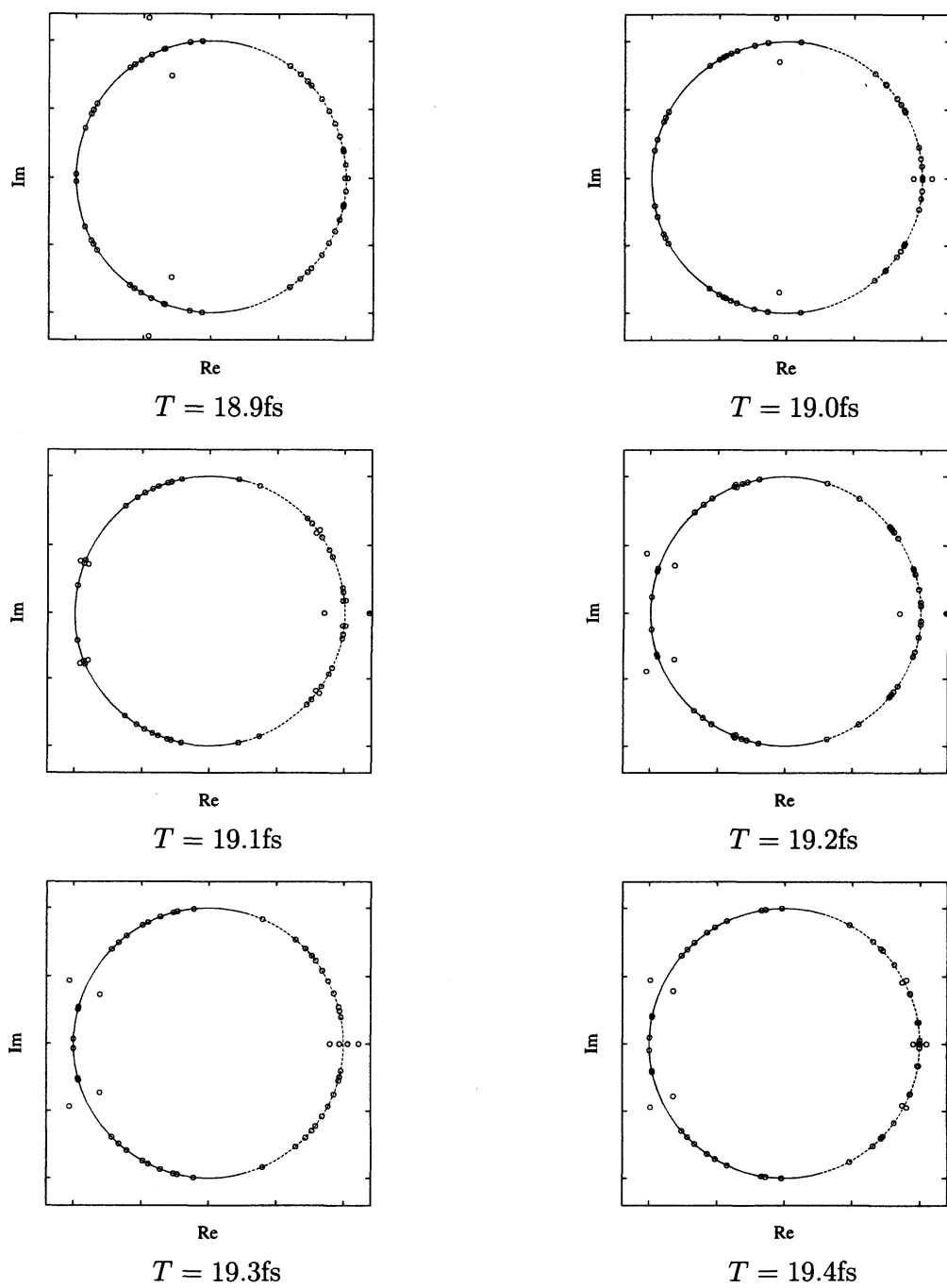


图 4: 安定性解析