

可視光照射で誘起されるグラファイトーダイヤモンド構造相転移の初期過程理論

大西 宏昌¹, 那須 奎一郎^{1,2}
物質構造科学研究所¹ CREST-JST²

**Theory for early stage
of graphite-diamond structural phase transition induced by visible light irradiation**

Hiromasa Ohnishi¹ and Keiichiro Nasu^{1,2}
Institute of Materials Structure Science¹, CREST-JST²

1. はじめに

この世にありふれた“煤”に過ぎないグラファイトから、ダイヤモンドを如何に効率よ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、然も、物性物理学上でも極めて大きな純学術的命題である。これが効率良く実現すれば、希少な宝石としての価値、更には、工業的応用上の価値など、その経済的効果には、計り知れないものがある。従来の合成法は、3000度、15G Paと云う高温高压でグラファイトを圧縮する [1,2], 或いは、極めて高エネルギーのガンマ線やX線等を照射してグラファイトに衝撃波を与える [3,4], 等々、將に力づくで、一挙に、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、極く最近、これらの高温高压法や衝撃波を一切用いず、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、微視的レベルで滑らかに、量子的・局所的・逐次的に相転移させていく方法が、阪大産研の谷村等により提案され、注目を集めている [5]。之は、一種の光誘起相転移に他ならない。

もし、これが実現すれば、光励起の局所性を最大限に活用して物質の新機能を創成する、究極の光量子科学技術と言えよう。

この状況に鑑み、本研究では、僅か数個の可視光を照射することによって発生する励起状態のナノ・ドメインを介して、グラファイトがダイヤモンドへと、量子的レベル

で、滑らかで且つ逐次的に変換されていくこの非平衡相転移を、その初期過程に限定して、純理論的立場から、大規模数値計算を実行することによって解明する。

2. 光誘起構造相転移

Fig. 1 に象徴的に示すように、対象となる物質に僅か数個の可視光を照射しただけで、その物質の格子構造、電子状態、磁氣的性質、等の物性が巨視的に変化し、照射前のその物質の基底（熱平衡）状態とは全く異なる励起状態の巨視的ドメイン（分域）が出来る。このような不思議な非平衡相転移現象が、15年程前から様々な物質で次々と発見され、光誘起相転移と呼ばれ、多くの国内外の研究者の興味を集めている。この種の研究は、当初、有機分子性結晶から始まったのであるが、現在では、分子性結晶各種には留まらず、遷移金属錯体結晶、各種ペロブスカイト型金属酸化結晶、Bi の様な単純金属結晶、等々、広汎な物質で行われている [6,7]。

光誘起構造相転移の実験的研究手法に於いても、当初は、可視光照射で起きた非平衡相転移を、別の“やはり”可視光を用いて計測すると云う、所謂、従来型の可視“変調”分光法の枠内に留まっていた。しかし、現在では、KEK-IMSS-PF で、既に盛んに行われているように、発生した非平衡相転移を硬・軟X線を用いて時間分解で計測し、格子構造、電子状態、磁氣的性質、等の巨視的変化を直接解明できる状況に到っている。

更に、極々最近に於いては、前述の硬・軟X線時間分解法に加え、テラ・ヘルツ波分光、電子線時分割回折法、STM、等も加わり、光誘起相転移による巨視的ドメイン生成過程の動力学が、フェムト秒の精度で、総合的且つ詳細に解明されようとしている [6,7]。

3. 熱平衡相転移、非平衡相転移、潜在的多重安定性

前述如く、既に様々な物質で光誘起相転移現象が観測されてはいるが、決してあらゆる物質で、この非平衡相転移が起きるわけではない。僅か数個の可視光照射にも拘らず、巨視的な数の原子や電子が集団で変化を起こすのであり、その為には、Fig. 1 に概念的に示すように、対象となる物質に何等かの潜在的多重安定性が、既に備わっていなければならない [8]。その物質の真の基底（熱平衡）状態の他に、



Figure 1 Concept of photo-induced phase transition.

格子構造こそ大きく基底状態とは異なるが、エネルギー的には基底状態より僅かに高いだけの（擬縮退した）、別の巨視的状态（擬基底状態）が存在する状況である。

このように、潜在的な多重安定性と宣言してしまうと、極めて特別な状況にも聞こえるが、決してこれは特別ではない。身近なキッテルの教科書によれば、NaClと云う物質では、イオン性状態と共有結合状態が対立しているが、僅かにイオン性状態が低いので、所謂 "塩" がこの世に出現するのだと云う [9]。如何なる物質も何らかの潜在的な多重安定性は持っており、絶対に安定な物質などあるはずもない。

温度を絶対零度にして、もう少しだけ正確に考えよう。真の基底状態とこの擬基底状態との（結晶の単位胞当りの）エネルギー差が、幸いにも室温熱エネルギーと同じ程度であれば、当然、温度を絶対零度から上昇させていけば、普通の熱平衡相転移として、この擬基底状態は、実際に出現するであろう。しかし、不幸にして、このエネルギー差が室温熱エネルギーより遥かに大きい場合、この擬基底状態（相）は、通常の世界では永遠に実現できない。このような不幸な場合ですら、可視光照射によれば、フランク・コンドン型電子励起とその後の格子緩和を経て（Fig. 1）、励起状態が増殖（proliferation）し、結晶全体ではなくとも、有限サイズの巨視的ドメインとして、この擬基底状態を生かせる事が出来るのである。

これは、一種の励起状態なので、当然、一定時間経てば完全に消失する。しかし、前述の各種測定技術を駆使すれば、現在では、極短時間内でも対象となる状態（相）の種々の物性的特性は十分な精度で測定する事が可能である。ピコ秒程度の寿命さえあれば十分な場合が殆どであり、フェムト秒以内であっても測定可能な物理量は多い。巨視的ドメインとして、実際に実現しさえすれば、寿命が有限である事自体は、現代の各種測定技術を駆使すれば、それ程研究の障害にはならない。

4. グラファイトとダイヤモンド

この潜在的な多重安定性の観点から、1cm³ 当り 10²³ 個程、巨視的に凝縮した炭素（C）の集団を顧みると、この物質には、周知の如く sp² の平面 6 員環積層構造をもつグラファイト相と、sp³ の 3 次元 4 配位 T_d 構造をしたダイヤモンド相がある。絶対零度で常圧の状況を考えれば、真の基底状態はグラファイト相に他ならず、ダイヤモンド相は、Fig. 2 に鎖線で示すように 0.02 eV/carbon だけエネルギーの高い擬基底状態である [10]。絶対零度で常圧の状況を考えれば、巨視的に凝縮した炭素（C）の集団には、將に、潜在的な多重安定性が備わっている。

グラファイトからダイヤモンドへの最も単純な構造相転移経路は、Fig. 2 に示すように、グラファイトの 6 員環面に垂直に、面を折り曲げるようジグザグに炭素原子が変位（バックリング）し、同時に、層間距離が 3.35Å から 1.54Å へ短縮するものである。この経路は仮想的なものであるが、局所密度汎関数法を用いれば、これに対応する断

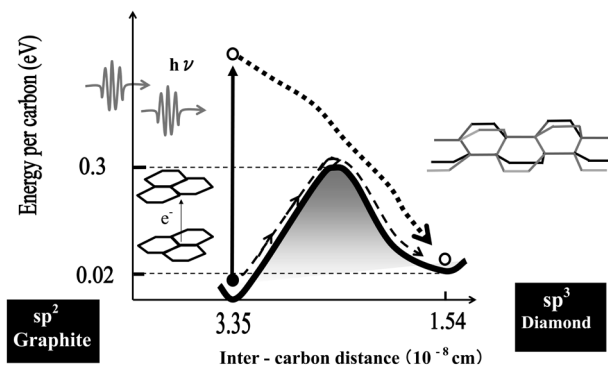


Figure 2 Graphite and diamond, photo-excitation (→), high temperature and high pressure synthesis (- ->).

熱的障壁の高さを計算することが出来、0.3 eV/carbon 程の値が得られている [11]。

しかし、この計算は、10²³ 個の全ての炭素原子が同時に一様に運動するという、微視的ではなく、巨視的条件下での計算である。従って、実際にこれに対応する転移を起こすには、0.3 eV×10²³ の程度の巨大なエネルギーが必要となる。常温の熱揺らぎではこの断熱的障壁を越える事は出来ない。

この事情を反映し、グラファイトからダイヤモンドをつくる従来からの合成法は、前述の如く、3000 度、15G Pa と云う高温高压でグラファイトを圧縮する、或いは、極めて高エネルギーのガンマ線や X 線等を照射してグラファイトに衝撃波を与える、等々、力づくで、一挙に、グラファイトをダイヤモンドに変換する方法である。

5. 可視光誘起グラファイト→ダイヤモンド転移

これに対し、前述の如く、極く最近、これらの高温高压法や衝撃波を一切用いず、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、局所的・逐次的に相転移させていく方法が、阪大産研の谷村等により実験的に提案された [5]。之は、前述の光誘起相転移に他ならない。

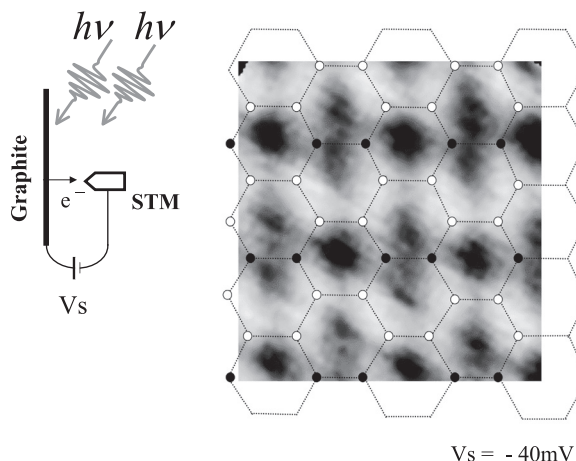


Figure 3 STM image, after the visible laser lights irradiation, dotted lines are only for eye guide.

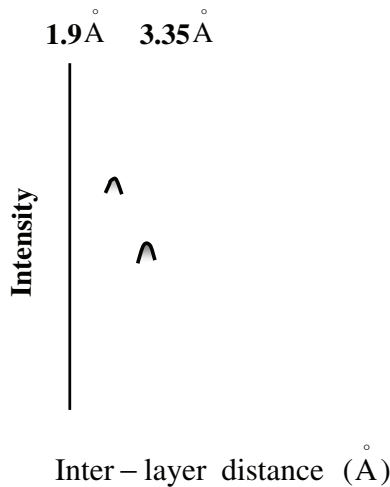


Figure 4 Time resolved electron diffraction intensity, after the visible laser lights irradiation, The time difference between the irradiation and the diffraction measurement is written in the right side.

Fig. 3 に示すように、約 1.6 eV のフェムト秒レーザー・パルスがグラファイト面に 45 度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し、このドメイン内では、6 員環の炭素原子のうち、4 個は結晶の外側に飛び出し、2 個が内側に沈むというバックリングを起こしている事が、STM イメージから判明した。面内偏光励起だけでは何も起きず、且つ、ピコ秒パルス励起でも、この変化は全くおきない。励起強度依存性の測定からは、線形でも極端な多光子過程でもなく、5 光子程度の数光子過程である事も解った。この構造変化は室温でも 10 日程は安定であると云う。STM、及び可視部の反射スペクトルの時間分解測定から、ドメイン内で実現している電子状態の性質も、ある程度は推定することが出来る。元々半金属状態にあったグラファイトのフェルミ面近傍には、この半金属から絶縁体に転移したと思われる擬ギャップが観測されている [5]。

Raman 等により [12]、レーザー照射後の時分割電子線回折法による研究も、谷村等に先駆けて、全く独立に行われている。これによれば、Fig. 4 に示す如く、レーザー照射後、時分割電子線回折測定を行うと、グラファイトの元々の層間距離 3.35Å による回折ピークの他に、照射後 14 ピコ秒後に、1.9Å 付近にも新しい回折ピークが現れ、消えていくと云う結果が得られている。

6. 初期過程の概念

以上の研究結果を元にして考えられるこの非平衡相転移機構の概念が Fig. 5 である。グラファイト層面に、並行ではなく、垂直に偏光した可視光を照射すると、層間を跨ぐ電荷移動励起が発生し、その電子 (e⁻) 正孔 (h⁺) 間クーロン引力により、隣接する 2 層が接近するように歪み、確率は数%程度ではあるが、局所的な層間 σ 結合が形成される。

周知の如く、グラファイトは電気の良導体で、発生した電子 (e⁻) と正孔 (h⁺) の大部分は、通常の正負の自由な光キャリアーとして、相互に反対方向に量子拡散し消失す

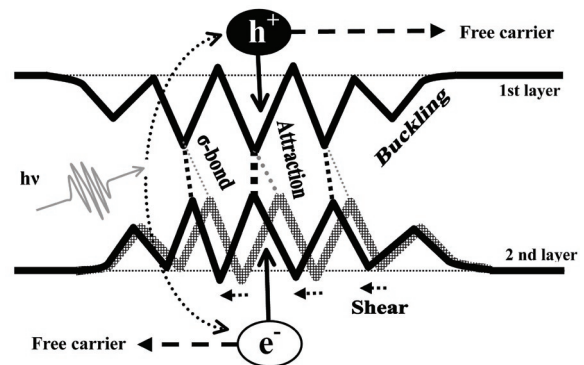


Figure 5 Concept for early stage.

る。しかし、確率は数%程度ではあるが、このような自発的併進対称性の破綻と電子正孔対自己局在化による σ 結合が形成される。この σ 結合は、例え一本のみ形成されたとしても、反作用として平面的だったグラファイト層内の広い領域で前述のバックリング（歪んだ層面に垂直な周期的な変形）を誘起する。

更に、この σ 結合の増殖に併行して、層間でのズリ (shear) 変形が自発的に起きる。つまり、元の菱面体型グラファイト結晶構造のまま、単に 2 層が接近しただけでは、層間 σ 結合の位相不整合が発生する。この位相不整合は、自発的ズリ変形により修正され、安定な結合を持つダイヤモンド様の励起ナノ・ドメインが完成する。

数個の可視光照射により、このような励起ドメインが幾つか出来、相互に連結・増殖し、潜在的多重安定性と相俟って、巨視的ダイヤモンド構造へと相転移する。

この構造相転移を電子状態の変化と云う点から見れば、元々のグラファイトの電子系は、周知の如く平面 6 員環型 sp² 結合に由来する半金属的状态にある。しかし、層間 σ 結合が形成されれば、そこだけ 3 次元 sp³ 結合を持つ 4 配位のダイヤモンドのナノ・ドメインとなり、絶縁体へ転移する。この絶縁体のドメインが、半金属に浸された状態となり、フェルミ面近傍には真のギャップではないが、擬ギャップが開くことになる。

7. 構造と電子状態の計算

この考えに基づき、我々は格子構造変化に関しては変分法、電子状態に関しては標準的な局所密度汎函数法を用いて、光励起からダイヤモンド様ドメイン生成までの相転移経路上での断熱ポテンシャル面の計算を行った [13]。

前述の如く、相転移機構の初期過程の基本的性質を解明するには、隣接する 2 層のグラファイトのみを考えれば十分なので、Fig. 6 の様な 2 層に跨る変分的相転移経路を考える。Fig. 6(a), b) の L₀, θ, Δz, Δx, δ は格子変形の変分パラメータで、夫々、ドメインの半径、ドメイン中、ドメインの深さ、ズリ変形、バックリング中に対応する。Fig. 6(b) はこのバックリングを表し、Fig. 3 に基づき、第 1 層では、グラファイトの 6 員環面に垂直に、面を折り曲げるよう、4 個の炭素原子は上に、残る 2 個は下に、ジグザグに変位し、第 2 層では、これの逆とする。尚、バックリングは六員環

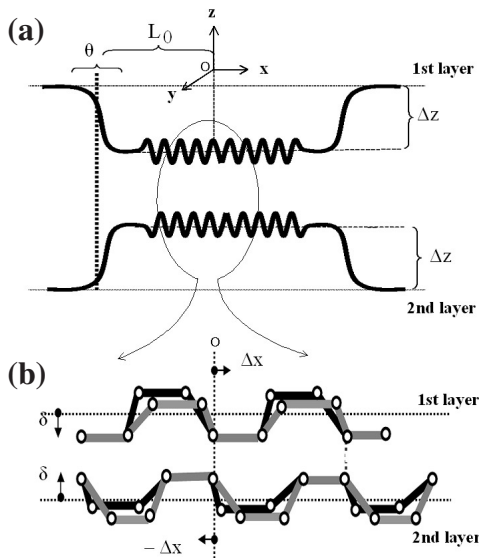


Figure 6 Trial pattern for structural change, a) Global pattern, b) Buckling and shear

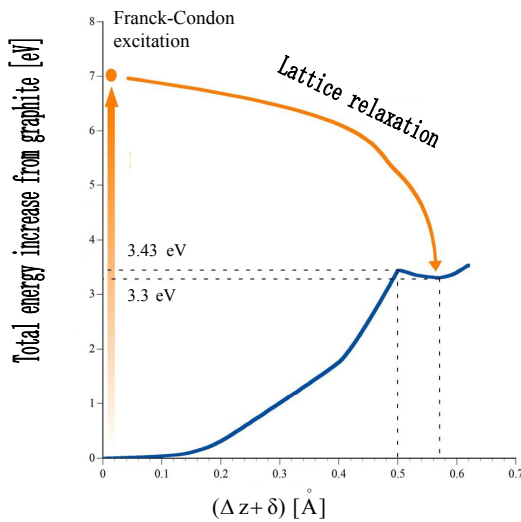
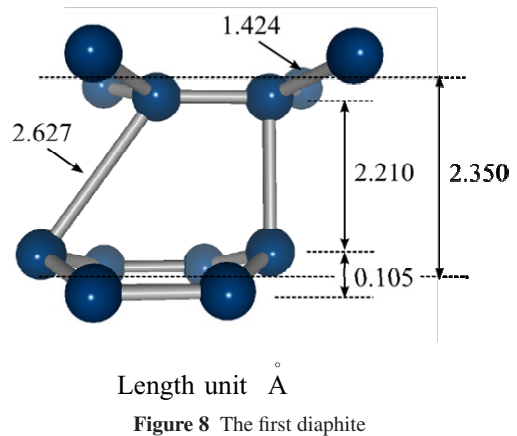


Figure 7 The total adiabatic energy increase relative to the graphite, as a function of $(\Delta z + \delta)$.

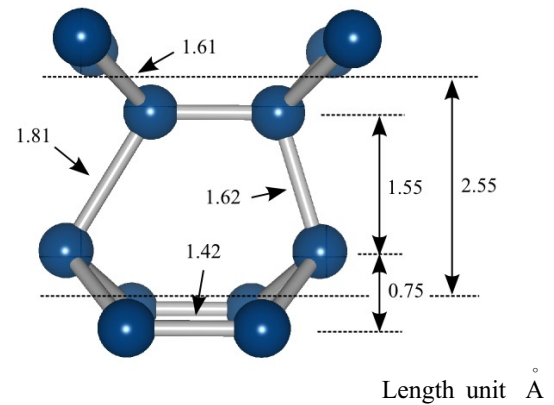
の重心を保存すると仮定した。

以後、この種のダイヤモンド様ドメインを、ダイヤモンドとグラファイトの掛け合わせの意味で“ダイヤモンド” (Diaphite) と呼ぶ (Nature (London, UK) Vol.458 (2009), page 129)。2層のグラファイト中に埋め込まれたダイヤモンドを密度汎関数法で計算する際、このダイヤモンド本体の特性を解明する事と、本体の周囲に十分に広がった母体のグラファイトとの境界を解明する事の双方が極めて重要である。従って、全系の併進対称を仮定できない。この為、本研究では水素で縁取った約 (250×2) 個の炭素クラスターにつき計算し、Fig. 7の結果をえた。

このFig. 7の横軸は、 $(\Delta z + \delta)$ で、Fig. 6に戻ると、元々のグラファイトの位置から、バックリングも含めて最も内側に侵入した炭素のz方向変移を表す。結局、元々のグラファイトの層間距離が約1Å程短縮した所に、障壁の峠(約3.4 eV)があり、その後、ダイヤモンド・ドメインに対応する安定点(約3.3 eV)が現れる事が解る。このダイヤバ



Length unit Å
Figure 8 The first diaphite



Length unit Å
Figure 9 Diaphite with a more higher energy

イトの構造は Fig. 8 に示してあるが、バックリングしたままで2層が接近したもので $(\Delta z = 0.5 \text{Å})$ 、バックリングは大きい $(\delta = 0.07 \text{Å})$ 、ズリ変形は極く小さい。この Fig. 8 に書いていない炭素は、ほぼ元の位置のままで、このドメインは約30個程の炭素原子からなる $(\theta = 0.3 \text{Å})$ 。元のグラファイトの位置からこの障壁を越えるには、Fig. 7に模式的に示すように、Franck-Condon 励起で、可視レーザー光子量約3個分で十分である事が解り、且つ、一旦ダイヤモンド・ドメインが出来れば、室温熱揺らぎ程度では元のグラファイトへ戻ることも出来ない事がわかる。

結局、我々は、巨視的炭素集団を対象にし、先ず、全ての炭素原子の位置をグラファイトの基底状態の位置(原点)に固定し、そこからの多次元格子変移座標空間における全系の断熱ポテンシャル・エネルギーを計算し、原点から、エネルギー的にも、距離的にも、最も近い第一のダイヤモンド・ドメインを変分で見出したのである。一度、この状態が生成すれば、次のレーザー光を吸って、図7にあるような過程を繰り返し、新たな障壁を乗り越えて、よりエネルギーが高く、格子変移も大きな第2, 第3のダイヤモンド・ドメインへと増殖していく事が出来る。

実際、前述した計算を更に進めると、前述のものよりエネルギーが高く、 $L_0, \theta, \Delta z, \Delta x, \delta$ が大きく、且つ変分パラメータの極小点を与える準安定状態は、幾つも出てくる。その典型例を Fig. 9 に示す。この Fig. 9 のダイヤモンド・

ドメインは約 300 個程の炭素原子からなり、Fig. 8 よりズリ変形も大きく、Fig. 3 の STM イメージとも、又、所謂ヘキサゴナル・ダイヤモンドとも似ている。Fig. 8, 9 の構造におけるフェルミ面近傍での電子の状態密度も当然計算できるが、この結果では、擬ギャップが開いているので、半金属に浸された絶縁体である事も解る。

8. 終わりに

こうして、可視光照射で誘起されるグラファイトーダイヤモンド構造相転移の初期過程の様子は、かなり解ってきた。本研究では、転移の速度や量子力学的確率の説明は、長さの都合上、割愛したが、6章で述べた初期過程に関する自発的併進対称性の破綻と自己局在化の量子的確率の計算も、既に終わっている [14]。今後は、初期過程の後に来るより古典的拡散型増殖過程、体積変化、等も考えていく予定である。

尚、本研究は、文科省科研費「特別推進：光誘起相転移動力学」の一環であり、阪大産研の谷村克己教授との共同研究である。

引用文献

- [1] F. Bundy, The Journal of Chemical Physics **38**, 631(1963).
- [2] T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue and H. Sumiya, Nature **421**, 599 (2003).
- [3] F. Banhart, J. Appl. Phys. **81**, 3440 (1997).
- [4] H. Nakayama and H. Yoshida, J. Physics CM **15**, R1077(2003).
- [5] J. Kanasaki, E. Inami, K. Tanimura, H. Ohnishi and K. Nasu, Phys. Rev. Letters **102** (2009) 087402 (1-4).
- [6] S. Koshihara, Journal of Physics (IOP, London, UK), Conference Series, Vol. **148** (2009).
- [7] K. Yonemitsu and K. Nasu, Physics Report (Elsevier), **465**, (2008), pages 1-60.
- [8] K. Nasu, Photo-induced phase transitions, (World Scientific, Singapore, 2004).
- [9] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Seventh edition (John Wiley, New York, 1996), p. 53.
- [10] D. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [11] S. Fahy, S. Louise and M. Cohen, Phys. Rev. B **34**, 1191 (1986); **35**, 7623 (1987).
- [12] R. K. Raman, Y. Murooka, C. Ruan, T. Yang, S. Berber and D. Tomanek, Phys. Rev. Lett. **101**(2008) 077401.
- [13] H. Ohnishi and K. Nasu, Phys. Rev. B **79** (2009) 054111.
- [14] L. Radosinski, K. Nasu, J. Kanazaki, K. Tanimura, A. Radosz and T. Luty, Nano-scale sp^2 - sp^3 conversion by visible lights irradiation and photoinduced phase transitions, " Molecular electronic and related materials- Control and probe with light", ed by Naito Toshio, 2009, (Trans-world Research Network Publisher, Kerala, India), in press.

(原稿受付日：2009年3月16日)

著者紹介

大西 宏昌 Masahiro OHNISHI



高エネルギー加速器研究機構
放射光科学第一研究系 研究員
TEL : 029-864-5593

Email : ohni@post.kek.jp

略歴：2006年高知大学大学院理学研究科博士課程修了，2006年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所放射光科学第一研究系研究員，現在

に至る。

最近の研究：光誘起構造相転移，第一原理計算。

趣味：テニス

那須 奎一郎 Keiichiro NASU



高エネルギー加速器研究機構
放射光科学第一研究系 教授
TEL: 029-864-5588

FAX: 029-864-3202

Email: knasu@post.kek.jp

略歴：1970年東北大学理学部物理学科卒，1975年東北大学大学院理学研究科博士課程修了，1977年東京大学物性研究所助手，1982年分子科学研究所分子基礎理論第2部門助教授，1992年高エネルギー物理学研究所放射光測定器研究系教授，1993年高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所教授，現在に至る。

最近の研究：光誘起相転移理論，経路積分型光電子分光理論。

趣味：ジョギング，野天風呂，ラーメン