

Warm dense matter 状態の Au-Cu 規則合金の動的安定性

Dynamical stability of Au-Cu ordered compounds in the warm dense matter regime

小野頌太^{*}、小林大悟
Shota Ono and Daigo Kobayashi

東海国立大学機構 岐阜大学工学部 電気電子・情報工学科
Department of Electrical, Electronic and Computer Engineering, Gifu University,
Tokai National Higher Education and Research System, Gifu, Japan

概要

We study the lattice stability of ordered alloys of CuAu₃, AuCu, and AuCu₃ in the warm dense matter (WDM) regime, where the electron temperature is much higher than the lattice temperature and the atoms are fixed in the equilibrium position at zero temperature. By performing the phonon calculations from first-principles, we demonstrate that the CuAu₃ and AuCu₃ show the phonon hardening, while the AuCu becomes unstable against the R point phonon excitations in the WDM regime. The short- and long-range interatomic forces play an important role to understand these results in a unified manner.

1 背景

1990 年頃から現在に至るまで、フェムト秒パルスレーザーを用いた物性研究が活発に行われている。レーザー光を物質に照射したときに発現する物質の瞬間的な応答「超高速現象」を理解することは、広義の光物性分野の諸課題の一つである。レーザー光を物質に照射すると、物質中の電子が光を吸収し、電子の持つエネルギーが増大する。一般に、このエネルギー増大は電子温度の増大として理解される。Warm dense matter (WDM) と呼ばれる状態は、「電子系は超高温状態 (warm) にあるが、イオン系は固体状態 (dense) を維持している」という特殊な物質の状態を指す。しかし、WDM 状態にある金属は、ピコ秒程度で電子系からイオン系にエネルギーが流れて融解する。このため、WDM 状態の構造物性は十分に理解されていないのが現状である。

有限温度効果を取り入れた密度汎関数理論 (DFT) に基づき、様々な単純金属のフォノン計算が行われている。電子温度がフェルミ温度程度まで増大した場合、(i) Au や Cu などの FCC 構造を持つ単純金

属は、絶対零度の固体に比べて硬くなること (フォノンハードニング) [1, 2]、(ii) W や Na などの BCC 構造を持つ単純金属は、フォノンソフトニングを示し物質が不安定化すること [3, 4] が予測されている。これは、「室温下での結晶構造」と「WDM 状態の安定性」に相関関係があることを示唆している。

本研究では、結晶構造と WDM 状態の安定性の相関関係を理解するため、Au-Cu 規則合金系に注目する。Au と Cu の合金は、その混合比に依存して様々な結晶構造を持つ (図 1)。固体状態では、Au と Cu は FCC 構造、Au と Cu が 1 対 1 で混合した AuCu は L1₀ 構造、3 対 1 または 1 対 3 で混合した CuAu₃ と AuCu₃ は L1₂ 構造が安定な構造である。AuCu の L1₀ 構造は BCC 構造と幾何学的に類似するため ($c/a \simeq 1.26$)、AuCu の WDM 状態は不安定になることが予想される。以下では、WDM 状態における Au-Cu 規則合金の動的安定性を、第一原理計算を用いて解析した結果について報告する [5]。

^{*} shota.o@gifu-u.ac.jp

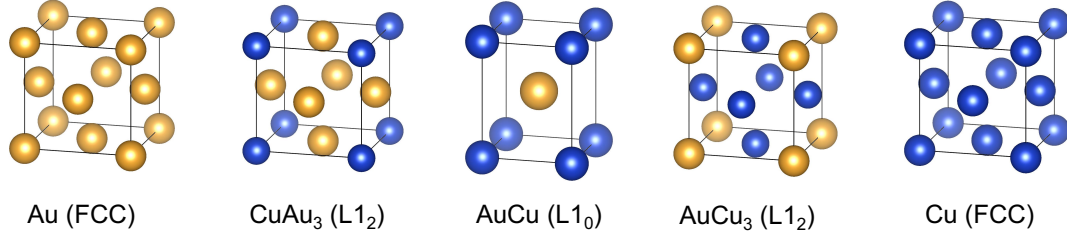


図1 Au-Cu 規則合金の結晶構造。L1₂ 構造では、立方体の頂点と各面の中心に異なる種類の原子が存在する。L1₀ 構造は体心立方格子の結晶構造を *c* 軸方向に引き伸ばした構造を持ち、直方体の頂点とその中心に異なる種類の原子が存在する。

2 理論

2.1 格子力学

まず、結晶の格子振動の理論について簡単に述べる。位置 \mathbf{l} で指定される単位胞内にある s 番目の原子の位置を $\mathbf{R}(s, \mathbf{l})$ とする。各原子は周りのイオンや電子と電気的な相互作用をすることで、その位置が変位する。その変位を $\mathbf{u}(s, \mathbf{l})$ で表し、 α 方向の変位を $u_\alpha(s, \mathbf{l})$ と表す。微小変位（調和近似）を仮定すると、変位に対する運動方程式は

$$M_s \frac{\partial^2}{\partial t^2} u_\alpha(s, \mathbf{l}) = - \sum_{s', \mathbf{l}'} D_{\alpha, \alpha'}^{s, s'}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') u_{\alpha'}(s', \mathbf{l}') \quad (1)$$

のように表すことができる。ここで、 M_s は s 番目の原子の質量、 $D_{\alpha, \alpha'}^{s, s'}(\mathbf{l}, \mathbf{l}')$ は力定数行列と呼ばれ、

$$D_{\alpha, \alpha'}^{s, s'}(\mathbf{l}, \mathbf{l}') = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial u_\alpha(s, \mathbf{l}) \partial u_{\alpha'}(s', \mathbf{l}')} \right|_0 \quad (2)$$

により定義される。 V は系のポテンシャルエネルギーを表す。式 (1) の物理的意味は「位置 \mathbf{l}' で指定される単位胞内にある s' 番目の原子が α' 方向に変位することで、位置 \mathbf{l} で指定される単位胞内にある s 番目の原子が力を受け α 方向に変位する」である。変位が波数 \mathbf{q} と振動数 ω で伝搬するような解（平面波）

$$u_{\alpha \mathbf{q}}(s, \mathbf{l}) = \epsilon_{s\alpha}(\mathbf{q}) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{l} - \omega t)} \quad (3)$$

を仮定すると、運動方程式 (1) は

$$\begin{aligned} \omega^2 M_s \epsilon_{s\alpha}(\mathbf{q}) &= \sum_{s', \alpha'} \left[\sum_{\mathbf{h}} D_{\alpha, \alpha'}^{s, s'}(\mathbf{0}, \mathbf{h}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{h}} \right] \epsilon_{s' \alpha'}(\mathbf{q}) \\ &= \sum_{s', \alpha'} \tilde{D}_{\alpha, \alpha'}^{s, s'}(\mathbf{q}) \epsilon_{s' \alpha'}(\mathbf{q}) \end{aligned} \quad (4)$$

のような固有値方程式に変形される。ダイナミカル行列と呼ばれる $\tilde{D}_{\alpha, \alpha'}^{s, s'}(\mathbf{q})$ を各 \mathbf{q} に対して対角化することで、波数と振動数の関係 $\omega = \omega(\mathbf{q})$ （フォノン分散関係）を得る。固有値がブリルアンゾーン全域で正 ($\omega_j(\mathbf{q})^2 > 0$) の場合、系は動的安定（dynamically stable）である。一方、固有値が $\omega_j(\mathbf{q})^2 < 0$ の場合、 $\omega_j(\mathbf{q})$ は純虚数であるので、式 (3) より、系はモード (\mathbf{q}, j) のフォノン励起に対して不安定である。

2.2 計算条件

本研究では、DFT [6] と密度汎関数摂動論 (density-functional perturbation theory, DFPT) [7] が実装された第一原理計算プログラム Quantum ESPRESSO [8] を用いて、Au-Cu 規則合金のフォノン分散関係を計算した。WDM 状態における動的安定性を調べるため、電子温度が $T_e = 0, 4, 6$ eV の場合について計算を行なった。文献 [5] に計算条件の詳細を記す。

3 結果と考察

図2は、WDM 状態にある Au-Cu 規則合金のフォノン分散関係である。 T_e が増大すると、FCC 構造の Au と Cu、L1₂ 構造の CuAu₃ と AuCu₃ においては振動数が増大する（フォノンハードニング）。一方、L1₀ 構造の AuCu においては、ブリルアンゾーンの R 点 $(0, \pi/a, \pi/c)$ で虚数振動数が現れる。これは、WDM 状態の AuCu は不安定であり、L1₀ 構造から別の構造に相転移することを示唆している。

従来の WDM 状態の格子力学においては、遮蔽効果の理論に基づきフォノンハードニング現象が理解される。そのメカニズムを理解するため、図3に WDM 状態の電子状態密度を示す。エネルギーの基準をフェルミエネルギー (ϵ_F) に固定している。 $T_e = 0$ eV の場合、 -2 eV から -6 eV 付近に Cu の

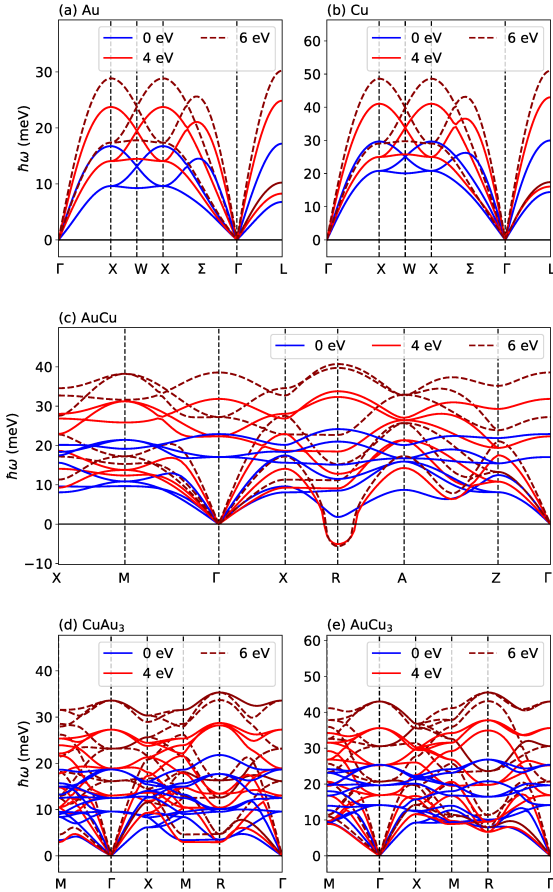


図2 $T_e = 0, 4, 6$ eV の場合の Au, Cu, AuCu, CuAu₃, AuCu₃ のフォノン分散関係。L1₀ 構造の AuCu は、 $T_e \geq 4$ eV のとき R 点で虚数振動数を持つ（虚数を負値で表示）。文献 [5] より引用。

3d 電子と Au の 5d 電子に由来するバンドが存在する。 T_e の増大によって、バンド幅が小さくなり、また低エネルギー側にシフトする。これは、電子励起により局在性の強い d 電子が占有状態から非占有状態に遷移するため、Au 原子と Cu 原子まわりの電子密度が希薄に（遮蔽効果が弱く）なったためである。その結果、Au 原子と Cu 原子間の斥力が増大し、力定数や内部圧力が増大する。確かにこの解釈は、FCC 構造と L1₂ 構造のフォノン計算結果とは矛盾しない。L1₀ 構造の AuCu の場合についても、光学フォノンや R 点以外の音響フォノンの振舞いにも矛盾しない（図 2(c)）。しかし、R 点フォノンのソフト化現象及び系の不安定化を説明することはできない。

L1₀ 構造における R 点フォノンの安定性を理解するため、 p 次近接原子までの原子間力相互作用を考慮した格子モデルに基づき振動数を計算した。例えば Au 原子を原点

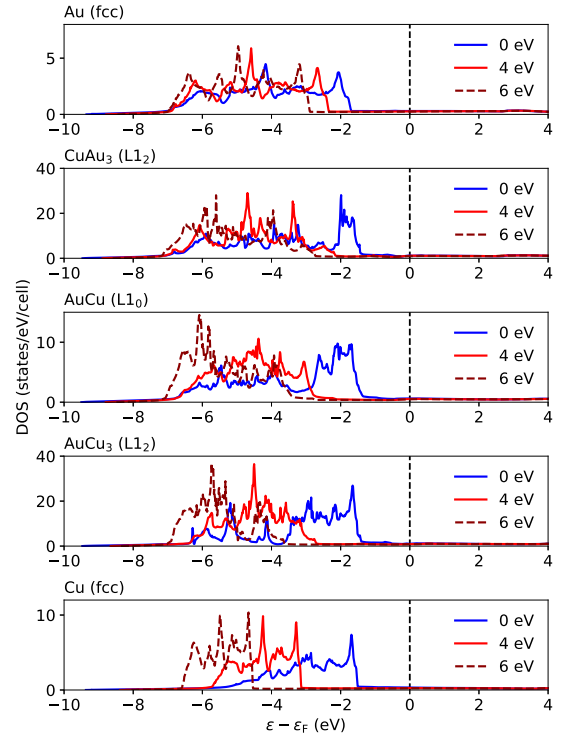


図3 $T_e = 0, 4, 6$ eV の場合の Au, Cu, AuCu, CuAu₃, AuCu₃ の電子状態密度。 ε_F はフェルミエネルギーを表す。文献 [5] より引用。

とすると、 $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6$ 近接原子は、それぞれ Cu($a/2, a/2, c/2$), Au($a, 0, 0$), Au($0, 0, c$), Au($a, a, 0$), Au($a, 0, c$), Cu($3a/2, a/2, c/2$) 及びこれらと距離の等しい原子である。これら原子間の力定数値を用いた R 点フォノン振動数 ω_i ($i = 1, \dots, 6$) の計算結果を表 1 ($T_e = 0$ eV) と表 2 ($T_e = 4$ eV) に示す。 p の値を大きくすると（原子間長距離力を考慮すると）、 ω_i の値は DFPT の計算値に近づく。光学フォノンの場合 ($\omega_4, \omega_5, \omega_6$)、 $p = 1$ の振動数がすでに DFPT 値にほぼ等しい。これは、光学フォノンが短距離力によって安定化していることを意味する。また、 $T_e = 0$ eV よりも $T_e = 4$ eV の場合の $\omega_4, \omega_5, \omega_6$ の方が大きく、フォノンハードニングが「原子間短距離力の増大」に由来することを示している。一方、 ω_1 の値は、 $T_e = 0$ eV においては、 $p \leq 5$ では虚数値を示し、 $p = 6$ まで考慮に入れた場合に正値を持つ。これは、R 点の最低エネルギーフォノンが「原子間長距離力」によって安定化することを意味する。 $T_e = 4$ eV においては、 $p = 3$ の ω_1 値が

DFPT 値とほぼ等しく、WDM 状態では原子間長距離力が消失していることを意味する。

WDM 状態における原子間長距離力の消失を理解するために、原子間力ポテンシャルの概念図を図 4 に示す。結晶は、電子を媒介としたイオン-電子-イオン間引力 (indirect) がイオン間のクーロン斥力 (direct) を打ち消し、形成されたポテンシャル極小の近傍に原子が凝集することで、エネルギー安定性と動的安定性を獲得する。WDM 状態では、電子が高エネルギー状態に遷移することによる電子分布の非局在化が生じる。このため、イオン-電子-イオン間引力が減少し、ポテンシャルエネルギーの長距離部分がほぼゼロとなり、それゆえ原子間長距離力が消失する。

4 まとめ

本研究では第一原理計算手法を用いて、WDM 状態の Au-Cu 規則合金の動的安定性を調べた

表 1 $T_e = 0$ eV の場合に対する AuCu の R 点フォノンエネルギー (meV)。 p NN は、 p 次近接原子までの原子間力相互作用を考慮した格子モデルを表す。DFPT は第一原理計算結果を表す。

	1NN	2NN	3NN	4NN	5NN	6NN	DFPT
ω_1	-6.1	-5.5	-4.4	-3.2	-2.9	1.3	1.8
ω_2	8.0	6.6	6.2	7.7	8.0	8.4	8.5
ω_3	-6.9	9.9	10.3	10.8	10.9	11.3	11.5
ω_4	14.0	13.5	13.1	13.7	14.1	14.9	15.1
ω_5	18.9	19.9	19.9	20.2	20.4	20.8	21.0
ω_6	22.3	23.3	23.6	23.7	23.8	24.0	24.2

表 2 $T_e = 4$ eV の場合に対する AuCu の R 点フォノンエネルギー (meV)。

	1NN	2NN	3NN	4NN	5NN	6NN	DFPT
ω_1	-12.9	-8.5	-5.8	-5.5	-5.4	-5.3	-5.1
ω_2	11.0	8.4	8.1	9.0	9.0	9.1	9.1
ω_3	-11.4	11.2	12.2	12.5	12.6	12.7	12.8
ω_4	19.3	17.8	17.5	18.1	18.2	18.3	18.5
ω_5	28.0	31.9	32.0	32.3	32.2	32.3	32.3
ω_6	31.9	33.1	33.7	33.7	33.8	33.7	33.8

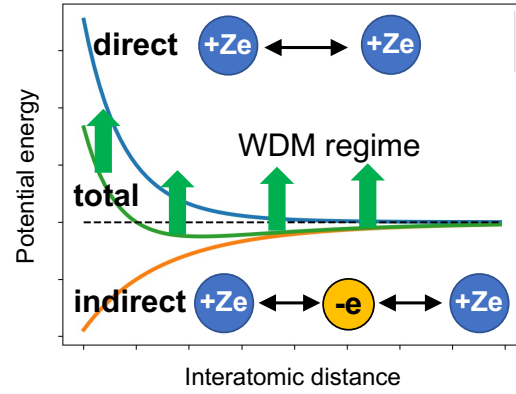


図 4 原子間力ポテンシャルの概念図。WDM 状態においては indirect 相互作用が減少するため、ポテンシャル曲線が上方にシフトする。

[5]。WDM 状態においては、 L_{12} 構造の CuAu_3 と AuCu_3 は、FCC 構造の単純金属の場合と同様にフォノンハードニングを示し、一方、 L_{10} 構造の AuCu は R 点フォノンが不安定化することが明らかになった。フォノンハードニングの起源は原子間短距離力の増大であり、R 点フォノンの不安定化は WDM 状態に特有の原子間長距離力の消失に由来する。なお文献 [5] では、 AuCu の L_{10} 構造が B_2 構造に構造相転移することを予言している。今後は、理論を様々な規則合金構造に適用し、合金の構造安定性を統一的に理解することが課題である。

参考文献

- [1] V. Recoules, *et al.*, Phys. Rev. Lett. **96**, 055503 (2006).
- [2] G. Q. Yan, *et al.*, Phys. Rev. B **93**, 214302 (2016).
- [3] Y. Giret *et al.*, Phys. Rev. B **90**, 094103 (2014).
- [4] S. Ono, J. Appl. Phys. **126**, 075113 (2019).
- [5] S. Ono and D. Kobayashi, Phys. Rev. B **103**, 094114 (2021).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [7] S. Baroni *et al.*, Rev. Mod. Phys. **73**, 515 (2001).
- [8] P. Giannozzi *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter **29**, 465901 (2017).