

局在化磁性軌道による磁気特性の理論的研究

(三菱電機・先端総研) ○信時英治, 長江偉

【序】分子や結晶の磁性電子は局在性と遍歴性を有していることから、従来の非局在化軌道に基づく分子軌道法やバンド計算法では磁気特性を精度良く評価することができない。Hoffmann や Kahn は分子軌道法から求めた非局在化軌道における占有軌道と非占有軌道の組みから、磁性軌道と呼ばれる半局在化軌道を提案した。^{1, 2)} この半局在化軌道を用いることによって、直接交換相互作用と超交換相互作用を初めて定量的に評価することに成功した。しかし、この半局在化軌道は非局在化軌道の対称性が明確に定義できる簡単な分子系だけしか求められないことに加えて、交換相互作用の積分値を算出することが容易ではない。

そこで、本研究ではこれらの問題を克服可能な新しい半局在化磁性軌道の構築を行うと共に、典型的な強磁性体として有名な $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶に適用し本方法の信頼性を検討した。

【方法】局在化磁性結晶軌道 $\eta_a(k)$ を導くために、先ず正準結晶軌道 $\phi_i(k)$ と原子軌道 $\chi_a(R)$ 間の重なり積分

$$S_{ia}(k) = \langle \phi_i(k) | \chi_a(R) \rangle \quad (1)$$

から占有空間と非占有空間における軌道局在化行列 $R_{ab}^{occ(vac)}(k)$ を定義する。

$$R_{ab}^{occ(vac)}(k) = \sum_i^{occ(vac)} S_{ia}(k)^+ S_{ib}(k) \quad (2)$$

$R_{ab}^{occ(vac)}(k)$ を対角化して得られる固有ベクトル $U_{ab}^{occ(vac)}(k)$ を用いて局在化磁性結晶軌道 $\eta_a^{occ(vac)}(k)$ が得られる：

$$\eta_a^{occ(vac)}(k) = \sum_b U_a^{occ(vac)}(k) \sum_R \exp(ikR) \chi_b(R) . \quad (3)$$

磁氣的相互作用を示す有効交換相互作用 J_{ab}^{eff} はアンダーソンモデルに従い、直接交換相互作用 J_{ab}^{EX} と超交換相互作用 J_{ab}^{SE} の和で近似した。

$$J_{ab}^{eff} = J_{ab}^{EX} + J_{ab}^{SE} \quad (4)$$

本方法では J_{ab}^{EX} と J_{ab}^{SE} が η_a^{occ} (η_a^{vac}) の電子数 L_a^{occ} (正孔数 L_a^{vac}) を用いて、各々、

$$J_{ab}^{EX} = 2K_{ab}^{EX} L_a^{occ} L_b^{occ} \quad (5a)$$

$$J_{ab}^{SE} = K_{ab}^{SE} L_a^{occ} L_b^{vac} \quad (5b)$$

で与えられる。ここで、 K_{ab}^{EX} と K_{ab}^{SE} は各々、ポテンシャル交換積分と運動学的交換積分を示す。

外部磁界 B_0 におけるスピン系（磁気モーメント μ_i ）の状態はスピンの古典化および分子場近似に基づいたハイゼンベルグハミルトニアンを用いて変分的に評価する。

$$\hat{H} = -\sum_i \left(B_0 + \frac{1}{(g\mu_B)^2} \sum_j 2J_{ij}^{eff} \langle \mu_j \rangle \right) \mu_i \quad (6)$$

【結果】本方法を強磁性体 $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶に適用した。 $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶は局在電子を有する Nd と B 元素、そして遍歴電子を有する Fe から構成されており、図 1 に示すように単位セル当たり 68 個の原子を有する巨大系であることから、磁気特性の取り扱いが非常に困難な系である。尚、本方法では正準結晶軌道における重なり積分を明確に評価する必要があることから、本研究では拡張ヒュケル近似に基づく強結合バンド計算法によって正準結晶軌道を求めた。

図 2 は $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶における磁化曲線（減磁曲線）の温度特性を示したものである。ここで、実線と点線は、各々、計算値と対応する実験値(295K)³⁾を示している。295K における残留磁束密度（図 2 の x 切片）の計算値（実験値）は 16.4kG（15.0kG）であり、そして固有保磁力（図 2 の y 切片）の計算値（実験値）は 9.4kOe（8.9kOe）であることから、計算結果と実験結果は良く一致している。また、固有保磁力はスピン再配列現象により 350K に極大を有する温度依存性を呈している。スピン再配列現象は異方性磁界の実験結果から同様の温度で発現することが確認されていることから、⁴⁾ 本方法では磁気特性の温度依存性も良好に再現できていると考えられる。すなわち、本研究で構築した局在化磁性結晶軌道を用いることにより、磁気特性を精度良く評価することができる。

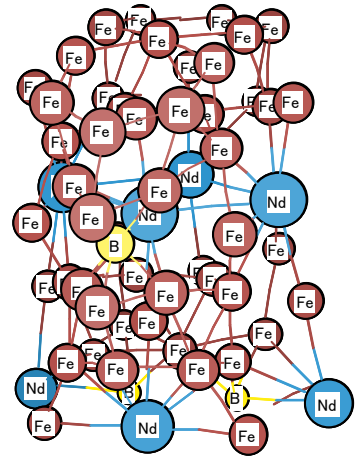


図 1. $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶の単位セル構造

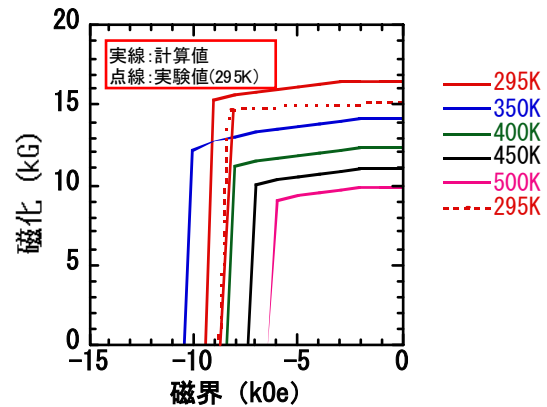


図 2. $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶の減磁曲線

- (1) P. J. Hay, J. C. Thibault, R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc, 97, 4884 (1975).
- (2) J.-J. Girerd, M.-F. Charlot, O. Kahn, Mol. Phys., 34, 1063 (1977).
- (3) 金子裕治ら、まてりあ、第 38 巻第 3 号、248 (1999).
- (4) S. Hirose et al. J. Appl. Phys., 59, 873 (1986).