

【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。前回、我々は磁気特性の評価に適した新しい局在化軌道（局在化磁性軌道法）を提案すると共に、本方法による強磁性体 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 結晶の磁化曲線が実験値と良好に一致することを報告した。[1]

局在化磁性軌道は原子軌道上に軌道を局在化させていることから、結晶への添加物効果を仮想結晶近似によって繰り込むことが期待できる。そこで、本研究では局在化磁性軌道法を添加物系強磁性体に適用し、磁気特性の信頼性について検討を行った。

【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。

添加原子の効果は式(5a)の電子数 L_a^{occ} (あるいは L_b^{occ}) および式(5b)の電子数 L_a^{occ} (あるいはホール数 L_a^{vac}) を該当する添加原子の濃度から換算された電子数やホール数を用いることによって考慮した。

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】 図1は本方法から得られた $(Nd_{0.94}Dy_{0.06})_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ に対する残留磁束密度の Co 添加量依存性と温度依存性を、そして図2は固有保磁力の Co 添加量依存性と温度依存性を示したものである。図1より、残留磁束密度は Co 添加量 6%まで最大値を与えており、6%以上では減少している。また、図2より、固有保磁力は Co 添加量 5%で最大値を示している。 $(Nd_{0.94}Dy_{0.06})_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ は、 $Nd_2Fe_{14}B$ 結晶と異なり、その製造方法によって磁気特性が大きく変化することから、実験結果と比較することは容易でないが、実験的に最適な Co 添加量は原子百分率組成で約 5%と報告されている。[2] 本計算から見積もった残留磁束密度と固有保磁力の最適 Co 添加量は 4%であり、実験値を定量的に反映していることがわかった。本方法では結晶だけでなく、 $(Nd_{0.94}Dy_{0.06})_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ のような添加物系の磁気特性も精度良く評価することができる。

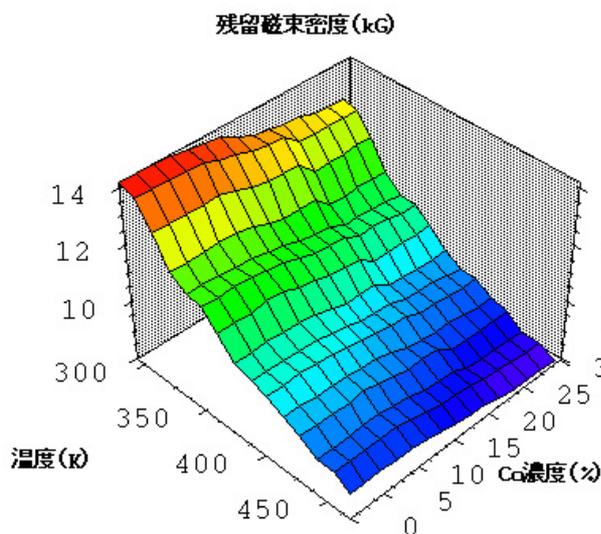


図1. $(Nd_{0.94}Dy_{0.06})_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ における残留磁束密度の Co 添加量依存性と温度依存性

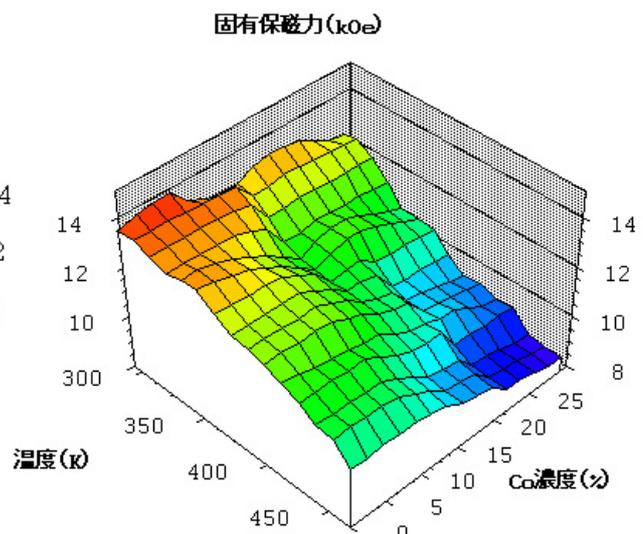


図2. $(Nd_{0.94}Dy_{0.06})_2(Fe_{1-x}Co_x)_{14}B$ における固有保磁力の Co 添加量依存性と温度依存性

[1] 信時 英治, 長江 偉, 分子構造総合討論会 2003, 4Pa010.

[2] S. Hirose et al. J. Appl. Phys., 59, 873 (1986).