

【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。前回では、我々の開発した新しい局在化軌道（局在化磁性軌道法）を強磁性体Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶、その添加物系Nd<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>14</sub>B、(Nd<sub>x</sub>Dy<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B、および(Nd<sub>0.94</sub>Dy<sub>0.06</sub>)<sub>2</sub>(Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>)<sub>14</sub>Bに適用した結果、磁化曲線から得られる残留磁束密度と固有保磁力の添加量依存性が実験値と良好に一致することを報告した。[1]

局在化磁性軌道で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精度良く評価することができる。そこで、本研究ではNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B結晶への添加原子として、希土類元素TbおよびPrを採り上げ、磁気特性に及ぼす効果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 $\eta_a^{occ}$  ( $\eta_a^{vac}$ )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  $\mu_i$ ) 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  $(Nd_xTb_{1-x})_2Fe_{14}B$  系に対する残留磁束密度のTb添加量依存性を、そして図2は固有保磁力のTb添加量依存性を示したものである。図1より残留磁束密度はTb添加量が20%付近から減少し始めること、また図2より固有保磁力はTb添加量が約5%で最大値を示していることがわかる。実験ではTb添加量20%の系における残留磁束密度と固有保磁力が無添加物系の場合に比較して、各々、減少および増大することが報告されている。[2] 本計算結果は実験から得られたTb添加量20%におけるこれら磁気特性の挙動を再現しており、 $(Nd_xTb_{1-x})_2Fe_{14}B$  系における磁気特性のTb添加効果を良好に表していると考えられる。解析結果の詳細は当日報告する予定である。

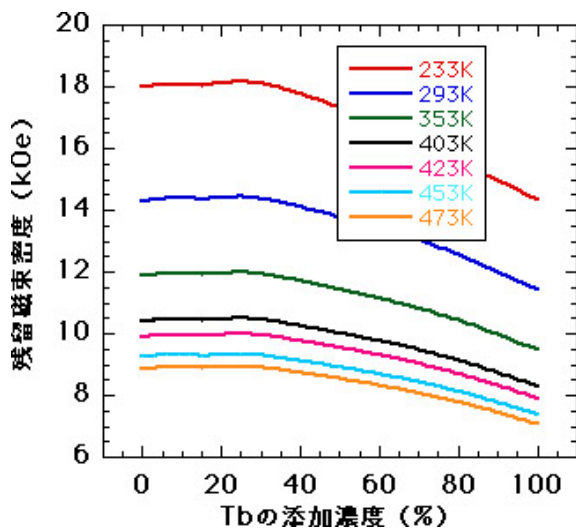


図1.  $(Nd_xTb_{1-x})_2Fe_{14}B$ における残留磁束密度のTb添加量依存性と温度依存性

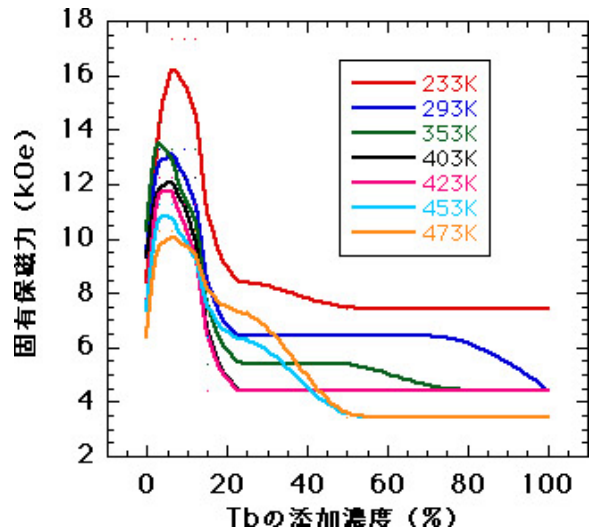


図2.  $(Nd_xTb_{1-x})_2Fe_{14}B$ における固有保磁力のTb添加量依存性と温度依存性

[1] 信時英治, 豊島利之, 分子構造総合討論会 2004, 1P092.

[2] J. J. Croat et al. J. Appl. Phys., 55, 2078 (1984).