

修正稿

磁石材料の保磁力メカニズムと 温度依存性

広沢 哲

©広沢哲(2024)

1

あらまし

第1回 5月31日(金)

磁化と磁気異方性の温度依存性について

自発磁化の成り立ちと分子場、鉄副格子の自発磁化の温度依存性、希土類副格子の自発磁化の温度依存性について述べる。

第2回 6月21日(金)

磁気的特性長および種々の臨界径と保磁力の理論モデルについて

連続体描像における磁壁幅や整合回転臨界径、単磁区粒子臨界径などを説明し、古典的な保磁力モデルおよびそれらの適用限界について述べる。

第3回 7月12日(金)

保磁力の温度依存性について

保磁力における逆磁区核形成のエネルギー障壁について述べ、温度依存性を支配する要因を整理する。

2

自己紹介：研究歴

学位論文（京大・工）： RCO_2 の Co^{59} NMR（1981）

ポスドク（Univ. Pittsburgh）（1981～1984）：

PrCo_5 焼結磁石など

企業での研究テーマ（1984～2012）：

Nd-Fe-B磁石の基礎研究

ポストネオジム磁石探索（ナノコンポジット磁石など）

NIMSでのテーマ（2012～2024）：

元素戦略磁性材料研究拠点（代表研究者）

・電子論、組織解析評価、材料創製の総合的研究

・材料創製のための基礎基盤研究

磁石マテリアルズオープンプラットフォーム（企画マネージャー）

指導者、主共同研究者

中村陽二 先生
(1924～2008)

W.E. Wallace 先生
(1917～2004)

佐川真人 博士

宝野和博 博士

3

本日の話のあらまし

第1回 5月31日(金)

磁化と磁気異方性の温度依存性について

自発磁化の成り立ちと分子場、鉄副格子の自発磁化の温度依存性、希土類副格子の自発磁化の温度依存性について述べる。

本日の内容

原子の磁気モーメント

結晶中の原子磁気モーメント

分子場と結晶場の理論に基づいた磁石化合物の磁性の温度依存性

(1)磁化

(2)結晶磁気異方性

分子場近似の限界

塾には、専門家が基礎的、本質的な事項について意見交換することで、日ごろの議論の前提としている部分に新たな気付きや発想が生まれることもある、という側面もあると思います。内容は基礎の基礎部分ですので、少しでも疑問点がありましたら、途中でご質問ください。専門家の諸先生方には特にお願い申し上げます。

4

原子の磁気モーメント

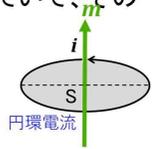
5

単位系によって磁化の定義が異なる!

SI単位系(E-B対応のMKS単位系)

本来は B を磁場と呼ぶべきだが、本講義では磁束密度とする。

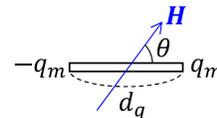
- 電場 E に対応する磁気場を磁束密度 B とする。
- 個体の磁化の構成要素として磁気モーメント m を考え(例えば原子の磁気モーメント)、磁気場の中に m を置いた時のエネルギー[joule]は $-m \cdot B$ である。
- m は固体中で場所によっても時間によっても揺らいでいる。そのメソスコピックな空間平均 $\langle M(r, t) \rangle$ の数マイクロ秒程度の時間にわたる平均値として局所の磁化 $M(r)$ を考える。(時間スケールについて「ナノ秒とした方がよいかも」と言いましたが、本稿では静的な磁化を考えるため、初稿の通り「数マイクロ秒」として良いと思います)
- メソスコピックな体積 δV にわたる $M(r)$ の時間平均は $\delta m = M(r) \delta V$
- 強磁性体の磁化は自発磁化 M_s を持ついくつかの磁区に分かれていて、その試料全体の和として強磁性体は磁化を持つ: $M = \sum_i M_i V_i / \sum_i V_i$
- アンペールの法則によって磁気モーメントは微小な環状電流と等価と考えられる。面積を S 、電流を I とすれば $m = IS$
- したがって、 m の単位は $A \cdot m^2$ 、 $M = \delta m / \delta V$ の単位は A/m



6

単位系によって磁化の定義が異なる!

E-H対応のMKS単位系



- 電場 E に対応する磁気場を磁場(磁界) H とする。
- 固体の磁化の構成要素として磁荷 q_m [単位は Wb] を考え、磁界 H の中で q_m が受ける力が $F = q_m H$ [単位はニュートン] であるとする。
- 磁荷はつねに正負の対で存在するので正負磁荷が作る双極子が受ける偶力のモーメント $L = -q_m d_q H \sin \theta$ が働く (d_q は磁荷間の距離)。
- 積 $q_m d_q$ を磁気モーメントと呼ぶ [単位は $Wb \cdot m$]。これを負極から正極に向かうベクトル m と書くと、トルクは $L = m \times H$ と書け、ポテンシャルエネルギーは $U = -m \cdot H$ である(磁気モーメントの単位が $Wb \cdot m$ であることに注意)。
- 単位体積の固体中に N 個 [m^{-3}] の磁気モーメントがある場合、それらの総和としての巨視的な磁気モーメントを磁気分極または磁化の強さ J という: $J = Nm$ 。その単位は Wb/m^2 または テスラ(T)。
- 電磁誘導によって起電力を発生する磁気場を磁束密度(または磁気誘導) $B = J + \mu_0 H$ と定義する。その大きさは B の時間変化率 dB/dt と起電力の関係式 $V = -NS(dB/dt)$ から決定され、単位は Wb/m^2 。(Sはコイルの面積)

7

主な参考文献

- 近角聡信「強磁性体の物理 上・下」(1978, 1984) (E-H対応MKS単位系)
- 志賀正幸「磁性入門 スピンから磁石まで」内田老鶴圃 (2007) (E-H対応MKS単位系)
- 佐川真人・浜野正昭・平林 眞 編「永久磁石」アグネ技術センター (2007) (特に第2章 基礎編) (SI単位系とE-H対応MKS単位系)
- J. M. D. Coey "Magnetism and Magnetic Materials" Cambridge University Press (2010) (SI単位系)
- H. Kronmüller and M. Fähnle, "Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solids," Cambridge University Press (2003)

8

寺子屋BM塾の単位系

本講義ではSI単位系を使います。

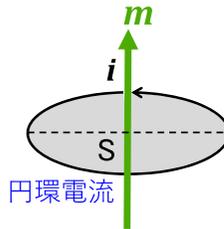
SI単位系では電場 E 、電流密度 D 、電気分極 P の関係式
 $D = \epsilon_0 E + P$
 と、磁場 B 、補助場 H 、磁化 M の関係式
 $H = \mu_0^{-1} B - M$
 が対応している。
 E-H対応MKSでは磁荷を仮定するので磁場 H 、磁束密度 B 、磁気分極 J と E 、 D 、 P との対応はすっきりしている。

真空の透磁率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T}\cdot\text{m}\cdot\text{A}^{-1}$
 磁化 M A/m
 磁気分極 $J = \mu_0 M$ T (テスラ)
 磁場(磁界) H A/m
 磁束密度は $B = \mu_0 H + J = \mu_0 (H + M)$ T (テスラ)

磁気モーメント m または μ $\text{A}\cdot\text{m}^2$

SI単位系では電荷に対応する磁荷を認めないので、磁気モーメントを円環電流によって表現する。

$$m = i \cdot S \quad (S \text{は軌道の面積})$$



磁気の単位系の比較と換算

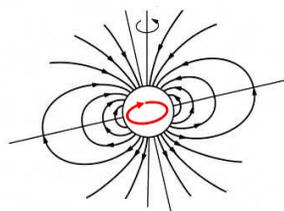
本講義では磁気モーメントに m 、磁化(体積当たり)に M 、磁気分極に J を使用します。教科書には、磁気モーメントを M 、磁化を I としているものも多々あります。SI単位系とE-H対応のMKS単位系では磁化の定義の仕方が異なります。

物理量	記号	SI単位系 (E-B対応MKS)	MKS単位系 (E-H対応)	cgs単位系	SI→MKS	SI→cgs
磁場 (磁界)	H	A/m	A/m	Oe	1	$4\pi \times 10^{-3}$
磁気モーメント	m	A m^2	Wb m	emu	$4\pi \times 10^{-7}$	10^3
磁化	M	A/m	Wb/m^2	emu/cm^3	$4\pi \times 10^{-7}$	10^{-3}
磁気分極	$J = \mu_0 M$	$\text{Wb/m}^2 = \text{T}$		emu/cm^3		$10^4/4\pi$
磁束密度	B	$\text{T} = \text{Wb/m}^2$	$\text{T} = \text{Wb/m}^2$	G	1	$10^4/4\pi$
帯磁率/体積	χ	無次元	H/m	無次元	$4\pi \times 10^{-7}$	$1/4\pi$
帯磁率/質量	χ_m	m^3/kg	$\text{H m}^2/\text{kg}$	cm^3/g	$4\pi \times 10^{-7}$	$4\pi \times 10^{-3}$

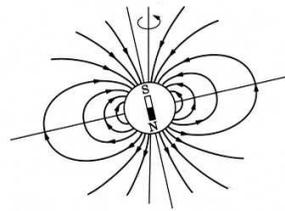
$4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$ を μ_0 と書いて「真空の透磁率」と呼ぶ。Hはヘンリー。H/m = T m/A = N/A²
 詳しい解説は 高梨弘毅著「磁気工学入門」(共立出版、2008)

磁気モーメント

外から見れば円環電流と磁気双極子は作る磁界が同じ。



環状電流が作る磁界



磁気双極子が作る磁界

$$(\text{磁気双極子}) = \{ (\text{電流}) \times (\text{面積}) \}$$

磁気モーメント

E-H対応MKS単位系で現れる μ_0 はSI単位系では不要。磁荷 [Wb] は使わない。

磁性体の磁性の起源

- 角運動量 (軌道とスピン) をもつ素粒子、電子
- スピン: 素粒子が持つ固有の角運動量を \hbar を単位として表わしたもの
- 電子のスピン: $+1/2$ または $-1/2$

電子の角運動量に伴う磁気モーメント: 1ボーア磁子 ($\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$)
 $1 \mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ Am}^2$ (またはJ/T) (電子当たり)

原子磁気モーメント

軌道磁気モーメント $\mu_o = -\mu_B l$ l は軌道角運動量の量子数
 スピン磁気モーメント $\mu_s = -2\mu_B s$ s はスピン角運動量の量子数
 水素様原子の磁気モーメント $\mu_s = -\mu_B (l + 2s)$

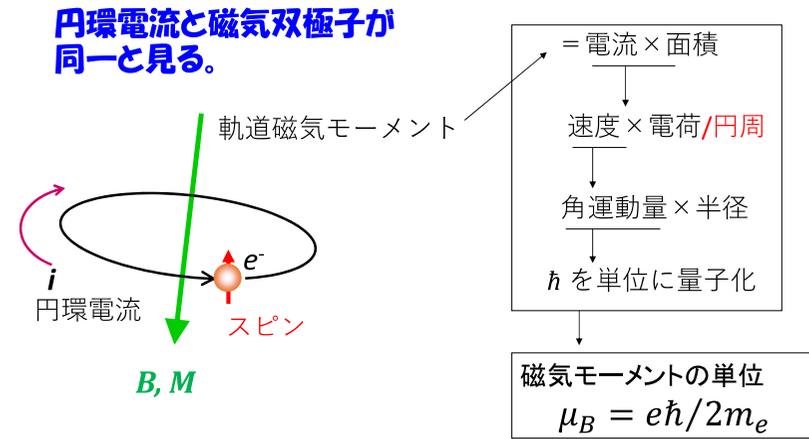
金属中のFe原子の磁気モーメント $l \cong 0$

$$\mu_{Fe} \cong -2\mu_B S$$

この式の S は大文字。この話は後程。

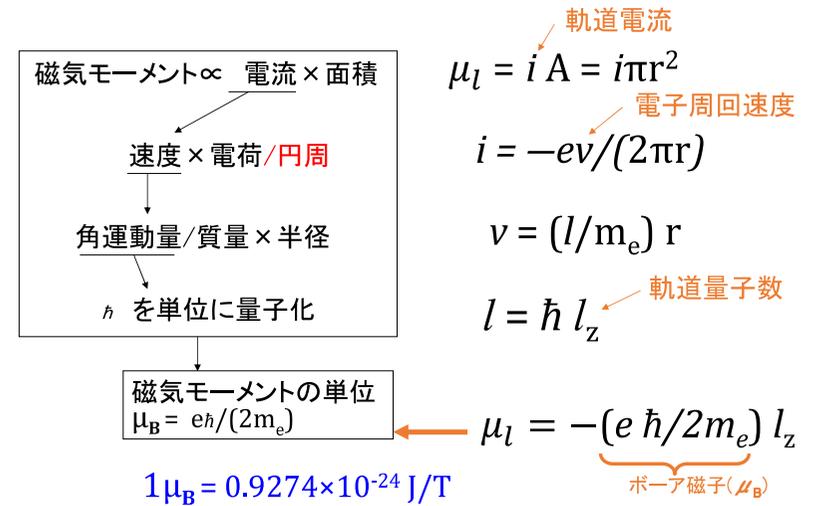
$$\hbar \text{はプランク定数を} 2\pi \text{ で割ったもの} \\ = 1.0546 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

軌道角運動量と軌道磁気モーメント



13

軌道角運動量と軌道磁気モーメント



14

角運動量と磁気モーメント

電子スピンの磁気モーメント

$$\mu_S = -2\mu_B s$$

スピン量子数 $s = -1/2, +1/2$

スピンに対するg因子が2になるのは量子力学の要請(電子がスピン $\pm 1/2$ を持つ)によるものです。もっと正確な数値は 2.0019230 です。

軌道運動している電子 (1個) の磁気モーメント

$$\mu = \mu_S + \mu_l = -\mu_B(2s + l)$$

軌道量子数

3d: $l = -2, -1, 0, 1, 2$
 4f: $l = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$

15

水素様原子の波動関数と角運動量

電子が1個の原子(水素用原子)の軌道磁気モーメントの大きさは?

シュレーディンガー波動方程式のポテンシャル $V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

波動関数は $\Phi_{nlm}(r) = \underbrace{R_{nl}(r)}_{\text{動径分布}} \underbrace{Y_l^m(\theta, \phi)}_{\text{角度分布}}$

n は主量子数, 1, 2, 3, ...
 l は方位量子数, 0, 1, ..., (n-1)
 m は磁気量子数, -l, ..., l

$$Y_l^m(\theta, \phi) = A_{lm} P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi}$$

球面調和関数

$$A_{lm} = (\mp)^m (1/2\pi) \sqrt{(2l+1)(l-|m|)! / (2(l+|m|)!)}$$

規格化定数

$P_l^m(\cos \theta)$ ルジャンドルの陪関数

16

水素様原子の波動関数と角運動量 ルジャンドルの陪関数の具体的な形は？

$$P_0 = 1 \quad \text{s波動関数}$$

$$P_1^0 = \cos \theta$$

$$P_1^{\pm 1} = \sin \theta$$

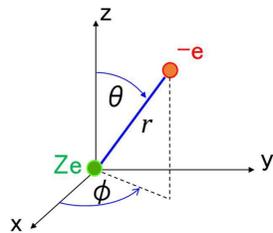
} p波動関数

$$P_2^0 = \frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$$

$$P_2^{\pm 1} = 3\sin \theta \cos \theta$$

$$P_2^{\pm 2} = 3\sin^2 \theta$$

} d波動関数



$$P_l^m(\cos \theta)$$

n: 主量子数
l: 方位量子数
m: 磁気量子数

最もエネルギーが低い基底状態はn=1 (l=0, m=0)の1S軌道が占有され、エネルギーの高い軌道が空いた状態。
ただし、水素様原子は電子が1個しかない仮想原子なので中性ではなく、現実の原子は原子核の価数Zだけの電子がエネルギーの低い軌道から順に軌道殻(K殻、L殻、M殻...)を埋めている。

17

水素様原子の波動関数と角運動量 動径関数の具体的な形は？

$$R_{10}(r) = \kappa_1^{3/2} 2 e^{-\kappa_1 r}$$

$$R_{20}(r) = \kappa_2^{3/2} (2 - 2\kappa_2 r) e^{-\kappa_2 r}$$

$$R_{21}(r) = \kappa_2^{3/2} \frac{2}{\sqrt{3}} \kappa_2 r e^{-\kappa_2 r}$$

$$R_{30}(r) = \kappa_3^{3/2} \left(1 - 2\kappa_3 r + \frac{2}{3}(\kappa_3 r)^2 \right) e^{-\kappa_3 r}$$

$$R_{31}(r) = \kappa_3^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{3} \kappa_3 r (2 - \kappa_3 r) e^{-\kappa_3 r}$$

$$R_{32}(r) = \kappa_3^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{5}} (\kappa_3 r)^2 e^{-\kappa_3 r}$$

$$\kappa_n = \frac{Z}{na_B}$$

18

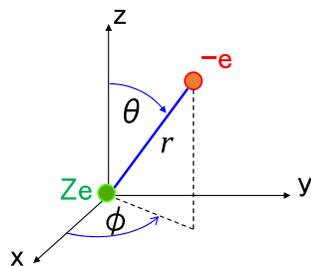
軌道角運動量の固有値

角運動量の演算子(極座標(r, theta, phi)を用いた表現)

$$l_x = \frac{1}{i}(-\sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$l_y = \frac{1}{i}(\cos \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$l_z = \frac{1}{i} \frac{\partial}{\partial \phi}$$



角運動量のz成分(固有値)

$\Phi_{nlm}(r)$ のなかのphi依存因子は e^{im} のみ

$$l_z \Phi_{nlm}(r) = m \Phi_{nlm}(r)$$

磁気量子数mはz成分の固有値

$$-l \leq m \leq l$$

19

軌道角運動量の大きさ

x, y 成分は固有値を持たず期待値は零となる(詳細省略)。

$$l^2 = l_x^2 + l_y^2 + l_z^2 = \frac{1}{2}(l_+ l_- + l_- l_+) + l_z^2$$

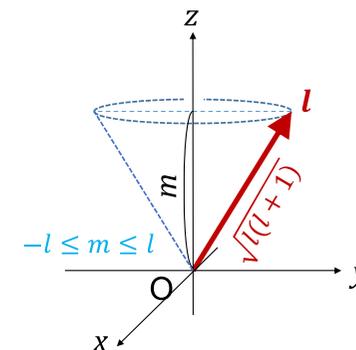
$$l_+ = l_x + i l_y \quad l_- = l_x - i l_y$$

(昇降演算子)

$$l^2 Y_l^m(\theta, \phi) = l(l+1) Y_l^m(\theta, \phi)$$

角運動量の二乗の固有値は $l(l+1)$

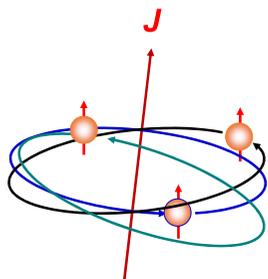
角運動量の絶対値は $\hbar \sqrt{l(l+1)}$



20

不完全殻に複数の電子がある場合

(フントの規則に従う原子磁気モーメント)



不完全殻に複数の電子が存在する場合の電子状態の記述の仕方
* 合成角運動量が保存される

1. 最大の $S = \sum s_i$
2. 最大の $L = \sum l_i$
3. SとLが結合してJ
(Russell-Saunders結合)

Jは全角運動量(量子数)
「磁気分極」と同じ記号ですが混同なきように!

鉄族遷移金属の磁気モーメント

Russel-Saunders結合の例(3d金属自由イオン)

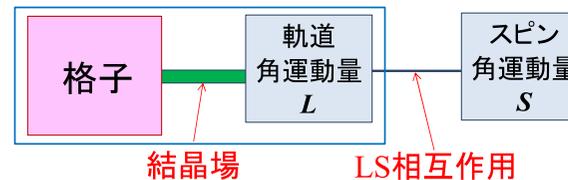
自由イオンの基底状態はスピンはすべて平行に入ろうとし、パウリの排他律により同じ軌道には入れないため、軌道角運動量が同じ符号の軌道を磁気量子数が大きいほうから順に埋めていきます。右の表では、不完全殻が埋まるまではR-S結合の結果LとSの結合が反平行であることを示すために、Ti³⁺からMn²⁺まではスピンの矢印の向きを下向きにしてあります(太田恵造著「磁気工学の基礎I」の表2.9-3も同様。ただし行と列が入れ替わっています)。

		電子数									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
I_z	2	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
	1		↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
	0			↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑
	-1				↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑
	-2					↓	↓	↓	↓	↓	↓↑
$L = \sum l_i$		2	3	3	2	0	2	3	3	2	0
$S = \sum s_i$		1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
J		3/2	2	3/2	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0
				L - S					L + S		
		Ti ³⁺	Ti ²⁺	V ²⁺	Cr ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cu ¹⁺
		V ⁴⁺	V ³⁺	Cr ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Co ³⁺				Zn ²⁺

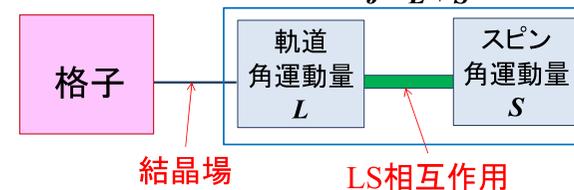
結晶中の原子磁気モーメント

結晶中の原子磁気モーメント

A) 鉄族遷移金属(3d)



B) ランタン系遷移金属(4f)



結晶中の鉄族遷移金属の磁気モーメント

波動関数 $\Phi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$

3d軌道については、 $n=3, l=2, m=-2, -1, 0, 1, 2$

$\Phi_{32m}(\mathbf{r}) = R_{32}(r)Y_2^m(\theta, \phi)$

直交座標の関数で書くと

$d\epsilon$ 軌道 $d_{xy} = f(r) \cdot xy, \quad d_{yz} = f(r) \cdot yz, \quad d_{zx} = f(r) \cdot zx$

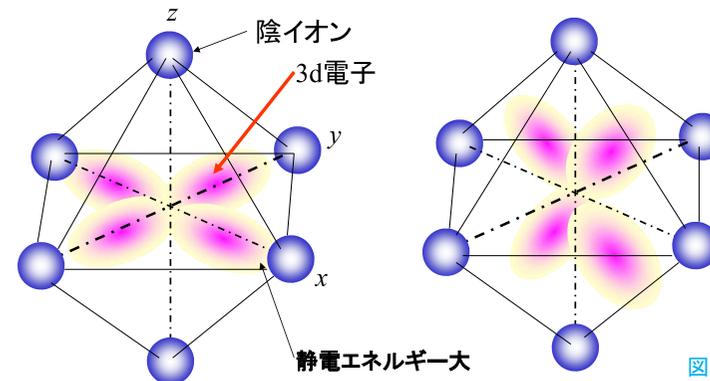
$d\gamma$ 軌道 $d_{x^2-y^2} = f(r) \cdot (x^2 - y^2), \quad d_{z^2} = \frac{1}{\sqrt{2}}f(r) \cdot (3x^2 - r^2)$

結晶中の鉄族遷移金属の磁気モーメント

結晶場(結晶電場)中でのエネルギー準位の縮退と分裂

$d\gamma$ 軌道 $d(x^2-y^2)$ **高エネルギー**

$d\epsilon$ 軌道 $d(zx)$ **低エネルギー**



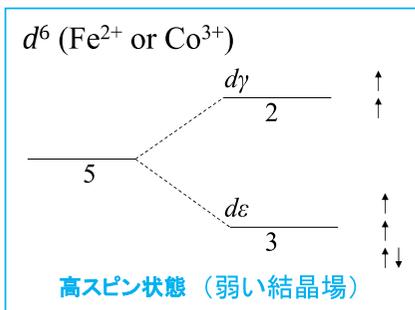
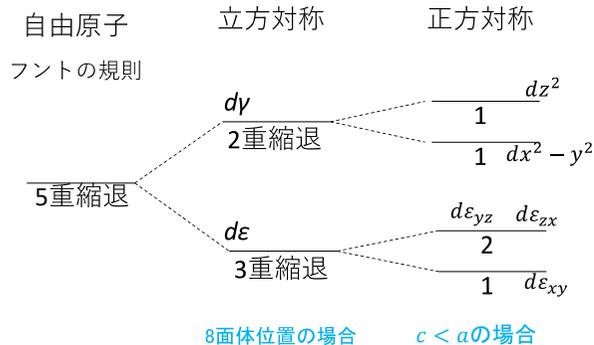
図は8面体位置の場合
4面体位置では逆転

結晶中の鉄族遷移金属の磁気モーメント

金属ではエネルギーバンドを形成
例えば下記を参照
T. Miyake and H. Akai, "Quantum theory of rare-earth magnets," J. Soc. Phys. Jpn. 87, 041009 (2018) (Open Access)

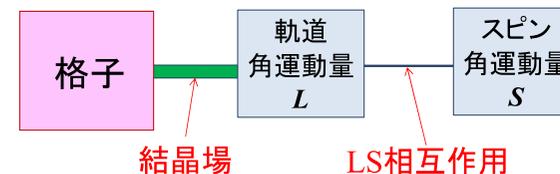
エネルギー準位が $d\epsilon$ と $d\gamma$ に分裂

波動関数が結晶に固定され、
軌道磁気モーメントの期待値
が消滅

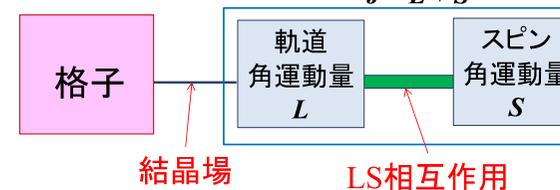


結晶中の原子磁気モーメント

A) 鉄族遷移金属(3d)



B) ランタン系遷移金属(4f)



希土類イオンの磁気モーメント

スピン角運動量と軌道角運動量が強く結合（結晶場よりも）

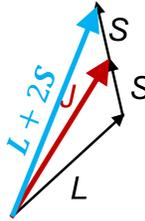
$$\mathcal{H}_{LS} = \lambda_{LS} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$$

両者の角運動量は全角運動量 \mathbf{J} を形成

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$$

希土類イオンの磁気モーメントは \mathbf{J} に比例。

$$\mathbf{m}_J = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = -\mu_B g_J \mathbf{J} \quad g_J: \text{ランデの} g \text{ 因子}$$



29

角運動量のベクトルモデル

$$\mathbf{m} = -\mu_B (\mathbf{L} + 2\mathbf{S}) = -\mu_B (\mathbf{J} + \mathbf{S})$$

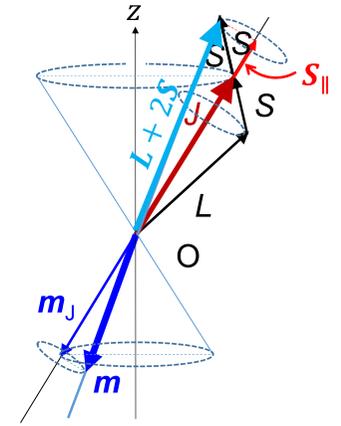
$$\mathbf{m}_J = -\mu_B (\mathbf{J} + \mathbf{S}_{\parallel}) = -\mu_B g_J \mathbf{J}$$

希土類イオンのスピンの \mathbf{J} 方向への射影は

$$\mathbf{S}_{\parallel} = (g_J - 1) \mathbf{J}$$

ランデ因子

$$g_J = \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)}$$



30

ランデ因子の導出

\mathbf{S} の \mathbf{J} に平行な成分 \mathbf{S}_{\parallel} は \mathbf{J} と \mathbf{S} の内積を使って計算

$$\begin{aligned} \mathbf{J} \cdot \mathbf{S} &= (\mathbf{S} + \mathbf{L}) \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S}^2 + \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \mathbf{S}^2 + (\mathbf{J}^2 - \mathbf{L}^2 - \mathbf{S}^2)/2 \\ &= S(S+1) + \{J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)\}/2 \\ &= \{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)\}/2 \end{aligned}$$

$$\mathbf{S}_{\parallel} = \frac{\mathbf{J} \cdot \mathbf{S}}{J^2} \mathbf{J} = \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \mathbf{J}$$

$$\mathbf{M}_{\parallel} = -\mu_B (\mathbf{J} + \mathbf{S}_{\parallel}) = -\mu_B g_J \mathbf{J}$$

$$\begin{aligned} g_J &= 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \\ &= \frac{3}{2} + \frac{[S(S+1) - L(L+1)]}{2J(J+1)} \end{aligned}$$

31

\mathbf{S} の期待値と ド・ジエンヌ (de Gennes) 因子

希土類イオン同士の交換結合エネルギーは $\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}$ の期待値に比例する。

$$\mathbf{S} = (g_J - 1) \mathbf{J}$$

$$\langle \mathbf{S}^2 \rangle = (g_J - 1)^2 J(J+1) \equiv G \quad \text{ド・ジエンヌ (de Gennes) 因子}$$

32

固体中の希土類イオンの磁気モーメント

		電子数														
		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
l_z	3		↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
	2			↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
	1				↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
	0					↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑
	-1						↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑	↓↑
	-2							↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑	↓↑
	-3								↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓↑
$L = \sum l_z$	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0	
$S = \sum s_z$	0	1/2	1	3/2	2	5/2	3	7/2	3	5/2	2	3/2	1	1/2	0	
J	0	5/2	4	9/2	4	5/2	0	7/2	6	15/2	8	15/2	6	7/2	0	
				$ L - S $								$ L + S $				
イオン	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Nd ³⁺	Pm ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Eu ²⁺	Tb ³⁺	Dy ³⁺	Ho ³⁺	Er ³⁺	Tm ³⁺	Yb ³⁺	Lu ³⁺	
	Ce ⁴⁺						Sm ²⁺	Gd ³⁺							Yb ²⁺	
Lande g_J	-	6/7	4/5	8/11	3/5	2/7	-	2	3/2	4/3	5/4	6/5	7/6	8/7	-	

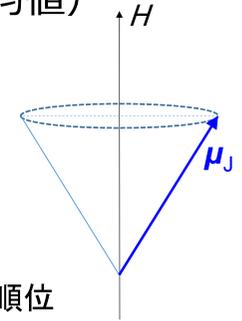
スピンの矢印の向きを初稿とは逆向きにしてあります。

磁界中の磁気モーメントの磁化 (熱平均値)

磁気モーメントの磁界方向の成分は

$$\mu_{J,z} = -\mu_B g_J m$$

$$m = -J, -J + 1, \dots, J - 1, J$$

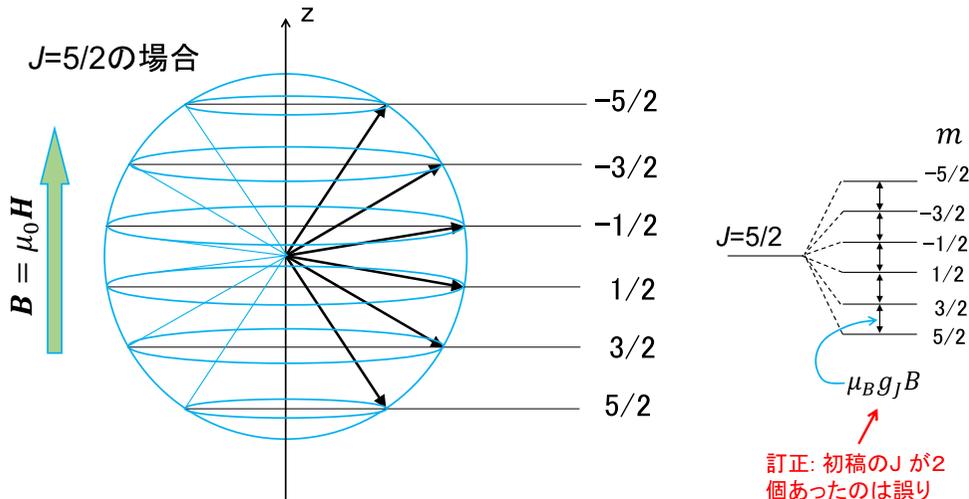


磁界 $H=B/\mu_0$ により誘起される磁化は m 番目の順位を採る確率を P_m とすると

$$m_J(T) = \sum_{m=-J}^J \mu_{J,z} P_m = - \sum_{m=-J}^J \frac{\mu_{J,z} \exp(-\mu_{J,z} B / k_B T)}{Z}$$

$$Z \text{ は分配関数 } Z = \sum_{m=-J}^J \exp(-\mu_{J,z} B / k_B T)$$

磁界中の原子磁気モーメント



訂正: 初稿のJが2個あったのは誤りなので、ひとつ削除。

磁界中の局在磁気モーメントの磁化

$$x = \frac{\mu_{J,z} B}{k_B T} = \frac{\mu_B g_J J B}{k_B T} \quad \text{と置いて級数和を変形すると}$$

$$\mu_J(T) = \mu_B g_J J B_J(x)$$

$B_J(x)$ は Brillouin 関数 (ブリュアン関数)

$$B_J(x) = \frac{2J + 1}{2J} \coth \left[\frac{(2J + 1)x}{2J} \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right)$$

$$\text{単位体積当たりの磁化は } M(T) = N \mu_B g_J J B_J(x)$$

N は単位体積当たりの原子数

Brillion関数の性質

$$x \ll 1 \text{ のとき、 } B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J}x$$

$$\begin{aligned} M(T) &= N\mu_B g_J J B_J(x) \\ &= N\mu_B g_J J \left[\frac{J+1}{3J} \frac{\mu_B g_J J \mu_0 H}{k_B T} \right] \\ &= \frac{N(\mu_B g_J)^2 J(J+1) \mu_0 H}{3k_B T} \\ &= \frac{C}{T} H \end{aligned}$$

キュリーの法則

$$C = \frac{\mu_0 N (\mu_B g_J)^2 J(J+1)}{3k_B}$$

キュリー定数 (SI単位系)

37

分子場と結晶場の理論に基づいた磁石化合物の磁性の温度依存性

38

分子場の考え方

自発磁化が現れるのは、

原子磁気モーメントに自発磁化Mに比例する磁界、すなわち分子場(平均場)

$$H_m = nM$$

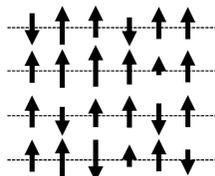
が働くためと考える。

$$M(T) = N\mu_B g_J J B_J(x) = N\mu_j B_J(x)$$

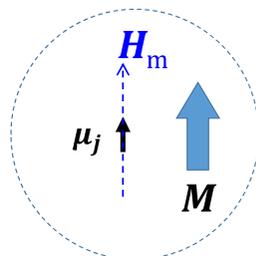
$$x = \frac{\mu_0 \mu_j H_m}{k_B T} = \frac{\mu_0 \mu_j n M(T)}{k_B T}$$

訂正: 分子に μ_0 をかけておいてください。

$T > 0K$



矢印は磁化のz成分



39

分子場の考え方

下記の E_{ij} は本来はハミルトニアン演算子 \mathcal{H} であり、 S_i 等も演算子です。交換結合定数 J_{ij} の前の係数2はスピン対が平行の時にエネルギーが $-J_{ij}$ 、反平行の時 $+J_{ij}$ になることに由来するものです。

スピン間の交換相互作用のエネルギー

$$E_{ij} = -2J_{ij} S_i \cdot S_j$$



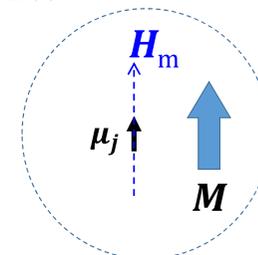
のjサイトのスピンと結合している全てのiサイトについての総和を、磁気モーメント μ_j とそれに働く有効磁界

$$B_m = \mu_0 H_m$$

による静磁氣的相互作用のエネルギー

$$B_m \cdot \mu_j = \mu_0 H_m \cdot \mu_j$$

で置き換える考え方。



40

分子場係数と交換積分との関係は?

$$E_j = -2 \sum_i J_{ij} S_i S_j \cong -2ZJ_{ex} \langle S_i \rangle S_j$$

Z は最近接原子の数

交換相互作用を最近接 **スピン** 間
のみに働く有効交換パラメータ
 J_{ex} で記述

体積磁化に比例する磁界がスピン磁気モーメントに働く形に書き換えればよい

単位体積当たりの磁気モーメントの数を N とすると

$$M = Ng\mu_B \langle S_i \rangle \quad \mu_j = -\mu_B g S_j \quad (L = 0 \text{ の時})$$

j はサイトの番号

$$E_j = -2ZJ_{ex} \langle S_i \rangle S_j = -\frac{2ZJ_{ex}}{Ng^2\mu_B^2} M \mu_j \equiv -\mu_0 H_m \mu_j$$

41

分子場係数を交換積分で書くと

$$H_m = nM$$

分子場係数は

$$n = \frac{2ZJ_{ex}}{N\mu_0 g^2 \mu_B^2}$$

単位体積当たりの原子数は

$$N = \frac{N_0 \rho}{W}$$

密度を ρ 、原子量を W

42

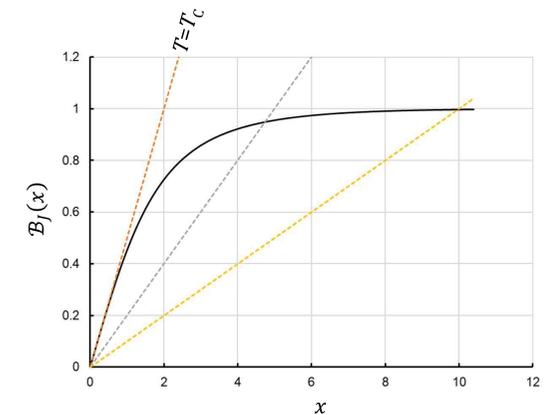
1) 磁化の温度依存性

分子場を使った磁化の温度依存性の議論

$$M(T) = N \mu_j B_J(x)$$

$$x = \frac{\mu_0 \mu_j H_m}{k_B T} = \frac{\mu_0 \mu_j n M(T)}{k_B T}$$

$$M(T) = \frac{k_B T}{\mu_0 n \mu_j} x$$



$$m_j(T) = \mu_B g J B_J(x)$$

訂正: μ_0 について修正しておいてください。

43

44

希土類副格子の磁化の温度変化の分子場による取り扱い

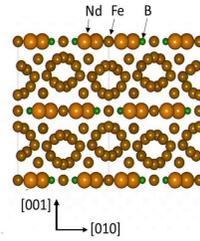
R-T化合物の磁化をR副格子とT副格子の二つに分ける。

R副格子

$$\mathbf{H}_R(T) = \mathbf{H} + [n_{RR}\mathbf{M}_R(T) + n_{RFe}\mathbf{M}_{Fe}(T)]$$

T副格子

$$\mathbf{H}_{Fe}(T) = \mathbf{H} + [n_{FeFe}\mathbf{M}_{Fe}(T) + n_{RFe}\mathbf{M}_R(T)]$$



分子場係数が4個現れ、交換相互パラメータとの関係も複雑になる。

$$E_{ex} = 2 \sum_{i,j} J_{FeFe} \mathbf{S}_{Fe,i} \cdot \mathbf{S}_{Fe,j} - 2 \sum_{a,b} J_{RR} \mathbf{S}_{R,a} \cdot \mathbf{S}_{R,b} - 2 \sum_{i,a} J_{RFe} \mathbf{S}_{Fe,i} \cdot \mathbf{S}_{R,a}$$

$$\cong -2 \sum_{i,j} J_{FeFe} \mathbf{S}_i \cdot \langle \mathbf{S}_{Fe,j} \rangle - 2 \sum_{a,b} J_{RR} \mathbf{S}_{R,a} \cdot \langle \mathbf{S}_{R,b} \rangle - \sum_{i,a} J_{RFe} \mathbf{S}_{Fe,i} \cdot \langle \mathbf{S}_{R,a} \rangle - \sum_{i,a} J_{RFe} \mathbf{S}_{R,a} \cdot \langle \mathbf{S}_{Fe,i} \rangle$$

45

R-T副格子モデルの分子場係数

$$n_{FeFe} = \frac{2J_{FeFe}Z_{FeFe}}{\mu_0 N_{Fe} \mu_B^2 g_{Fe}^2} \cong \frac{J_{FeFe}Z_{FeFe}}{2\mu_0 N_{Fe} \mu_B^2}$$

$g_{Fe} = 2$ とする。

$$n_{FeR} = \frac{(g_J - 1)}{g_J} \frac{2J_{RFe}Z_{FeR}}{\mu_0 N_R \mu_B^2 g_{Fe}} \cong \frac{(g_J - 1)J_{RFe}Z_{FeR}}{g_J \mu_0 N_R \mu_B^2}$$

Z_{AB} は
A原子(イオン)の周りの
Bイオン(原子)の数

$$n_{RFe} = \frac{(g_J - 1)}{g_J} \frac{2J_{RFe}Z_{RFe}}{\mu_0 N_{Fe} \mu_B^2 g_{Fe}} \cong \frac{(g_J - 1)J_{RFe}Z_{RFe}}{g_J \mu_0 N_{Fe} \mu_B^2}$$

$$n_{RR} = \left(\frac{g_J - 1}{g_J} \right)^2 \frac{2J_{RR}Z_{RR}}{\mu_0 N_R \mu_B^2}$$

$$\langle \mathbf{S}_R \rangle = \langle (g_J - 1) \mathbf{J} \rangle = \frac{(g_J - 1)}{\mu_B g_J} \mathbf{m}_R(0)$$

なので $\frac{(g_J - 1)}{g_J}$ に従って系統的に変化する。

46

R副格子の磁化の温度依存性

イオン1個当たり

$$m_j(T) = \mu_B g_J J B_J(x)$$

に従って温度変化する。

化学式を $\text{Fe}_u\text{R}_v\text{X}_w$ として、密度を ρ 、分子量を W とすると

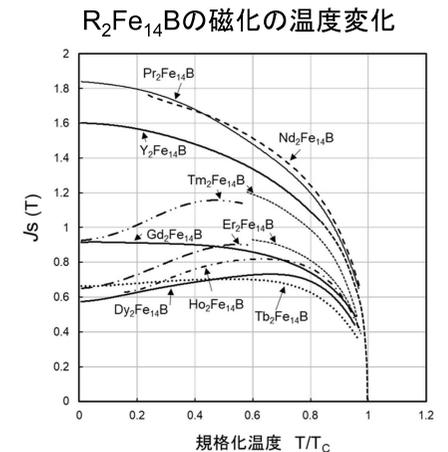
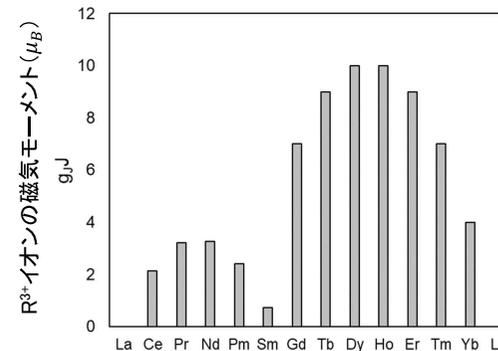
$$N_R = v N_0 \rho / W$$

化合物 $\text{Fe}_u\text{R}_v\text{X}_w$ の体積磁化に占める副格子磁化の温度依存性は

$$M_R(T) = N_R \mu_B g_J J B_J(x)$$

47

Rイオンのシステマティクス



元のデータはS. Hirotsawa et al. JAP 59 (1986) 873

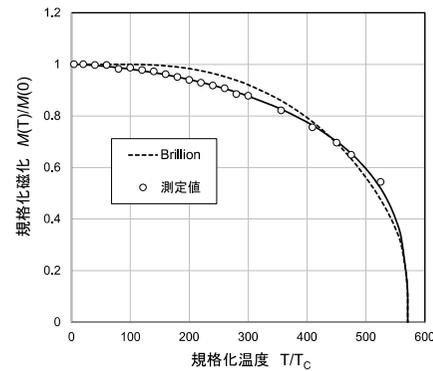
48

Fe副格子の磁化の温度依存性

Brillion関数を用いることもできるが、極低温での温度依存性がフラットになりすぎる。

多数の原子磁気モーメントが全体として揺らぐ波動現象、すなわち、スピン波の励起が無視されている。

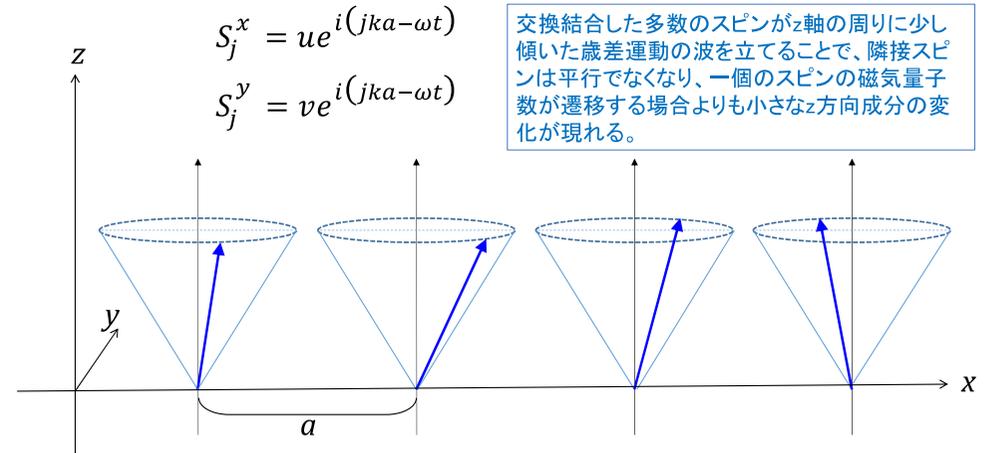
通常、磁石の議論では超低温での挙動に注意を払う必要はないが、全温度範囲でフィッティングできる式があると有用と考えられる。



元のデータはS. Hiroswa et al. JAP 59 (1986) 873

49

スピン波の励起



50

スピン波の波動ベクトルと振動数との関係（分散関係）

$$E_j = -2 \sum_i J_{ij} S_i S_j \cong -2Z J_{ex} \langle S_i \rangle S_j \approx -\mu_0 H_{m,j} g \mu_B S_j$$

で定義した分子場によるトルクと角運動量変化との間に

$$\hbar \frac{dS_j}{dt} = \mu_0 g \mu_B \mathbf{S}_j \times \mathbf{H}_{m,j}$$

が成り立つ。スピン鎖の両隣のスピンの相互作用だけを考えると

$$\mathbf{H}_{m,j} = 2J_{ex} (\mathbf{S}_{j-1} + \mathbf{S}_{j+1}) / \mu_0 g \mu_B$$

$$\hbar \frac{dS_j}{dt} = 2J_{ex} \mathbf{S}_j \times (\mathbf{S}_{j-1} + \mathbf{S}_{j+1}) \quad \text{この式の進行波形の解を求めればよい。}$$

51

スピン波の分散関係（続き）

直交座標系にすると

$$\begin{aligned} \hbar \frac{dS_j^x}{dt} &= 2J_{ex} [S_j^y (S_{j-1}^z + S_{j+1}^z) - S_j^z (S_{j-1}^y + S_{j+1}^y)] \\ &\approx 2J_{ex} S [2S_j^y - S_{j-1}^y - S_{j+1}^y] \quad (S_j^z \approx S, S_i^x S_j^y \approx 0) \end{aligned}$$

$$\hbar \frac{dS_j^y}{dt} \approx -2J_{ex} S [2S_j^x - S_{j-1}^x - S_{j+1}^x]$$

$$\hbar \frac{dS_j^z}{dt} \approx 0$$

進行波形の解として

$$S_j^x = u \exp[i(jka - \omega_k t)], \quad S_j^y = v \exp[i(jka - \omega_k t)]$$

52

スピン波の分散関係 (続き)

微分方程式に代入すると

$$-i\hbar\omega_k u = 4J_{ex}S(1 - \cos ka)v$$

$$i\hbar\omega_k v = 4J_{ex}S(1 - \cos ka)u$$

が得られるので、分散関係式として

k^2 が抜けていました。

$$\hbar\omega_k = 4J_{ex}S(1 - \cos ka) \approx 2J_{ex}Sa^2 k^2 \equiv D_{sw}k^2$$

D_{sw} はスピン波ステイフネスと呼ばれる量

$$D_{sw} = 2J_{ex}Sa^2$$

53

スピン波励起のエネルギー

隣り合うスピン間の角度を φ とすると、左図より

$$\sin \frac{1}{2}\varphi = \frac{u}{S} \sin \frac{1}{2}ka$$

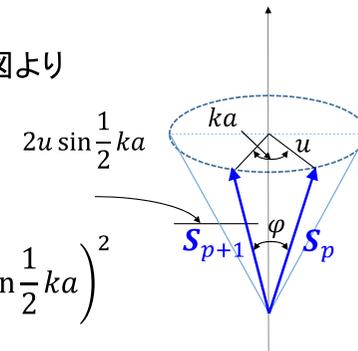
$u \ll S$ であれば

$$\cos \varphi = 1 - 2\sin^2 \left(\frac{1}{2}\varphi \right) = 1 - 2 \left(\frac{u}{S} \sin \frac{1}{2}ka \right)^2$$

$$U = -2J_{ex} \sum_{p=1}^N \mathbf{S}_p \cdot \mathbf{S}_{p+1} \approx -2J_{ex}NS^2 + 4J_{ex}Nu^2 \sin^2 \frac{1}{2}ka$$

$$= -2J_{ex}NS^2 + 2J_{ex}Nu^2(1 - \cos ka)$$

スピン波のエネルギー



54

スピン波励起の量子化

スピン波の横方向の振幅を u とするとスピンの z 成分は

$$S_z = \sqrt{S^2 - u^2} \approx S - \frac{u^2}{2S}$$

N 個の全スピンの z 成分が整数値 $NS - n_k$ しかとらない場合、

$$n_k = \frac{u_k^2}{2S} \quad \text{あるいは、} \quad u_k^2 = \frac{2Sn_k}{N}$$

$$E_k = 2J_{ex}Nu^2(1 - \cos ka) = 4J_{ex}S(1 - \cos ka)n_k$$

n_k 個のスピン波が励起された時 (磁化が $\mu_B n_k$ 低下) のエネルギーが $\hbar\omega_k n_k$ の形になる。

55

マグノンの熱励起による磁化の変化

マグノン1個の励起で磁化が $1\mu_B$ 変化する。

励起されるマグノンの個数をプランクの分布関数を使って求めると、磁化の変化量が得られる。

スピン波の個数は逆格子空間で数えられる。

スピン波のエネルギー

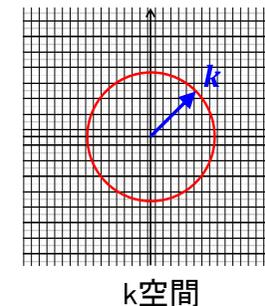
$$E_q = D_{sw}k^2 \quad k \text{ はスピン波の波数}$$

波数 k 以下のモードの数は

$$N_q = \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} k^3$$

状態密度

$$D_q(E_q) = \frac{dN_q}{dE_q}$$



56

マグノンの励起による磁化の変化

プランクの分布関数に従うとして総和をとる(積分する)と結論は

$$\Delta M = -\mu_B \int_{E(k=0)}^{E(k_c)} \frac{D_k(E_k)}{\exp\left(\frac{E_k}{k_B T}\right) - 1} dE_k \approx -\frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right) g \mu_B}{8\pi^{\frac{3}{2}}} \frac{M_0}{D_{sw}} \left(\frac{k_B T}{D_{sw}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

↑ 状態密度
↑ 2.612....

↑ OKの磁化
↑ スピン波スティフネス

低温では磁化の変化が温度の3/2乗に比例する(ブロッホの3/2乗則)。

一方、高温では磁化が $\left(1 - \frac{T}{T_C}\right)^\beta$ に比例して変化する($\beta \approx 1/3$)。

Kuz'minの式によるフィッティング

M. D. Kuz'min, M. Richter, and A. N. Yaresko, Phys. Rev. B 73 (2006) 100401(R).
M. D. Kuz'min, D. Givord, and V. Skumryev, J. Appl. Phys. 107 (2010) 113924.

$$M_{Fe}(T) = M_{Fe}(0) \left[1 - s \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}} - (1-s) \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{5}{2}} \right]^\beta$$

フィッティングパラメータは s のみ。

低温では、 $\frac{M_{Fe}(T)}{M_{Fe}(0)} \approx 1 - \beta s \left(\frac{T}{T_C}\right)^{\frac{3}{2}}$ となり、低温で実測と合わすと s をスピン波と関係づけることができる。

$$s = \frac{\zeta\left(\frac{3}{2}\right) g \mu_B}{8\pi^{\frac{3}{2}} \beta M_0} \left(\frac{k_B T_C}{D_{sw}}\right)^{\frac{3}{2}} \approx 0.352 \frac{\mu_B}{M_0} \left(\frac{k_B T_C}{D_{sw}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Y₂Fe₁₄Bの磁化の温度変化

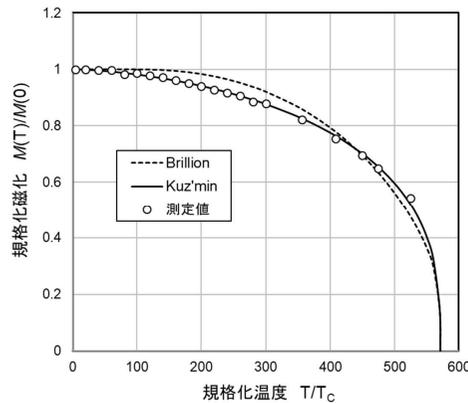
フィッティングは s の値に比較的敏感。

$s = 0.7$ →

$$D_{Fe} = 2.13 \times 10^{-40} \text{ Jm}^2 = 133 \text{ meV } \text{\AA}^2$$

M. D. Kuz'min, D. Givord, and V. Skumryev, J. Appl. Phys. 107 (2010) 113924.

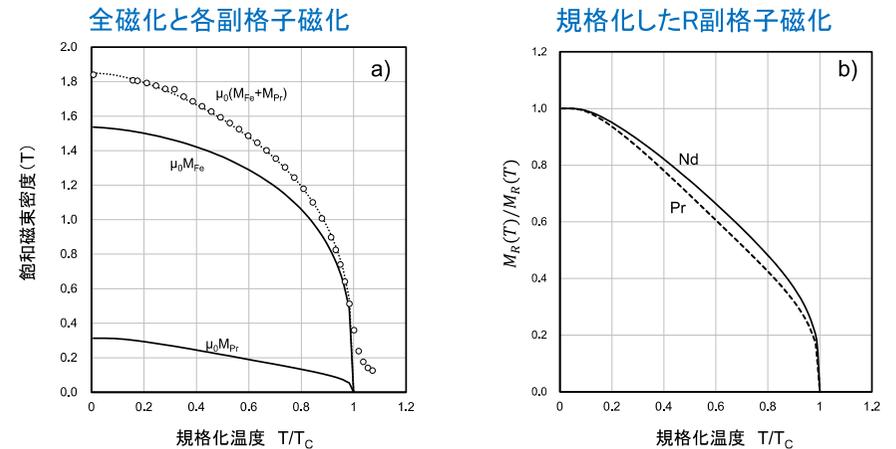
この結果を使って希土類副格子の磁化を解析するとどうなるか?



Kuz'minの関数($s=0.7$)と Brillion関数($S=1.12$, n_{FeFe} はキュリー温度から378とした)によるフィッティングの比較。元のデータは S. Hiroswawa et al, JAP 59 (1986) 873.

R₂Fe₁₄Bの副格子磁化の温度変化 (R=Pr, Nd)

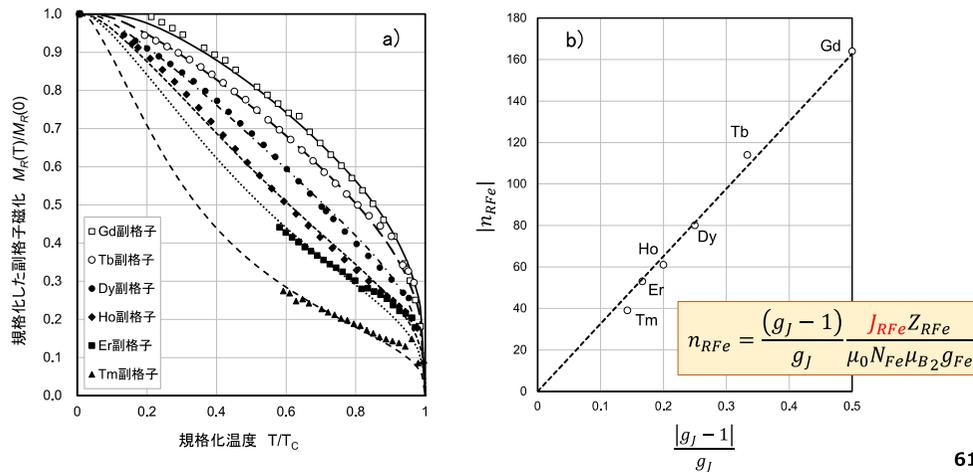
温度軸をキュリー温度で規格化してFe副格子磁化を差し引く



元のデータは S. Hiroswawa et al, JAP 59 (1986) 873.

R₂Fe₁₄Bの副格子磁化の温度変化 (HRE)

重希土類側の化合物群は分子場係数が系統的に変化⇒ J_{FeR} がほぼ同じ。



61

R₂Fe₁₄BのFe-R間の分子場係数

$$n_{\text{RFe}} = \frac{(g_J - 1) J_{\text{RFe}} Z_{\text{RFe}}}{g_J \mu_0 N_{\text{Fe}} \mu_B^2 g_{\text{Fe}}}$$

$$Z_{\text{RFe}} = 16$$

$$N_{\text{Fe}} = 6.08 \times 10^{28}$$

R = HREでは $J_{\text{RFe}} \cong -1.34 \times 10^{-22} \text{J} = -0.84 \text{ meV}$

10⁻²²J→meVの換算は1.6で割ればよい

R = Pr $J_{\text{RFe}} \cong -2.2 \text{ meV}$

R = Nd $J_{\text{RFe}} \cong -1.8 \text{ meV}$

軽希土類側の化合物では相当違う

これらの数値は今述べた簡易的解析方法による(正確ではない)。

62

R₂Fe₁₄BのFe-R間の交換結合係数の文献値

分子場係数は磁化の単位での取り方で数値が変わるので、交換結合定数を比較したほうが良い。

$-J_{\text{RFe}}$ (meV)

	Theo. (1)	Exp. (1)	Exp. (2)	Exp. (3)
Pr	1.42	2.0	3.0	2.2
Nd	1.31	1.6	2.1	1.8
Sm	1.14	1.2	2.8	
Gd	1.01	0.7	0.7	0.8
Tb	0.91	0.7	1.1	0.9
Dy	0.80	0.7	0.7	0.8
Ho	0.82	0.7	0.8	0.8
Er	0.76	0.7		0.8
Tm	0.72	0.6		0.7
Yb	0.68			

J_{FeFe} (meV)

Exp. (2)
3.2
3.2
3.4
3.4
3.1
3.2
3.1

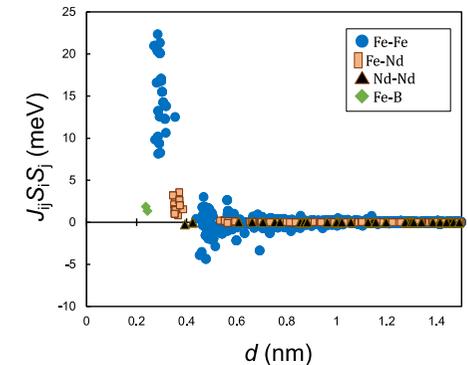
- (1) M. Liebs, K. Hummler, M. Fahnle, JMMM 124 (1993) 239-242
- (2) J. F. Herbst, Rev Mod Phys. 63 (1991) 819-898
- (3) 簡易版解析

63

分子場近似の限界

- 最近接間の交換パラメータはあくまでパラメータ
- 実際は、遠距離まで交換積分が有限値を持つ
- R₂Fe₁₄Bでは、Fe-Fe間結合が負のペアも多く存在
- 正確な解析には詳細な理論計算が必要
- しかし、大雑把な傾向は文磁場を使って予測できる。

Nd₂Fe₁₄Bにおけるスピン間交換結合エネルギーの距離依存性 (赤井久純先生の第一原理計算結果)



[1] S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, T. Hinokihara, I. E. Uysal, T. Miyake, H. Akai, S. Hiroswawa, and A. Sakuma, Sci. Tech. Adv. Mater. 22 (2021) 658-682.

S. Miyashita et al. STAM (2021)^[1] の Suppl. Mater. の数表をグラフにしたもの

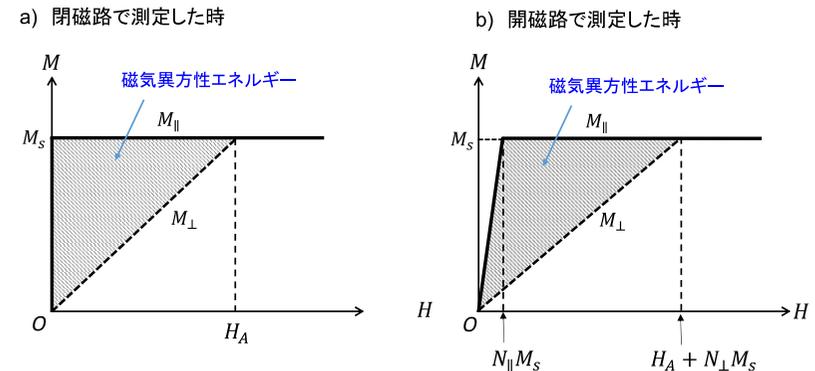
64

(2)結晶磁気異方性の温度依存性

65

磁気異方性

永久磁石材料は磁化が**材料**の特定方位を向きやすい性質を利用している。



66

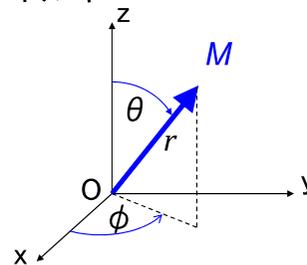
結晶磁気異方性

多くの永久磁石材料は磁化が**結晶**の特定方位を向きやすい性質を利用している。

磁化の方向と結晶方位との間の角度に依存するエネルギー
⇒ **結晶磁気異方性エネルギー**

単純な場合(前ページのケース)は

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta$$



正方晶の希土類磁石化合物では下記の表現式

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_2' \sin^4 \theta \cos 4\phi + K_3 \sin^6 \theta + K_3' \sin^6 \theta \cos 4\phi$$

高次の項は温度とともに急速に絶対値が減少する。

67

結晶磁気異方性の温度変化

副格子磁化と結晶磁気異方性との関係(1軸異方性の場合)
(Zenerのべき乗則⁽¹⁾ または Callen-Callenの式⁽²⁾)

(1) C. Zener, Phys. Rev. 96 (1954) 1355-1337.

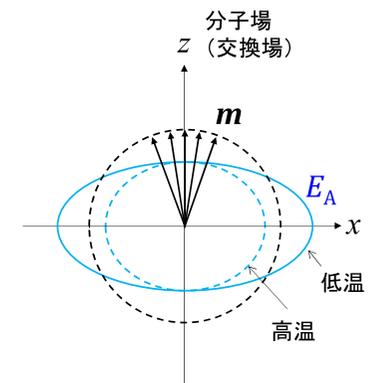
(2) H. R. Callen and E. Callen, J. Phys. Chem. Solids. 27 (1966) 1271-1285.

$$\frac{K_n(T)}{K_n(0)} \approx \left(\frac{M_s(T)}{M_s(0)} \right)^m$$

$$m = n(2n + 1)$$

$$n = 1, 2, 3$$

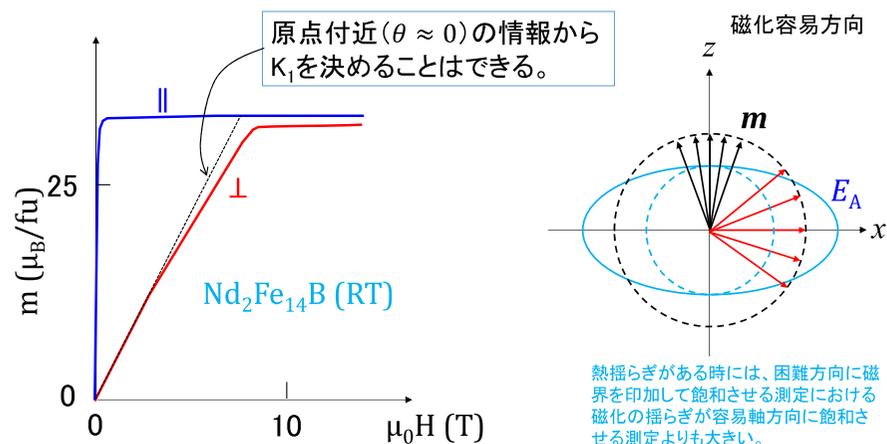
K_1 は規格化磁化の3乗に比例
 K_2 は規格化磁化の10乗に比例
 K_3 は規格化磁化の21乗に比例



68

磁化測定から見積もる方法の注意点

有限温度では磁化容易方向と磁化困難方向の「飽和磁化」が異なる。



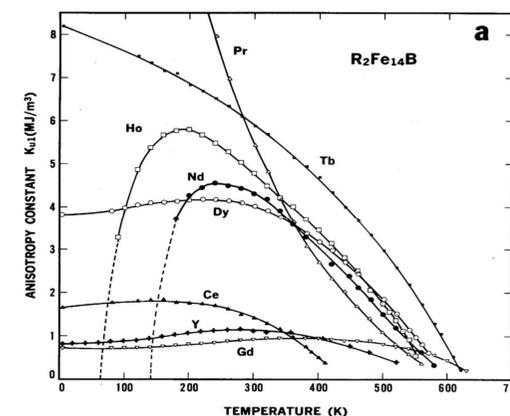
69

$R_2Fe_{14}B$ 化合物のR副格子の磁化と磁気異方性

磁気異方性も
Fe副格子とR副格子に分ける。

$$K_u = K_{Fe} + K_R$$

Fe副格子は
 $Y_2Fe_{14}B$ と同じと仮定
(温度軸を規格化)



S. Hiroswa, Y. Matsuura, H. Yamamoto, S. Fujimura, M. Sagawa, H. Yamauchi, Jpn. J. Appl. Phys 24 (1985) L803

70

$R_2Fe_{14}B$ 化合物のR副格子の磁化と磁気異方性

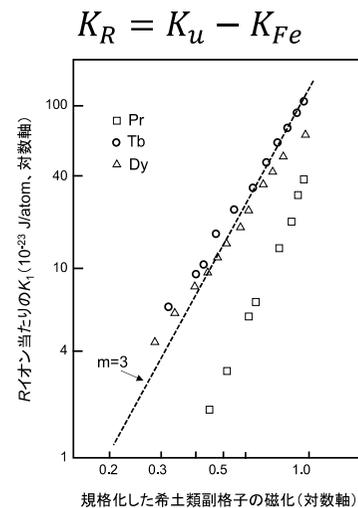
R副格子の磁化は
R副格子磁化の3乗にほぼ比例

磁気異方性の温度依存性は
 n_{RFe} が大きい すなわち

$\frac{(g_J-1)}{g_J}$ が大きい希土類元素の方が

小さい。

$$n_{RFe} = \frac{(g_J - 1) J_{RFe} Z_{RFe}}{g_J \mu_0 N_{Fe} \mu_{B2} g_{Fe}}$$



S. Hiroswa et al. JAP 59 (1986) 873で行ったのと同様の解析を本講義のデータを使ってやり直したもの。

71

$R_2Fe_{14}B$ 化合物のR副格子の磁気異方性の温度変化

べき乗則を使って異方性定数の温度依存性を予測できる。

D. Miura and A. Sakuma, AIP Adv. 8 (2018) 075114.

$$K_{1,R}(T) = K_{1,R}(0)m_R(T)^3 + \frac{8}{7}K_{2,R}(0)[m_R(T)^3 - m_R(T)^{10}] + \frac{8}{7}K_{3,R}(0)\left[m_R(T)^3 - \frac{18}{11}m_R(T)^{10} + \frac{7}{11}m_R(T)^{21}\right]$$

$$K_{2,R}(T) = K_{2,R}(0)m_R(T)^{10} + \frac{18}{11}K_{3,R}(0)[m_R(T)^{10} - m_R(T)^{21}]$$

$$K'_{2,R}(T) = K'_{2,R}(0)m_R(T)^{10} + \frac{10}{11}K'_{3,R}[m_R(T)^{10} - m_R(T)^{21}]$$

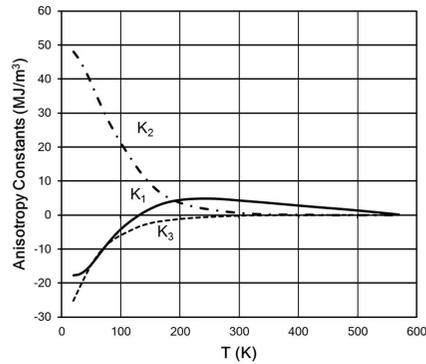
$$K_{3,R}(T) = K_{3,R}(0)m_R(T)^{21}$$

$$K'_{3,R}(T) = K'_{3,R}(0)m_R(T)^{21}$$

$m_R(T)$ はブリュイアン関数を使って計算
Fe副格子磁化の温度依存性をKuz'minの経験式で
計算すれば、
分子場の枠内で容易に温度依存性を推定できる。

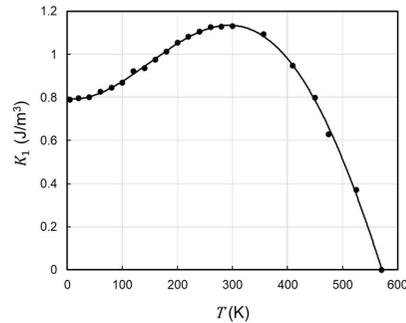
72

Nd₂Fe₁₄BのK_uの測定結果



Stefan Hock博士による単結晶を用いた測定値をグラフにしたもの。元データは
S. Hock, Thesis, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart, 1988, Tabelle 10.4

Fe副格子の寄与



Y₂Fe₁₄Bの磁気異方性の温度依存性
S. Hirose et al. JAP 59 (1986) 873

結晶磁気異方性の温度変化

結晶磁気異方性の温度変化の理論予測

電子と結晶場との相互作用エネルギーを 0K で計算すれば、有限温度での磁気異方性を熱統計力学の方法で計算できる。

磁気異方性エネルギーは 磁性を担う3d, 4f電子の電荷分布と結晶格子にある原子核および電子の電荷とのクーロン相互作用。

殻外の電荷分布 $\rho(r')$ が作るポテンシャル

$$\varphi_{CF}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{4\pi\epsilon_0|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3r'$$

Rイオンは4f電子殻の電荷分布と殻外の電荷が作るポテンシャル(結晶場)とを独立に取り扱える。



結晶場の球面調和関数を使った表式

$$\frac{1}{|r-r'|} = \frac{1}{r'} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{4\pi}{(2n+1)} \left(\frac{r}{r'}\right)^n \sum_{m=-n}^n (-1)^m Y_n^{-m}(\theta', \phi') Y_n^m(\theta, \phi)$$

という展開式を用いると、

$$\varphi_{CF}(r, \theta, \phi) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n r^n \gamma_{nm} Y_n^m(\theta, \phi)$$

$$\gamma_{nm} = \frac{4\pi}{(2n+1)} \int \frac{\rho(r') (-1)^m Y_n^{-m}(\theta', \phi')}{r'^{(n+1)}} d^3r'$$



Wikipedia「球面調和関数」の図
<https://ja.wikipedia.org/wiki/球面調和関数>

結晶場のハミルトニアン(エネルギーの大きさは全エネルギーの10⁻³程度)

$$\mathcal{H}_{CEF} = \int \rho_0(\mathbf{r}) \varphi_{CF}(\mathbf{r}) d^3r$$

球面調和関数の完全直交性などの性質を使うことにより、結晶格子に配置された孤立4f殻との相互作用では、少数の n, m しか残らない。

希土類元素のシングルイオン異方性

4f殻の電荷分布 ρ_{4f} を結晶場(電界)と分離して取り扱える。

エネルギーは

$$\epsilon_a = \int e\rho_{4f}(r)\varphi_{CF}(\mathbf{r})d^3r$$

結晶場理論では4f電子の電荷分布を球面調和関数で展開して、2ⁿ重極子 Q_n を使って表現している。 $n = 2, 4, 6$ のみが現れる。

$$Q_2 = \int e\rho_{4f}(r)(3\cos^2\theta - 1)r^2d^3r \quad (4重極子)$$

$$Q_4 = \int e\rho_{4f}(r)(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3)r^4d^3r \quad (16重極子)$$

etc. ...

希土類元素のシングルイオン異方性

結晶場のエネルギーの $n=2$ の項が主要項となる。

$$\varepsilon_a \approx Q_2 A_2^0 (3\cos^2\theta - 1)$$

A_2^0 は Q_2 と相互作用する結晶場の成分を表すパラメータ

$$A_2^0 = -\frac{e}{16\pi\epsilon_0} \int \left[\frac{(3r'_z{}^2 - r'^2)}{r'^5} \right] \rho(r') d^3r$$

Stevensが考案した方法は座標系の数式を角運動量に働く演算子 (Stevensの等価演算子) を使って表現し、計算を簡略化

$$\mathcal{H}_{CF} = \sum_{n=0,2,4,6} \sum_{m=-n,\dots,n} B_n^m \hat{O}_n^m$$

77

Stevensの等価演算子の方法

$$\mathcal{H}_{CF} = \sum_{n=0,2,4,6} \sum_{m=-n,\dots,n} B_n^m \hat{O}_n^m$$

$$B_n^m = \theta_n \langle r_{4f}^n \rangle A_n^m \quad \theta_n \text{ はイオン固有の定数 (Stevens因子)}$$

$Q_2 = 2\theta_2 \langle r_{4f}^2 \rangle$ 4重極子	$Q_4 = 8\theta_4 \langle r_{4f}^4 \rangle$ 16重極子	$Q_n = 2^n \theta^n \langle r_{4f}^n \rangle$ 2 ⁿ 重極子
--	---	---

等価演算子の具体的な形は

$$\hat{O}_2^0 = [3\hat{J}_z^2 - J(J+1)] \quad \hat{O}_2^2 = \frac{1}{2}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)$$

$$\hat{O}_4^0 = [35\hat{J}_z^4 - 30J(J+1)\hat{J}_z^2 + 25\hat{J}_z^2 - 6J(J+1) + 3\hat{J}^2J(J+1)]$$

etc. ...

78

4f電子の結晶場ハミルトニアン

結晶場をさらにスティーブンスの等価演算子を使って計算

$$\mathcal{H}_{CEF} = \sum_{m,n} \tilde{\theta}_n^m A_n^m \langle r^n \rangle \hat{O}_n^m$$

$\tilde{\theta}_n^m$ 4f殻の形状(4重極子)を記述する スティーブンス因子

\hat{O}_n^m スティーブンスの等価演算子

$\langle r^n \rangle$ 4f電子の半径の冪 r^n の径方向の平均値

A_n^m 以外はイオン固有の値を持つが、 A_n^m 4f電子の周りの電子が作る電場の分布を記述する係数なので、物質固有の数値を持つ。
原理的には A_n^m を計算することができるが、実験と合うように決めることもできる。

79

$R_2Fe_{14}B$ の結晶磁気異方性の温度依存性

M. Yamada et al., PRB(1988)での理論的な取り扱い

分子場の枠組みでの希土類副格子内の各サイト(4f, 4g)の磁気異方性の温度変化を結晶場理論を使って計算(摂動計算)

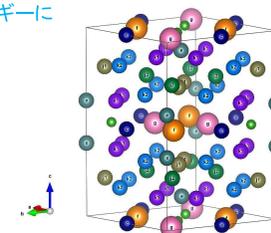
M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, Y. Nakagawa, Phys. Rev. B 38 (1988) 620-633

Fe副格子は $Y_2Fe_{14}B$ と同じ振る舞いと仮定(温度軸をスケールリング)

化学式 $2R_2Fe_{14}B$ 当たりのエネルギー
下式は単位胞(2f.u.)当たりのエネルギーになっています。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^4 \mathcal{H}_R(i) + 28[K_{Fe}(T)\sin^2\theta - \mathbf{m}_{Fe} \cdot \mathbf{H}]$$

$$\mathcal{H}_R = \mathcal{H}_{CEF} + 2(g_J - 1)\mathbf{J} \cdot \mathbf{H}_m + g_J \mathbf{J} \cdot \mathbf{H}$$



80

R₂Fe₁₄Bの結晶磁気異方性の温度依存性

M. Yamada et al., PRB(1988)での理論的な取り扱い(続き)

Rイオンの4f殻を最低エネルギーのJ多重項を使って記述し、最低エネルギー状態の重ね合わせの振幅を決定すると、サイトの状態和が

$$Z(i) = \sum_{s=1}^{2J+1} \exp\left[-\frac{E_s(i)}{k_B T}\right] \quad (E_s(i) \text{はエネルギー固有値})$$

温度Tにおける磁界方向の単位胞当たりの磁化 (μ_B 単位)の大きさは

$$M = \sum_{i=1}^4 m_J(i) + 28 m_{Fe}$$

$$m_J(i) = \sum_s \langle i, s | \hat{J}_i | i, s \rangle \frac{-g_J \exp\left[-\frac{E_s(i)}{k_B T}\right]}{Z(i)}$$

81

R₂Fe₁₄Bの結晶磁気異方性の温度依存性

M. Yamada et al., PRB(1988)での理論的な取り扱い(続き)

磁界印加時の自由エネルギーを最小にする分子場 H_m と固有関数を自己無撞着に決定し、印加磁界方向の系の磁化を磁界強度の関数として計算、計算結果を磁化曲線の測定結果と合わせるように、結晶場のパラメータを決定(1988年)。

R₂Fe₁₄Bの結晶場係数 A_n^m の実効値と分子場(一部; Yamada 1988⁽¹⁾ から抜粋)

R	A_2^0 (K/ a_0^2)	A_2^{-2} (K/ a_0^2)	A_4^0 (K/ a_0^4)	A_4^0 (K/ a_0^6)	A_6^{-2} (K/ a_0^6)	A_6^4 (K/ a_0^6)	A_6^{-6} (K/ a_0^6)	H_m (K)
Pr	295	-454	-12.3	-6.89	-14.7	-29.8	25.1	300
Nd	295	-454	-12.3	-1.84	9.80	-15.9	0	350
Tb	300	-462	-12.6	-0.958		-5.17		145
Dy	302	-467	-12.7	-0.973	0	-5.29	0	145

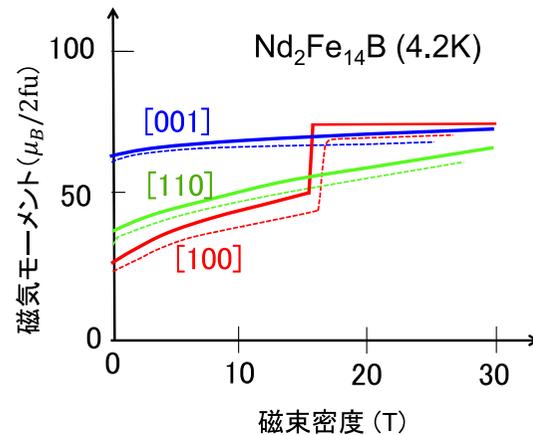
[1] M. Yamada, H. Kato, H. Yamamoto, Y. Nakagawa, Phys. Rev. B 38 (1988) 620-633.

82

磁化曲線のフィッティング例(Yamadaら(1988)の計算)

Nd₂Fe₁₄B単結晶試料の4.2Kにおける磁化曲線のフィッティング結果
Yamadaら(PRB1988)⁽¹⁾の図から描画したもの。

実線: 計算結果(基底状態 J=9/2 と励起状態J=11/2を含む計算)
点線: 実測結果



83

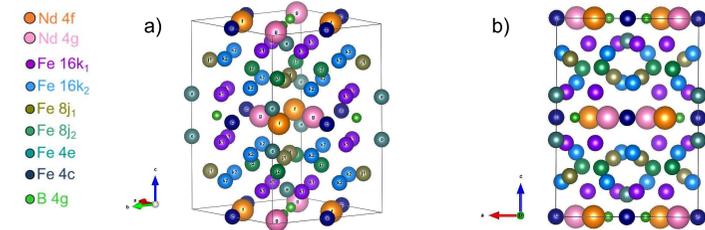
R₂Fe₁₄Bの4f、4gサイトの結晶磁気異方性

第一原理計算によるR₂Fe₁₄Bの結晶場パラメータ $A_n^m(r^l)$ の計算例

R	$A_2^0(r^{-2})$ (K)	$A_2^{-2}(r^{-2})$ (K)	$A_4^0(r^{-4})$ (K)	$A_4^{-2}(r^{-4})$ (K)	$A_4^4(r^{-4})$ (K)	$A_6^0(r^{-6})$ (K)	$A_6^{-2}(r^{-6})$ (K)	$A_6^4(r^{-6})$ (K)	$A_6^{-6}(r^{-6})$ (K)	H_m (K)
Pr 4f	362.7	-878.1	-53.6	93.8	-151.9	-2.7	-3.9	-31.2	4.0	436
Pr 4g	491.4	316.7	-60.5	-81.2	115.3	-2.1	2.9	-21.3	-7.2	465
Dy 4f	351	-836	-40.0	60.1	-117	-1.67	-3.46	-12.3	-13.7	229
Dy 4g	373	64.5	-40.3	-44.3	54.9	-1.38	2.43	-9.82	0.102	238

T. Yoshioka and H. Tsuchiura, Appl. Phys. Lett. 112 (2018) 162405

H. Sato, T. Yoshioka, T. Tsuchiura, Y. Mizuno, K. Koike, K. Takanashi, H. Kato, J. Magn. Magn. Mater. 545 (2022) 168684.



84

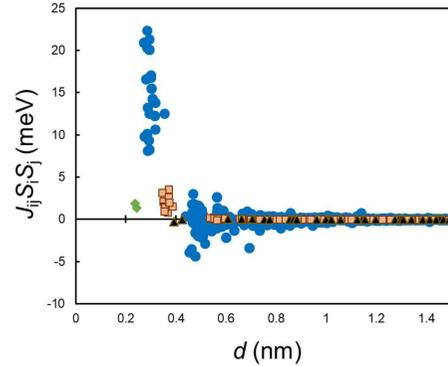
分子場近似の限界を破る方法

Fe副格子の磁化の温度変化を第一原理的に計算する手法は未確立

各サイトの磁気モーメントを夫々古典的磁化ベクトルとみなして統計熱力学的手法で計算してみる。

「原子描像のアプローチ」または、「古典ハイゼンベルグモデル」

Nd₂Fe₁₄Bにおけるスピン間交換結合エネルギーの距離依存性 (赤井久純先生の第一原理計算結果)



S. Miyashita et al. STAM (2021)のSuppl. Mater.の数表をグラフにしたもの

磁化を古典ベクトルとみなした統計熱力学手法による磁性の温度変化

鉄副格子についても本来はサイトごとの磁気スピンの寄与を個別に書き表してエネルギーを評価すればより詳細な議論ができる。

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i < j} S_i J_{ij}^{ex} S_j \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{e}_j - \mu_0 \sum_i m_i \mathbf{e}_i \cdot \mathbf{H}_{ext} - \sum_{i \in TM} D_i^A (e_i^z)^2 + \sum_{i \in RE} \sum_{l=2,4,6} \tilde{\theta}_l^{Ji} A_{l,i}^m \langle r^l \rangle_i \hat{O}_{l,i}^{m_l}$$

原子対間の交換結合パラメータは第一原理計算で決定できる(p.38)。各サイトの磁気異方性エネルギーも理論決定できるが、以下に紹介する取り扱いでは実験から決めたパラメータを用いている。

統計熱力学の手法を用いた磁性の温度依存性の取り扱い

熱平衡状態における状態*i*の実現確率 P_{eq}^i はボルツマン分布に従って

$$P(i)_{eq} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i}$$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{状態和})$$

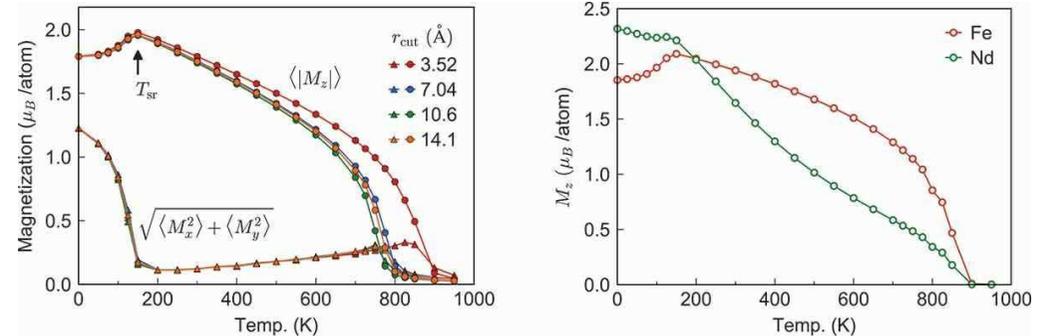
磁化などの物理量 *X* の熱平均値は

$$\langle X \rangle = \frac{1}{Z} \sum_i^{all} X(i) e^{-\beta E(i)}$$

この計算にモンテカルロシミュレーションを使う。

モンテカルロシミュレーションの結果例 (Nd₂Fe₁₄B) 自発磁化の温度依存性とカットオフ半径依存性 (Toga et al. 2016)

古典統計熱力学なので、低温では磁化の温度変化が大きい。

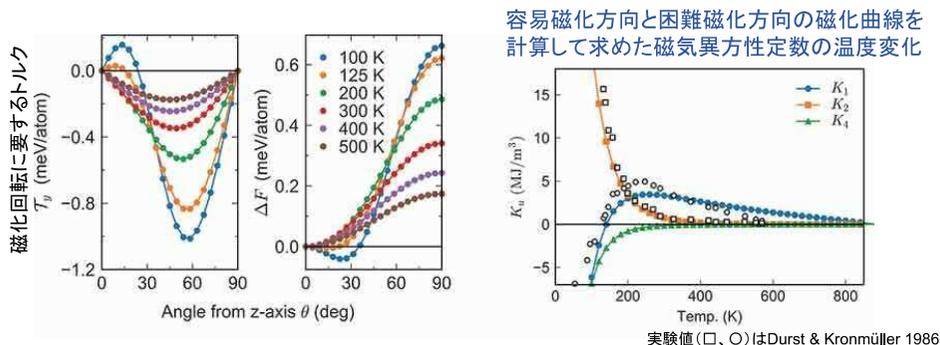


S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, T. Hinokihara, I. E. Uysal, T. Miyake, H. Akai, S. Hirose, A. Sakuma, Sci. Tech. Adv. Mater. 22 (2021) 658-682. (Open Access) ©CCAL4.0 元の計算は Y. Toga, M. Matsumoto, S. Miyashita et al., Phys. Rev. B 94 (2016) 174433

モンテカルロシミュレーションの結果例 (Nd₂Fe₁₄B)

磁気異方性の温度依存性とカットオフ半径依存性 (Toga et al. 2016)

実験結果に基づいた異方性パラメータを使うので、実験結果をよく再現。



S. Miyashita, M. Nishino, Y. Toga, T. Hinokihara, I. E. Uysal, T. Miyake, H. Akai, S. Hirose, A. Sakuma, Sci. Tech. Adv. Mater. 22 (2021) 658-682. (Open Access) ©CCAL4.0
元の計算はY. Toga, M. Matsumoto, S. Miyashita et al., Phys. Rev. B 94 (2016) 174433

89

原子描像のアプローチの利点

最低エネルギー状態だけでなく、エネルギーが熱平衡状態から離れた状態の情報を知り扱っている。

系の磁化状態に対応した自由エネルギーの温度変化を計算できる。

有限温度におけるエネルギー障壁の温度変化を計算することができる。

有限温度の磁化反転プロセス (保磁力の問題) の研究に有用

90

まとめ

- 個体の磁化の構成要素として磁気モーメント m を考える。
- m は固体中で場所によっても時間によっても揺らいでいる。そのメゾスコピックな空間平均 $\langle M(r, t) \rangle$ の数マイクロ秒程度の時間にわたる平均値として局所の磁化 $M(r)$ を考える。
- 強磁性体の磁化は自発磁化 M_s を持ついくつかの磁区に分かれていて、その試料全体の和として強磁性体は磁化を持つ:
$$M = \sum_i M_i V_i / \sum_i V_i$$
- 有限温度における M の値は熱統計力学の原理によって定まる。
- 残留磁束密度や保磁力のような永久磁石の性能については、次回以降。

91

お疲れさまでした

92