

希土類磁性系の六方晶結晶場効果

安 藤 由 和*

Yoshikazu ANDOH: Hexagonal Crystal Field Effect of Rare Earth Magnetic System

(1989年8月31日 受理)

1. はじめに

希土類金属や合金において、結晶場は磁性・熱力学的性質・電気伝導性などの諸物性に影響を与えることが知られている。それゆえ結晶場効果の大きさを求めることは、これらの物性を理解するために有意義なことである。しかしその影響は、二次的效果としてしか現れないため、分離することが難しい。現在までの結晶場評価の一番よい方法は、中性子非弾性散乱実験より結晶場により得られるスペクトル強度から解析する方法であると考えられている。しかしこの方法にも測定物中に散乱強度の弱い原子が存在したり中性子線の強度が弱い場合には測定が難しいなどの問題点がある。そのために簡単に評価できる方法の開発が待たれている。

最近、我々は、希土類 (R) と非磁性遷移金属との金属間化合物の中で、交換相互作用の大きさが比較的小さく、相対的に結晶場の寄与が大きい化合物についての磁気測定を行った。更に、その結果をシングルイオン模型に基づきコンピュータ解析した。結晶場効果の大きさは、磁気測定の結果を最小二乗フィットすることにより決定された。その値は他の磁性測定の結果を満足するものでこの方法の妥当性が示されている。また結晶場による効果は磁化曲線や磁化率曲線にみられる結晶磁気異方性ばかりでなく、磁化の大きさや磁化過程にも影響を与え、興味ある磁性が出現することがわかった^{1,2)}。

本論では六方晶結晶場効果と他の磁气的要因 (交換相互作用や熱的励起など) の兼ね合いによっていかなる磁性が出現するかを更に詳しく調べるために、軌道角運動量 J が整数と半整数、即ち多重度が偶数と奇数のプラセオディウム (Pr, $J=4$) とネオディウム (Nd, $J=9/2$) について磁化曲線やエネルギーレベルの分布を計算した。このとき交換相互作用は強磁性の場合を考慮した。

2. 計算方法

計算は希土類 $3+$ イオン (R^{3+}) の $2J+1$ 重に縮退した基底状態のみについて行なった。このとき、R イオンに働く全ハミルトニアンは六方晶結晶場、等方的なハイゼンベルグ型の交換相互作用、外部磁場によるゼーマン項の和として次式で表わされる。

$$V=V_C-g\mu_B J_z(H+H_m), H_m=\lambda M \quad (1)$$

* 物理学教室

上式の V_C は結晶場ハミルトニアン, H_m は交換相互作用を分子場模型で表わした時の分子場, λ は分子場係数で強磁性の場合は正となる。 M は磁化の大きさ, H は外部磁場である。 g , μ_B , J_Z はそれぞれランデの g 因子, ボーア磁子, 全軌道角運動量を意味する。六方晶結晶場ハミルトニアンは

$$V_C = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6 \quad (2)$$

となる。ここで, B_n^m は結晶場パラメータ, O_n^m はスティーブンスの等価演算子である。このとき J_n の方向は六回回転軸である結晶の主軸 (c 軸) となり磁場を c 軸に沿って掛けたことに等しい。他の結晶軸の a や b 軸方向に磁場を掛けた場合は, これらの方向での結晶の対称性が二回の対称性となるため結晶場ハミルトニアンの変更を必要とする。ここでは座標軸の回転操作を行なってハミルトニアンを變形した^{1),3)}。

磁化の大きさ M は 1 式を対角化することにより得られるエネルギー固有値, 固有関数を用いて次式のように与えられる。

$$M = \sum g \mu_B V_C \exp(-E_n/kT) / Z \quad (3)$$

ここで, Z は分配関数, E_n はエネルギー固有値, k はボルツマン因子, T は熱力学温度である。分子場係数 λ は常磁性キュリー点 θ_P との関係式

$$\theta_P = \lambda J_n \mu_B J(J+1) / 3k \quad (4)$$

から決まる。

計算は 16 ビットパソコン用ソフト Advanced RUN FORTRAN (Prospero Software 社製) を用いて開発した。使用した機種は 16 ビットのカシオ FP-3000 および 32 ビットの NEC・PC-9801RA を用いた。このときの計算実行速度は FP-3000 で約 2 分, PC-9801RA で約 1 分程である。実際に使用したプログラムの主要部分を付図に示している。プログラム中でエネルギーの単位は全てケルビン (K) で表した。各サブルーチンプログラム中で共通に使われる変数は全て COMMON 文でメモリーの共通化をはかり, メモリーの節約を行っている。また, DO 文などで使用される制御変数は 1 バイト整数に定義し (IMPLICIT INTEGER * 1), 実行速度を速めるようにしている。固有値・固有関数の計算は BASIC でかかれたヤコビー法のプログラムを FORTRAN に変更して使用した⁴⁾。

3. 計算結果

以下に一例として Nd の結果を各結果の大きさがわかるように分類して述べる。Pr については Nd の場合とほぼ同様な結果が得られておりここでは示さない。磁化曲線 ($M-H$ 曲線) の磁化の値 M は R^{3+} の自由イオンの理論値 $gJ\mu_B$ で規格化している。温度 T は断わらない限り液体ヘリウム温度 4.2 K とし, θ_P の大きさは 0 で無い時は全て NdNiIn で報告された値 10 K を採用した。同様に各結晶場パラメータの大きさも NdNiIn の値を用いた²⁾。外部磁場 H の大きさは 0 から現在実験室で得られる最大程度 (800 kOe) まで変化させている。

1) 熱励起の効果

図 1 は θ_P を 10 K, 各結晶場パラメータを 0 とし固定し, 温度 T を各々 3 K と 15 K にした

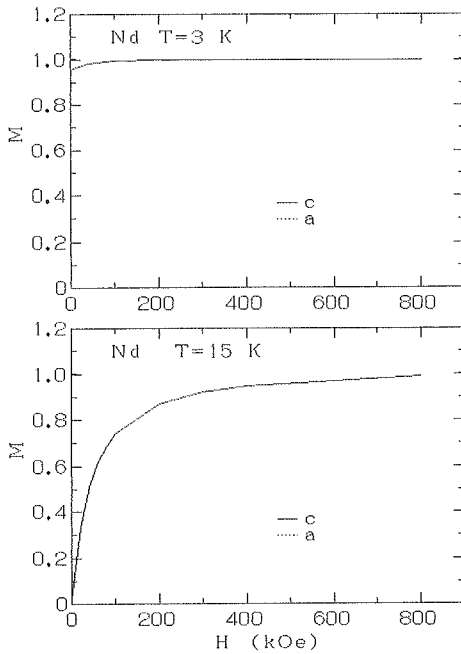


図1 $T=3\text{ K}$ (上図), 15 K (下図) の磁化曲線
 B_n^m は全て 0, $\theta_p=10\text{ K}$

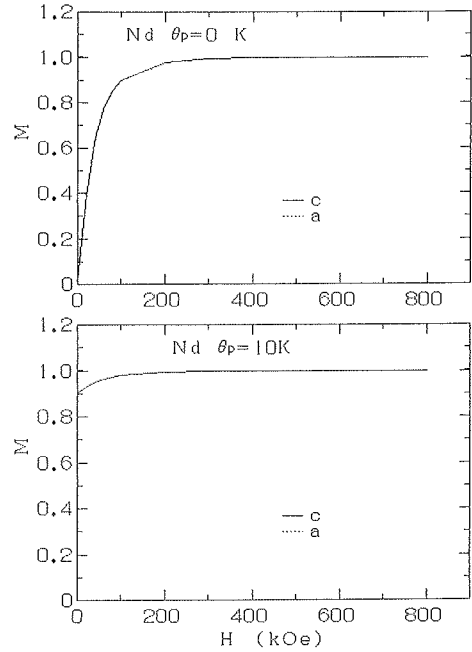


図2 $\theta_p=0\text{ K}$ (上図), 10 K (下図) の各軸の磁化曲線
 B_n^m は全て 0, $T=4.2\text{ K}$

ときの $M-H$ 曲線を示したものである。結晶場の寄与が無いためどちらも a, c 軸の磁化曲線は一致している。 T が θ_p より小さいときには自発磁化 ($H=0$ での磁化) を持つ強磁性で磁化の値は変化せず一定である。一方, T が θ_p より大きいときには自発磁化は持たず常磁性の状態にあり, M は 0 から始まり H の増加と共に増加し最大磁場で 1 に近づく。

2) 交換相互作用の効果

図 2 は $T=4.2\text{ K}$, 結晶場パラメタを全て 0 と固定し, θ_p を各々 0, 10 K としたときの $M-H$ 曲線を示している。 θ_p が 0 のときは熱励起の効果のみでみたときと同様に自発磁化は無く常磁性, θ_p が 10 K のときは強磁性となる。

図 3 は図 2 と同じ条件での基底 J 多重状態のエネルギー分布の磁場依存 ($E-H$ 曲線) を示している。10本のエネルギーレベルが磁場の増加に従って $E=0$ から対称的に広がっていく様子がよく分かる。 $\theta_p=0$ では, 最初 $H=0$ で $2J+1$ 重 (Nd で 10重) 縮退したレベルが磁場の増加と共に直線的に変化する。 $\theta_p=10\text{ K}$ では $H=0$ でもすぐに分裂しており $\theta_p=0$ の約 100 kOe 以上の曲線に一致する。これより交換相互作用の効果は外部磁場を掛けなくても内部に磁場を持ってその方向に磁化が向いている様子がよく理解される。

3) 結晶場効果

図 4-7 に各結晶場項 ($B_n^m O_n^m$) 個々の効果を調べるために, 他の結晶場パラメタ B_n^m は 0 とし, 各々符号をかえた二種類の $M-H$ 曲線を示している。その他のパラメタはこの章の最初に述べた値に固定してある。なお $m=0$ では c と a 軸の $M-H$ 曲線しか示していないが b 軸の曲線は a 軸の曲線と一致するために図には示していない。また簡単のために各々の結晶場項

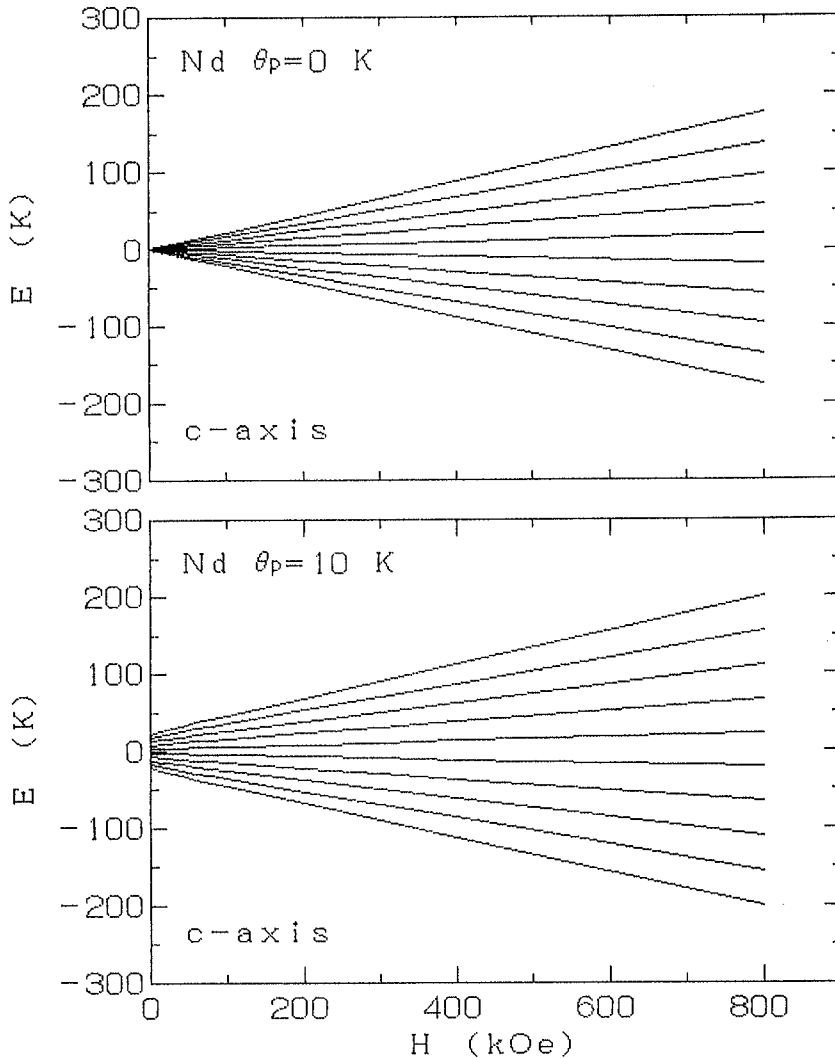


図3 $\theta_p=0\text{ K}$ (上図), 10 K (下図) の基底 J 多重項のエネルギー分布の磁場依存曲線
 a, b, c 軸で同じ曲線を示す. B_m^0 は全て 0 , $\theta_p=10\text{ K}$

を2次, 4次, 6次, 66次と表すことにする。

2次の項のパラメタの符号による違いは, 図4に示すように, c と a 軸の曲線をほぼ交換した形となって現れる。このため磁気異方性が符号により逆向きになることがわかる。

図5に4次の $M-H$ 曲線を示す。 B_4^0 が正のときには磁場は 4000 kOe まで掛けた場合を示している。 c 軸の磁化 M は約 2000 kOe まで一定値を示すが a 軸の磁化は 0 から増大していき c 軸の磁化を超えてしまう。更に, 高磁場をかけた場合は, c 軸の磁化は階段状の飛びを示し R^{3+} の自由イオン値に一致する。 B_4^0 が負のときには磁場は 800 kOe まで掛けてある。この場合は2次のときと同様に, c 軸が磁化容易方向であるが a 軸の磁化は磁場 0 でも大きさを持つ。

図6は6次の曲線を示したものであるが, パラメタの符号によって磁気異方性がことなるが

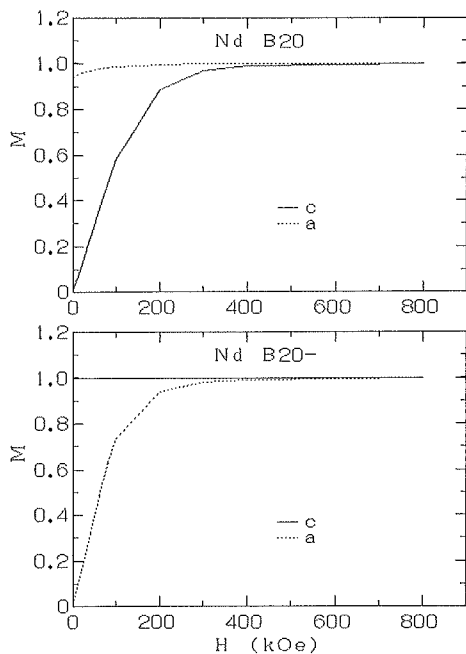


図4 結晶場パラメタ $B_2^0 = \pm 0.5 \text{ K}$ の磁化曲線
 $\theta_p = 10 \text{ K}, T = 4.2 \text{ K}$

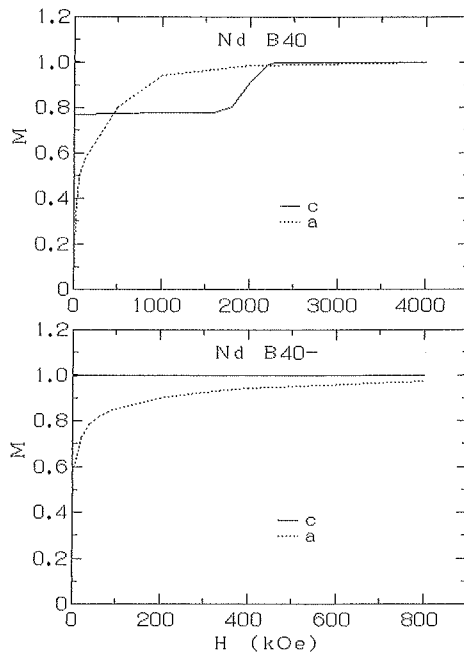


図5 結晶場パラメタ $B_4^0 = \pm 3.05 \times 10^{-2} \text{ K}$ の磁化曲線
 $\theta_p = 10 \text{ K}, T = 4.2 \text{ K}$

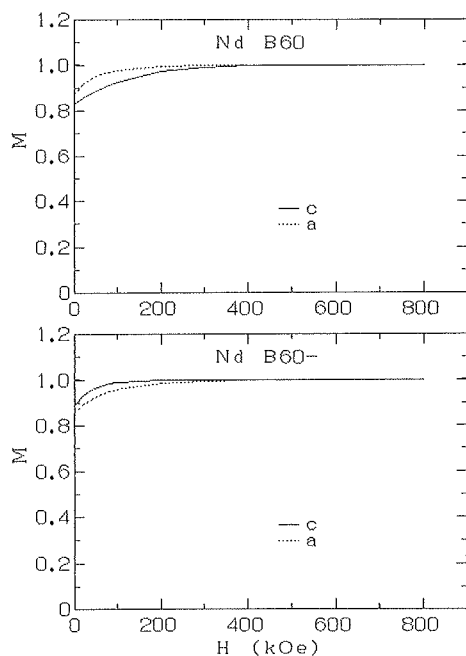


図6 結晶場パラメタ $B_6^0 = \pm 1.14 \times 10^{-4} \text{ K}$ の磁化曲線
 $\theta_p = 10 \text{ K}, T = 4.2 \text{ K}$

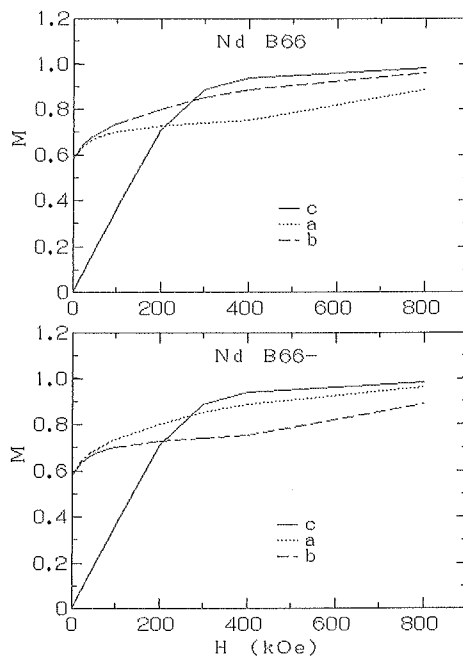


図7 結晶場パラメタ $B_6^0 = \pm 1.95 \times 10^{-3} \text{ K}$ の磁化曲線
 $\theta_p = 10 \text{ K}, T = 4.2 \text{ K}$

異方性の大きさは2次の項に比べて非常に小さくなっている。また a, c 軸両方向で自発磁化を持つことが特徴的である。

図7に示される66次の曲線は今までと違いより複雑な様相を呈する。まず a, b 軸に異方性を持ち、更に c 軸の磁化は a, b 軸と交差する。パラメタの符号による違いは a, b の異方性を交代させるだけである。この様な事例は ErRu₂ 化合物に見られる¹⁾。

4. 考 察

以上の結果より、磁性に現れてくる各効果（1式のハミルトニアン中の各項）の寄与がより明白になった。また結晶場の各次数の効果はそれぞれに特徴を持っていることがわかる。この事を理解するには結晶場の各次の項の行列要素をみればよいかもしれない。表1に c 軸を量子化軸にとったときの結晶場ハミルトニアン（2式）に現れるスチーブンスの等価演算子と併せて J_n の行列要素を示す。なお、この値は文献3より抜粋したものである。

表1 角運動量 J_z とスチーブンスの等価演算子 O_n^m の行列要素

演算子	倍率	行列要素*				
J_z	F	$\pm J$	$\pm(J-1)$	$\pm(J-2)$	$\pm(J-3)$	$\pm(J-4)$
O_2^0	6	6	2	-1	-3	-4
	1	28	7	-8	-17	-20
O_4^0	84	18	-22	-17	3	18
	60	14	-21	-11	9	18
O_6^0	5040	3	-11	10	6	-8
	1260	4	-17	22	1	-20
O_6^6	360	$2\sqrt{21}$	14			
	360	$2\sqrt{7}$	7			

O_n^m の行列要素中、上段が $J=9/2$ の Nd, 下段が $J=4$ の Pr を示す。

* O_n^m の行列要素は $m=0$ のときは $\langle J_z \| J_z \rangle$, O_6^6 のときは $\langle J_z \| J_z - 6 \rangle$ の要素を示す。

J_z は対角要素のみを持ち J から $-J$ まで1ずつ減少する。等価演算子は $\pm J_n$ に対して同じ値を持つ。また $m=0$ の 2, 4, 6 次の場合是对角要素のみであるが、66次の行列要素を持たず対角位置から ± 6 行離れた位置の要素のみ持つ。そのため66次は ± 6 離れた固有関数の状態が混ざり合うことになる。一般に m が0でない場合には $\pm m$ 離れた状態が混ざり合う。このため a, b 軸方向について考えるときには2回と4回の結晶の対称性を持つ $m=2$ と4の次数の結晶場項が現れ、それぞれ $\pm 2, \pm 4$ 離れた状態の固有関数が混ざり合い、c 軸の場合より複雑になる。

次に、結晶場の各次数の効果を理解するために、等価演算子の要素と c 軸の磁化の大きさとの関係について述べる。ただし、簡単のために外部磁場の寄与は無いものとする。そのため計算された $M-H$ 曲線との対応を考えるときには $H=0$ の磁化の大きさについてのみ注目する。

2次の等価演算子 O_2^0 の行列要素の最大項は $J_z = \pm J$ の項であり、このとき固有関数は2重

縮退の状態にある。このため結晶場パラメタ B_2^0 が負であれば、 J_z を含む分子場によるゼーマン項を考慮すれば、2重縮退のエネルギー状態は分裂して最低エネルギーレベルは $J_z = +J$ の状態となる (図4上)。なぜなら1式の第2項には-の符号がついているからである。この場合の磁化の大きさは $g\mu_B J$ となり R^{3+} の自由イオン値と一致する。パラメタが正の場合には行列要素中の最小限、即ち $J_z = \pm(J-4)$ の行列の中心部が最低レベルとなる。このときの J_n の実際の値は J が整数の場合 (Pr) はゼーマン項を考慮しても磁化は0である。半整数の場合 (Nd) には J_n は $\pm 1/2$ となりゼーマン項で分裂後も磁化は大きさを持つ。しかし、 J_z の大きさが小さいため分裂した2つのレベルの間隔は小さく、0でない温度では2つの状態が混ざり合い更に磁化は小さくなると考えられる。そのためにまたゼーマン項も小さくなりその結果磁化は0に収束する (図4下)。

4次の等価演算子の最大要素は $J_z = \pm J$ の項であるが、更に $\pm(J-4)$ の項がそれに近いか等しい。また最小要素は $\pm(J-1)$ の項である。パラメタが正のときには磁化は自由イオン値より小さく M は $(J-1)/J$ となる。Ndの場合はこの値は0.777となり c 軸の $H=0$ の M の大きさに等しい。負のときには分子場項が加わって $J_z = J$ が最低レベルとなり M は1となる (図5)。

6次の要素中最大項は $\pm(J-2)$ の項である。最小項は Nd と Pr で異なるが $\pm(J-1)$ と $\pm J$ の項が近い値となっている。パラメタが正のときには $J-1$ と J の状態が混ざるため M は1より小さくなる。負のときには M は $(J-2)/J$ になる。計算結果は図6に見られる様に、正負いずれの場合も計算値はかなり1に近い値を示している。これは B_6^0 の絶対値が交換相互作用の大きさに対して相対的に小さいため、大きくした極限では $(J-2)/J$ の値と一致するであろう。

66次では前に述べたように対角要素が0であるために M は0となり B_6^0 の符号にも関係しない (図7)。

以上の観点から、更に外部磁場がかかった状態の c 軸の磁化の様子は理解される。しかし、 a, b 軸の磁化を考えるとときには対角要素以外に $m=2, 4$ の要素が値を持つために直接的な理解はできない。そこで、これら結晶場パラメタと磁化曲線との関係を総合的に理解するために図4から7の $M-H$ 曲線を、 $H=0$ のときの磁化容易軸の方向や容易軸・困難軸の自発磁化の大きさで分類した。その結果は Pr の結果と併せて表2に示している。

表2にみられる結果をまとめると

- 1) c 軸が容易方向となり磁化が自由イオン値をもつときは B_6^0 以外のパラメタが負
- 2) a, b 軸が容易方向となり磁化がほぼ自由イオン値をもつのは B_2^0, B_4^0 が正
- 3) 磁化困難方向が自発磁化をもつときは B_4^0 が負、 B_6^0 の正負いずれも
- 4) 磁化に階段状の増加がみられるのは B_4^0 が負
- 5) 磁化容易方向の自発磁化が自由イオン値よりかなり小さくまた c 軸と $a \cdot b$ 軸の磁化曲線が交差をするのは B_4^0 が正、 B_6^0 の正負
- 6) a, b 軸間に磁気異方性があるのは B_6^0 のみ

となる。この結果を実験結果に対応させれば概略的な理解を行うことができ、更にいかなる実験手段が必要かの目安とすることができるであろう。今後、他の結晶系について同様な計算を行い、結晶構造に応じての比較も行いたい。

表2 結晶場パラメタ B_n^m による $M-H$ 曲線の特性

符号 B_n^m	磁化容易軸*	正		負		
		容易軸	困難軸	容易軸	困難軸	
B_2^0	a, b	1	0	c	1	0
	a, b	1	0	c	1	0
B_4^0	c**	0.77	0	c	1	0.67
	c	0.75	0	c	1	0.67
B_6^0	a, b	0.87	0.83	c	0.87	0.83
	a, b	0.9	0.87	c	0.9	0.87
B_6^6	b**	0.6	0	a**	0.6	0
	b**	0.55	0	a**	0.55	0

B_n^m の列中, 上段が $J=9/2$ の Nd, 下段が $J=4$ の Pr を示す.

* 磁場 H が0のときの容易方向. ** 磁場変化とともに容易方向が変化する場合.

文 献

- 1) Y. Andoh: J. Phys. Soc. Jpn., **56**, (1987) 4075-4086.
- 2) H. Fujii, T. Inoue, Y. Andoh, T. Takabatake, K. Satoh, Y. Maeno, T. Fujita, J. Sakurai and Y. Yamaguchi: Phys. Rev. B, **39**, (1989) 6840-6843.
- 3) M. T. Hutchings: Solid State Phys., **16**, (1968) 227-271.
- 4) 小島紀男, 町田東一: パソコン BASIC 数値計算 I, (東海大学出版会 1982), 220-221.

Abstract

The magnetic properties of Rare-Earth (R=Pr and Nd) systems were calculated by the single ion Hamiltonian containing hexagonal crystal electric field Hamiltonian as follows: $V_C = B_2^0 O_2^0 + B_4^0 O_4^0 + B_6^0 O_6^0 + B_6^6 O_6^6$. Here, B_n^m is crystal electric field (CEF) parameter and O_n^m is Stevens' equivalent operator.

The magnetic properties calculated show characteristic behaviors dependent of respective CEF parameters. When the B_n^m ($m=0$) is negative, the magnetic easy axis becomes the c axis. The lower magnetic moment and the complex magnetic behavior are induced by B_4^0 and B_6^6 parameters.


```

C ***** SUBROUTINE PARA *****
      SUBROUTINE SPARA(IN,FJ)
      IMPLICIT INTEGER*1 (I-N)
      COMMON /O/O2(20),O4(20),O6(20),O22(20),
      * O42(20),O62(20),O43(20),O63(20),
      * O44(20),O64(20),O66(20)/Z/Z(20),PJ(20)
C
      N=IN
      Q=FJ*(FJ+1.0)
      DO 10 I=1,IN
      NI=I
      FI=NI
      W=FJ-FI+1.0
      Z(I)=W
      IF(I.EQ.1)GO TO 10
      PJ(I-1)=SQRT(Q-W*(W+1.0))
10 CONTINUE
      Y=Q*Q
      DO 20 I=1,IN
      W=Z(I)
      X=W*W
      O2(I)=(3.0*X-Q)
      O4(I)=$((35.*X-30.*Q+25.)*X-Q*(6.-3.*Q))
      O6(I)=$((231.*X-315.*Q+735.)*X+105.*Y
      1 -525.*Q+294.)*X-(5.*Y-40.*Q+60.)*Q)
      IF(I.GT.IN-2)GO TO 20
      O22(I)=PJ(I)*PJ(I+1)*.5
      X2=(W-2.0)*(W-2.0)
      O42(I)=(3.5*(X+X2)-Q-5.0)*O22(I)
      X4=(W-4.0)*(W-4.0)
      O62(I)=(16.5*(X*X2+X2*X2)-(9.*Q+61.5)*
      1 (X+X2)+Y+10.*Q+102.)*O22(I)
      IF(I.GT.IN-3)GO TO 20
      X3=(W-3.0)*(W-3.0)*(W-3.0)
      W3=W*W*W
      P3=.25*PJ(I)*PJ(I+1)*PJ(I+2)
      O43(I)=(W+W-3.0)*P3
      O63(I)=(11.*(W3+X3)-(W+W-3.)
      1 *(3.*Q+59.))*P3
      IF(I.GT.IN-4)GO TO 20
      O44(I)=O22(I)*PJ(I+2)*PJ(I+3)
      O64(I)=(5.5*(X+X4)-Q-38.)*O44(I)
      IF(I.GT.IN-6)GO TO 20
      O66(I)=O44(I)*PJ(I+4)*PJ(I+5)
20 CONTINUE
      RETURN
      END
    
```

付図1 スチブンス等価演算子 O_n^m および軌道角運動量 J_z, J_+ の行列要素計算部分
 入力された J 値に応じた O_n^m, J_z, J_+ の行列要素を計算する。

```

C ***** SUBI *****
      SUBROUTINE SUBI(N)
      IMPLICIT INTEGER*1 (I-N)
      COMMON /B/B(3,20,20)/O/O2(20),
      1 O4(20),O6(20),O22(20),O42(20),O62(20),
      2 O43(20),O63(20),O44(20),O64(20),
      3 O66(20)/Z/Z(20),PJ(20)/PA/B2,B22,B4,
      4 B42,B44,B6,B62,B64,B66,BD,TC
      DO 1 L=1,3
      DO 1 I=1,N
      DO 1 J=1,N
      1 B(L,I,J)=0.0
      DO 10 I=1,N
      I2=I+2
      I4=I+4
      I6=I+6
      B(1,I,I)=B2*O2(I)+B4*O4(I)+B6*O6(I)
      B(2,I,I)=0.5*(-B2+B22)*O2(I)+
      1 (3.*B4-B42+B44)*O4(I)/8.+
      2 (-5.*B6+B62-B64+B66)*O6(I)/16.
      B(3,I,I)=0.5*(-B2-B22)*O2(I)+
      1 (3.*B4+B42+B44)*O4(I)/8.+
      2 (-5.*B6-B62-B64-B66)*O6(I)/16.
      IF(12.GT.N)GO TO 10
      B(1,I2,I)=B22*O22(I)+B42*O42(I)
      * +B62*O62(I)
      B(2,I2,I)=0.5*(-3.*B2-B22)*O22(I)+0.5
      1 *(5.*B4-B42-B44)*O42(I)+(-105.*B6+17.
      2 *B62-5.*B64-15.*B66)*O62(I)/32.
      B(3,I2,I)=0.5*(-3.*B2+B22)*O22(I)+0.5*
      1 (5.*B4+B42-B44)*O42(I)+(-105.*B6-17.*
      2 *B62-5.*B64+15.*B66)*O62(I)/32.
      IF(14.GT.N)GO TO 10
      B(1,I4,I)=B44*O44(I)+B64*O64(I)
      DB=O64(I)/16.
      B(2,I4,I)=(35.*B4+7.*B42+B44)*O44(I)/8+
      *(-63.*B6+3.*B62+13.*B64+3.*B66)*DB
      B(3,I4,I)=(35.*B4-7.*B42+B44)*O44(I)/8.+
      * (-63.*B6-3.*B62+13.*B64--3.*B66)*DB
      IF(16.GT.N)GO TO 10
      B(1,I6,I)=B66*O66(I)
      B(2,I6,I)=(-231.*B6-33.*B62-
      * 11.*B64-B66)*O66(I)/32.
      B(3,I6,I)=(-231.*B6+33.*B62-
      * 11.*B64+B66)*O66(I)/32.
10 CONTINUE
      RETURN
      END
    
```

付図2 各結晶軸 (a, b, c 軸方向) の結晶場ハミルトニアンとの行列要素を計算する部分
 三次元配列 B にその結果が代入される。
 付図1, 2 は最初に一回だけ実行される。

```

C ***** MOMENT S *****
C SUBROUTINE SMOMN(IN, HAPL, IX)
C
C IMPLICIT INTEGER*1 (1-N)
C DIMENSION XZ(2, 4)
C COMMON /A/A(20, 20)/M/FM(2, 20)/V/V(20, 20)
C 1 /Z/Z(20), PJ(20)/PA/CB(9), BD, TC
C 2 /B/B(3, 20, 20)
C 3 /MOMENT/FJ, G, SM, HX, HX0, HZ, HZ0, TT, AM
C
C DATA SET
C
C RAM=TC*3. / (FJ+1. 0) / FJ
C HHI=. 06717
C EXH=HHI*HAPL*G
C G4=G*G*G*G
C XZ(1, 1)=HZ
C XZ(1, 2)=HZ0
C XZ(2, 1)=HX
C XZ(2, 2)=HX0
C XZ(1, 4)=0. 0
C XZ(2, 4)=0. 0
C
C -----
C SELF CONSISTENT LOOP
C
C 40 PHX=FJ*XZ(2, 1)
C PHZ=FJ*XZ(1, 1)
C PX3=PHX*PHX*PHX*BD*G4
C PZ3=PHZ*PHZ*PHZ*BD*G4
C DO 10 I=1, IN
C FM(1, I)=0. 0
C FM(2, I)=0. 0
C I1=I+1
C IF(I1.GT.IN)GO TO 10
C DO 20 J=11, IN
C A(J, I)=B(IX, J, I)
C 20 A(I, J)=A(J, I)
C A(I1, J)=-RAM*(PHX+PX3)*PJ(I)*. 5
C A(I, I1)=A(I1, I)
C 10 A(I, I)=B(IX, I, I)-(RAM*(PHZ+PZ3)+EXH)*Z(I)
C
C -----
C JACOBI METHOD CALL
C
C CALL JACOB(IN, EMIN, A, V)
C

```

付図3 磁化 M をセルフコンシステントに計算する部分
磁化 M の初期値と付図2の部分で与えられた結晶場ハミルトニアン of 行列要素に交換相互作用と外部磁場によるゼーマン項を加え1式のハミルトニアン of 行列要素を与えヤコビー法による固有値・固有関数を求めるサブルーチンに引き渡す。

```

DO 22 I=1, IN
DO 23 J=1, IN
IF(J+1.GT.IN)GO TO 24
PM0=V(J, I)*PJ(J)*V(J+1, I)
FM(2, I)=FM(2, I)+PM0
24 FM0=V(J, I)*Z(J)*V(J, I)
FM(1, I)=FM(1, I)+FM0
23 CONTINUE
FM(1, I)=FM(1, I)/FJ
FM(2, I)=FM(2, I)/FJ
22 CONTINUE
DO 34 L=1, 2
FM0=0. 0
ZT=0. 0
DO 33 I=1, IN
E1=(EMIN-A(I, 1))/TT
IF(E1.GT. 87. )GO TO 33
Z1=EXP(E1)
FM0=FM0+Z1*FM(L, I)
ZT=ZT+Z1
33 CONTINUE
XZ(L, 2)=FM0/ZT
34 CONTINUE
EXZ=ABS(XZ(1, 1)-XZ(1, 2))+ABS(XZ(2, 1)
*-XZ(2, 2))
GXZ=ABS(XZ(1, 4)-XZ(1, 2))+ABS(XZ(2, 4)
*-XZ(2, 2))
IF (RAM.EQ. 0. 0. OR. EXZ.LT. 1. E-3
* . OR. GXZ.LT. 1. E-3)GO TO 50
C
DO 51 L=1, 2
GR=(XZ(L, 4)-XZ(L, 2))/(XZ(L, 3)-XZ(L, 1))
GZ=(XZ(L, 2)*XZ(L, 3)-XZ(L, 1)*XZ(L, 4))
1 / (XZ(L, 3)-XZ(L, 1)-XZ(L, 4)+XZ(L, 2))
IF (XZ(L, 4).EQ. 0. 0. OR. ABS(GR).GT. 1. 0)
* GZ=XZ(L, 2)*2. -XZ(L, 1)
IF(GZ.GE. 1. 0)GZ=XZ(L, 2)
IF(GZ.LT. 0. 0)GZ=(XZ(L, 2)+XZ(L, 1))* . 5
XZ(L, 4)=XZ(L, 2)
XZ(L, 3)=XZ(L, 1)
XZ(L, 1)=GZ
51 CONTINUE
GO TO 40
C -----
50 HX0=XZ(2, 2)
HZ0=XZ(1, 2)
RETURN
END

```

付図4 磁化 M をセルフコンシステントに計算する部分 (続き)
付図3より求められた固有関数より磁化 M (プログラム中の変数 HZ0) を計算する。 M の値は付図3, 4より計算前後の値が一致するまで繰り返される。