## 第９章　電磁気エネルギー評価法

ここでは、強誘電体および強磁性体における内部組織形成に関連する電磁気エネルギーについて説明する。

### 9-1 強誘電体における電場エネルギーの評価[(1)-(3)]

強誘電体の構造相転移を考える。この相転移を記述する基本的な秩序変数は、誘電分極モーメントである。位置$\mathbf{r}$および時間$t$における単位体積当たりの分極モーメントを$\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$とする（ベクトルである点に注意。また以下において時間の記号$t$を省略し$\mathbf{P}(\mathbf{r})$と記す場合もある）。物体の全エネルギーは、

$$G_{sys} = G_c + E_{grad} + E_{str} + E_d + E_{ext} \tag{1}$$

にて表現され、$G_c$は誘電分極を起こす化学的自由エネルギー、$E_{grad}$は分極ドメイン境界の勾配エネルギー、$E_{str}$は弾性歪エネルギー、$E_d$は双極子-双極子相互作用エネルギー、および$E_{ext}$は外部電場に起因するエネルギーである。また分極モーメント$\mathbf{P}(\mathbf{r})$の絶対値

$$\left|\mathbf{P}(\mathbf{r})\right| = \sqrt{P_1^2(\mathbf{r}) + P_2^2(\mathbf{r}) + P_3^2(\mathbf{r})}$$

の最大値を$P_s$とし、$P_s$にて$\mathbf{P}(\mathbf{r},t)$を規格化した分極モーメントを

$$\mathbf{p}(\mathbf{r},t) = \frac{\mathbf{P}(\mathbf{r},t)}{P_S} \tag{2}$$

にて定義する。したがって、$-1 \le \mathbf{p}(\mathbf{r},t) \le 1$である。また各種の電場$\mathbf{E}(\mathbf{r},t)$も$P_s$を用いて規格化し、

$$\mathbf{e}(\mathbf{r},t) = \frac{\mathbf{E}(\mathbf{r},t)}{P_S / \varepsilon_0} = \frac{\varepsilon_0 \mathbf{E}(\mathbf{r},t)}{P_S} \tag{3}$$

と置く。ここで$\varepsilon_0$は真空の誘電率である。なお$P_s$は通常、位置$\mathbf{r}$に存在する物質の種類・状態（相、濃度、温度、規則度等）に依存する。

さて、式(1)の個々のエネルギーは

$$\begin{aligned}
G_c &= \int_{\mathbf{r}} \left\{ \begin{aligned} &\alpha_1 (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) + \alpha_{11}(p_1^4 + p_2^4 + p_3^4) + \alpha_{12}(p_1^2 p_2^2 + p_2^2 p_3^2 + p_1^2 p_3^2) \\ &+\alpha_{111}(p_1^6 + p_2^6 + p_3^6) + \alpha_{112}\{p_1^4(p_2^2 + p_3^2) + p_2^4(p_1^2 + p_3^2) + p_3^4(p_1^2 + p_2^2)\} \\ &+\alpha_{123} p_1^2 p_2^2 p_3^2 \end{aligned} \right\} d\mathbf{r} \\
E_{grad} &= \frac{1}{2}\kappa \int_{\mathbf{r}} \left\{ (\nabla p_1)^2 + (\nabla p_2)^2 + (\nabla p_3)^2 \right\} d\mathbf{r} \\
E_{str} &= \frac{1}{2}\int_{\mathbf{r}} \sigma_{ij}(\varepsilon_{ij}^c - \varepsilon_{ij}^0) d\mathbf{r} \\
E_d &= -\frac{1}{2} Q_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}^d(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
E_{ext} &= -Q_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{p}(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}^{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned} \tag{4}$$

$$
\begin{aligned}
\varepsilon_{11}^{0}(\mathbf{r}) &= Q_{11}p_1^2(\mathbf{r}) + Q_{12}\{p_2^2(\mathbf{r}) + p_3^2(\mathbf{r})\} \\
\varepsilon_{22}^{0}(\mathbf{r}) &= Q_{11}p_2^2(\mathbf{r}) + Q_{12}\{p_1^2(\mathbf{r}) + p_3^2(\mathbf{r})\} \\
\varepsilon_{33}^{0}(\mathbf{r}) &= Q_{11}p_3^2(\mathbf{r}) + Q_{12}\{p_1^2(\mathbf{r}) + p_2^2(\mathbf{r})\} \\
\varepsilon_{23}^{0}(\mathbf{r}) &= Q_{44}p_2(\mathbf{r})p_3(\mathbf{r}), \quad \varepsilon_{13}^{0}(\mathbf{r}) = Q_{44}p_1(\mathbf{r})p_3(\mathbf{r}), \quad \varepsilon_{12}^{0}(\mathbf{r}) = Q_{44}p_1(\mathbf{r})p_2(\mathbf{r})
\end{aligned}
$$

$Q_d \equiv P_s^2 / \varepsilon_0$ （真空の誘電率$\varepsilon_0$の記号を、歪の記号と間違えやすいので注意）

と表現される。$\mathbf{e}^{ext}(\mathbf{r})$は外部電場である。分極モーメント間の双極子-双極子相互作用エネルギー$E_d$は具体的に、

$$
\begin{aligned}
E_d &= \frac{1}{2}Q_d\int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'}\mathbf{p}(\mathbf{r})\mathbf{g}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{p}(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2}Q_d\int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'}p_i(\mathbf{r})\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i - r_i')\,(r_j - r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]p_j(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2}Q_d\int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'}\mathbf{p}(\mathbf{r})\cdot\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{p}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\{\mathbf{p}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'d\mathbf{r} \qquad (5) \\
&= -\frac{1}{2}Q_d\int_{\mathbf{r}}\mathbf{p}(\mathbf{r})\cdot\left\{-\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{p}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\{\mathbf{p}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'\right\}d\mathbf{r} \\
&= -\frac{1}{2}Q_d\int_{\mathbf{r}}\mathbf{p}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{e}^d(\mathbf{r})d\mathbf{r}
\end{aligned}
$$

にて与えられるので、双極子-双極子相互作用による電場は、

$$
\mathbf{e}^d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{p}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\{\mathbf{p}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}' \qquad (6)
$$

にて表現される。また式(6)は長距離相互作用であるので、フーリエ変換を用いて逆空間にて計算する。まず式(6)を書き下すと、

$$
\begin{aligned}
e_1^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{p_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')\,\{p_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1') + p_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2') + p_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}' \\
&= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]p_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_1-r_1')\,(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_1-r_1')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\
e_2^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{p_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2')\,\{p_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1') + p_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2') + p_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}' \\
&= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]p_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_2-r_2')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_2-r_2')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \\
e_3^d(\mathbf{r}) &= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{p_3(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3')\,\{p_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1') + p_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2') + p_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}' \\
&= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]p_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_3-r_3')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'} -\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_3-r_3')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \qquad (7)
\end{aligned}
$$

となる。ここで、$\mathbf{p}(\mathbf{r})$のフーリエ変換$\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{k})$を、

$$\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \hat{\mathbf{p}}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \tag{8}$$

にて定義すると、

$$\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3r_i r_j}{r^5}\right) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \frac{k_i k_j}{k^2} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$

$$\begin{aligned}
&\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i - r_i')(r_j - r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right) = \int \frac{k_i k_j}{k^2} \exp\{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \\
&\therefore\ \frac{k_i k_j}{k^2} = \int_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i - r_i')(r_j - r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right\} \exp\{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} d(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \\
&\qquad = \int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i - r_i')(r_j - r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right\} \exp\{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} d\mathbf{r}'
\end{aligned} \tag{9}$$

であるので、

$$\begin{aligned}
&\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1 - r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right] p_1(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{r}'} \left[\int \frac{k_1^2}{k^2} \exp\{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right]\left[\int \hat{p}_1(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right] d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1^2}{k^2} \hat{p}_1(\mathbf{k}') \left\{\int_{\mathbf{r}'} \exp\{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}'\} d\mathbf{r}'\right\} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1^2}{k^2} \hat{p}_1(\mathbf{k}') (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}} \frac{k_1^2}{k^2} \hat{p}_1(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} = \int_{\mathbf{k}} n_1^2 \hat{p}_1(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned}
&\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi}\left[-\frac{3(r_1 - r_1')(r_2 - r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right] p_2(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{r}'} \left[\int \frac{k_1 k_2}{k^2} \exp\{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\} \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right]\left[\int \hat{p}_2(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}') \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right] d\mathbf{r}' \\
&= \int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1 k_2}{k^2} \hat{p}_2(\mathbf{k}') \left\{\int_{\mathbf{r}'} \exp\{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}'\} d\mathbf{r}'\right\} \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} \\
&= \int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'} \frac{k_1 k_2}{k^2} \hat{p}_2(\mathbf{k}') (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3} = \int_{\mathbf{k}} n_1 n_2 \hat{p}_2(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}$$

から、

$$e_1^d(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]p_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'} -\frac{3(r_1-r_1')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'} -\frac{3(r_1-r_1')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$$
$$= -\int_{\mathbf{k}}\{n_1 n_1 \hat{p}_1(\mathbf{k}) + n_1 n_2 \hat{p}_2(\mathbf{k}) + n_1 n_3 \hat{p}_3(\mathbf{k})\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$
$$e_2^d(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'} -\frac{3(r_2-r_2')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]p_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'} -\frac{3(r_2-r_2')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \tag{10}$$
$$= -\int_{\mathbf{k}}\{n_2 n_1 \hat{p}_1(\mathbf{k}) + n_2 n_2 \hat{p}_2(\mathbf{k}) + n_2 n_3 \hat{p}_3(\mathbf{k})\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$
$$e_3^d(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'} -\frac{3(r_3-r_3')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'} -\frac{3(r_3-r_3')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}p_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \frac{1}{4\pi}\int_{\mathbf{r}'}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]p_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$$
$$= -\int_{\mathbf{k}}\{n_3 n_1 \hat{p}_1(\mathbf{k}) + n_3 n_2 \hat{p}_2(\mathbf{k}) + n_3 n_3 \hat{p}_3(\mathbf{k})\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$

を得る。つまり、FFT によって $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ から $\hat{\mathbf{p}}(\mathbf{k})$ を数値計算し、これに $n_i n_j$ をかけ、その後、逆フーリエ変換をすることによって、$\mathbf{e}^d(\mathbf{r})$ を求めることが出来る。

**9-2 強磁性体における磁場エネルギーの評価**[(4)-(6)]

この分野は"マイクロマグネティクス"と呼ばれる分野に属する。マイクロマグネティクスとは、「磁気物性と応用素子をシステム的にとらえ、その微視的挙動を基礎に機能を創出する学問体系」である。先の強誘電体では秩序変数として分極モーメントを採用したが、磁性体の場合、秩序変数は磁気モーメントとなる。以下の定式化より明らかであるが、各種の関係式は、強誘電体の場合とほとんど同様の形式を持つ。

さて位置 $\mathbf{r}$ および時間 $t$ における磁気モーメントを $\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$ としよう（ベクトルである点に注意。また以下において時間の記号 $t$ を省略し $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ と記す場合もある）。物体の全磁気エネルギーは、

$$E_{total} = E_0 + E_{ext} + E_{exch} + E_{mstr} + E_{an} + E_d \tag{11}$$

にて表現され、$E_0$ は常磁性状態から強磁性状態へ変化した時の磁気エネルギー変化（均一場のスピンダイナミクスでは、この項は定数と置くことが出来るので、これをエネルギーの基準に取り 0 とする場合が多い）、$E_{ext}$ は外部磁場に起因するエネルギー、$E_{exch}$ は交換積分に起因するエネルギーで、ここでは磁壁エネルギーに対応する（平均場の交換エネルギーは $E_0$ に含まれている）。$E_{mstr}$ は磁気歪エネルギー、$E_{an}$ は磁気異方性エネルギーで、$E_d$ は反磁界エネルギーである。$|\mathbf{M}(\mathbf{r})| = \sqrt{M_1^2(\mathbf{r}) + M_2^2(\mathbf{r}) + M_3^2(\mathbf{r})}$ の最大値を $M_s$ とし、$M_s$ にて $\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$ を規格化した磁気モーメントを

$$\mathbf{m}(\mathbf{r},t) = \frac{\mathbf{M}(\mathbf{r},t)}{M_S} \tag{12}$$

にて定義する。したがって、$-1 \le \mathbf{m}(\mathbf{r},t) \le 1$ である。また各種の磁場 $\mathbf{H}(\mathbf{r},t)$ も $M_s$ にて規格化し、

$$\mathbf{h}(\mathbf{r},t) = \frac{\mu_0 \mathbf{H}(\mathbf{r},t)}{M_S} \tag{13}$$

と置く。$\mu_0$ は真空の等磁率である。なお通常、$M_s$ は位置 $\mathbf{r}$ に存在する物質の種類・状態（相、濃度、温度、規則度等）に依存する。

個々のエネルギーは

$$
\begin{aligned}
E_{ext} &= -\int_{\mathbf{r}} K_d \mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{h}_{ext} d\mathbf{r} \\
E_{exch} &= \int_{\mathbf{r}} A\left\{\left|\nabla m_1(\mathbf{r},t)\right|^2 + \left|\nabla m_2(\mathbf{r},t)\right|^2 + \left|\nabla m_3(\mathbf{r},t)\right|^2\right\} d\mathbf{r} \\
E_{an} &= \int_{\mathbf{r}} K_u \left\{1 - \{\mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r},t)\}^2\right\} d\mathbf{r} \\
E_{mstr} &= \frac{1}{2}\int_{\mathbf{r}} C_{ijkl}\{\varepsilon_{ij}^{mc}(\mathbf{r},t) - \varepsilon_{ij}^{m0}(\mathbf{r},t)\}\{\varepsilon_{kl}^{mc}(\mathbf{r},t) - \varepsilon_{kl}^{m0}(\mathbf{r},t)\} d\mathbf{r} \\
E_d &= -\frac{1}{2}\int_{\mathbf{r}} K_d \mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{h}_d(\mathbf{r},t) d\mathbf{r}
\end{aligned}
\tag{14}
$$

のように与えられる。$\mathbf{e}_{uan}$ は磁化容易軸方向で、$K_d = M_s^2/\mu_0$ である（$\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$ と $\mathbf{h}(\mathbf{r},t)$ を無次元化した操作を戻している）。また $K_u = K_{u0}M_s^2$ および $A = A_0 M_s^2$ である（これも $\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$ を無次元化した操作を戻している。さらに $A$ には(距離)$^2$ の次元も含まれている点に注意）。磁気異方性エネルギーは、定義から $0 \le 1-(\mathbf{m}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{e}_{uan})^2 \le 1$ であり、$\mathbf{m}(\mathbf{r}) // \mathbf{e}_{uan}$ の時に $1-(\mathbf{m}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{e}_{uan})^2 = 0$ となるので、このエネルギーが位置 $\mathbf{r}$ におけるスピンの方向を第一近似的に決めている。また本来 $\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})$ であるので、スピンの方向は位置 $\mathbf{r}$ における $\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r})$ の方向に依存することになる。$\varepsilon_{ij}^{mc}(\mathbf{r})$ と $\varepsilon_{ij}^{m0}(\mathbf{r})$ は磁場に起因する全歪およびeigen歪である。eigen歪は立方晶系では通常の磁歪定数 $\lambda_{100}$ と $\lambda_{111}$ を用いて、

$$
\varepsilon_{11}^{m0}(\mathbf{r},t) = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left\{m_1^2(\mathbf{r},t) - \frac{1}{3}\right\},\quad \varepsilon_{22}^{m0}(\mathbf{r},t) = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left\{m_2^2(\mathbf{r},t) - \frac{1}{3}\right\},\quad \varepsilon_{33}^{m0}(\mathbf{r},t) = \frac{3}{2}\lambda_{100}\left\{m_3^2(\mathbf{r},t) - \frac{1}{3}\right\}
$$
$$
\varepsilon_{23}^{m0}(\mathbf{r},t) = \frac{3}{2}\lambda_{111} m_2(\mathbf{r},t) m_3(\mathbf{r},t),\quad \varepsilon_{13}^{m0}(\mathbf{r},t) = \frac{3}{2}\lambda_{111} m_1(\mathbf{r},t) m_3(\mathbf{r},t),\quad \varepsilon_{12}^{m0}(\mathbf{r}) = \frac{3}{2}\lambda_{111} m_1(\mathbf{r},t) m_2(\mathbf{r},t)
$$

と表現され、磁化ベクトル $\mathbf{m}(\mathbf{r},t) = (m_1(\mathbf{r},t), m_2(\mathbf{r},t), m_3(\mathbf{r},t))$ の関数となる。なお上記の磁気歪について体積歪項が含まれていない表現を採用しているが、体積歪まで考慮して定式化することも可能である。

反磁界エネルギー $E_d$ は具体的に、静磁場の双極子-双極子相互作用エネルギーとして、

$$
\begin{aligned}
E_d &= \frac{1}{2}K_d \int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'} \mathbf{m}(\mathbf{r})\mathbf{g}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{m}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2}K_d \int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'} m_i(\mathbf{r}) \frac{1}{4\pi}\left[\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i - r_i')(r_j - r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right] m_j(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&= \frac{1}{2}K_d \int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'} \mathbf{m}(\mathbf{r})\cdot \frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\{\mathbf{m}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right] d\mathbf{r}' d\mathbf{r} \\
&= -\frac{1}{2}K_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{m}(\mathbf{r})\cdot\left\{-\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\{\mathbf{m}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right] d\mathbf{r}'\right\} d\mathbf{r} \\
&= -\frac{1}{2}K_d \int_{\mathbf{r}} \mathbf{m}(\mathbf{r})\cdot\mathbf{h}_d(\mathbf{r}) d\mathbf{r}
\end{aligned}
\tag{15}
$$

にて与えられるので、反磁場は、

$$
\mathbf{h}_d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'} \frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\{\mathbf{m}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right] d\mathbf{r}' \tag{16}
$$

にて表現される。$\mathbf{h}_d(\mathbf{r})$は無次元化された表現であるが、次元を戻して、$M_s/\mu_0$をかけると、

$$\mathbf{H}_d(\mathbf{r}) = \frac{M_s}{\mu_0}\mathbf{h}_d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi\mu_0}\left[\frac{M_s\mathbf{m}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\{M_s\mathbf{m}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'$$
$$= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi\mu_0}\left[\frac{\mathbf{M}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\,\{\mathbf{M}(\mathbf{r}')\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'$$

となる。

式(14)において、$E_{ext} \le 0,\ \ E_{exch} \ge 0,\ \ E_{an} \ge 0,\ \ E_d \ge 0$である。特に$E_{ext}$については$\mathbf{m}(\mathbf{r})$と$\mathbf{h}_{ext}(\mathbf{r})$が同じ方向を向いた場合に最小値を取る。また式(16)は長距離相互作用であるので、フーリエ変換を用いて逆空間にて計算する。まず式(16)を書き下すと、

$$h_1^d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{m_1(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')\,\{m_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1')+m_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2')+m_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'$$
$$= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_1-r_1')\,(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_1-r_1')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$$
$$h_2^d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{m_2(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2')\,\{m_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1')+m_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2')+m_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'$$
$$= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_2-r_2')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_2-r_2')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_2-r_2')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'$$
$$h_3^d(\mathbf{r}) = -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{m_3(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3')\,\{m_1(\mathbf{r}')(r_1-r_1')+m_2(\mathbf{r}')(r_2-r_2')+m_3(\mathbf{r}')(r_3-r_3')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'$$
$$= -\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_3-r_3')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_3-r_3')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' - \int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_3-r_3')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}' \qquad (17)$$

となる。ここで、$\mathbf{m}(\mathbf{r})$のフーリエ変換を、

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = \int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\,\tilde{\mathbf{m}}(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \qquad (18)$$

にて定義すると、

$$\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\delta_{ij}}{r^3} - \frac{3r_ir_j}{r^5}\right) = \int\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{k_ik_j}{k^2}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$$
$$\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i-r_i')(r_j-r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right] = \int\frac{k_ik_j}{k^2}\exp\{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}$$
$$\therefore\ \frac{k_ik_j}{k^2} = \int_{\mathbf{r}-\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i-r_i')(r_j-r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right\}\exp\{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}d(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad (19)$$
$$= \int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left\{\frac{\delta_{ij}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3} - \frac{3(r_i-r_i')(r_j-r_j')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right\}\exp\{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}d\mathbf{r}'$$

であるので、

$$
\begin{aligned}
&\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}-\frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'\\
&=\int_{\mathbf{r}'}\left[\int\frac{k_1^2}{k^2}\exp\{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right]\left[\int\tilde{m}_1(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}')\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right]d\mathbf{r}'\\
&=\int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'}\frac{k_1^2}{k^2}\tilde{m}_1(\mathbf{k}')\left\{\int_{\mathbf{r}'}\exp\{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}'\}d\mathbf{r}'\right\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\\
&=\int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'}\frac{k_1^2}{k^2}\tilde{m}_1(\mathbf{k}')(2\pi)^3\delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\\
&=\int_{\mathbf{k}}\frac{k_1^2}{k^2}\tilde{m}_1(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}=\int_{\mathbf{k}}n_1^2\tilde{m}_1(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}
$$

および

$$
\begin{aligned}
&\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[-\frac{3(r_1-r_1')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'\\
&=\int_{\mathbf{r}'}\left[\int\frac{k_1k_2}{k^2}\exp\{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right]\left[\int\tilde{m}_2(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}')\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\right]d\mathbf{r}'\\
&=\int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'}\frac{k_1k_2}{k^2}\tilde{m}_2(\mathbf{k}')\left\{\int_{\mathbf{r}'}\exp\{i(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\cdot\mathbf{r}'\}d\mathbf{r}'\right\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\\
&=\int_{\mathbf{k}}\int_{\mathbf{k}'}\frac{k_1k_2}{k^2}\tilde{m}_2(\mathbf{k}')(2\pi)^3\delta(\mathbf{k}'-\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\frac{d\mathbf{k}'}{(2\pi)^3}\\
&=\int_{\mathbf{k}}n_1n_2\tilde{m}_2(\mathbf{k})\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}
$$

から、

$$
\begin{aligned}
h_1^d(\mathbf{r})&=-\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}-\frac{3(r_1-r_1')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'-\int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_1-r_1')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'-\int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_1-r_1')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'\\
&=-\int_{\mathbf{k}}\{n_1n_1\tilde{m}_1(\mathbf{k})+n_1n_2\tilde{m}_2(\mathbf{k})+n_1n_3\tilde{m}_3(\mathbf{k})\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\\
h_2^d(\mathbf{r})&=-\int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_2-r_2')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'-\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}-\frac{3(r_2-r_2')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'-\int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_2-r_2')(r_3-r_3')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'\\
&=-\int_{\mathbf{k}}\{n_2n_1\tilde{m}_1(\mathbf{k})+n_2n_2\tilde{m}_2(\mathbf{k})+n_2n_3\tilde{m}_3(\mathbf{k})\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}\\
h_3^d(\mathbf{r})&=-\int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_3-r_3')(r_1-r_1')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_1(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'-\int_{\mathbf{r}'}-\frac{1}{4\pi}\frac{3(r_3-r_3')(r_2-r_2')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}m_2(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'-\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}-\frac{3(r_3-r_3')^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]m_3(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'\\
&=-\int_{\mathbf{k}}\{n_3n_1\tilde{m}_1(\mathbf{k})+n_3n_2\tilde{m}_2(\mathbf{k})+n_3n_3\tilde{m}_3(\mathbf{k})\}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})\frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}
\end{aligned}
\tag{20}
$$

を得る。つまり、FFT によって $\mathbf{m}(\mathbf{r})$ から $\tilde{\mathbf{m}}(\mathbf{k})$ を数値計算し、これに $n_in_j$ をかけ、その後、逆フー

リエ変換をすることによって、$\mathbf{h}_d(\mathbf{r})$ を求めることが出来る。

### 9-3 相変態におけるエネルギーと電磁気エネルギーとの関係

強誘電体や強磁性体の組織形成では、電磁気エネルギーが関与した状態で、通常の拡散変態や構造相転移を考慮する場合が多い。この場合、個々のエネルギーがどのような関係にあるかを、エネルギーの定式化の際に正確に把握しておくことが大切である。電磁場中組織形成における全自由エネルギー式の一般表現は可能であるが、議論が抽象的になり若干わかりにくいので、ここでは、具体的に以下の磁性体の組織形成を例に取り、その全自由エネルギーの定式化について説明する。

- 不規則 $\beta$ 相(常磁性, 立方晶)から、規則 $\beta'$ 相(強磁性, 正方晶)への相転移（温度は一定とする）
- 濃度場の相分離は無し
- 正方晶のバリアントは３種類（c 軸の方向：$x, y, z$）
- 外部応力および外部磁場を考慮
- 磁化容易軸を c 軸とし、１軸異方性を仮定

これより考慮すべき秩序変数は、位置 $\mathbf{r}=(x,y,z)$ および時間 $t$ における規則-不規則変態の規則度 $s(\mathbf{r},t)$、正方晶の $i$ バリアントを表す秩序変数 $p_i(\mathbf{r},t)$ （物理的に $p_i^2(\mathbf{r},t)$ が位置 $\mathbf{r}$ 時間 $t$ における正方晶の $i$ バリアントの存在確率を表す）、および磁化ベクトル場 $\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$ （磁化の強さ）である。$s(\mathbf{r},t)$ を $p_i(\mathbf{r},t)$ にて代用する場合もあるが、ここでは独立変数としておく。まず磁化ベクトル場を考慮しない場合における、各エネルギー項は以下のように設定される。

$$G_c=\int_{\mathbf{r}}\left[\Delta G_c^{\beta\to\beta'}\{s(\mathbf{r},t),p_i(\mathbf{r},t)\}\right]d\mathbf{r} \tag{21}$$

$$E_{surf}=\int_{\mathbf{r}}\left[\kappa_s\left|\nabla s\right|^2+\sum_{i=1}^{3}\kappa_p\left|\nabla p_i\right|^2\right]d\mathbf{r} \tag{22}$$

$$E_{str}=\frac{1}{2}\int_{\mathbf{r}}C_{ijkl}\{\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r},t)-\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t)\}\{\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r},t)-\varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r},t)\}d\mathbf{r}-\sigma_{ij}^a\bar{\varepsilon}_{ij}^c,\quad \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t)=\varepsilon_{ij}^0\{s(\mathbf{r},t),p_k(\mathbf{r},t)\} \tag{23}$$

$\Delta G_c^{\beta\to\beta'}$ は、不規則 $\beta$ 相(常磁性,立方晶)から規則 $\beta'$ 相(強磁性,正方晶)への相転移における化学的自由エネルギー減少量（駆動力）で、$s(\mathbf{r},t)$ と $p_i(\mathbf{r},t)$ の関数であり、この関数形は通常、Thermo-Calc 等の熱力学的データベースを利用、理論状態図計算を活用、また実験結果を基礎に Landau 理論を用いて秩序変数にて自由エネルギーを展開する等 の手法によって設定される。注意すべき点は、化学的自由エネルギーでは $\beta'$ 相を強磁性相（単磁区で、磁化ベクトルは磁化容易軸方向に向き、強磁性単相としてエネルギー最少の状態）としているので、単相の磁気変態の自由エネルギー変化分はすでにこの化学的自由エネルギーに組み込まれている点である。$E_{surf}$ はスピノーダル分解理論における勾配エネルギー形式にて表現され、勾配エネルギー係数 $\kappa_s$ や $\kappa_p$ は定数と置かれる場合が多い。 $E_{str}$ はマイクロメカニクスに基づき計算されるが、重要な点は eigen 歪 $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t)$ が秩序変数 $s(\mathbf{r},t)$ と $p_i(\mathbf{r},t)$ の関数になっている点である。全歪 $\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r},t)$ は平衡方程式（力の釣合いの方程式）を用いて $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t)$ から計算される。 $\sigma_{ij}^a$ は外部応力、 $\bar{\varepsilon}_{ij}^c$ は全歪 $\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r},t)$ の空間平均で、 $C_{ijkl}$ は弾性係数である。弾性歪エネルギーは秩序変数 $s(\mathbf{r},t)$ と $p_i(\mathbf{r},t)$、および $\sigma_{ij}^a$ を境界条件として計算される。

さて次に磁場に起因するエネルギー $E_{mag}$ の定式化について説明する（なお、電場のエネルギーも磁場の場合と同様の形式にて書き下すことが出来、分極ベクトル場を秩序変数として導入することによって、強誘電体におけるドメイン形成の計算が可能となるがここでは省略する。ただし強誘電体におけるドメインダイナミクスの計算手法は形式的に磁気誘起バリアント変換の計算と全く同じ形式になり、磁場誘起形状記憶の計算において参考になる点が多いことを記しておく）。まずマイクロマグネティクスにおける磁気エネルギーの評価式に基づき、物体の全磁気エネルギー $E_{total}^{mag}$ は、

先に示したように、$E_{total}^{mag}=E_0+E_{ext}+E_{exch}+E_{an}+E_{mstr}+E_d$ のように表現される。$E_0$ は常磁性状態から強磁性状態へ変化した時の磁気エネルギー変化であり、これは磁気変態における化学的自由エネルギー変化に他ならないので、すでに式(3)に含まれていることになる。$E_{ext}$ は外部磁場に起因するゼーマンエネルギー、$E_{exch}$ は交換積分に起因するエネルギーで、ここでは磁壁エネルギーに対応する（平均場の交換エネルギーはすでに $E_0$、つまり式(3)に含まれている）。$E_{exch}$ は勾配エネルギーと同形式にて表現される。$E_{an}$ は結晶磁気異方性エネルギー、$E_{mstr}$ は磁気歪エネルギー、$E_d$ は反磁場エネルギーである。飽和磁化（この場合は自発磁化に等しい）$M_s$ は $M_s=|\mathbf{M}(\mathbf{r})|$ であり、$M_s$ にて $\mathbf{M}(\mathbf{r},t)$ を規格化した磁化ベクトルを $\mathbf{m}(\mathbf{r},t)=\mathbf{M}(\mathbf{r},t)/M_S$, $|\mathbf{m}(\mathbf{r},t)|=1$ にて定義する。また各種の磁場 $\mathbf{H}(\mathbf{r},t)$ を $M_s/\mu_0$（$\mu_0$：真空の透磁率）にて無次元化し、$\mathbf{h}(\mathbf{r},t)=\mu_0\mathbf{H}(\mathbf{r},t)/M_S$ と置く。以上から、個々の磁気エネルギー項は、具体的に

$$E_{ext}=-\int_{\mathbf{r}}K_d\mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{h}_{ext}d\mathbf{r}$$

$$E_{exch}=\int_{\mathbf{r}}A\left\{|\nabla m_1(\mathbf{r},t)|^2+|\nabla m_2(\mathbf{r},t)|^2+|\nabla m_3(\mathbf{r},t)|^2\right\}d\mathbf{r}$$

$$E_{an}=\int_{\mathbf{r}}K_u\left\{1-\{\mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r},t)\}^2\right\}d\mathbf{r}$$

$$E_{mstr}=\frac{1}{2}\int_{\mathbf{r}}C_{ijkl}\{\varepsilon_{ij}^{mc}(\mathbf{r},t)-\varepsilon_{ij}^{m0}(\mathbf{r},t)\}\{\varepsilon_{kl}^{mc}(\mathbf{r},t)-\varepsilon_{kl}^{m0}(\mathbf{r},t)\}d\mathbf{r}$$

$$E_d=-\frac{1}{2}\int_{\mathbf{r}}K_d\mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{h}_d(\mathbf{r},t)d\mathbf{r},\qquad \mathbf{h}_d(\mathbf{r},t)=-\int_{\mathbf{r}'}\frac{1}{4\pi}\left[\frac{\mathbf{m}(\mathbf{r}',t)}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^3}-\frac{3(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\{\mathbf{m}(\mathbf{r}',t)\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\}}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|^5}\right]d\mathbf{r}'$$

にて与えられる。$K_d=M_s^2/\mu_0$ である。また $K_u$ は結晶磁気異方性定数、$A$ は交換スティフネス定数、$\mathbf{h}_{ext}$ は外部磁場である。$\mathbf{e}_{uan}\{p_i(\mathbf{r},t)\}$ は磁化容易軸方向（c 軸方向）の単位ベクトルで、$p_i(\mathbf{r},t)$ の関数である。磁気異方性エネルギー $E_{an}$ において、定義から $0\le 1-\{\mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r},t)\}^2\le 1$ であり、$\mathbf{m}(\mathbf{r},t)//\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r},t)$ の時に $1-\{\mathbf{m}(\mathbf{r},t)\cdot\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r},t)\}^2=0$ となる。つまり容易軸方向にスピンが揃った時をエネルギー0 の基準に取っている。これは強磁性 $\beta'$ 相の化学的自由エネルギーの基準が、磁化容易軸方向に磁化ベクトルが向いている状態に取られているためである。注目すべき点は磁化容易軸方向 $\mathbf{e}_{uan}(\mathbf{r},t)$ が、秩序変数 $p_i(\mathbf{r},t)$ から決定される点である。磁気歪エネルギー $E_{mstr}$ については、式(5)と同じ形式にて表現した。$\varepsilon_{ij}^{mc}(\mathbf{r})$ と $\varepsilon_{ij}^{m0}(\mathbf{r})$ は磁場に起因する全歪および eigen 歪である。eigen 歪は立方晶系では通常の磁歪定数 $\lambda_{100}$ と $\lambda_{111}$ を用いて、

$$\varepsilon_{11}^{m0}(\mathbf{r},t)=\frac{3}{2}\lambda_{100}\left\{m_1^2(\mathbf{r},t)-\frac{1}{3}\right\},\quad \varepsilon_{22}^{m0}(\mathbf{r},t)=\frac{3}{2}\lambda_{100}\left\{m_2^2(\mathbf{r},t)-\frac{1}{3}\right\},\quad \varepsilon_{33}^{m0}(\mathbf{r},t)=\frac{3}{2}\lambda_{100}\left\{m_3^2(\mathbf{r},t)-\frac{1}{3}\right\}$$

$$\varepsilon_{23}^{m0}(\mathbf{r},t)=\frac{3}{2}\lambda_{111}m_2(\mathbf{r},t)m_3(\mathbf{r},t),\quad \varepsilon_{13}^{m0}(\mathbf{r},t)=\frac{3}{2}\lambda_{111}m_1(\mathbf{r},t)m_3(\mathbf{r},t),\quad \varepsilon_{12}^{m0}(\mathbf{r})=\frac{3}{2}\lambda_{111}m_1(\mathbf{r},t)m_2(\mathbf{r},t)$$

と表現され、磁化ベクトル $\mathbf{m}(\mathbf{r},t)=(m_1(\mathbf{r},t),m_2(\mathbf{r},t),m_3(\mathbf{r},t))$ の関数となる。したがって弾性歪エネルギーについては、式(23)において $\varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t)=\varepsilon_{ij}^0\{s(\mathbf{r},t),p_k(\mathbf{r},t),\mathbf{m}(\mathbf{r},t)\}$ のように、eigen 歪を $s(\mathbf{r},t),p_k(\mathbf{r},t),\mathbf{m}(\mathbf{r},t)$ の関数と置くことによって統一的に計算することが出来る。なお上記の磁気歪について体積歪項が含まれていないが、この効果は eigen 歪内の $p_k(\mathbf{r},t)$ 依存項にすでに含まれている。反磁場エネルギー $E_d$ は磁気モーメント間の双極子-双極子相互作用に起因するエネルギーで、長距離力であるので、反磁場 $\mathbf{h}_d(\mathbf{r})$ はフーリエ空間にて数値計算される場合が多い。以上から、系の全自由エネルギーをまとめると、

$$G_c=\int_{\mathbf{r}}\left[\Delta G_c^{\beta\to\beta'}\{s(\mathbf{r},t),p_i(\mathbf{r},t)\}\right]d\mathbf{r}$$

$$E_{surf} = \int_{\mathbf{r}} \left[ \kappa_s |\nabla s|^2 + \sum_{i=1}^{3} \kappa_p |\nabla p_i|^2 + A\left\{ |\nabla m_1(\mathbf{r},t)|^2 + |\nabla m_2(\mathbf{r},t)|^2 + |\nabla m_3(\mathbf{r},t)|^2 \right\} \right] d\mathbf{r}$$

$$E_{str} = \frac{1}{2}\int_{\mathbf{r}} C_{ijkl}\{\varepsilon_{ij}^c(\mathbf{r},t) - \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t)\}\{\varepsilon_{kl}^c(\mathbf{r},t) - \varepsilon_{kl}^0(\mathbf{r},t)\}d\mathbf{r} - \sigma_{ij}^a \bar{\varepsilon}_{ij}^c, \quad \varepsilon_{ij}^0(\mathbf{r},t) = \varepsilon_{ij}^0\{s(\mathbf{r},t), p_k(\mathbf{r},t), \mathbf{m}(\mathbf{r},t)\}$$

$$E_{mag} = E_{an} + E_d + E_{ext}$$

のように総合的に表現できることがわかる。この関数式を用いて、発展方程式を計算することによって、磁場中における組織変化過程をシミュレーションすることが可能である。

## ４．おわりに

以上、電場や磁場が関与する場合の材料組織形成における全自由エネルギーの定式化について重点的に説明した。磁場中の組織形成では、相変態,応力場および磁場が複雑にからみあって組織形成が進行するので、組織の安定性や組織変化過程を議論するためには、相変態,弾性場および磁場に関連したエネルギーや力場を１つの枠組みにて必要十分な精度で記述する必要がある。従来これらの分野（すなわち、CALPHAD, マイクロメカニクス、マイクロマグネティクスの分野）は材料科学において各論的に発展してきた傾向にあるが、実際の磁場中相変態・組織形成の解析にはこれら全てが同時に必要である。

## 参考文献

(1) J.Wang, S-Q.Shi, L-Q.Chen, Y. Li, T-Y. Zhang; Acta Mater., **52**(2004), 749.
(2) 徳永正晴：「誘電体」, 培風館, (1991)
(3) 中村輝太郎編著：「強誘電体と構造相転移」, 裳華房,(1988).
(4) D.V.Berkov, K.Ramstock and A.Hubert: Phys.Stat.Sol., **137**(1993), pp.207-25.
(5) A.Hubert and R.Schafer: "*Magnetic Domains -The Analysis of Magnetic Microstructure*", Springer, (1998).
(6) H.Kronmüller and M.Fähnle: "*Micromagnetism and the Microstructure of Ferromagnetic Solid* ", Cambridge univ. press, (2003).
(7) T.Koyama and H.Onodera: Metals and Materials International, **10**(2004),321.

************************************* 参考 ****************************************

### 飽和磁化（自発磁化）の秩序変数依存性について

飽和磁化（自発磁化）$M_s$ は、通常、秩序変数（濃度、温度、規則度等）の関数である。特に、Thermo-Calc 等の CALPHAD 関連の熱力学的データベースには、強磁性体合金の自発磁化とキュリー温度が組成の関数としてデータ化されている[7]ので、これを利用することによって $M_s$ を秩序変数の関数式として表現することが出来る。磁気エネルギー変化の絶対値自体は、他のエネルギーと比較して通常はそれほど大きなものではない。しかしキュリー点近傍において、$M_s$ の秩序変数による微分値が急激に増大するので、この微分項が影響するエネルギーを扱う際には注意を要する。この効果が顕著に現れる項が、双極子-双極子相互作用エネルギー項で、例えば $M_s$ が組成 $c(\mathbf{r},t)$ の関数にて、

$$M_s\{c(\mathbf{r},t)\} = M_s(c_0) + \left(\frac{\partial M_s}{\partial c}\right)_{c=c_0} \{c(\mathbf{r},t) - c_0\}, \qquad \mathbf{M}(\mathbf{r},t) = M_s\{c(\mathbf{r},t)\}\mathbf{m}(\mathbf{r},t)$$

と線形近似される場合（$c_0$ ：合金組成)、双極子-双極子相互作用エネルギーは、相互作用関数を $W(\mathbf{r}-\mathbf{r}')$ として、

$$\int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'}\mathbf{M}(\mathbf{r},t)W(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{M}(\mathbf{r}',t)d\mathbf{r}'d\mathbf{r}=\int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'}M_s\{c(\mathbf{r},t)\}M_s\{c(\mathbf{r}',t)\}\mathbf{m}(\mathbf{r},t)W(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{m}(\mathbf{r}',t)d\mathbf{r}'d\mathbf{r}$$
$$=M_s^2(c_0)\int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'}\mathbf{m}(\mathbf{r},t)W(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{m}(\mathbf{r}',t)d\mathbf{r}'d\mathbf{r}$$
$$+\left(\frac{\partial M_s}{\partial c}\right)^2_{c=c_0}\int_{\mathbf{r}}\int_{\mathbf{r}'}\{c(\mathbf{r},t)-c_0\}\{c(\mathbf{r}',t)-c_0\}\mathbf{m}(\mathbf{r},t)W(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\mathbf{m}(\mathbf{r}',t)d\mathbf{r}'d\mathbf{r}$$

にて与えられる。右辺第１項が通常のスタティックな双極子-双極子相互作用である。拡散変態では、$\{c(\mathbf{r})-c_0\}$が時間発展するので、第２項が濃度変動量に起因するダイナミックな双極子-双極子相互作用の項となる。キュリー点近傍の組成では、$(\partial M_s/\partial c)^2$が非常に大きくなるので、この第２項は組織変化に大きく影響する（相変態に寄与するエネルギーが第１項の正味の磁気エネルギーではなく、第２項であることに注意）。また興味深い点は、この項において$(\partial M_s/\partial c)^2$のように、磁化の変化率$\partial M/\partial c$の自乗になっているので、$\partial M/\partial c$の符号には無関係になり、析出によって磁化が増加する場合であっても減少する場合であっても、双極子-双極子相互作用の効果は同一になる。