# 交換スティフネス定数について

by T.Koyama

## １．交換エネルギーの定式化

スピンもしくはスピンの集合体（磁気モーメント）である$\mathbf{s}_i$と$\mathbf{s}_j$の間の交換エネルギーは、$J$を交換積分として、

$$w_{ij} = -2J\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j$$

にて与えられる。$\mathbf{s}_i$は位置$\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$におけるスピンもしくく磁気モーメントである（ベクトルである点に注意）。ベクトル$\mathbf{s}_i$と$\mathbf{s}_j$の方向を表す単位ベクトルをそれぞれ$\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}'$とすると、

$$\mathbf{s}_i = s\boldsymbol{\alpha}, \quad \mathbf{s}_j = s\boldsymbol{\alpha}'$$

である。$\boldsymbol{\alpha}, \boldsymbol{\alpha}'$は位置の関数

$$\boldsymbol{\alpha}(x_i, y_i, z_i), \quad \boldsymbol{\alpha}'(x_j, y_j, z_j)$$

であり、$\boldsymbol{\alpha}'(x_j, y_j, z_j)$を$\boldsymbol{\alpha}(x_i, y_i, z_i)$を中心にテイラー展開すると、

$$\begin{aligned}\boldsymbol{\alpha}'(x_j, y_j, z_j) = \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i) &+ \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j - x_i) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial y}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j - y_i) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial z}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j - z_i) \\ &+ \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j - x_i)^2 + \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j - y_i)^2 + \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j - z_i)^2\right\} + \cdots\end{aligned}$$

を得る。これより、

$$\mathbf{s}_i = s\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)$$

$$\mathbf{s}_j = s\boldsymbol{\alpha}(x_j, y_j, z_j) = s\left[\begin{aligned}&\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j - x_i) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial y}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j - y_i) + \left(\frac{\partial \boldsymbol{\alpha}}{\partial z}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j - z_i) \\ &+ \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j - x_i)^2 + \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j - y_i)^2 + \left(\frac{\partial^2 \boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j - z_i)^2\right\} + \cdots\end{aligned}\right]$$

であるから、$\mathbf{s}_i$と$\mathbf{s}_j$が平行の場合を基準として、$\mathbf{s}_i$と$\mathbf{s}_j$の角度が変化し場合の交換エネルギーの変化量は、上記のテーラー展開を２次まで考慮して、

$$
\begin{aligned}
\Delta w_{ij} &= -2J\sum_{j=1}^{Z}(\mathbf{s}_i\cdot\mathbf{s}_j-\mathbf{s}_i\cdot\mathbf{s}_i) = -2J\sum_{j=1}^{Z}\{s\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot s\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_j)-s\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot s\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\} = -2Js^2\sum_{j=1}^{Z}\{\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_j)-1\} \\
&= -2Js^2\sum_{j=1}^{Z}\left[\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left\{\begin{array}{l}\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)+\left(\dfrac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j-x_i)+\left(\dfrac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial y}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j-y_i)+\left(\dfrac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial z}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j-z_i) \\ +\dfrac{1}{2}\left\{\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j-x_i)^2+\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j-y_i)^2+\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j-z_i)^2\right\}\end{array}\right\}-1\right] \\
&= -2Js^2\sum_{j=1}^{Z}\left[\begin{array}{l}\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j-x_i)+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial y}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j-y_i)+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial z}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j-z_i) \\ +\dfrac{1}{2}\left\{\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j-x_i)^2+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j-y_i)^2+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j-z_i)^2\right\}-1\end{array}\right] \\
&= -Js^2\sum_{j=1}^{Z}\left\{\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(x_j-x_i)^2+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(y_j-y_i)^2+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i}(z_j-z_i)^2\right\} \\
&= -Js^2\left\{\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i}\sum_{j=1}^{Z}(x_j-x_i)^2+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i}\sum_{j=1}^{Z}(y_j-y_i)^2+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i}\sum_{j=1}^{Z}(z_j-z_i)^2\right\} \\
&= -2a^2Js^2\left\{\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i}+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i}+\boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\dfrac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i}\right\}
\end{aligned}
$$

にて与えられる。ここで、位置に関する奇関数部分は和の対称性から相殺される。いま立方対称を考えると、

$$
\sum_{j=1}^{Z}(x_i-x_j)^2=\sum_{j=1}^{Z}(y_i-y_j)^2=\sum_{j=1}^{Z}(z_i-z_j)^2
$$

が成立し、また $j$ 位置について最近接原子対のみを考慮すると、格子定数を $a$ として

$$
\begin{aligned}
&\sum_{j=1}^{6}(x_i-x_j)^2=2a^2,\quad \text{(for SC)} \\
&\sum_{j=1}^{12}(x_i-x_j)^2=8\frac{a^2}{4}=2a^2,\quad \text{(for fcc)} \\
&\sum_{j=1}^{8}(x_i-x_j)^2=8\frac{a^2}{4}=2a^2,\quad \text{(for bcc)}
\end{aligned}
$$

となり、全て $2a^2$ となる。磁気モーメントの場合は空間を単純立方格子上に分割し、$a$ はその分したブロックサイズとなる。$n$ は単位胞内の原子数である（磁気モーメントでは分割ブロック内の原子数)。

以上から単位体積当たりの交換エネルギー変動量は、

$$
\begin{aligned}
w &= \frac{1}{2}\frac{n}{a^3}\Delta w_{ij} = -\frac{n}{2a^3}2a^2 J s^2 \left\{ \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i} + \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i} + \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i} \right\} \\
&= -\frac{nJs^2}{a}\left\{ \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right)_{\mathbf{r}_i} + \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right)_{\mathbf{r}_i} + \boldsymbol{\alpha}(\mathbf{r}_i)\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right)_{\mathbf{r}_i} \right\} \\
&= -\frac{nJs^2}{a}\left\{ \boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\right) + \boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial y^2}\right) + \boldsymbol{\alpha}\cdot\left(\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial z^2}\right) \right\} \\
&= \frac{nJs^2}{a}\left\{ \left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial z}\right)^2 \right\} \\
&= A\left\{ \left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial z}\right)^2 \right\}
\end{aligned}
$$

にて計算される。ここで、

$$
A = \frac{nJs^2}{a}
$$

であり、$A$ は交換スティフネス定数と呼ばれる。また $\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\alpha} = 1$ の両辺を $x$ にて 2 階微分すると、

$$
\begin{aligned}
&\boldsymbol{\alpha}\cdot\boldsymbol{\alpha} = 1 \\
&\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\cdot\boldsymbol{\alpha} + \boldsymbol{\alpha}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x} = 0 \\
&\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2}\cdot\boldsymbol{\alpha} + \frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x} + \frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\cdot\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x} + \boldsymbol{\alpha}\cdot\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2} = 0 \\
&\therefore\ \boldsymbol{\alpha}\cdot\frac{\partial^2\boldsymbol{\alpha}}{\partial x^2} = -\left(\frac{\partial\boldsymbol{\alpha}}{\partial x}\right)^2
\end{aligned}
$$

であるので、この関係式も用いた。

## ２．数値データ

モル体積を $V_m$ として、$A$ は

$$
A = \frac{nJs^2}{a}V_m = \frac{nJs^2}{a}\frac{a^3 N_a}{n} = Js^2 a^2 N_a
$$

と変形できる。純 Fe について、

$$
\begin{aligned}
&\alpha\text{-Fe},\ \ \mathbf{s} = 1 \rightarrow J = 2.16\times10^{-21}[J] \\
&a = 0.28664\times10^{-9}[m],\quad n = 2
\end{aligned}
$$

であるので、$A$ の値は

$$A = \frac{nJs^2}{a} = 1.5071\times10^{-11} \cong 1.5\times10^{-11}\left[\frac{\mathrm{J}}{\mathrm{m}}\right]$$

$$A = Js^2a^2N_a = 1.06837\times10^{-16} \cong 1.07\times10^{-16}\left[\frac{\mathrm{J\cdot m^2}}{\mathrm{mol}}\right]$$

と計算される。磁気モーメントの場合は、$a$ は分割ブロックサイズ $b_1$、および $n$ はブロック内の原子数 $n_1$ であるので、格子定数 $a$ および単位胞内原子数 $n$ と、

$$\left(\frac{b_1}{a}\right)^3 n = n_1$$

の関係が成立し、

$$A = \frac{n_1Js^2}{b_1}V_m = \left(\frac{b_1}{a}\right)^3 n\frac{Js^2}{b_1}\frac{a^3N_a}{n} = b_1^2Js^2N_a = (1.3003\times10^3)b_1^2 \cong (1.3\times10^3)b_1^2\left[\frac{\mathrm{J\cdot m^2}}{\mathrm{mol}}\right]$$

となる。