

Brillouin 関数の導出

ボルツマン因子で各 M_J 状態の占有割合を足しあげて、

$$M = \frac{-Ng\mu_B \sum_{M_J=-J}^J M_J \exp\left(\frac{-g\mu_B M_J H}{k_B T}\right)}{\sum_{M_J=-J}^J \exp\left(\frac{-g\mu_B M_J H}{k_B T}\right)}$$

が得られる。 M_J に関する和を実行してブリルアン関数を求めよう。

まず、分母から考えると、 $-J$ から J までの和は、 $a = \mu H/k_B T = gJ\mu_B H/k_B T$ と置くと、

$$\begin{aligned} \sum_{M_J=-J}^J \exp(-M_J a / J) &= \frac{\exp(a) - \exp(-(J+1)a/J)}{1 - \exp(-a/J)} = \frac{\exp\left(\frac{2J+1}{2J}a\right) - \exp\left(-\frac{2J+1}{2J}a\right)}{\exp(a/2J) - \exp(-a/2J)} \\ &= \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}a\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}a\right)} \end{aligned}$$

一方、分子の方は、

$$\sum_{M_J=-J}^J M_J \exp(-M_J a / J) = -J \frac{\partial}{\partial a} \sum_{M_J=-J}^J \exp(-M_J a / J)$$

と書けるので、分母の級数和の結果を用いて、

$$\begin{aligned} \sum_{M_J=-J}^J M_J \exp(-M_J a / J) &= -J \frac{\partial}{\partial a} \frac{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}a\right)}{\sinh\left(\frac{1}{2J}a\right)} \\ &= -J \frac{\frac{2J+1}{2J} \cosh\left(\frac{2J+1}{2J}a\right) \sinh\left(\frac{1}{2J}a\right) - \frac{1}{2J} \cosh\left(\frac{1}{2J}a\right) \sinh\left(\frac{2J+1}{2J}a\right)}{\sinh^2\left(\frac{1}{2J}a\right)} \end{aligned}$$

が得られる。従って、磁化 M は、

$$\begin{aligned} M &= Ng\mu_B J \frac{\frac{2J+1}{2J} \cosh\left(\frac{2J+1}{2J}a\right) \sinh\left(\frac{1}{2J}a\right) - \frac{1}{2J} \cosh\left(\frac{1}{2J}a\right) \sinh\left(\frac{2J+1}{2J}a\right)}{\sinh^2\left(\frac{1}{2J}a\right)} \frac{\sinh\left(\frac{1}{2J}a\right)}{\sinh\left(\frac{2J+1}{2J}a\right)} \\ &= Ng\mu_B J \left\{ \left(\frac{2J+1}{2J} \right) \coth\left(\frac{2J+1}{2J}a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J}a\right) \right\} = Ng\mu_B J B_J(a) \end{aligned}$$

が得られる。ここで、ブリルアン関数 $B_J(a)$ は、 $a = \mu H/k_B T = gJ\mu_B H/k_B T$ の関数として、

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

で与えられる。

$a \ll 1$ ($k_B T \gg g\mu_B JH$) を満たすような高温領域では、

$$\begin{aligned} \coth x &= \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} \approx \frac{(1+x+\frac{x^2}{2!}+\frac{x^3}{3!}+\frac{x^4}{4!})+(1-x+\frac{x^2}{2!}-\frac{x^3}{3!}+\frac{x^4}{4!})}{(1+x+\frac{x^2}{2!}+\frac{x^3}{3!})-(1-x+\frac{x^2}{2!}-\frac{x^3}{3!})} = \frac{1+\frac{x^2}{2}+\frac{x^4}{24}}{x+\frac{x^3}{6}} \\ &= \frac{\frac{24+12x^2+x^4}{24}}{\frac{6x+x^3}{6}} = \frac{24+12x^2+x^4}{x(24+4x^2)} = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3} \frac{8+x^2}{8+4x^2/3} \right) = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{x^2}{3} \left(1 - \frac{x^2/3}{8+4x^2/3} \right) \right) \\ &\approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3} \end{aligned}$$

と近似できるので、

$$\begin{aligned} B_J(a) &\approx \frac{2J+1}{2J} \left(\frac{1}{\frac{2J+1}{2J}a} + \frac{2J+1}{6J}a \right) - \frac{1}{2J} \left(\frac{2J}{a} + \frac{1}{6J}a \right) = \left(\frac{1}{a} + \frac{(2J+1)^2}{12J^2}a \right) - \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{12J^2}a \right) \\ &= \frac{(2J+1)^2}{12J^2}a - \frac{1}{12J^2}a = \frac{4J^2+4J+1-1}{12J^2}a = \frac{J+1}{3J}a \end{aligned}$$

従って、磁化は、

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+1}{3J} \frac{g\mu_B J}{k_B T} H = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} H$$

と、温度の逆数に比例する、キュリー則が得られる。

Brillouin 関数の導出 2

g -因子が g で、角運動量 J を持つ磁気モーメントの N 個の集団の全磁気モーメントを表す Brillouin 関数を求める。分配関数 Z 、 $F = -k_B T \log Z$ 、 $N\mu = -\partial F / \partial T$ を用いて、

$$Z = \left\{ \frac{\sinh\left(\frac{g\mu_B(J+1/2)H}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)} \right\}^N$$

を $N\mu = k_B T \frac{\partial}{\partial H} \log Z$ に代入して、

$$\begin{aligned} N\mu &= Nk_B T \frac{\partial}{\partial H} \log \left\{ \frac{\sinh\left(\frac{g\mu_B(J+1/2)H}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= Nk_B T \frac{\partial}{\partial H} \left\{ \log \left[\sinh\left(\frac{g\mu_B(J+1/2)H}{k_B T}\right) \right] - \log \left[\sinh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right) \right] \right\} \\ &= Nk_B T \left\{ \frac{\frac{g\mu_B(J+1/2)}{k_B T} \cosh\left(\frac{g\mu_B(J+1/2)H}{k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g\mu_B(J+1/2)H}{k_B T}\right)} - \frac{\frac{g\mu_B}{2k_B T} \cosh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)}{\sinh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)} \right\} \\ &= Ng\mu_B J \left\{ \frac{(2J+1) \cosh\left(\frac{g\mu_B(J+1/2)H}{k_B T}\right)}{2J \sinh\left(\frac{g\mu_B(J+1/2)H}{k_B T}\right)} - \frac{\cosh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)}{2J \sinh\left(\frac{g\mu_B H}{2k_B T}\right)} \right\} \end{aligned}$$

ここで、

$$a = \frac{\mu H}{k_B T} = \frac{g\mu_B J H}{k_B T}$$

と置くと、

$$= Ng\mu_B J \left\{ \frac{(2J+1)}{2J} \coth\left(\frac{(2J+1)}{2J} a\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{1}{2J} a\right) \right\} = Ng\mu_B J B_J(a)$$

が得られる。