

### §47. 2原子分子の回転

・解離エネルギー低く、温度が高くなるほど下る。

→ G.S. が考慮。

・  $2\pi^{\circ} - S = 0$ 、分子軸を用いた軌道角運動量  $A = 0, \pm 180^{\circ}$  で

・ 2原子分子の準位は、解離した原子の準位準位と

(電子E) + (回転E) + (分子内の核の運動E) で表される。

$$\text{Spin Singlet 状態} \quad E_{nk} = \underbrace{E_0}_{\text{電子E}} + \underbrace{\hbar\omega(v+\frac{1}{2})}_{\text{振動量子数}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2I} k(k+1)}_{\text{回転量子数}}$$

$$I = m' r_0^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 \quad (r_0: \text{平衡位置} \approx \text{核間距離})$$

$$(分子配位数) \quad Z = e^{-\frac{E}{T}} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}}$$

$$T = T^{\text{rot}} \quad Z_{\text{rot}} = \sum_{k=0}^{\infty} (2k+1) e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2IT} K(K+1)}$$

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T} (v+\frac{1}{2})}$$

∴ 例題1、自由E (42.2), (45.2) まで。

並進運動  $F_{\text{trans.}}$

$$F = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \bar{Z} \right] = -NT \ln \left[ \frac{eV}{N} \left( \frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \right] + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}} + N\epsilon_0$$

$(m = m_1 + m_2)$

气体の全熱容量  $C_v = C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}} + C_{\text{vib}}$

$$C_p = C_v + R$$

計算式。

$$C_{\text{rot}} = \hbar (2J+1)$$

① 回転自由度の計算

$$K(k+1) = 3$$

(P)  $T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$  のとき、 $K(K+1)$  の大きさは  $3$  である。

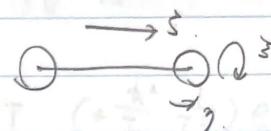
すなはち、分子の回転は準古典的とみなすことができる。

$$Z_{\text{rot}} = \int e^{-\frac{E(M)}{T}} d\tau_{\text{rot}} \quad (\text{角運動量 } E(M) : M \in \text{自然数} - \text{(古典的表式)})$$

$(\beta, \gamma, \delta)$ : 分子座標系

と定義する。

$$E(M) = \frac{1}{2I} (M_\beta^2 + M_\gamma^2)$$



$$\text{したがって } d\tau_{\text{rot}} = \frac{d\phi_\beta d\phi_\gamma}{(2\pi\hbar)^2} \quad \text{である。}$$

$$= \frac{d\phi_\beta}{(2\pi\hbar)^2} \quad (d\phi_\beta: \text{立位角})$$

積分範囲は  $0 \sim 2\pi$

F. 2.

$$Z_{\text{rot}} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{1}{2T} (M_\beta^2 + M_\gamma^2)} dM_\beta dM_\gamma$$

$$S = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \cdot (\sqrt{2T\pi})^2 = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2} \cdot 2T\pi = \frac{2T\pi}{\hbar^2}$$

F. 1.

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln \left( \frac{2T\pi}{\hbar^2} \right) = -NT \ln T - NT \ln \left( \frac{2\pi}{\hbar^2} \right)$$

ここで、 $C_{\text{rot}} = 1$ 。これは自由度  $2 = \frac{1}{2} \times 2 \times 3$  である。

等分配則によると  $C_{\text{rot}} = 1$ 。

$$\text{化学定数 } \beta_{\text{rot}} = \ln \left( \frac{2\pi}{\hbar^2} \right)$$

では  $\epsilon = ?$

この温度  $\hbar = 1.2 \times 10^{-34} \text{ J s}$  の運動部を考慮して  $T = 2 \times 10^{-3} \text{ K}$  とする。

$$\therefore \epsilon = 2 \times 10^{-3} \text{ K} \quad C_V = C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}} = \frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2}, \quad C_P = \frac{7}{2}$$

(1) 低温極限 ( $T \ll \frac{\hbar^2}{2I}$ )

ground connted

$2\alpha$  最初の 2 項を  $\approx$  で置換する

$$P \propto \mathcal{D}(E_N)$$

$$\times e^{-\beta(E_N - \mu_N)}$$

$$Z_{\text{rot}} \approx 1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}}$$

$$\ln(1+x) \approx x$$

$$F' = F_{\text{rot}} \approx -NT \ln(1 + 3e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}}) \approx -NT \cdot 3e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}}$$

$$F' = -NT \left( -\frac{\partial F}{\partial T} \right) = -NT \left( -\frac{\partial}{\partial T} \left( -3N e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} + 3NT \cdot \left( +\frac{\hbar^2}{I} \cdot \frac{1}{T^2} \right) e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} \right) \right)$$

$$= 3N e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} \left( 1 + \frac{\hbar^2}{IT} \right) = \frac{3N \hbar^2}{IT} e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} \left( \frac{IT}{\hbar^2} + 1 \right)$$

$$C_{\text{rot}} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{\partial}{\partial T} (F + TS) = \frac{\partial}{\partial T} \left( -3NT e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} + 3N \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} \left( \frac{IT}{\hbar^2} + 1 \right) \right)$$

$$F = U - TS$$

$$= 3N \left( -e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} + T \cdot \frac{-\hbar^2}{T^2 I} e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} + \cancel{\frac{\hbar^2}{I} + \frac{\hbar^2}{T^2 I} e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}}} + \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} + \frac{\hbar^2}{I} e^{-\frac{\hbar^2}{T^2}} \left( \frac{IT}{\hbar^2} + 1 \right) \right)$$

$$= 3N \left( \frac{\hbar^2}{IT} \right)^2 e^{-\frac{\hbar^2}{IT}}$$

$S \rightarrow 0, C_{\text{rot}} \rightarrow 0 (T \rightarrow 0)$  つまり、低温では単原子気体と同じようになる。

$$D_2(1+1) = \begin{cases} 1 & T = \frac{1}{2} \\ 0 & T = \frac{1}{4} \end{cases}$$

• 18 課題 (1) の不正解

• 18 課題 (2) の不正解

§48 同種原子からなる分子の2原子系、分子の回転

Rmk

- 原子の位置を入力として配位子同一の状態である。
- $\rightarrow S_{\text{rot}} = \ln \frac{1}{T^2} 2^n \pi^3 \quad (2_{\text{rot}} \rightarrow \frac{1}{2} 2_{\text{rot}})$

① 水素の2原子同位体  $H_2, D_{2,1}$  注目

水素分子。G.S.  $1^1S_g^+$  の回転準位は  $K$  の偶奇 2<sup>n</sup> 種進度をもつ。

- 核スピンが半整数 ( $i = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots$ ) のとき

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i+1}{2i+1}$$

整数のみ

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \quad g_u = \frac{i}{2i+1}$$

命題

$H_2 (i=\frac{1}{2}) : \begin{cases} \text{奇数} & g_u = \frac{3}{4} \\ \text{偶数} & g_g = \frac{1}{4} \end{cases}$

左の  $g_g$  は偶数の核スピンと矛盾。  
右の  $g_u$  は奇数の核スピンと矛盾。

$$D_2 (i=1) : \begin{cases} \text{奇数} & g_g = \frac{2}{3} \\ \text{偶数} & g_u = \frac{1}{3} \end{cases}$$

分配関数は次のよう修正

$$2_{\text{rot}} = g_g 2_g + g_u 2_u$$

$$T=T^2 \cup 2_g = \sum_{k=0,2,\dots} (2k+1) e^{-\frac{T^2}{2I^2} k(k+1)}$$

$$2_u = \sum_{k=1,3,\dots} (2k+1) e^{-\frac{T^2}{2I^2} k(k+1)}$$

• 自由エネルギー  $F_{\text{rot}} = -NT \ln(g_g 2g + g_u 2u) \geq 0$ ,

• 高温で  $2g \approx 2u \approx \frac{1}{2} 2_{\text{rot}} = \frac{T}{k^2}$

•  $T \rightarrow 0$  で  $2g \rightarrow 1, 2u = 0$ , つまり单原子分子は  $(3, 3)$ ,

$$C_{\text{rot}} = 0, S_{\text{muc}} = \ln g_g \geq 0$$

• 熱平衡で  $10^7 \text{ H}_2$  と  $10^7 \text{ D}_2$  の分子数が Boltzmann 分布で

$$\alpha_{\text{H}_2} = \frac{N_{\text{ortho H}_2}}{N_{\text{para H}_2}} = \frac{g_u 2u}{g_g 2g} = \frac{3 2u}{2g}$$

$$\frac{1}{x_{\text{D}_2}} = \frac{N_{\text{ortho D}_2}}{N_{\text{para D}_2}} = \frac{g_g 2g}{g_u 2u} = \frac{2 2g}{2u}$$

です。

$T: 0 \sim \infty$  で  $\alpha_{\text{H}_2}: 0 \rightarrow 3, x_{\text{D}_2}: 0 \rightarrow \frac{1}{2}$  へと变る,

$T=0$  のとき  $K=0$ . つまり純粹な  $(10^7 \text{ H}_2, 10^7 \text{ D}_2)$  です。

Rank 1 (分子の平衡実験) で  $\text{H}_2 \leftrightarrow (10^7 \text{ D}_2)$  の入出力から  $\alpha = 1$  です。  
つまり水素と  $\text{D}_2$  が混在します。

$\alpha = \infty$  (純粹な  $\text{H}_2, (10^7 \text{ D}_2)$ ) のとき,

$$\frac{2u}{2g} \gg 1 \quad \text{である} \Rightarrow F_{\text{rot}} \approx -NT \ln g_u 2u$$

$$\text{ただし} \quad T \ll k_B \left( \frac{k^2}{2IT} \gg 1 \right) \quad \text{である} \Rightarrow 2u \approx 3e^{-\frac{k^2}{IT}} \approx 2 \text{ 附近}.$$

J-2.

$$F_{\text{rot}} \approx -NT \ln 3g_u e^{-\frac{k^2}{IT}} = \frac{k^2}{I} N - NT \ln 3g_u$$

$$S_{\text{rot}} = -\frac{\partial F}{\partial T} = N \ln 3g_u$$

$$J-1. \quad \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} (F + TS) = -N \ln 3g_u + N \ln 3g_u = 0$$

## §49. 2原子分子气体, 原子の振動.

Rmk) 回転する2原子の温度  $T'$  も平均高い温度  $T$  で振動するところ.

$$\frac{\hbar\omega}{k} \sim 6100 \text{ K (Hz)} \quad \text{cf) } \frac{\hbar^2}{2kI} \sim 85.4 \text{ K (Hz)}$$

$$\frac{\hbar\omega}{2} = E_0 = \text{分子エネルギー}$$

$$E_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega}{T} n} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}}$$

F'の自由エネルギー

$$F_{vib} = HT \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}})$$

$$I = T \partial F / \partial T$$

$$S = -N \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}) + NT \cdot \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \cdot \frac{\hbar\omega}{T^2}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}} = -N \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}) + \frac{N \hbar\omega}{T} \cdot \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$$

$$I = T \partial S / \partial T$$

$$E_{vib} = F + TS = \frac{f \hbar\omega}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1}$$

$$E_{vib} = F + TS = NT$$

熱容量  $I$

$$C_{vib} = \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{1}{T^2} \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1\right)^2} \quad \text{2つめ?}$$

低温  $\frac{\hbar\omega}{T} \gg 1$  のとき  
 $(\ln(1+x) \approx x)$

$$F_{vib} \approx -NT \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}, \quad C_{vib} \approx \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \cdot e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}$$

$$(e^{\frac{\hbar\omega}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\hbar\omega}{T}})$$

高温 ( $\hbar\omega \ll T$ ) 2.1.7

専用

$$F_{vib} = NT \ln \left( 1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}} \right) = NT \ln \left( 1 - \left( 1 - \frac{\hbar\omega}{T} + \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \right) + \dots \right)$$

$$= NT \ln \left[ \frac{\hbar\omega}{T} \left( 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\hbar\omega}{T} \right) - \dots \right) \right] = NT \ln \hbar\omega - NT \ln T + NT \ln e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}$$

→ (復元 Taylor 展開)

$$= -NT \ln T + NT \ln \hbar\omega - N \frac{\hbar\omega}{2} - \star$$

$$\text{2.1.7. } F_{vib} = 1. \quad S_{vib} = -\ln \hbar\omega.$$

1.0.1.

$$\therefore \text{算出} 2.1.7 \quad C_v = \frac{C_{trans}}{2} + C_{rot} + C_{vib} = \frac{7}{2}, \quad C_p = C_v + 1 = \frac{9}{2}$$

$$\text{化學定數子 } \zeta = \zeta_{trans} + \zeta_{rot} + \zeta_{vib} = \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} + \ln \frac{(2I)}{\hbar^2} - \ln \hbar\omega.$$

$$= \ln \left( \frac{m}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \frac{(2I)}{\hbar^2} \cdot \frac{1}{\hbar\omega} = \ln \left[ \frac{(2I)}{4\pi m \hbar^6} \left( \frac{m}{2\pi} \right)^{3/2} \right]$$

( $T = T = 1$  同種の分子 (2) の場合.) 2.1.8.

$$I = f \cdot T^0 - \star \quad S = N \ln T + N - N \ln \hbar\omega \quad \text{2.1.9. } I \neq 0 \text{ の場合}$$

$$E_{vib} = F + TS = NT - \frac{N \hbar\omega}{2}$$

→ 点分子の  $E$  の実質は  $S$  と  $N$  の和である.

☆ 2.1.10. 方法 2.1.7 と 2.1.8.

$\hbar\omega \ll T$  の場合  $S = 3/2$  の式を用いて準古典的近似.

古典的 2.1.7

$$E_{vib}(p, \delta) = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} \delta^2$$

$$2.1.10. \text{ 分配関数 } Z_{vib} = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{E_{vib}}{T}} dp d\delta = \frac{1}{2\pi\hbar} \sqrt{2m\hbar\omega} \sqrt{\frac{2\pi T}{m\omega^2}}$$

$$= \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot 2\pi \frac{T}{\omega} = \frac{T}{\hbar\omega}$$

二項式定数項  $-\frac{N\hbar\omega}{2}$  を除く  $I = \frac{1}{2}\hbar\omega$  の式.

50. 2原子分子气体、電子の角運動量  $\alpha$  えりよう.

•  $G, S, \alpha$  が非対称の軌道角運動量  $\alpha$ , また  $S$  は分子の電子を表す.  
 $\Delta = 0$  の電子項は 2 重に縮退 (回転方向が軸に対して 2 種類).  
 $\rightarrow$  化学反応  $\Sigma_A = \ln 2^{(2S+1)^2 + 1}$  通り.

$\Delta = 0, S \neq 0$  の場合,  $2S+1$  の項は分裂、微細構造 ( $1/2, 1/2$ )  $2S+1$  重縮退 ( $2^m$ )  
 $\Sigma = 2^m$  通り.  
 $\rightarrow \Sigma_S = \ln (2S+1)^2 + 1$  通り.

$S \neq 0, \Delta \neq 0$  の場合、熱力学量は元々から出でるまでは同じ電子、  
電子 2 重項のままである.

$$\text{J.2. } Z_{\text{el}} = g_0 + g_1 e^{-\frac{\epsilon}{T}} \quad (\text{J: 間隔})$$

$$\text{J.1. 自由エネルギー } F_{\text{el}} = -NT \ln (g_0 + g_1 e^{-\frac{\epsilon}{T}})$$

熱容量は  $(\frac{\partial}{\partial T})^2$

$$C_{\text{el}} = \frac{(\frac{\partial}{\partial T})^2}{(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\epsilon}{T}})(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\epsilon}{T}})}$$

熱力学的量は元々から出でるままである.

入出力軌道相互作用  $\Delta = \epsilon$  は、相対エネルギー差の電子状態は分裂する.

軌道角運動量の方向が 2 重項の場合、二重に異なる.

電子の回転の方向が分子の回転、振動によって決まる  $\Delta = \epsilon$  は、エネルギー差  $\Delta = \epsilon$  で分子の配分関数を構築すればよい.

## § 51. 分子分子の气体 (並進は通常他の分子と同一) .

### ① 回転.

Rmk) 槟性モーメントが下で、(回転量子数小小さい) ため、回転は  
つねに古典的である。

• 分子分子气体は

3> a 回転自由度と 3> a 主慣性モーメント  $I_1, I_2, I_3$  で、

回転エネルギー =

$$E_{\text{rot}} = \frac{M_1^2}{2I_1} + \frac{M_2^2}{2I_2} + \frac{M_3^2}{2I_3}$$

$$\text{F.2. 分配関数} Z_{\text{rot}} = \int e^{-\frac{E_{\text{rot}}}{T}} d\tau_{\text{rot}} \leq \frac{8\pi^2}{(2\pi\hbar)^3} (2\pi T)^{3/2} \sqrt{I_1 I_2 I_3}$$

(nは重複の数)

$$= \frac{(2T)^{3/2} \sqrt{\pi I_1 I_2 I_3}}{\alpha \hbar^3}$$

自由エネルギー =

$$F = -NT \ln \left[ \frac{(2T)^{3/2} \sqrt{\pi I_1 I_2 I_3}}{\alpha \hbar^3} \right] = -\frac{3}{2} NT \ln T - NT \ln \left[ \frac{\sqrt{8\pi I_1 I_2 I_3}}{\alpha \hbar^3} \right]$$

$$\text{F.2. } C_{\text{rot}} = \frac{3}{2}$$

分子の総上数並んである。2> a 回転自由度と 1> a 槟性モーメント

$$\hookrightarrow C_{\text{rot}} = 1 \left( = \frac{1}{2} \times 2 \right), S_{\text{rot}} = \ln \frac{2I}{\alpha \hbar^3} \quad (\alpha = \begin{cases} 2 & (\text{対称分子}) \\ 1 & (\text{非対称}) \end{cases})$$



### ② 扰動.

: 分子の 1> 2 原子分子と同一。

自由度  $\rightarrow$  しゃう ; n 原子 非線状分子  $\rightarrow r_{\text{vib}} = 3n - 6$

線状  $\rightarrow r_{\text{vib}} = 3n - 5$ .

$\hookrightarrow$  (自由度の数) = (基準振動の数). 各々は周波数  $\omega_\alpha$  の対応。

ただし  $\alpha, \alpha' \vdash 1 \sim 2 \omega_\alpha = \omega_{\alpha'} \vdash 7 \sim 8$ , 多重振動数  $\vdash 1 \sim 9$ .

Assum. 調和近似

振動 = 小さな変形

分配因数は各 mode a 様 (= 分子)

∴ 基準振動は相互に独立。(Fourier級数展開) = 式 (LT=11.3)

→ 振動 E は各モード振動 Ea 和

$$F.2. \text{ 自由 } E \text{ は } F_{Vib} = -NT \sum_a \ln(1 - e^{-\frac{\hbar\omega_a}{T}})$$

(∴ 各 mode (= 11.2 の) 累積振動は E は (11.3) で,  $n\hbar\omega$  の  $\frac{1}{n}$  乗 = )  
( $n=0, 1, \dots$ )

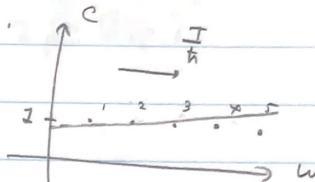
高温 ( $\hbar\omega_a \ll T$ ) のとき,  $F_{Vib} \approx +NT \sum_a \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{T}}} =$

$\propto$  各モード振動 C<sub>Vib</sub><sup>(a)</sup> =  $1 - \sum \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{T}}} = (49.6) \times 10^{-10} =$

•  $\omega$  が  $T_{\text{vib}}$  の倍数 = 散らばり子, 熱容量 =

$T_{\text{vib}}$  上昇 = 3k から 2 倍振動 = 2 倍上昇 =  $T_{\text{vib}}$

→  $T_{\text{vib}}$  の倍数 = 热容量は一定 = 固定子。



• 幾つかの振動が重なる、振動の個数 = 種類 = 程度

分子 =  $\frac{1}{2} N k T$  (例:  $E_1 = \frac{1}{2} N k T$ )

∴ 自由度 = 热容量 =  $\frac{1}{2} N k T$

•  $S = \ln(2S+1)$  (例:  $N_2, ClO_2$ )

Q. (核スピンの熱容量)

$$\frac{1}{2}(g_F d\mu + g_A d\mu) - \frac{1}{2}(d\mu + d\mu) = d\mu$$

$$= \frac{1}{2}(-g_F d\mu + g_A d\mu) - d\mu$$

$$= \frac{1}{2}(-g_F d\mu + g_A d\mu) - d\mu$$

## §52. 気体の磁性

・外部ジバ H 中の物体の特徴が分子磁気モーメント M によって決まる。

理想気体では  $M = N \bar{m}$ . ( $\bar{m}$ : 各粒子の磁気モーメント)

→  $m = \bar{m}N$  すなはち  $T = \frac{1}{2}kT$  は、稀薄気体理論では分子磁性を無視。

・ジバの  $\delta H = T \delta U + p \delta V$ ,  $T = \epsilon \hat{\tau}$  は Hamiltonian の  $\frac{1}{2}\hat{\tau}^2$  に  $\delta \hat{H} = \hat{M} \cdot \delta H$

(∴ (II) (45.3) 式の、外部ジバ中の電荷系 (= 磁場) Lagrangian)

附加項は  $L_H = m \cdot H$ ,  $\hat{\tau} = 2$ , (I) (40.7) 式。

$L = L_0 + L'$  ( $L'$  は (I) で  $\hat{\tau}$  に応じた Hamiltonian  $H = H_0 + H'$ )

( $= \text{?}$  (2). ( $H'$ )<sub>p,q</sub> =  $(-\hat{L})_{\frac{p}{2},q}$  と  $\hat{H}_H = -\hat{m} \cdot H$ )

$H \rightarrow \delta H$ ,  $\hat{H} \rightarrow \delta \hat{H}$  と  $\delta H = \delta H' + \delta H_H$  とする

したがって (15.11) 式,  $\lambda \in H \in \mathbb{C}$ ,  $M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V,N}$

(III) (113.2), (113.3) 式の、磁場中の原点 Hamiltonian は

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \bar{m} \cdot H + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_a (\vec{H} \times \vec{l}_{ra})^2 - \star$$

( $\hat{H}_0$ : ジバの  $\frac{1}{2}\hat{\tau}^2$  は a Hamiltonian, e, m,  $\vec{l}_{ra}$ : 電子の情報)

( $\bar{m} = -\beta(2\hat{\tau} + \hat{L})$ : 原点の "固有" 磁気モーメント)。

( $\beta = \frac{e\hbar}{2mc}$ : Bohr 磁子) ↳ (III) (113) 参照。

・ 第2項, 3項は運動項と並んで E 準位の補正を表す。

(H2 次方)。

$$\Delta \varepsilon_k = \varepsilon_k - \varepsilon_k^{(0)} = -A_k H - \frac{1}{2}B_k H^2.$$

$$A_k = (M_z)_{kk}, B_k = 2 \sum_{k'} \frac{|(M_z)_{kk'}|^2}{\varepsilon_{k'}^{(0)} - \varepsilon_k^{(0)}} - \frac{e^2}{4mc^2} \sum_a (x_a^2 + y_a^2)_{kk}$$

→ a 2項目 (= 83)  
2次運動

→ a 3項目 (= 83)  
1次運動

Assum:  $\alpha E_k \ll T$  など.

$$= \text{a} E_k \cdot (\text{配分函数})$$

$$Z_1 = \sum_k e^{-\frac{E_k}{T}} = \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k^{(0)} + \alpha E_k}{T}} \stackrel{J}{\approx} \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k^{(0)}}{T}} \left( 1 + \frac{A_k}{T} H + \frac{A_k^2 H^2}{2T^2} + \frac{B_k H^2}{2T} \right)$$

対称性より  $A = 0$  など

$$Z \approx \left[ 1 + \frac{H^2}{2T} \left( \frac{\bar{A}^2}{T} + \bar{B} \right) \right] \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k^{(0)}}{T}}$$

(これは Boltzmann 分布の平均)

( $k$  だけ固有磁場を  $-x$  方向と  $x$  方向を除く場合)

F.2. (4.14) 以下の自由エネルギー

$$F = -NT \ln \left[ \frac{e}{N} \left( 1 + \frac{H^2}{2T} \left( \frac{\bar{A}^2}{T} + \bar{B} \right) \right) \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k^{(0)}}{T}} \right]$$

F.2. 磁場を  $+H$  とする

$$M = \frac{-\partial F}{\partial H} = +N\chi \cdot \frac{\frac{d}{dH} \left( \frac{H}{T} \left( \frac{\bar{A}^2}{T} + \bar{B} \right) \right) \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k^{(0)}}{T}}}{\frac{d}{dH} \left[ 1 + \frac{H^2}{2T} \left( \frac{\bar{A}^2}{T} + \bar{B} \right) \sum_k e^{-\frac{\epsilon_k^{(0)}}{T}} \right]}$$

$$= \alpha N \chi H \quad (\chi := \frac{\bar{A}^2}{T} + \bar{B}) \quad 2^n \text{ 通り}.$$

(分子と  $T=1$  の確率分布率)

• 基底準位と励起準位で  $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots < \epsilon_n$  は基底準位は非常によく近い  $T$  で大きい。

$\rightarrow \bar{A}^2, \bar{B}$  は分子量  $k=0$  の  $T$  で  $\epsilon_1 < \epsilon_2 < \dots$

• つまり  $S=0, L=0$  ( $L=0$ : 軌道角運動量 0) でよい

(例: 離子) :  $\psi_1 = \psi_{112111} M_2$  の行列要素  $\neq 0$

$$\rightarrow A_0 = 0, B_0 = -\frac{e^2}{4mc^2} \sum_a (x_a^2 + y_a^2)$$

$$\therefore 2^n L=0, S=0, \psi_1 = \psi_{112111} w.f. 1 \text{ で } \psi_1 \text{ が } \psi_{112111} \text{ で } x_a^2 + y_a^2 = \frac{h^2}{3}$$

$$F.2. B_0 = -\frac{e^2}{4mc^2} \cdot \frac{2}{3} \sum_a (r_a^2)_{00} = -\frac{e^2}{6mc^2} \sum_a (r_a)^2_{00}$$

分子量、分子量  $\psi_1$  で  $T=1$  で  $\psi_1 = \psi_{112111}$