راه ساده‌تر برای می‌گیری Z'

Z' : بخشی از تابع پارتیشن که ناشی از برهمکنش‌های درونی مولکول است (برهمکنش اتم‌ها در مولکول، با مرکز جرم ثابت)

مولکول

این برهمکنش‌ها چگونه‌اند.

یک دسته از برهمکنش‌ها آن‌هایی‌اند که فاصله‌ی اتم‌ها را عوض نمی‌کنند (برهمکنش‌های صلب)

از هم

یک دسته هم آنهایی که خواص را عوض میکنند.

فرض (با توجه به این): انرژی پتانسیل مجموع

انرژی پتانسیل های گرانشی (ذاتی) است،

که هر یک از اینها تابع فاصله ذاتی از هم است.

حرکتهای صلب انرژی پتانسیل را عوض نمیکنند

حرکتهای ناصلب انرژی پتانسیل را عوض میکنند.

K: انرژی جنبشی

$E'_1 = E'_1(\text{صلب}) + E'_1(\text{ناصلب})$

$= K'_1(\text{صلب}) + K'_1(\text{ناصلب}) +$ انرژی پتانسیل-پریم ناصلب

$=$ مجموعی از کانه — مجموعی از کانه — از مکان

$\sum_{i,j} \frac{1}{2} L_i L_j (\Sigma^{-1})_{ij}$ ← ضرب‌های اقلیدسی تابع مکان

Σ تابع کوواریانس است.

دوران: $\frac{1}{2I} L^2$: L کانه‌ی رادیع، Σ کنتی‌ی جوانی

$E_1' = [A(\vec{r}_{\text{ها}}')]$ (بزرگ‌ترین) + $A_{\text{ناصف}}(\vec{r}_{\text{ها}}')$ (کوچک‌ترین)

+ انرژی پتانسیل برای ناصف $(\vec{r}_{\text{ها}}')$

انتگرال گیری از $e^{-\beta E_1'}$ برابر است با:

$$\int d^{\cdots} p' \; e^{-\beta \sum_{ij} A_{ij}(\vec{r}') p_i' p_j'}$$

A ماتریس $s \times s$ است:

$$= [\det(\frac{\beta A}{\pi})]^{-1/2} = \beta^{-\frac{s}{2}} [\det(\frac{A}{\pi})]^{-1/2}$$

این فرض اساسی است که مولکول از حالت تعادل بالاتر زیاد دور نمی‌شود.

(در حالی که در آن چنان زیاد است که انرژی پتانسیل نسبت به حالت تعادل زیاد

مثبت است، پس انحراف از تعادل بزرگ نیست.)

بسط انرژی پتانسیل اطراف تعادل

انرژی پتانسیل = (انرژی پتانسیل در تعادل) + (مشتق اول × انحراف) +

+ $\frac{1}{2}$ (مشتق دوم × انحراف به توان ۲) + ...

در نقطه‌ی تعادل مشتق اول انرژی پتانسیل صفر است.

پس دو تا جمله‌ای که نمی‌ماند از جمله‌ی صفر کردن برابر است

جمله‌ی مشتق دوم است.

پس با این تقریب، خودِ نوسان انرژی نسبت به حالت تعادل

نسبت به مکان هم درجه‌ی دو می‌شود

توجه: در نزدیکی جسمی هم تابع لگاریتم ظاهر میشود:

$$\sum_{i,j} A_{ij}(\vec{r}) p'_i p'_j$$

$$A_{ij} = (A_{ij})_0 + \sum_k (\partial_k A_{ij})(\Delta r')_k + \cdots$$

با فرض این که دامنه ریسنت، فروپاشی انرژی نسبت به تعادل کم است، $\Delta r'$ و $\Delta p'$ کوچک اند.

$$A p'^2 = A_0 p'^2 + (DA)(\Delta r')\, p'^2 + \cdots$$

A: مشتق

$A_0 p'^2$: 2 درجه

$(DA)(\Delta r')\, p'^2$: 3 درجه

صرف نظر از جزئیات شخص

اگر فقط عملیات با کمترین درجه نگه داشته شود

$$E'_1 = E'_{1_0} + E'_{1_2} + \cdots$$

صرف نظر کرد

E'_{1_0}: درجه صفر (بخش برخورد از نگاه)

E'_{1_2}: درجه 2 (بخش سکولار تانه)

$$Z'_1 = \int \frac{d^{3(k-1)}p \; d^{3(k-1)}r \; e^{-\beta E'_1}}{h^{3(k-1)}} \simeq$$

$$= e^{-\beta E'_{10}} \int \frac{d^{3(k-1)}p' \; d^{3(k-1)}(\Delta r)}{h^{3(k-1)}} e^{-\beta E'_{12}(p', \Delta r')}$$

E'_{12} يعتمد على

$$E'_{12}(p', \Delta r') = \sum_{i,j} A_{ij} x_i x_j$$

$\Delta r'$ و p' يعتمدان

$$Z_1' = e^{-\beta E_{10}'} \left[\det\left(\frac{\beta A}{\pi}\right)\right]^{-1/2}$$ (مستقل از β)

$$= e^{-\beta E_{10}'} \beta^{-5/2} \underbrace{\left[\det\left(\frac{A}{\pi}\right)\right]^{-1/2}}_{\text{(مستقل از } \beta\text{)}}$$

$$= e^{-\beta E_{10}'} \left(\frac{\beta}{\beta_0}\right)^{-5/2} (\beta_0)^{5/2}$$

$\beta_0 = 1$ قرار می‌دهیم

5: اندازه‌ی A: ماتریس A یک ماتریس 5×5 است.

$$Z_1 = \frac{V}{\lambda^3} Z_1' \qquad Z_1' = e^{-\beta E_{10}'} \left(\frac{\beta_0}{\beta}\right)^{3/2}$$

$$\lambda \propto T^{-1/2} \propto \beta^{1/2}$$

$$Z_1 = e^{-\beta E_{10}'} \beta^{-\frac{3}{2}-\frac{s}{2}} \quad (\beta \text{ :)})$$

$$\frac{U}{N} = -\frac{\partial}{\partial \beta}(\ln Z_1) = E_{10}' + \frac{\frac{3}{2}+\frac{s}{2}}{\beta}$$

$$\frac{U}{N} = E_{10}' + \left(\frac{3}{2}+\frac{s}{2}\right) k_B T$$

d: تعداد متغیر درجه‌ی آزادی انرژی جنبشی
(برای حرکت درونی ـ مکانیکی)
N اندازه‌ی ماتریس A

تعداد متغیرهای مکان و تکانه که در انرژی ظاهر شده‌اند.

هر درجه‌ی آزادی انرژی جنبشی $\leftarrow \frac{1}{2}k_BT$

تعداد متغیرهای درجه‌ی آزادی انرژی جنبشی (شامل حرکت مرکز جرم):
$3N+3$

انرژی جنبشی ناشی از حرکت مرکز جرم =

$$\frac{P_1^2 + P_2^2 + P_3^2}{2M}$$

سه درجه آزادی انتقالی

هر مولکول چند درجه آزادی انتقالی دارد؟

3: حرکت مرکز جرم

از این، کلن $3(k-1)$ لگان و $3(k-1)$ تگان

باقی می‌ماند. از این $3(k-1)$ لگان، تعیین حال و کیفیت

صلب (نه، بقیه حال و کیفیت نا صلب:

تعداد سه‌ازدهای (لگان) صلب (تعداد دوازدهای متصل

تک‌اتمی (نقطه‌ای): صفر (فقط دو کره در هم)

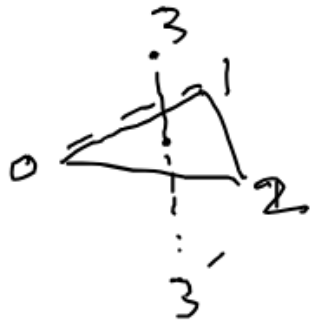
خطی: 2 (جهت هر خط با دو پارامتر مشخص می‌شود)

ناظر: 3 (یک اتم ثابت (O) حرکت نسبی نسبت به این اتم: فاصله‌ی یک اتم دیگر (1) از (O) ثابت است.

پس جای (1) با 3 پارامتر مشخص می‌شود.

فاصله‌ی یک اتم دیگر (2) از (O) و (1) ثابت است،
پس (2) بر تقاطع دو کره به مرکزهای (O) و (1) است.
پس (2) بر یک دایره است و جای آن با یک پارامتر تعیین می‌شود.

وقتی جای (0) و (1) و (2) مشخص شد، جای
همه اتم‌های دیگر (با این فرض که فاصله‌ها ثابت‌اند)
و هیچ بخشی از ملکول وارونه (تصویر آینه‌ای) نمی‌شود)
معین است:



با وکتور دیپلیت، عنصر 3 به 3'
برود و فواصل ثابت بماند

مکانیکی	3	0	0	$\frac{3}{2}$
خطی	3	2	$3k-5$	$\frac{5}{2}+(3k-5)$
ناخطی	3	3	$3k-6$	$3+(3k-6)$

مرکز جرم — تعداد اتم‌های مولکول

صلب: فقط انرژی جنبشی (کل یا دورانی) $\frac{k_B T}{2}$

ناصلب: هم جنبشی هم پتانسیل $2\times\frac{k_B T}{2}$

انرژی درونی / $k_B T$

$C_V/(Nk_B)$

تک اتمی	$\frac{3}{2}$ ⟶	✓ بله
خطی	$\frac{5}{2} + (3k-5)$	✗
ناخطی	$3 + (3k-6)$	✗

چرا؟