۳ درجه‌ی آزادی مجذوری ← $\frac{k_BT}{2}$ به انرژی

۳ درجه‌ی آزادی صلب ← $\frac{k_BT}{2}$ به انرژی

۳ درجه‌ی آزادی ارتعاشی (ناصلب) ← k_BT به انرژی

↓

۶ درجه‌ی آزادی مجذوری

نتیجه برای مولکول‌های بیش از یک اتمی با تجربه سازگار نیست.

گسترش: درجه‌ی آزادی‌ها نامحدود:

تابع انرژی: H

$H(x)$ همیلتونی

$$\rho(x) = \mathcal{N}\, e^{-\beta H(x)}$$

ضریب بهنجارش

$$\langle f(X)\rangle = \frac{\int d^{\cdots}x\, e^{-\beta H(x)} f(x)}{\int d^{\cdots}x\, e^{-\beta H(x)}} = \mathcal{N}\int d^{\cdots}x\, e^{-\beta H(x)} f(x)$$

یک f ، خاص:

$$f(X) = X_i \frac{\partial[H(X)]}{\partial X_j}$$

$$\left\langle X_i \frac{\partial[H(X)]}{\partial X_j} \right\rangle = \mathcal{N}\int d^{\cdots}x \; x_i \frac{\partial[H(x)]}{\partial x_j} e^{-\beta H(x)}$$

$$\frac{\partial\left[e^{-\beta H(x)}\right]}{\partial x_j} = -\beta \frac{\partial[H(x)]}{\partial x_j} e^{-\beta H(x)}$$

$$\left\langle X_i \frac{\partial[H(X)]}{\partial X_j} \right\rangle = -\frac{\mathcal{N}}{\beta}\int d^{\cdots}x \; x_i \frac{\partial\left[e^{-\beta H(x)}\right]}{\partial x_j}$$

انتگرال جزء به جزء:

$$\int dx_j \; x_i \frac{\partial [e^{-\beta H(x)}]}{\partial x_j} = \left[x_i \, e^{-\beta H(x)}\right]_{x_j\ \text{پایین}}^{x_j\ \text{بالا}} - \int dx_j \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H(x)}$$

اگر x_j یک مختصه‌ی تکانه باشد، حد پایین و بالای آن $-\infty$ و $+\infty$ اند. تکانه در انرژی‌های جنبشی هست، اگر تکانه بینهایت شود انرژی‌های جنبشی و در نتیجه انرژی $(+\infty)$ می‌شوند: $e^{-\beta H}$ صفر می‌شود $\beta > 0$

اگر زاویه یک مختصه‌ی مکانی باشد، و این مختصه دوری است (مثل زاویه)، که در این صورت تابع‌ها در حد پایین و بالا با هم برابر اند، و جمله‌ی مرزی حاصل از انتگرال، جزء به جزء صفر است (با فرض اینکه زاویه است) خود زاویه حتی تعریف نشده است (می‌شود مضرب درستی از 2π به آن افزود).

اگر زنجیره یک شاخه‌ی بی‌کران باشد ولی در زنجیر نباشد (از دیدگاه ما)

حد پایین و بالای آن $-\infty$ و $+\infty$ باشد، اما H چنان باشد

که x_j نقطه‌ی پا نهادن ذرات از یک ناحیه‌ی محدود

بیرون نروند. برای این که چنین شود، در ناحیه‌ی تمامی

(بیرون جاهایی که ذرات قرار بود باشند) H باید $+\infty$ شود،

تا $e^{-\beta H}$ صفر شود. پس در حد پایین و بالا برای x_j، $e^{-\beta H}=0$

پس در این حالت (تکانه، مکان، لحظه، زاویه)،
بخش مرزی که حاصل از انتگرال جزء به جزء صفر است.

در همه‌ی این موارد x_i زاویه (دوره‌ای) نیست، تا $\left(x_i \frac{\partial H}{\partial x_j}\right)$ خوش تعریف باشد.

$$\left\langle x_i \frac{\partial H(x)}{\partial x_j} \right\rangle = \frac{\mathcal{N}}{\beta} \int d^{\cdots} x \, \frac{\partial x_i}{\partial x_j} e^{-\beta H(x)}$$

$$\frac{\partial x_i}{\partial x_j} = \delta_{ij}$$

$$\left\langle X_i \frac{\partial [H(X)]}{\partial X_j} \right\rangle = \frac{\delta_{ij} \mathcal{N}}{\beta} \int d^{\cdots} x \, e^{-\beta H(x)}$$

$$1 = \int d^{\cdots} x \, \rho(x) = \int d^{\cdots} x \, \mathcal{N} e^{-\beta H(x)} \qquad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$\left\langle X_i \frac{\partial [H(X)]}{\partial X_j} \right\rangle = \delta_{ij} k_B T$$

قضیه‌ی هم‌پاری:

$$\left\langle x_i \frac{\partial [H(X)]}{\partial x_j} \right\rangle = k_B T \delta_{ij}$$

بخشی مربوط به x_j مرز ندارد

x_j تکانه است یا زاویه (دوره‌ای) برای مثال است،

یا یک مختصه‌ی مکانی است که به جای محدودی مقید است.

---

x_i زاویه نیست تا عبارتی که مقدار چشم‌داشتی آن را حساب

می‌کنیم خوش‌تعریف باشد.

مثال :

$$H(X) = a(X_j)^b + \bar{H}(X)$$

$\bar{H}$ به X_j وابسته نیست.

$$\frac{\partial [\bar{H}(X)]}{\partial x_j} = 0$$

$$X_j \frac{\partial [H(x)]}{\partial x_j} = ba(X_j)^b$$

هر جمله‌ی درجه‌ی b

دارا انرژی به اندازه‌ی

$$\langle ba(X_j)^b \rangle = k_B T$$

$$\langle a(X_j)^b \rangle = \frac{1}{b} k_B T$$

$\frac{k_B T}{b}$ به ازای هر درجه‌ی آزادی [illegible]

از طرفی، هر جمله‌ی مجذوری $(b=2)$، یک $\frac{k_BT}{2}$ به انرژی می‌دهد.

پس انرژی جنبشی برابر است با: $\frac{\vec{P}\cdot\vec{P}}{2m}$

$= \frac{p_x^2}{2m}+\frac{p_y^2}{2m}+\frac{p_z^2}{2m}$ ~ ۳ جمله‌ی مجذوری ← $\frac{3k_BT}{2}$

هر درجه‌ی دورانی ← یک جمله‌ی مجذوری ← $\frac{k_BT}{2}$

هر درجه‌ی ارتعاشی ← ۲ جمله‌ی مجذوری: $\frac{p^2}{2m}+\frac{m\omega^2 x^2}{2}$ ← $2\frac{k_BT}{2}$

این تکرار نتیجه‌ی قبلی است.

ناسازگاری با تجربه همچنان هست.

تجربه ← نتیجه‌ی قضیه‌ی همپاری همواره درست نیست؛

مواردی هست که درست نیست.

چرا؟ بعضی از فرض‌های (آشکار یا پنهان) قضیه

برقرار نیستند.

یک فرض پنهان: H یک تابع هموار از متغیرهای (هموار) فضای فاز است.

این فرض با کوانتوم مکانیک سازگار نیست.

مثلن برای یک نوسانگر هماهنگ،

ترازهای انرژی گسسته اند. پس مقدار چشمداشتی ی انرژی با انتگرال گیری بر فضای فاز به دست نمی‌آید.

متغیرهای فضای فاز عدد نیستند، عملگرند.

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{m\omega^2 q^2}{2}$$

p و q عملگرند، عدد نیستند.

احتمال با $e^{-\beta H}$ متناسب است، ولی در کوانتوم مکانیک برای رسیدن به این از فضای فاز استفاده نمی‌شود.

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\omega$$

اما در کوانتوم مکانیک:

حالت با یک عدد صحیح نامنفی (n) مشخص می‌شود و

$$\langle E \rangle = \sum_n P_n \, e^{-\beta E_n}$$

$$P_n = \frac{1}{Z} \qquad Z = \sum_n e^{-\beta E_n}$$

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial (\ln Z)}{\partial \beta}$$

نوسانگر هماهنگ:

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (n + 1/2)} = \frac{e^{-\beta \hbar \omega /2}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}}$$

$$= \frac{1}{2 \sinh(\beta \hbar \omega / 2)}$$

$$-\ln Z = \ln\left(2\,\mathrm{sh}\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right)$$

$$\langle E\rangle = \frac{\frac{\hbar\omega}{2}\,\mathrm{ch}\frac{\beta\hbar\omega}{2}}{\mathrm{sh}\frac{\beta\hbar\omega}{2}} = k_BT\,\frac{\frac{\beta\hbar\omega}{2}}{\mathrm{th}\frac{\beta\hbar\omega}{2}}$$

$\beta \to 0$ $\qquad$ $(\beta\hbar\omega) \ll 1$ $\qquad$ (دمای زیاد)

$$\mathrm{th}\frac{\beta\hbar\omega}{2} \simeq \frac{\beta\hbar\omega}{2} \qquad \langle E\rangle = k_BT$$

نتیجه‌ی همپاری (حالت کلاسیک) *

$\beta \to \infty$ $\qquad$ $(\beta\hbar\omega) \gg 1$ $\qquad$ (دمای کم)

$$\mathrm{th}\frac{\beta\hbar\omega}{2} \simeq 1$$

$$\langle E\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}$$

بسیار دور از کلاسیک، نتیجه‌ی همپاری ~~x~~

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} \sim \begin{cases} k_B, & \beta\hbar\omega \ll 1 \quad \text{کلاسیک} \\ 0, & \beta\hbar\omega \gg 1 \quad \text{دور از کلاسیک} \end{cases}$$

در حالت دور از کلاسیک، ذ-درجه‌ی آزادی
متناظر با ارتعاش، چیزی وابسته به دما به انرژی اضافه نمی‌کنند
در نتیجه چیزی به ظرفیت گرمایی اضافه نمی‌کنند.
این درجه‌ها منجمد شده‌اند.