5.62 Ders #19: Konfigürasyonel İntegral: Küme Açılımı

Amaç: $U(\underset{\sim}{q}) \neq 0$ için hal eşitliğine ideal olmayan katkılara düzeltmeleri elde etmek için Z'yi hesaplayın.

$U(\underset{\sim}{q}) =$ Toplam Etkileşim Potansiyel Enerjisi

$$Z = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N} e^{-U(q)/kT}$$

$U(\underset{\sim}{q})$ formuna dayalı yalınlaştırmalar:

1. $U(\underset{\sim}{q})$'nun atom çiftleri üzerinden toplam olduğunu varsayın ("çift potansiyeli") – *ikişerli toplanabilir etkileşimler.*
2. $U(\underset{\sim}{q})$'nun sadece atom çiftleri arasındaki uzaklığa $|r_i - r_j|$ bağlı olduğunu varsayın.

$$U(\underset{\sim}{q}) = \underbrace{\sum_{i<j}}_{\text{çiftler üzerinden toplam, } i<j \text{ iki kez saymayı önler}} u_{ij}\big(\underbrace{|r_i - r_j|}_{r_{ij}}\big)$$

r_{ij} = i ve j atomları arasındaki uzaklık

çiftler üzerinden toplam, i < j iki kez saymayı önler

$u_{ij} \equiv |\underset{\sim i}{r} - \underset{\sim j}{r}|$'nin bir fonksiyonu olan çift etkileşim potansiyeli (Sert Küre, Kare Kuyu, Sutherland, LJ, dipol-dipol, vb.)

$\underset{\sim i}{r} \equiv$ i'nci atomun konumu

Bu nedenle –

$$Z = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N} e^{-\sum_{i<j} u_{ij}/kT} = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N} \prod_{i<j} e^{-u_{ij}/kT}$$

İzleyen adım YARARLI BİR PÜF NOKTASI'dır...

Uzak tanecikler için $u_{ij} = 0 \Rightarrow e^{-u_{ij}/kT} = 1$

Uygunluk için, tanecikler hiç etkileşmediğinde $f_{ij} = 0$ vererek

.

$$e^{-u_{ij}/kT} \equiv \left(1+f_{ij}\right) \Rightarrow f_{ij} = e^{-u_{ij}/kT} - 1$$

tanımlıyoruz.

$$Z = \int \cdots \int \; d\underset{\sim}{q}^{3N} \prod_{i<j} \left(1+f_{ij}\right)$$ “küme açılımı” olarak değerlendirin

$$Z = \int \cdots \int \; d\underset{\sim}{q}^{3N} (1+f_{12})(1+f_{13})(1+f_{14})\ldots(1+f_{1N})(1+f_{23})(1+f_{24})\ldots$$
$$(1+f_{2N})(1+f_{34})(1+f_{35})\ldots(1+f_{3N})\ldots$$

$$Z = \int \cdots \int \; d\underset{\sim}{q}^{3N}\Big[1+(f_{12}+f_{13}+f_{14}+\ldots f_{N-1,N})+(f_{12}f_{13}+f_{12}f_{34}+f_{12}f_{56}+f_{12}f_{23}+\ldots f_{N-2N-1}f_{N-1N})+$$
$$(f_{12}f_{34}f_{56}+\ldots+f_{12}f_{23}f_{34}+\ldots)+\ldots\Big]$$

“Küme İntegralleri”ni tanımlayın

$$z_1 = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N}(1) = V^N$$ hiç etkileşim içermeyen terim

$$z_2 = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N}(f_{12}+f_{13}+f_{14}+\ldots+f_{N-1,N})$$ bağımsız iki-tanecik etkileşimleri için terimler

$$z_3 = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N}(f_{12}f_{34}+f_{12}f_{56}+\ldots+f_{12}f_{23}+\ldots)$$ aynı anda 2 çift etkileşimleri için terimler

$$z_4 = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N}(f_{12}f_{34}f_{56}+\ldots+f_{12}f_{23}f_{34}+\ldots)$$ aynı anda 3 çift etkileşimleri için terimler

Örneğin, $f_{12}f_{23}$ gibi bir ortak-tanecik etkileşimi ile bağlı terimler z_3'e dahil edilir. Ancak, bu bir sorun yaratmaz zira bu tür integraller basitce çarpanlarına ayrılabilir.

$$\iiint d^3\underset{\sim}{q}_1\, d^3\underset{\sim}{q}_2\, d^3\underset{\sim}{q}_3\, f_{12}f_{23} = \iiint d^3\underset{\sim}{q}_{cm12}\, d^3\underset{\sim}{q}_{12}\, f_{12} d^3\underset{\sim}{q}_{23}\, f_{23}$$
$$= V\int d^3\underset{\sim}{q}_{12}\, f_{12} \int d^3\underset{\sim}{q}_{23}\, f_{23}$$

V^{N-3}'ü N – 3 bağımsız tanecikten ve $V\beta^2$'yi tekli bağlı kümeden elde ederiz. β, iki tanecik etkileşim integralidir. Hacım boyutundadır. Mayer ve Mayer'in (Wiley, 1940) "İstatistiksel Mekanik", sayfa 263-266 ve 277-291'e bakın. Etkileşimlerin sınıflandırılması için şematik bir yöntem, Feynmann diyagramlarının habercisi, gösterilmiştir.

1,2 ve 2,3 etkileşim integrallerinin bağımsız olarak değerlendirilebileceği gerçeği, z_2 ve z_3 integrallerinden terimlerin atılması için hiç yaklaşım ihtiyacı olmadığı anlamına gelir. Ancak, çarpanlarına ayrılamayan bir terim sınıfı vardır; ve bu sınıf, $f_{12}f_{23}f_{13}$ türü *çiftel bağlı* terimler üzerinden integraller değerlendirilmek zorunda olduğunda z_4 integralinde ilk görünür. Halihazırdaki amaçlarımız için z_4 (üçlü)'de ihmal edilen terimler ve daha yüksek terimler, Z'nin 1'den daha yüksek değerli yoğunluk üstellerine bağımlılığına yol açar,

$$Z = \left[V e^{\beta_1\rho} e^{\beta_2\rho^2} \ldots\right]^N$$

burada

$$\rho = N/V.$$

Çarpışmalar arasındaki ortalama süre, bir çarpışma süresine göre uzunsa bağımsız ikili çarpışma (Boltzmann'ın çarpışma sayısı formülü) varsayımı geçerlidir.Tanecik-arası etkileşim 1/r (Coulomb) olduğunda, etkileşim uzunluğu sonsuzdur ve bağımsız ikili çarpışma diye birşey yoktur. Yoğunluk çok yüksek olduğunda çarpışmalar arasındaki ortalama süre bir çarpışma süresi ile kıyaslanabilir hale gelebilir.

Bu nedenle $Z = z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + \ldots$

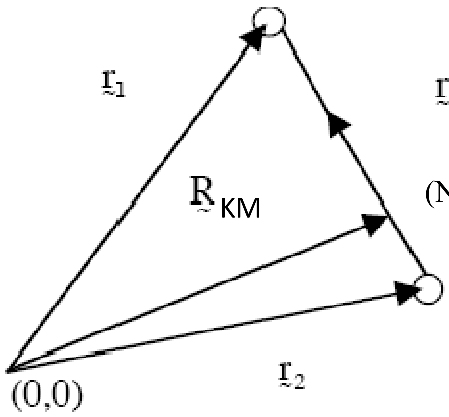
bu integralleri basitleştirmeye çalışın –

$$z_2 = \int \; d\underset{\sim}{q}^{3N} \left(f_{12} + f_{13} + f_{14} + \ldots + f_{N-1,N}\right)$$
$$= \int \; d\underset{\sim}{q}^{3N} \left[\left(e^{-u_{12}/kT} - 1\right) + \left(e^{-u_{13}/kT} - 1\right) + \left(e^{-u_{14}/kT} - 1\right) + \ldots\right]$$

Her terim $\left(e^{-u_{ij}/kT} - 1\right)$ aynı fonksiyonel formdadır, bu nedenle z_2, sadece (terim sayısı) x (herhangi bir terimin konfigürasyonel olarak ortalama değeri)'ne eşittir. Terim sayısı, $\frac{N(N-1)}{2}$, N molekülden çift seçme yolu sayısıdır.

$$z_2 = \int \cdots \int \; d^3\underset{\sim}{r}_1 \, d^3\underset{\sim}{r}_2 \ldots d^3\underset{\sim}{r}_N \left[\frac{N(N-1)}{2}\right]\left[\underbrace{\left(e^{-u_{12}/kT} - 1\right)}_{f_{12}}\right]$$
$$= \frac{N(N-1)}{2} \int \cdots \int \; d^3\underset{\sim}{r}_1 \, d^3\underset{\sim}{r}_2 \, f_{12} \int \cdots \int \; d^3\underset{\sim}{r}_3 \, d^3\underset{\sim}{r}_N$$
$$= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int \cdots \int \; d^3\underset{\sim}{r}_1 \, d^3\underset{\sim}{r}_2 \, f_{12}\left(\underset{\sim}{r}_1, \underset{\sim}{r}_2\right)$$

f_{12} sadece $|\underset{\sim 1}{r} - \underset{\sim 2}{r}|$'ye bağlı olduğundan laboratuvar koordinatları $\underset{\sim 1}{r}$ ve $\underset{\sim 2}{r}$'den kütle merkezi ve bağıl koordinatlara geçin.



$\underset{\sim}{r}_{12} = \underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2$ bağıl koordinatlar

(NOT: $m_1 \neq m_2$ olduğunda KM $\underset{\sim 12}{r}$'nin orta noktasında değildir)

Koordinat dönüşümü $\underset{\sim}{r}_{12} = \underset{\sim}{r}_1 - \underset{\sim}{r}_2$ $\qquad \underset{\sim}{R}_{KM} = \frac{1}{2}\left(\underset{\sim}{r}_1 + \underset{\sim}{r}_2\right) \qquad \left[m_1 = m_2\right]$

$$z_2 = \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int d^3 \underset{\sim}{R}_{KM} \int d^3 \underset{\sim}{r}_{12} \left(e^{-u_{12}/kT} - 1\right)$$

$$= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \int d^3 \underset{\sim}{r}_{12} \left(e^{-u_{12}/kT} - 1\right)$$

d^3R_{KM} integralinden bir V faktörü alın

Tanımlayın

$$\beta \equiv \int d^3 \underset{\sim}{r}_{12} \left(e^{-u_{12}/kT} - 1\right)$$

Kartezyen koordinatlar

$$\equiv 4\pi \int dr\, r^2 \left(e^{-u(r)/kT} - 1\right)$$

Küresel koordinatlar (θ,Φ üzerinden integre edilmiş)

Böylece

$$z_2 = \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} \beta = \frac{N(N-1)}{2} V^{N} \left(\frac{\beta}{V}\right)$$

büyük N için, $z_2 \approx \dfrac{N^2}{2} V^N \left(\dfrac{\beta}{V}\right)$

<u>z_3'e bakın</u>

$$z_3 = \int \cdots \int d\underset{\sim}{q}^{3N} \left(f_{12}f_{34} + f_{12}f_{56} + \ldots + f_{12}f_{23} + \ldots\right)$$

$$= \frac{N(N-1)(N-2)(N-3)}{2 \cdot 2 \cdot 2} \int\int\int\int d^3 \underset{\sim}{r}_1 d^3 \underset{\sim}{r}_2 d^3 \underset{\sim}{r}_3 d^3 \underset{\sim}{r}_4 f_{12} f_{34} \int \cdots \int d^3 \underset{\sim}{r}_5 \cdots d^3 \underset{\sim}{r}_N$$

'2·2·2'; 1,2 çifti çarpı 3,4 çifti çarpı 1,2 ve 3,4 derecesinden elde edilir.

N büyük, bu nedenle $\approx N^4$

$$= \frac{N^4}{2^3} V^{N-4} \int \int d^3 \underset{\sim}{r}_1 d^3 \underset{\sim}{r}_2 f_{12} \int \int d^3 \underset{\sim}{r}_3 d^3 \underset{\sim}{r}_4 f_{34}$$

$$= \frac{N^4}{2^3} V^{N-2} \beta^2 = \frac{N^4}{2^3} V^N \left(\frac{\beta}{V}\right)^2$$

GENELDE

$$Z = z_1 + z_2 + z_3 + z_4 + \ldots$$

$$Z = V^N + V^N \frac{N^2}{2}\left(\frac{\beta}{V}\right) + V^N \frac{N^4}{2^3}\left(\frac{\beta}{V}\right)^2 + \ldots$$

$$= V^N \left(1 + \frac{N\beta}{2}\left(\frac{N}{V}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{N\beta}{2}\right)^2 \left(\frac{N}{V}\right)^2 + \ldots\right)$$

$$= V^N \exp\left[\frac{N\beta}{2}\left(\frac{N}{V}\right)\right]$$

$e^x = 1 + x + \dfrac{x^2}{2!} + \ldots$ olduğundan

$$Z = \left[V e^{\beta N/2V} \right]^N$$

burada $\beta = \beta(T) = 4\pi \int_0^\infty \left[e^{-u(r)/kT} - 1 \right] r^2 dr$ 'dir

Bu nedenle tüm etkileşim dereceleri üzerinden toplama yaptık. Herşey bir çift-etkileşim potansiyeli   cinsinden açıklandı. Dolayısı ile u(r)' nin her basitleştirilmiş formu Z'ye katkının hesaplanması için belirgin bir yol sağlar.