エネルギー等分配則(1)

系を構成する多数の粒子の独立した自由度、すなわちある粒子の座標 q_i または運動量 p_i で表されるエネルギー ε_i の平均値 $\langle \varepsilon_i \rangle$ を考える。熱平衡にある古典的粒子の状態分布はボルツマン分布に従うので、全系のエネルギーを E として、

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int \varepsilon_i e^{-\frac{E}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots}{\int e^{-\frac{E}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots}$$

と書ける。いま、エネルギー ε_i が運動量 p_i で表され、他の自由度とは独立に $E = \varepsilon_i + E'$（E' は注目する自由度 p_i 以外の運動量とすべての座標で表されるエネルギーの総和）のように表される場合について、平均値 $\langle \varepsilon_i \rangle$ を計算してみる。

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i + E'}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots}{\int e^{-\frac{\varepsilon_i + E'}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots} = \frac{\int \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B} T}} e^{-\frac{E'}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots dp_i \cdots}{\int e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B} T}} e^{-\frac{E'}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots dp_i \cdots}$$

$$= \frac{\int \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B} T}} dp_i \int e^{-\frac{E'}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots \quad \cdots}{\int e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B} T}} dp_i \int e^{-\frac{E'}{k_\mathrm{B} T}} dq_1 \cdots dp_1 \cdots \quad \cdots}$$

このようにまず、積分を、全粒子の自由度のうち注目する自由度とそれ以外の部分に分けていくと、分母と分子に同じ積分が現れるので、$\langle \varepsilon_i \rangle$ の計算は結局、対応する自由度のみの積分に帰着する。

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B} T}} dp_i}{\int e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_\mathrm{B} T}} dp_i}$$

ここでさらに、エネルギーが $\varepsilon_i = p_i^2/2m$ のように p_i の 2 乗に比例する場合を考えると、ガウス積分を使って計算を実行することにより、

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_i^2}{2m} e^{-\frac{p_i^2}{2mk_\mathrm{B} T}} dp_i}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p_i^2}{2mk_\mathrm{B} T}} dp_i} = \frac{\frac{2mk_\mathrm{B} T}{2 \cdot 2m} \sqrt{\frac{2mk_\mathrm{B} T}{\pi}}}{\sqrt{\frac{2mk_\mathrm{B} T}{\pi}}} = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T$$

が得られ、エネルギー等分配則を直接確認することができる。

一般に、古典的な系が絶対温度 T で熱平衡にあるとき、系のエネルギーE の独立な二次の項（運動量の 2 乗 p_i^2 や座標の 2 乗 q_i^2 に比例する項）は、それぞれ $1/2k_\mathrm{B}T$ に等しい平均値をもつ。

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T \qquad \text{（エネルギー等分配則）}$$

上の例で計算した運動エネルギー以外にも、調和ポテンシャルによる位置エネルギー$\varepsilon_i = m\omega^2 q_i^2/2$ の場合にも等分配則が成り立つ。

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \left\langle \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T \qquad \text{（運動エネルギー）}$$

$$\langle \varepsilon_i \rangle = \left\langle \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_\mathrm{B} T \qquad \text{（調和ポテンシャル）}$$

例１）　気体分子のエネルギー

三次元空間を自由運動する多数の粒子が含まれる気体において、個々の粒子の運動エネルギーεが粒子の運動量成分を p_x, p_y, p_z として次のように書ける場合、

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right)$$

3 つの独立な成分についてそれぞれ等分配則が成り立つので、粒子 1 個あたりの運動エネルギーεの平均値は次の通り。

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_y^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{p_z^2}{2m} \right\rangle = \frac{3}{2} k_\mathrm{B} T$$

1 モルの気体では、平均内部エネルギーは、気体定数 $R = N_\mathrm{A} k_\mathrm{B}$ として、

$$\langle E \rangle = N_\mathrm{A} \langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} RT$$

となる。したがって、定積モル比熱 C_V は次のようになる。

$$C_V = \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{3}{2} R$$

例２）　調和振動子

1 次元調和振動子のエネルギーは運動エネルギーと位置エネルギーの和で表される。ここで、m は換算質量、$k = m\omega^2$ はバネ定数である。

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2}x^2$$

これが多数集まった系では、調和振動子 1 個あたりのエネルギーの平均値は、

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{p_x^2}{2m} \right\rangle + \left\langle \frac{m\omega^2}{2}x^2 \right\rangle = k_{\mathrm{B}}T$$

となる。

例３）　固体の比熱　～デュロンープティの法則～

固体を、多数の原子がそれぞれ三次元のばねにつながれた調和振動子の集合とみなすと、そのエネルギーは独立な 6 自由度のエネルギーの和で表される。

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}\left(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2\right) + \frac{m\omega^2}{2}\left(x^2 + y^2 + z^2\right)$$

温度が十分高く、構成する原子の熱運動が古典的なボルツマン分布とみなせる場合には、原子の平均エネルギーは等分配則で予想される値、

$$\langle \varepsilon \rangle = 3k_{\mathrm{B}}T$$

となり、1 モルあたりの内部エネルギーは次のように表される。

$$\langle E \rangle = 3RT$$

したがって、高温極限において固体の熱振動による定積モル比熱は一定値、

$$C_V = 3R$$

に近づく。これを、デュロンープティの法則という。