Jak wyprowadzić zasadę ekwipartycji?
Przemysław Borys, Marzec 2010

Zasada ekwipartycji energii mówi, że każdemu stopniowi swobody układu, którego energia zależy od kwadratu tego stopnia swobody (jak np. energia kinetyczna $mv^2/2$ w stosunku do prędkości v), przypada energia termiczna w wielkości $1/2kT$.

Aby jej dowieść, zakładamy prawdopodbieństwo stanu o energii E zgodnie z rozkładem Boltzmanna,

$$P(E)=exp(-E/kT)/Z.$$

Z oznacza tu stałą normującą, którą dobieramy całkując podane prawdopodobieństwo po wszystkich możliwych wartościach energii,

$$Z=\int exp[-E(x_1,...,x_n)/kT]dx_1...dx_n.$$

Jeśli interesujący nas stopień swobody podlega zasadzie ekwipartycji, to całkowitą energię możemy zapisać jako

$$E(x_1,...,x_k,...,x_n)=Ax_k^2+E(x_1,...,x_{k-1},x_{k+1},...,x_n).$$

Stałą Z można wówczas obliczyć jako

$$Z=\int exp[-E(x_1,...,x_n)/kT]dx_1...dx_{k-1}dx_{k+1}...dx_n \int exp[-Ax_k^2/kT]dx_k.$$

Możemy teraz policzyć średnią energię względem tego rozkładu prawdopodobieństwa. Zauważmy, że

$$\langle E\rangle=\int E(x_1,...,x_n)P[E(x_1,...,x_n)]\, dx_1...dx_n$$

Co przy założonej postaci energii ładnie separuje się na średnią z energii danego stopnia swobody i średnią pozostałej energii układu:

$$\begin{aligned}\langle E\rangle \quad &=\int Ax_k^2P[E(x_1,...,x_n)]\, dx_1...dx_n\\ &+\int E(x_1,...,x_{k-1}\, x_{k+1},...,x_n\,)P[E(x_1,...,x_n)]\, dx_1...dx_n\end{aligned}$$

Wobec tego, średnia energia danego stopnia swobody to pierwszy czynnik w powyższym wyrażeniu, tzn:

$$\langle E_k\rangle \quad =\int Ax_k^2P[E(x_1,...,x_n)]\, dx_1...dx_n$$

A zapisując jawnie postać prawdopodobieństwa,

$$\begin{aligned}\langle E_k\rangle \quad &=\int Ax_k^2exp(-Ax_k^2/kT)dx_k\\ &\cdot\int exp(-E(x_1,...,x_{k-1}\, x_{k+1},...,x_n\,)/kT)dx_1...dx_{k-1}\, dx_{k+1},...,dx_n\\ &/\int exp(-Ax_k^2/kT)dx_k\int exp(-E(x_1,...,x_{k-1}\, x_{k+1},...,x_n\,)/kT)dx_1...dx_{k-1}\, dx_{k+1},...,dx_n\end{aligned}$$

gdzie po znaku dzielenia znajduje się nic innego, jak rozpisana w taki sposób funkcja podziału, że czynnik związany z k stopniem swobody, który jest niezależny od pozostałych zmiennych, został wyjęty przed całkę względem tamtych zmiennych. Widać, że we wzorze tym całki się upraszczają i uzyskujemy:

$<E_k> = \int A x_k^2 exp(-A x_k^2/kT) dx_k \,/\, \int exp(-A x_k^2/kT) dx_k$

Biorąc pod uwagę postać funkcji podziału i prawdopodobieństwa Boltzmanna, łatwo zauważamy, że energię średnią możemy zapisać jako

$<E> = - d/d(1/kT)\; lnZ_k$

Gdzie przez Z_k oznaczamy składową funkcji podziału ($\int exp(-A x_k^2/kT) dx_k$) związaną z k tym stopniem swobody. Zapis jest możliwy bo pochodna z logarytmu przerzuci nam Z do mianownika (stała normująca), a pochodną wewnętrzna z Z (bo mamy tu funkcję złożoną) – da w liczniku całkę uzupełnioną o $-A x_k^2$ przed eksponentą. Wynika stąd, że warto obliczyć Z_k:

$$Z_k = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-A x_k^2 / kT)\, dx_k$$

$$t = \sqrt{A/kT}\, x_k$$

$$dt = \sqrt{A/kT}\, dx_k$$

$$dx_k = \frac{1}{\sqrt{A/kT}} dt$$

$$Z_k = \frac{1}{\sqrt{A/kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-t^2)\, dt = \frac{1}{\sqrt{A/kT}} C$$

Gdzie wyrzuciliśmy zależność od temperatury przed całkę, a całka oznaczona z $\exp(-t^2)$ w zadanych granicach jest zwykłą liczbą C. Korzystając teraz ze wzoru na $<E_K>$, dostajemy:

$$\langle E_k \rangle = \frac{-dlnZ_k}{d1/kT} = \frac{\sqrt{A/kT}\, C}{2(A/kT)^{3/2} C} A = \frac{1}{2} kT$$