

第7回 相互作用のない系の分配関数

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025 年 8 月 6 日

1 古典系の分配関数

熱浴 A' と熱的相互作用する系 A のカノニカル分布は、 A がある微視的状态 r をとる確率である。この場合、 A のエネルギー E_r は離散的な量であるが、これを古典系の連続的なエネルギーに拡張することは容易である。 A が古典系であれば、微視的状态 r に対応するのは位相空間内のある点 $(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)$ である。このとき、エネルギー E_r は

$$E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (1)$$

に置き換えられる。また、位相空間内の微小体積の大きさ

$$dq^f dp^f \sim h^f$$

を用いると、分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^f} \sum_r e^{-\beta E_r} dq^f dp^f \\ &= \frac{1}{h^f} \int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} dq^f dp^f \end{aligned}$$

と書ける。つまり、

古典系の分配関数

$$Z = \frac{1}{h^f} \int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f)} dq^f dp^f \quad (2)$$

である。分配関数の r に関する和 $\sum_r$ は、 A がとり得る全ての微視的状态に対するものであるから、式 (2) の積分は位相空間の全領域に対して行う。また、分配関数を用いたエネルギーの平均値や分散、熱容量、圧力、エントロピー、自由エネルギーなどの表式は式 (2) を用いる場合でも同じである。例えば、古典系のエネルギーの平均値は

$$\bar{E} = \frac{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} E e^{-\beta E} dq^f dp^f}{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E} dq^f dp^f} \quad (3)$$

であるが、これは式 (2) を用いると

$$\bar{E} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

となり、前回の結果と一致する。

2 分配関数の性質

分配関数 Z が求まれば、エネルギーやエントロピーなど熱力学的な物理量は簡単な公式で計算することができる^{*1}。従って、 Z を求めることが実質的な問題となるが、分配関数の性質を使えば、 Z の計算自体も簡単になる。ここでは**エネルギーの示量性**に基づく分配関数の性質を説明し、簡単な応用例を示そう。

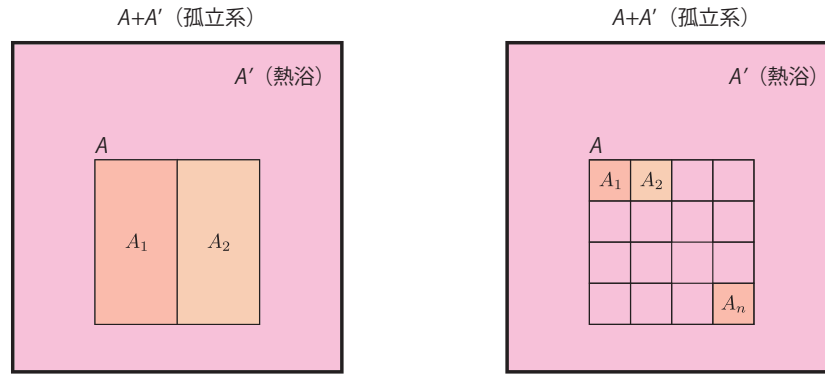


図 1

前回と同様、熱浴 A' と熱的相互作用する部分系 A を考え、 A が二つの部分系 A_1, A_2 に分割できるとする (図 1 左)。ここで、 A_1, A_2 の間の相互作用は無視できるとすれば、 $A = A_1 + A_2$ のエネルギーは A_1, A_2 のエネルギーの和で与えられる。つまり、 A の微視的状态を r 、部分系 A_1, A_2 の微視的状态をそれぞれ r_1, r_2 と表せば、 A のエネルギーは部分系のエネルギーの和

$$E_r = E_{r_1} + E_{r_2}$$

で与えられる^{*2}。但し、 E_{r_1}, E_{r_2} はそれぞれ A_1, A_2 が微視的状态 r_1, r_2 にあるときのエネルギーである。このとき、 A の分配関数 Z の表式において、 r に関する和は A_1, A_2 の微視的状态 r_1, r_2

^{*1} 第 6 回を参照。

^{*2} A_1, A_2 の間の相互作用が無視できない場合、 A のエネルギーは

$$E_r = E_{r_1} + E_{r_2} + E_{\text{int}}$$

の様に相互作用のエネルギー E_{int} を含むことになる。

に関する和に分解され,

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\
 &= \sum_{r_1} \sum_{r_2} e^{-\beta(E_{r_1} + E_{r_2})} \\
 &= \left(\sum_{r_1} e^{-\beta E_{r_1}} \right) \left(\sum_{r_2} e^{-\beta E_{r_2}} \right) \\
 &= Z_1 Z_2
 \end{aligned}$$

となる. つまり, Z は二つの部分系の分配関数 Z_1, Z_2 の積で与えられる.

同様に, A が多数の部分系 $A_1, A_2, \dots, A_n$ に分解され, 各部分系の間の相互作用は無視できるとすれば (図 1 右), A のエネルギーは部分系のエネルギーの和

$$E_r = E_{r_1} + E_{r_2} + \dots + E_{r_n}$$

で与えられる. このとき, A の分配関数は

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\
 &= \sum_{r_1} \sum_{r_2} \dots \sum_{r_n} e^{-\beta(E_{r_1} + E_{r_2} + \dots + E_{r_n})} \\
 &= \left(\sum_{r_1} e^{-\beta E_{r_1}} \right) \left(\sum_{r_2} e^{-\beta E_{r_2}} \right) \dots \left(\sum_{r_n} e^{-\beta E_{r_n}} \right) \\
 &= Z_1 Z_2 \dots Z_n
 \end{aligned}$$

となり, やはり Z は各部分系の分配関数 Z_i ($i = 1, \dots, n$) の積で与えられる. 以上まとめると,

相互作用のない系の分配関数 I

$$Z = Z_1 Z_2 \dots Z_n \quad (4)$$

但し, Z_i は i 番目の部分系の分配関数.

さらに, A が N 個の分子からなるとき, 分子一つ一つを部分系と考えることができる. もし 分子同士の相互作用は無視できるとすれば, A のエネルギーは各分子のエネルギーの和

$$E_r = \epsilon_{r_1} + \dots + \epsilon_{r_N}$$

で与えられる. 但し, 各分子の微視的状态を r_i ($i = 1, \dots, N$) で区別し, 各分子のエネルギーを

ϵ_{r_i} とした。よって、式 (4) と同様、 A の分配関数は

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_r e^{-\beta E_r} \\
 &= \sum_{r_1} \dots \sum_{r_N} e^{-\beta(\epsilon_{r_1} + \dots + \epsilon_{r_N})} \\
 &= \left(\sum_{r_1} e^{-\beta \epsilon_{r_1}} \right) \dots \left(\sum_{r_N} e^{-\beta \epsilon_{r_N}} \right) \\
 &= z_1 \dots z_N
 \end{aligned} \tag{5}$$

となり、各分子の分配関数 z_i ($i = 1, \dots, N$) の積で与えられる。特に、 ϵ_{r_i} の表式が全ての分子で同じ ϵ_r であれば、式 (5) は

$$\begin{aligned}
 Z &= \left(\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right)^N \\
 &= z^N
 \end{aligned}$$

となる。従って、

相互作用のない系の分配関数 II

$$Z = z^N \tag{6}$$

但し、 $z = \sum_r e^{-\beta \epsilon_r}$ は分子 1 個の分配関数。

ところで、分子 1 個の分配関数 z を計算する際、周りにある多数の分子は熱浴とみなせばよい。実際、 A が巨視的な大きさであれば構成分子の数 N は膨大であり、その中の一つの分子に着目すると、他の $N - 1$ 個の分子は熱浴の役割を果たすことになる。また、式 (6) の関係は古典系の分配関数である式 (2) に対しても成立することに注意しよう。

2.1 二準位系の場合

分配関数の簡単な応用例として、第 4 回で扱った N 個の分子からなる二準位系を考えよう。二準位系の分子のとり得る微視的状态 r は 2 通りあり、それぞれエネルギーが ϵ_A, ϵ_B であるとする。また、分子同士の相互作用は無視できるものとする。このとき、1 個の分子に着目し、周りにある多数の分子を温度 T (逆温度 β) の熱浴とみなせば、着目している分子の分配関数は

$$\begin{aligned}
 z &= \sum_{r=A,B} e^{-\beta \epsilon_r} \\
 &= e^{-\beta \epsilon_A} + e^{-\beta \epsilon_B}
 \end{aligned}$$

で与えられる。従って、式 (6) を用いると、二準位系の分配関数は

$$\begin{aligned} Z &= z^N \\ &= (e^{-\beta\epsilon_A} + e^{-\beta\epsilon_B})^N \end{aligned} \quad (7)$$

となり、エネルギーの平均値は

$$\begin{aligned} \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \\ &= -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln (e^{-\beta\epsilon_A} + e^{-\beta\epsilon_B}) \\ &= \frac{\epsilon_A e^{-\beta\epsilon_A} + \epsilon_B e^{-\beta\epsilon_B}}{e^{-\beta\epsilon_A} + e^{-\beta\epsilon_B}} N \end{aligned} \quad (8)$$

となる。これは第 4 回で二準位系を孤立系として求めたエネルギーの表式に一致し、カノニカル分布による結果とミクロカノニカル分布による結果が同一であることを示す例になっている。さらに、式 (7), (8) の分配関数やエネルギーの平均値を用いれば、熱容量やエントロピーなどを求めることもできるが、ここでは省略する。

2.2 常磁性体の場合

常磁性体は二準位系であるから、分子の磁気モーメントの大きさを μ 、外部磁場の大きさを B 、分子のとり得るエネルギーを

$$\epsilon_A = -\mu B, \quad \epsilon_B = \mu B$$

とすれば、式 (8) より

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \frac{-\mu B e^{\beta\mu B} + \mu B e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} N \\ &= -N \mu B \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\ &= -N \mu B \tanh(\beta\mu B) \end{aligned}$$

が得られる。これも第 4 回で求めたエネルギーの表式に一致する。

次に、常磁性体の磁化を求めるため、分子の磁気モーメントの平均値を求めよう。先程と同様、分子 1 個に着目し、周りにある多数の分子を温度 T (逆温度 β) の熱浴とみなす。磁気モーメントが外部磁場と同じ向きであれば、分子の磁気モーメントは μ であり、エネルギーは $-\mu B$ である。一方、磁気モーメントが外部磁場と反対向きであれば、分子の磁気モーメントは $-\mu$ であり、エネルギーは μB である。従って、着目している分子のエネルギーが

$$\epsilon_r = \mp \mu B$$

となる確率はカノニカル分布

$$P_r = \frac{e^{\pm\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}}$$

与えられる．カノニカル分布を用いると，分子の磁気モーメントの平均値は

$$\begin{aligned}\bar{\mu} &= \mu \frac{e^{\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} + (-\mu) \frac{e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\ &= \mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} \\ &= \mu \tanh(\beta\mu B)\end{aligned}$$

となる． N 個の分子は互いに相互作用しないとすると，磁化 M は上式の $\bar{\mu}$ を N 個集めて

$$\begin{aligned}M &= N\bar{\mu} \\ &= N\mu \tanh(\beta\mu B)\end{aligned}$$

である．これも第 4 回で求めた磁化の表式に一致する．

2.3 古典的な理想気体の場合

N 個の単原子分子からなる気体を考えよう．気体を古典系と考えると，気体のエネルギー E は全分子の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$$

与えられる．重力などの外場がない場合，ポテンシャルエネルギー $U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ は分子同士の相互作用を表すことに注意しよう．古典系の分配関数の表式 (2) を使うと，気体の分配関数は

$$Z = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \left\{ \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \right\} \right] dq^f dp^f$$

となる．ここで，運動エネルギーは運動量のみ，ポテンシャルエネルギーは位置のみに依存するので，それぞれの積分を分割して

$$Z = \frac{1}{h^f} \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] dp^f \times \int \cdots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} dq^f \quad (9)$$

とする．さらに，運動エネルギーの積分を各分子の運動エネルギーの積分に分割すると

$$\begin{aligned}\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} \right] dp^f &= \int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \left(\frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} + \cdots + \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} \right) \right] dp^f \\ &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} \right] d\mathbf{p}_1 \right) \cdots \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}_N^2}{2m} \right] d\mathbf{p}_N \right) \\ &= \left(\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] d\mathbf{p} \right)^N\end{aligned} \quad (10)$$

となる。但し、 $\mathbf{p}_1$ から $\mathbf{p}_N$ に関する積分は全て同じなので、式 (10) の最後で $\mathbf{p}$ に関する積分の N 乗とした。また、 $\mathbf{p}$ に関する積分はガウス積分なので、

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \right] d\mathbf{p} = \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

である。よって、式 (9) は

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{h^f} \left(\frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3N/2} \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} dq^f \\ &= \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} dq^f \end{aligned} \quad (11)$$

となる。但し、全分子の自由度の数 $f = 3N$ を代入した。

式 (11) は分子同士が相互作用をする気体の分配関数であるが、分子同士の相互作用を無視して

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = 0$$

とすれば、理想気体の分配関数になる。このとき、式 (11) の位置に関する積分は理想気体の入った容器内に限られ、

$$\begin{aligned} \int \dots \int e^{-\beta U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} dq^f &= \int \dots \int dq^f \\ &= V^N \end{aligned}$$

となる。但し、 V は容器の体積である。また、各分子を位置によって区別することができない場合、分配関数を $N!$ で割る必要がある*3。これは、分配関数の定義にある微視的状态 r に関する和において、分子を区別したことにより生じる重複分を修正する操作

$$\sum_r \rightarrow \frac{1}{N!} \sum_r$$

に起因する。従って、式 (11) を基に、理想気体の分配関数を求めると

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} V^N \\ &= \frac{z^N}{N!} \end{aligned} \quad (12)$$

となる。但し、

$$z \equiv \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} V \quad (13)$$

は1個の分子の分配関数であり、式 (12) は $1/N!$ を除き、式 (6) を満たす。

*3 第3回のギブスのパラドックスを参照。

式 (12) を用いて、理想気体の物理量をいくつか計算しよう。まず、エネルギーの平均値は

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln Z \\ &= -\frac{\partial}{\partial\beta} (N \ln z - \ln N!) \\ &= -N \frac{\partial}{\partial\beta} \ln z\end{aligned}\tag{14}$$

となる。ここで、因子 $N!$ の寄与は β による微分で消えることに注意。式 (13) より

$$\ln z = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta + \ln V\tag{15}$$

なので、これを式 (14) に代入すると

$$\begin{aligned}\bar{E} &= -N \frac{\partial}{\partial\beta} \left(-\frac{3}{2} \ln \beta \right) \\ &= \frac{3}{2} N \frac{1}{\beta} \\ &= \frac{3}{2} N k_B T\end{aligned}\tag{16}$$

となり、第 3 回の結果に一致する。また、圧力は

$$\begin{aligned}p &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z \\ &= \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} (N \ln z - \ln N!) \\ &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln z\end{aligned}$$

であるが、式 (15) を代入すると

$$\begin{aligned}p &= \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln V \\ &= \frac{N}{V} k_B T\end{aligned}$$

となる。つまり、理想気体の状態方程式

$$pV = N k_B T$$

が得られる。最後に、エントロピーは

$$\begin{aligned}S &= k_B \ln Z + \frac{\bar{E}}{T} \\ &= k_B (N \ln z - \ln N!) + \frac{3}{2} N k_B\end{aligned}$$

となるが、式 (15) とスターリングの公式

$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

を用いると

$$\begin{aligned} S &\approx k_B N \left(\ln z - \ln N + 1 + \frac{3}{2} \right) \\ &= k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln(k_B T) + \frac{5}{2} \right\} \end{aligned} \quad (17)$$

となる．ここで，式 (16) を用いると

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} \ln(k_B T) &= \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2} k_B T \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2} \right) \\ &= \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\bar{E}}{N} \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

になるので，式 (17) は

$$S = k_B N \left\{ \frac{3}{2} \ln \left(\frac{\bar{E}}{N} \right) + \ln \left(\frac{V}{N} \right) + c \right\} \quad (18)$$

となる．但し，

$$\begin{aligned} c &\equiv \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right) - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{3}{2} \right) + \frac{5}{2} \\ &= \frac{3}{2} \ln \left(\frac{4\pi m}{3h^2} \right) + \frac{5}{2} \end{aligned}$$

は定数であり，式 (18) と c の表式は第 3 回の結果に一致する．

3 エネルギー等分配則

相互作用のない古典系では，分配関数がなくてもエネルギーの平均値を計算できる場合がある [1]．例えば，式 (1) の古典系のエネルギーにおいて， i 番目の自由度の位置 q_i に関する部分を

$$E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = \epsilon_i(q_i) + E'(q_1, \dots, q_{i-1}, q_{i+1}, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) \quad (19)$$

の様に抜き出すことができるとしよう．さらに，抜き出した部分は a を係数とする 2 次関数

$$\epsilon_i(q_i) = a q_i^2 \quad (20)$$

であるとする．このとき，式 (3) と同様， $\epsilon_i(q_i)$ の平均値は

$$\begin{aligned} \bar{\epsilon}_i &= \frac{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta E} dq^f dp^f}{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E} dq^f dp^f} \\ &= \frac{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} e^{-\beta E'} dq^f dp^f}{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} e^{-\beta E'} dq^f dp^f} \end{aligned}$$

となる． E' は q_i 以外の変数に依存するため， q_i に関する積分とそれ以外の積分に分割すると

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_i &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dq_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dq_i} \times \frac{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_{i-1} dq_{i+1} \dots dq_f dp^f}{\int \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq_1 \dots dq_{i-1} dq_{i+1} \dots dq_f dp^f} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dq_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dq_i}\end{aligned}\quad (21)$$

となり， q_i 以外の変数に関する積分は約分される．また，

$$\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dq_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dq_i$$

であるから，式 (21) は

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dq_i \right) \quad (22)$$

となる．さらに，式 (20) を代入すると，上式の右辺の対数の中身は

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dq_i &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta a q_i^2} dq_i \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}\end{aligned}$$

と計算できる．但し，最後にガウス積分の公式を利用した．従って，式 (22) は

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_i &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{\pi}{\beta a}} \\ &= \frac{1}{2\beta}\end{aligned}$$

となる．つまり， i 番目の自由度のエネルギーが式 (20) の様に位置の 2 次関数で与えられる場合，その自由度のエネルギーの平均値は次式で与えられる．

$$\bar{\epsilon}_i = \overline{a q_i^2} = \frac{k_B T}{2}$$

式 (19) の代わりに， i 番目の自由度の運動量 p_i に関する部分を

$$E(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f) = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_{i-1}, p_{i+1}, \dots, p_f)$$

の様に抜き出すことができ，抜き出した部分が b を係数とした 2 次関数

$$\epsilon_i(p_i) = b p_i^2 \quad (23)$$

である場合も結果は同じである。まず、 $\epsilon_i(p_i)$ の平均値は

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_i &= \frac{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta E} dq^f dp^f}{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E} dq^f dp^f} \\ &= \frac{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} e^{-\beta E'} dq^f dp^f}{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} e^{-\beta E'} dq^f dp^f} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i} \times \frac{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq^f dp_1 \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_f}{\int \cdots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta E'} dq^f dp_1 \cdots dp_{i-1} dp_{i+1} \cdots dp_f} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i}\end{aligned}$$

となり、式 (22) と同様に

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} dp_i \right)$$

である。さらに、式 (23) を代入して計算すると

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_i &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2} dp_i \right) \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{\pi}{\beta b}} \\ &= \frac{1}{2\beta}\end{aligned}$$

となる。従って、 i 番目の自由度のエネルギーが式 (23) の様に運動量の 2 次関数で与えられる場合、その自由度のエネルギーの平均値は次式で与えられる。

$$\bar{\epsilon}_i = \overline{bp_i^2} = \frac{k_B T}{2}$$

以上により、相互作用のない古典系では次の法則が成り立つ。

エネルギー等分配則

i 番目の自由度のエネルギーが 2 次関数 $\epsilon_i(q_i) = a q_i^2$ または $\epsilon_i(p_i) = b p_i^2$ で与えられるとき、その自由度のエネルギーの平均値は $\bar{\epsilon}_i = \frac{k_B T}{2}$ である。

エネルギー等分配則は a や b などの係数とは無関係に成り立つことに注意しよう。つまり、係数とは無関係に

$$\overline{a q_i^2} = \overline{b p_i^2} = \frac{k_B T}{2} \quad (24)$$

であり、エネルギーが q_i または p_i の 2 次関数であることだけが条件である。

3.1 古典的な振動子系の場合

エネルギー等分配則の応用例として、 N 個の古典的な振動子からなる振動子系を考えよう。振動子の各自由度は独立であり、振動子同士は相互作用しないとすれば、振動子系のエネルギーは

$$E = \sum_{i=1}^f \left(\frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega^2}{2} q_i^2 \right) \quad (25)$$

となる。但し、質量 m と固有振動数 ω は全ての振動子で同一であるとする。式 (25) は q_i , p_i の 2 次関数の和であるから、エネルギー等分配則を適用できる。そこで、二つの定数

$$a \equiv \frac{m\omega^2}{2}, \quad b \equiv \frac{1}{2m}$$

を導入すると、エネルギー E の平均値は

$$\begin{aligned} \bar{E} &= \sum_{i=1}^f \left(\overline{bp_i^2} + \overline{aq_i^2} \right) \\ &= \sum_{i=1}^f k_B T \\ &= k_B T f \\ &= 3N k_B T \end{aligned}$$

となる。但し、式 (24) と自由度の数 $f = 3N$ を用いた。さらに、熱容量は

$$\begin{aligned} C &= \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \\ &= 3N k_B \end{aligned}$$

となり、第 3 回で示した振動子系の熱容量の古典近似（高温極限）に一致する。

3.2 古典的な理想気体の場合

N 個の古典的な分子からなる理想気体に対してもエネルギー等分配則を適用できる。理想気体のエネルギーは運動エネルギーだけであり、

$$E = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_{ix}^2}{2m} + \frac{p_{iy}^2}{2m} + \frac{p_{iz}^2}{2m} \right)$$

となる。あるいは、分子の数に関する和 $\sum_i$ を自由度に関する和 $\sum_k$ に書き換えれば

$$E = \sum_{k=1}^f \frac{p_k^2}{2m} \quad (26)$$

である。式 (26) は p_k の二次関数の和であるから、 $b = 1/2m$ としてエネルギー等分配則を適用すると、エネルギー E の平均値は

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \sum_{k=1}^f \overline{bp_k^2} \\ &= \sum_{k=1}^f \frac{k_B T}{2} \\ &= \frac{k_B T}{2} f \\ &= \frac{3}{2} N k_B T\end{aligned}$$

となる。これは分配関数を用いて求めた表式 (16) に一致する。

参考文献

- [1] ライフ．統計熱物理学の基礎（中）．吉岡書店, 2008.