Théorème d'équipartition de l'énergie

L'objectif de ce document est de proposer une démonstration du théorème de l'équipartition de l'énergie.

I. Théorème

Ce théorème stipule :

Chaque terme quadratique dans l'hamiltonien apporte une contribution $\frac{1}{2}k_BT$ à l'énergie moyenne.

II. Démonstration

Cette démonstration est issue du livre de physique statistique de C.TEXIER.

Nous allons commencer la discussion pour un hamiltonien dépend uniquement d'un unique degré de liberté $x \in \mathbb{R}$ qui est quadratique, autrement dit : $H = ax^2$.

Par application de la loi de Boltzmann ($\beta = \frac{1}{k_BT}$) :

$$\langle ax^2 \rangle = \frac{\int_{\mathbb{R}} ax^2 e^{-\beta a x^2} dx}{\int_{\mathbb{R}} e^{-\beta a x^2} dx} = \frac{a \times \frac{1}{2\beta a}\sqrt{\frac{\pi}{\beta a}}}{\frac{\pi}{\beta a}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{1}{2}k_BT$$

Dans ce calcul nous avons utiliser les propriétés des intégrales gaussiennes.

Montrons dans un premier temps que :

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Démonstration :

Posons également :

$$A = \int_{\mathbb{R}^+} e^{-x^2} dx$$

$$B = \int_{\mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+} e^{-x^2} e^{-y^2} dxdy = \left(\int_{\mathbb{R}^+} e^{-x^2} dx\right) \times \left(\int_{\mathbb{R}^+} e^{-y^2} dy\right) = A^2$$

En passant en coordonnées polaires, on peut réécrire :

$$B = \iint_{\mathbb{R}^+ \times \left[0, \frac{\pi}{2}\right]} e^{-r^2} dr\ r d\theta = \left(\int_{\mathbb{R}^+} r e^{-r^2} dr\right)\left(\int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta\right) = \left[\frac{-e^{-r^2}}{2}\right]_0^{+\infty} \times \frac{\pi}{2} = \frac{\pi}{4}$$

Ainsi, $A^2 = \frac{\pi}{4}$ *donc* $A = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

On en déduit donc que :

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-x^2} dx = 2A = \sqrt{\pi}$$

Ainsi, en effectuant le changement de variable $X = \sqrt{\alpha}x$, *on a alors :*

$$\int_{\mathbb{R}} e^{-\alpha x^2} dx = \int_{\mathbb{R}} e^{-X^2} \frac{dX}{\sqrt{\alpha}} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Qed

Dans un deuxième temps, nous devons calculer :

$$I = \int_{\mathbb{R}} ax^2 e^{-\beta a x^2} dx$$

Démonstration :
On effectue le changement de variable $X = \sqrt{a\beta} x$.
Ainsi,

$$I = \int_{\mathbb{R}} \frac{X^2}{\beta} e^{-X^2} \frac{dX}{\sqrt{a\beta}} = \frac{1}{\beta\sqrt{a\beta}} \int_{\mathbb{R}} X^2 e^{-X^2} dX$$

On effectue une intégration par parties pour calculer la dernière intégrale qui apparait.
On pose :

$$\begin{cases} u' = Xe^{-X^2} \Rightarrow u = -\frac{e^{-X^2}}{2} \\ v = X \Rightarrow v' = 1 \end{cases}$$

Donc,

$$I = \frac{1}{\beta\sqrt{a\beta}} \left(\left[\frac{-Xe^{-X^2}}{2} \right]_{-\infty}^{+\infty} + \int_{\mathbb{R}} \frac{e^{-X^2}}{2} dX \right) = \frac{1}{2\beta\sqrt{a\beta}} \times \sqrt{\pi} = a \times \frac{1}{2a\beta} \times \sqrt{\frac{\pi}{a\beta}}$$

Qed

III. Généralisation pour des hamiltoniens plus complexes

On suppose cette fois-ci :

$$H(\vec{y}, x) = A(\vec{y})x^2 + B(\vec{y})$$

Dans ce cas, l'hamiltonien dépend d'autres degrés de libertés, regroupés dans le vecteur $\vec{y}$ à n composantes. $A(\vec{y})$ et $B(\vec{y})$ sont deux fonctions de ces variables qu'il n'est pas besoin de spécifier. Le calcul de la contribution à l'énergie moyenne s'écrit :

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{y})x^2 \rangle &= \frac{\int d^n\vec{y} dx A(\vec{y}) x^2 e^{-\beta H(\vec{y},x)}}{\int d^n\vec{y} dx e^{-\beta H(\vec{y}}} = \frac{\int d^n\vec{y} e^{-\beta B(\vec{y})} A(\vec{y}) \int dx x^2 e^{-\beta A(\vec{y})x^2}}{\int d^n\vec{y} e^{-\beta B(\vec{y})} \int dx e^{-\beta A(\vec{y})x^2}} \\ &= \frac{\int d^n\vec{y} e^{-\beta B(\vec{y})} A(\vec{y}) \frac{1}{2\beta A(\vec{y})} \sqrt{\frac{\pi}{\beta A(\vec{y})}}}{\int d^n\vec{y} e^{-\beta B(\vec{y})} \sqrt{\frac{\pi}{\beta A(\vec{y})}}} = \frac{1}{2\beta} = \frac{k_B T}{2} \end{aligned}$$

On retrouve donc le théorème d'équipartition de l'énergie.