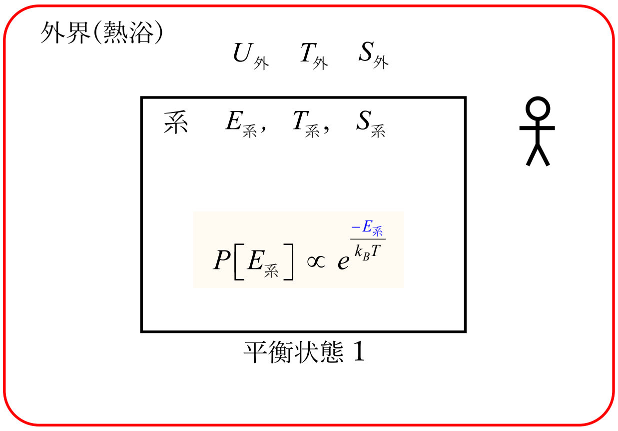
◆◆　**ボルツマン因子**　$P\left[E_{系}\right] \propto e^{\frac{-E_{系}}{k_B T}}$　を導出してみよう

これは，巨視系が $E_{系}$ の微視的状態の出現確率の温度変化を与える

外界と系は熱的にのみ接触しているとする．



系と外界を合わせた全系は孤立系である

系が熱平衡状態にあるということは、$T_{外}=T_{系}$

巨視的系において，温度は熱平衡状態の指標　→　1 自由度当たり $\frac{1}{2}k_B T$ のエネルギーが配分される

先ず，**熱力学**的に考える．

(系＋外界)=全系のエネルギー：$U_{全}$ とし，外界のエネルギー：$U_{外}$　とする．

系のエネルギーが $E_{系}$ のとき，全系＝外界＋系＝孤立系 となっているので，

$$U_{全}=U_{外}+E_{系} \qquad \therefore \quad U_{外}=U_{全}-E_{系} \tag{D-14}$$

∴　外界の微視的状態数：$W_{外}\left[U_{外}\right]=W_{外}\left[U_{全}-E_{系}\right]$　である　(D-14)'

系の微視的状態数= $W_{系}\left[E_{系}\right]$とすると，

系が $E_{系}$ の時の全系の微視的状態数$=W_{全}\left[U_{全}\right]=W_{系}\left[E_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{外}\right]=W_{系}\left[E_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{全}-E_{系}\right]$　(D-15)

$E_{系}$ はいろいろな値（$E'_{系}$）を取り得るので，

全系のとり得る全ての微視的状態数$=\sum_{E'_{系}}\left(W_{系}\left[E'_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{全}-E'_{系}\right]\right)$　(D-16)

∴　系のエネルギーが $E_{系}$ の出現確率：$P(E_{系})$ は，

$$P\left[E_{系}\right]=\frac{W_{系}\left[E_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{全}-E_{系}\right]}{\sum_{E'_{系}}\left(W_{系}\left[E'_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{全}-E'_{系}\right]\right)}=\frac{W_{系}\left[E_{系}\right]}{\sum_{E'_{系}}\left(W_{系}\left[E'_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{全}-E'_{系}\right]\right)}\cdot W_{外}\left[U_{外}\right] \tag{D-17}$$

一方，**統計力学**より

$\boxed{S=k_B \ln W}$　：エントロピー　(D-18)

逆に，

$$W=e^{\frac{S}{k_B}} \tag{D-19}$$

外界のエントロピー：$S_{外}\left[U_{外}\right]$とすれば，(D-14)を考慮するして，

$$W_{外}\left[U_{外}\right]=e^{\frac{S_{外}\left[U_{外}\right]}{k_B}}=e^{\frac{S_{外}\left[U_{全}-E_{系}\right]}{k_B}} \tag{D-20}$$

ここで，外界のエネルギーは系のエネルギーより十分大きいので

$U_{外}\gg E_{系}$，　そして　$U_{外}\approx U_{全}$　なので，　$U_{全}\gg E_{系}$

$$\therefore\quad S_{外}\left[U_{全}-E_{系}\right]=S_{外}\left[U_{全}\right]+\left(\frac{\partial S_{外}}{\partial(U_{全}-E_{系})}\right)\left(\frac{\partial(U_{全}-E_{系})}{\partial E_{系}}\right)\Bigg|_{E_{系}=0}E_{系}+\cdots$$
と Taylor 展開して，

$$\approx S_{外}\left[U_{全}\right]-\left(\frac{\partial S_{外}}{\partial(U_{全}-E_{系})}\right)E_{系}$$
と Taylor 展開の線型近似まで取ると

$\downarrow\leftarrow$　　$U_{全}-E_{系}=U_{外}$　(D-14)

$$S_{外}\left[U_{全}-E_{系}\right]=S_{外}\left[U_{全}\right]-\left(\frac{\partial S_{外}}{\partial U_{外}}\right)E_{系} \tag{D-21}$$

今，外界の温度：$T_{外}$，系の温度：$T_{系}$ であるが，系と外系は熱平衡しているので，

$$T_{外}=T_{系}\equiv T$$

そして，(D-21)の偏微分係数は

$$\therefore\quad \frac{\partial S_{外}}{\partial U_{外}}=\frac{1}{T_{外}}=\frac{1}{T_{系}}=\frac{1}{T} \tag{D-22}$$
← 統計力学における温度の定義

※　エントロピーのエネルギーによる微分＝温度の逆数

(D-21)に(D-22)を代入して

$$S_{外}\left[U_{全}-E_{系}\right]=S_{外}\left[U_{全}\right]-\frac{1}{T}E_{系}$$

よって，(D-20)は

$$W_{外}\left[U_{外}\right]=e^{\frac{S_{外}\left[U_{全}\right]}{k_B}}\cdot e^{\frac{-E_{系}}{k_BT}} \tag{D-23}$$

この式を(D-17)に代入すれば，

$$P\left[E_{系}\right]=\frac{W_{系}\left[E_{系}\right]}{\sum_{E'_{系}}\left(W_{系}\left[E'_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{全}-E'_{系}\right]\right)}\cdot W_{外}\left[U_{外}\right]=\frac{W_{系}\left[E_{系}\right]}{\sum_{E'_{系}}\left(W_{系}\left[E'_{系}\right]\cdot W_{外}\left[U_{全}-E'_{系}\right]\right)}\cdot e^{\frac{S_{外}\left[U_{全}\right]}{k_B}}\cdot e^{\frac{-E_{系}}{k_BT}}$$

ここで，$W_{系}\left[E_{系}\right]$は系の内部エネルギー $E_{系}$ の縮退の数である．

即ち，　$P\left[E_{系}\right]=C\,e^{\frac{-E_{系}}{k_BT}}$　　**ボルツマン因子**　　ここでCは規格化定数　　(D-24)

※　系の微視的状態の出現確率は $E_{系}$ 増加とともに指数関数的に減少する！