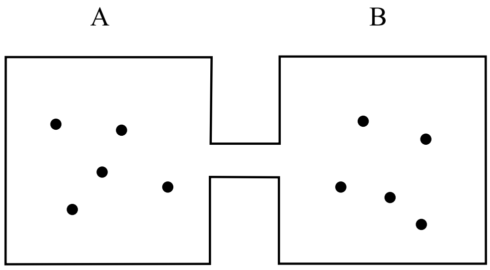
4　最大確率分布

4.1　時間平均と集団平均

体積の等しい容器 A, B がつながれており，中の気体分子が相互に行き来できるとする。



一つの気体分子が容器 A に存在する確率は (1/2) である。

- 時間平均
  一つの分子に着目し，容器 A に滞在している時間 τ_{A} と B に滞在している時間 τ_{B} とを測定する。十分長い時間観測すれば，$\tau_{\mathrm{A}} = \tau_{\mathrm{B}}$ となる。
- 集団平均
  容器に大量の気体分子をいれ，ある瞬間に A にいる分子数 N_{A} と B にいる分子数 N_{B} とを測定する。全分子数が十分多ければ $N_{\mathrm{A}} = N_{\mathrm{B}}$ となる。

熱力学的な平衡状態においては，時間平均と集団平均とは等しいとする。

4.2　気体分子の分布

容器中の全分子数を N とする。N 個のうち n 個が容器 A にいる確率は？

特定の n 個が A にいる確率 $P_{\mathrm{A}}(n)$（残りの $(N-n)$ 個は A, B どちらにあってもよい）

(4.1)
$$P^{\mathrm{A}}(n) = \left(\frac{1}{2}\right)^n$$

特定の $(N-n)$ 個が B にいる確率 $P_{\mathrm{B}}(N-n)$（残りの n 個は A, B どちらにあってもよい）

(4.2)
$$P^{\mathrm{B}}(N-n) = \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n}$$

特定の n 個が A にあり，残りの $(N-n)$ 個が B にある確率は

(4.3)
$$P^{\mathrm{A}}(n)P^{\mathrm{B}}(N-n) = \left(\frac{1}{2}\right)^n \times \left(\frac{1}{2}\right)^{N-n} = \left(\frac{1}{2}\right)^N$$

N 個のうちどれか n 個が容器 A にいて残りの $N-n$ 個は B にいる確率 $P_N(n)$ を求めるには，この $P^{\mathrm{A}}(n)P^{\mathrm{B}}(N-n)$ に N 個の分子から n 個を選び出す組み合わせの数をかけないといけない。

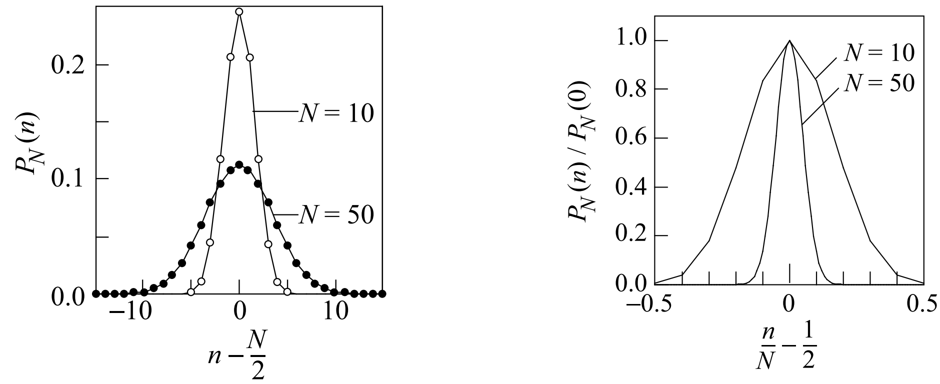
(4.4)
$${}_N C_n = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

よって，

(4.5)
$$\begin{aligned} P_N(n) &= \binom{N}{n} P^{\mathrm{A}}(n)P^{\mathrm{B}}(N-n) \\ &= \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \end{aligned}$$

この確率は次の規格化条件を満たす。

$$\sum_{n=0}^{N} P_N(n) = 1 \tag{4.6}$$



$P_N(n)$ を図に示した。左の図では，$P_N(n)$ のピークは常に $n = N/2$ にあり，N が大きくなればピークが低くなだらかになるように見える。しかし，右の図をみれば，相対的には（横軸を n/N にして比較する）は N が大きいほど実はピークが鋭いことがわかる。

そこで，N が非常に大きいときに $P_N(n)$ がどんな関数で近似できるか考えてみる。

そのための準備に Stirling の公式が必要である。N が非常に大きいとき次 Stirling の公式が成り立つ。

$$\log N! = \sum_{n=1}^{N} \log n \simeq \int_1^N \log x dx \simeq \int_0^N \log x dx = N \log N - N \tag{4.7}$$

このテキストでは，特に指定しない限り log は自然対数 ln である。Stirling の公式には，より小さい N から成り立つ式として次の式もある。

$$\log N! \simeq N \log N - N + \frac{1}{2} \log(2\pi N) \tag{4.8}$$

Stirling の公式 (4.8) を用いて式 (4.5) を書き換えると

$$\log P_N(n) \simeq -2Nx^2 - \frac{1}{2} \log \frac{\pi N}{2} \tag{4.9}$$

ただし

$$x = \frac{n}{N} - \frac{1}{2}, \quad |x| \ll 1 \tag{4.10}$$

であり，また次の Taylor 展開を用いた。

$$\log(1+t) = t - \frac{1}{2}t^2 + \frac{1}{3}t^3 - \cdots \tag{4.11}$$

式 (4.9) を書き直すと

$$P_N(n) = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2Nx^2} \tag{4.12}$$

ここで x は連続であるとみなし，$P(x)dx$ を $x \sim x + dx$ の確率とする。$\Delta n = N dx$ であり $\Delta n = 1$ なので

$$P_N(n)\Delta n = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2Nx^2} \Delta n = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-2Nx^2} N dx = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} e^{-2Nx^2} dx = P(x)dx \tag{4.13}$$

この確率分布 $P(x)dx$ は規格化された Gauss 分布である。

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = 1 \tag{4.14}$$

x の定義域は $-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}$ であるが，鋭い分布なので両端をそれぞれ $-\infty$ と ∞ に置き換えた。

当然ながら x の平均値 $\langle x \rangle$ はゼロ

(4.15) $$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} xP(x)dx = 0$$

分布の幅を特徴づけるのは分散 $\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$ であるが，この場合 $\langle x \rangle = 0$ なので

(4.16) $$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 P(x)dx = \frac{1}{4N}$$

(4.17) $$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{N}}$$

もしも $N \sim 10^{24}$ だったら $\sigma \sim 10^{-12}$ である。つまり，12 桁程度の精度で $x = 0$ が観測されるということである。

4.3 場合の数と最大確率分布

n 個が A に，$N - n$ 個が B にいる場合の数は

(4.18) $${}_N C_n = \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

N 個の分子を A, B に分ける分け方は何通りあるか

(4.19) $$T \equiv \sum_{n=0}^{N} {}_N C_n = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} = 2^N$$

対数をとれば

(4.20) $$\log T = N \log 2$$

ところで C の中の最大値 C_{max} は？

(4.21) $$\log C \simeq N \log N - n \log n - (N-n)\log(N-n)$$

(4.22) $$\frac{d \log C}{dn} = \log \frac{N-n}{n} = 0$$

(4.23) $$n_{\mathrm{max}} = \frac{N}{2}$$

なので

(4.24) $$\log C_{\mathrm{max}} = N \log 2$$

つまり

(4.25) $$\log T = \log C_{\mathrm{max}}$$

N が非常に大きいとき，分布の場合の数の和の対数は，場合の数の最大値の対数に等しい

演習問題

4-1. 次の二項定理を用いて式 (4.6) を証明せよ。

$$(a+b)^N = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} a^n b^{N-n}$$

4-2. 式 (4.14), (4.15), (4.16) を証明せよ。