箱の中の分子の計算

ここでは，本文の p.17 に載せた「箱の中の分子」の計算方法について説明する．

まずサイコロを考える．サイコロを６回振ったとして，そのうち何回１の目が出るかというと，必ずしも６回×1/6＝１回という訳ではない．１の目が１回も出ない可能性もあるし，６回とも１の目が出る可能性もある．一般に，起こる確率が x である事象が，n 回の独立した試行のうち実際に m 回起こる確率，$P_{n,m}(x)$は次式で書ける．

$$P_{n,m}\left(x\right)=x^m\,(1-x)^{n-m}\,\frac{n!}{m!\,(n-m)!}\,,\quad \left(0\le x\le 1\,,\ 0<n\,,\ 0\le m\le n\right) \tag{1}$$

これを二項分布とよぶ．サイコロを振って１の目が出る確率を x = 1/6 として実際に計算してみると，６回振って１の目が１回も出ない確率は，$n = 6, m = 0$ を代入して 33 %，１回だけ出る確率（$n = 6, m = 1$）は 40 %，６回全部出る確率（$n = 6, m = 6$）は 0.002 %である．

次に本文でとりあげた箱の中の分子を考える．１個の分子に注目すると，箱の右半分にいる確率と左半分にいる確率は等しく，他の分子の状態とは無関係であるので，左半分にいる確率は $x = 1/2$ である．つまり，「n 個の分子のうち，m 個が左半分にいる確率」は「起こる確率が x = 1/2 である事象が，n 回の独立した試行のうち実際に m 回起こる確率」に等しい．よってこの場合の計算にも，(1)式の二項分布を用いる．x = 1/2 なので，確率は次の式で書ける．

$$P_{n,m}\left(\frac{1}{2}\right)=\left(\frac{1}{2}\right)^n\frac{n!}{m!\,(n-m)!} \tag{2}$$

たとえば「n 個の分子の内 50.001 %以上が右側に存在する確率」は「49.999 %以下が左に存在する確率」なので，$m = 0$ から $m = 0.4999n$ までの和をとり

$$\sum_{m=0}^{M}P_{n,m}\left(\frac{1}{2}\right)=\left(\frac{1}{2}\right)^n\sum_{m=0}^{M}\frac{n!}{m!\,(n-m)!}\,,\quad \left(M=0.49999n\right) \tag{3}$$

で計算できる．

ただし，この式のままで計算することには問題がある．ここまでの式は正しいのだが，本文中で例として挙げたような分子数（$n = 10^8$ - 10^{12}）では，式の中の階乗（$n!$ など）の値が大きくなりすぎて，計算機を用いても計算できない．そこで，「スターリングの公式」と呼ばれる近似式，

$$n!\approx\sqrt{2n\pi}\left(\frac{n}{\mathrm{e}}\right)^n\,,\quad \therefore\ \ln\left(n!\right)\approx n\left(\ln n-1\right)+\frac{1}{2}\ln\left(2n\pi\right) \tag{4}$$

を用いる．これを(1)式に代入すると，次のようになる．

$$\ln\left\{P_{n,m}\left(x\right)\right\} \approx m\ln x + (n-m)\ln(1-x) + n\ln n - m\ln m - (n-m)\ln(n-m) + \frac{1}{2}\ln\left\{\frac{n}{2\pi\, m\,(n-m)}\right\} \tag{5}$$

これを使い $x = 1/2$ とすると，(2)式は次のように近似される．

$$P_{n,m}\left(\frac{1}{2}\right) \approx \exp\left[n\left(\ln n - \ln 2\right) - m\ln m - (n-m)\ln(n-m) + \frac{1}{2}\ln\left\{\frac{n}{2\pi\, m\,(n-m)}\right\}\right] \tag{6}$$

この式を用いて(3)式同様の和を取れば，計算機で値を求めることが出来る．実際にパーソナルコンピューターで計算してみると，分子数 $n = 10^{12}$ の場合で数十時間を要した．