# 中心極限定理と平均エントロピー

**2 項分布**　確率 1/2 で 0, 1 の値をとる，$N$ 個の独立な確率変数の和から成る確率変数

$$X = \sum_{i=1}^{N} X_i \tag{1}$$

を考える。$X = M\ (\leq N)$ となる状態の数は

$$G(M) = \frac{N!}{M!(N-M)!}\ ,\quad \sum_{M=0}^{N} G(M) = 2^N \tag{2}$$

であり，確率は 2 項分布

$$P(M) = \frac{1}{2^N}\frac{N!}{M!(N-M)!} \tag{3}$$

に従う。$G_{\max} = G(N/2)$ であり，Stirling の公式を用いれば，中心極限定理の原形

$$\frac{\log G_{\max}}{N\log 2} = 1 - \left(\frac{\log N}{2N\log 2}\ \text{程度の量}\right) \tag{4}$$

を示すことができる。母関数の方法により

$$\overline{X} = \frac{N}{2}\ ,\quad \overline{X^2} - \overline{X}^2 = \overline{(X-\overline{X})^2} = \frac{N}{4} \tag{5}$$

あるいは，確率変数を $x = (X - N/2)/N$ とすれば以下が得られる：

$$\overline{x} = 0\ ,\quad \sqrt{\overline{x^2}} = \frac{1}{2\sqrt{N}} \tag{6}$$

$N \gg 1$ のとき $x$ を連続変数とみなせば，確率分布は正規分布に近づく（**中心極限定理**）:

$$p(x)\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{2N}{\pi}}\ \mathrm{e}^{-2Nx^2}\mathrm{d}x \tag{7}$$

（**注．** 酔歩幅 ±1 のランダムウォークなら，$x/2$ が今の場合の $x$ であり，$\sqrt{\overline{x^2}} = 1/\sqrt{N}$ となる。）

**平均情報エントロピー**　連続な確率分布の場合にエントロピーを定義するためには，先ず分布の特徴的な形を潰してしまわない程度に小さな幅 $\Delta x$ を導入して離散化[1]する。確率を

$$P_x = \int_{x-\Delta x/2}^{x+\Delta x/2} p(x)\mathrm{d}x \simeq p(x)\Delta \mathrm{x} \tag{8}$$

とし，幅内は状態を同一視する階段状分布にした上で

$$\Delta S = -\sum_x P_x \log P_x = -\overline{\log p(x)} - \log \Delta x \tag{9}$$

としなければならず，$\Delta x$ の取り方によってエントロピーの基準値が変わる。上の正規分布で計算すれば

$$\Delta S = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\log\frac{2N}{\pi} - \log \Delta x \tag{10}$$

[1] もともと離散的な問題であるが，このように近似的に計算するしかない。大数の法則により，こうすることで普遍的になる。

となる。$\Delta x$ は，(1) 確率が激しく変化する揺らぎの幅 $N^{-1/2}$（$\sim$ **半値幅**）よりは十分小さく，(2) $x$ を連続変数として扱う以上，$N^{-1}$ より小さくなることは意味がなく，$N^{-1}$ の**数倍程度**には大きくなければならない。（最初の 2 項分布の場合は，$N^{-1}$ に 1 状態だから，$\Delta x = N^{-1}$。）すなわち

$$N^{-1/2} \gg \Delta x \sim N^{-1} \text{の数倍程度} \tag{11}$$

したがって

$$\frac{1}{2}\log N < -\log \Delta x \simeq \log N - \log a \quad (\ a \text{ は 1 程度の量}) \tag{12}$$

とみなしてよく，いずれにせよ $\log N \gg 1$ であれば以下のように見積もられる：

$$\Delta S \simeq \frac{1}{2}\log N \tag{13}$$

一方，**ミクロカノニカル分布**の考えでは，平均値 $x = 0$ を中心とする $\Delta x$ の中に**全確率 1 を集中**させ，この幅の中では状態を**同一視**するから，上と同じ意味でのエントロピーは 0 である。したがって，ミクロカノニカルの場合のエントロピーを基準として，広がりをもつ正規分布では，エントロピーが上で求めた $\Delta S$ だけ多いことになる。中央に集中させた全微視状態の数から計算される $N$ 粒子系のエントロピーは $N$ の程度の量（今の例では $N\log 2$）であるから，エントロピーの差の相対比 $\boldsymbol{\log N/N}$ が十分に小さいなら，2 つの分布は等価であるとみなせるだろう。

### カノニカル分布の中心極限定理

$$P(E)\mathrm{d}E = \frac{1}{Z(\beta)}G(E)\mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}E \ , \quad Z(\beta) = \int_0^\infty G(E)\mathrm{e}^{-\beta E}\mathrm{d}E \tag{14}$$

$$\overline{E} = -\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta}\log Z \tag{15}$$

より，熱容量が

$$C_V = \left(\frac{\partial \overline{E}}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{kT^2}\frac{\partial \overline{E}}{\partial \beta} = \frac{\overline{E^2} - \overline{E}^2}{kT^2} \tag{16}$$

で与えられる。したがって，1 分子あたりの比熱を $ck$（$c$ は一般には定数ではない。臨界現象などを除き，普段は 1 程度の量，例えば固体では $c = 3$）として

$$\overline{(E - \overline{E})^2} = Nck^2T^2 \tag{17}$$

が得られる。

$$x = \frac{E - \overline{E}}{NckT} \tag{18}$$

とするとき

$$\sqrt{\overline{x^2}} = (cN)^{-1/2} \tag{19}$$

したがって，$N \gg 1$ のときカノニカル分布の**主要な部分**は，正規分布

$$P(E)\mathrm{d}E \sim p(x)\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{cN}{2\pi}}\exp\left(-\frac{cN}{2}x^2\right)\mathrm{d}x \tag{20}$$

で近似される。このとき

$$-\overline{\log p(x)} = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\log\frac{cN}{2\pi} \tag{21}$$

となり，先ほどと同じ結論 $\Delta S \simeq \log N/2$ が得られる。

**例：多準位系**　（2 準位系は 2 項分布と変わりなく，芸がないので変更）

エネルギー $0,\ \epsilon,\ 2\epsilon,\ 3\epsilon, ...$ をとる原子 $N$ 個からなる古典系を考える。簡単のため，原子の入れ替えの問題に悩まずにすむ固体としておく。エネルギーが $E = M\epsilon$ となる状態の確率は

$$P(M) = \frac{1}{Z} G(M)\ \mathrm{e}^{-\beta\epsilon M}\ ,\quad G(M) = \frac{(N+M-1)!}{M!(N-1)!}\ ,\quad Z = (1-\mathrm{e}^{-\beta\epsilon})^{-N} \tag{22}$$

である。Stirling の公式を用いて（簡素化のため，$N-1 \sim N$ とおく。）

$$\log G(M) \simeq (N+M)(\log(N+M)-1) - M(\log M - 1) - N(\log N - 1) \tag{23}$$

とし，$\log P(M)$ を最大とする $M$ を求める：

$$[\log P(M)]' = \log(N+M) - \log M - \beta\epsilon = 0 \tag{24}$$

より

$$\frac{N+M}{M} = \mathrm{e}^{\beta\epsilon}\ ,\quad \overline{M} = \frac{N}{\mathrm{e}^{\beta\epsilon}-1} \tag{25}$$

となる。さらに，$\log P(M)$ の 2 階微分を求めれば，

$$[\log P(M)]'' = \frac{1}{N+M} - \frac{1}{M}\ ,\quad [(\log P(M))'']_{\overline{M}} = -\frac{4}{N}\sinh^2\frac{\beta\epsilon}{2} \tag{26}$$

したがって

$$P(M) \sim \exp\left[-\frac{2\sinh^2(\beta\epsilon/2)}{N}(M-\overline{M})^2\right] \tag{27}$$

となり，$\overline{M}$, $\overline{(M-\overline{M})^2}$ ともに，母関数（分配関数）から計算したものと正確に一致する。

一方，熱容量を求めると

$$C = \frac{\mathrm{d}\overline{E}}{\mathrm{d}T} = \frac{N\epsilon^2}{4kT^2\sinh^2(\beta\epsilon/2)} = Nk\left(\frac{\beta\epsilon/2}{\sinh(\beta\epsilon/2)}\right)^2\quad (\ \propto N\ ) \tag{28}$$

となり，$C = Nck$ とおいてエネルギーについての確率分布で書けば

$$P(E) \sim \exp\left[-\frac{1}{2Nc}\left(\frac{E-\overline{E}}{kT}\right)^2\right] \tag{29}$$

が得られる（高温では $c \simeq 1$）。この場合はエネルギーの最小単位が明確なので

$$x = \frac{E-\overline{E}}{N\epsilon} \tag{30}$$

とする方が扱いやすく，

$$p(x)\mathrm{d}x \simeq \sqrt{\frac{\gamma N}{2\pi}}\exp\left[-\frac{\gamma N}{2}x^2\right]\mathrm{d}x\ ,\quad \gamma = \frac{(\beta\epsilon)^2}{c} = 4\sinh^2\frac{\beta\epsilon}{2} \tag{31}$$

となる。エネルギー状態は間隔 $\epsilon$ に 1 つだから，2 項分布のときと同じく $\Delta x = N^{-1}$（あるいはその数倍でも影響はない）にとればよく，$\Delta S \simeq \log N/2$ となる。