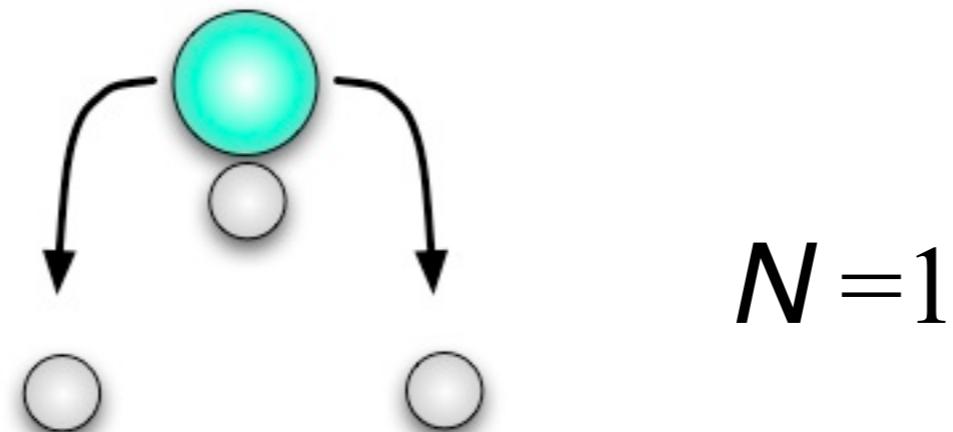
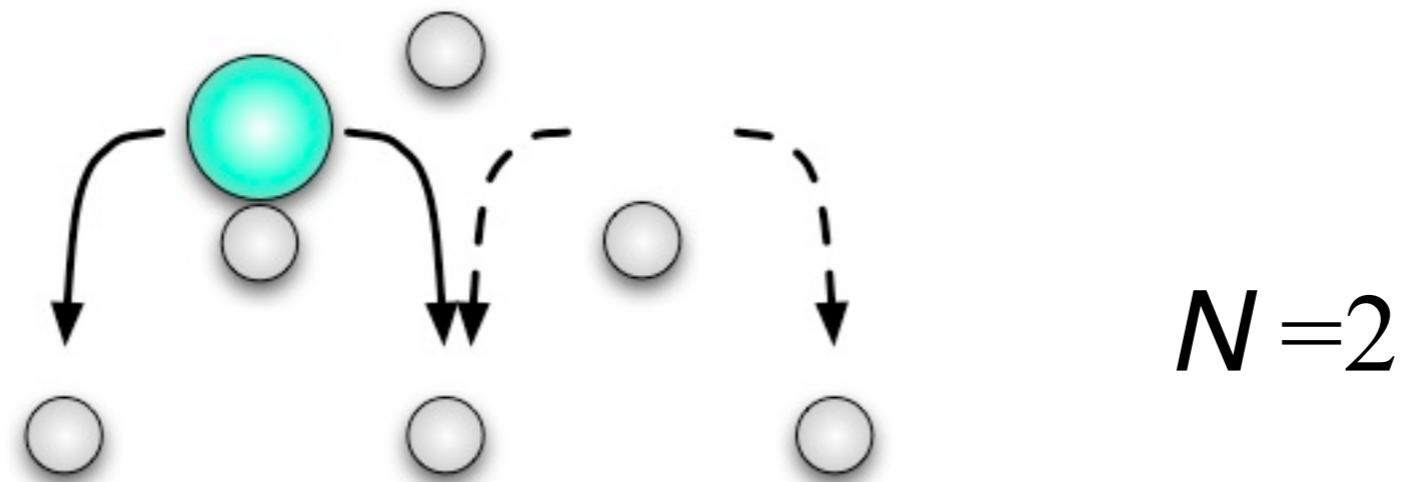


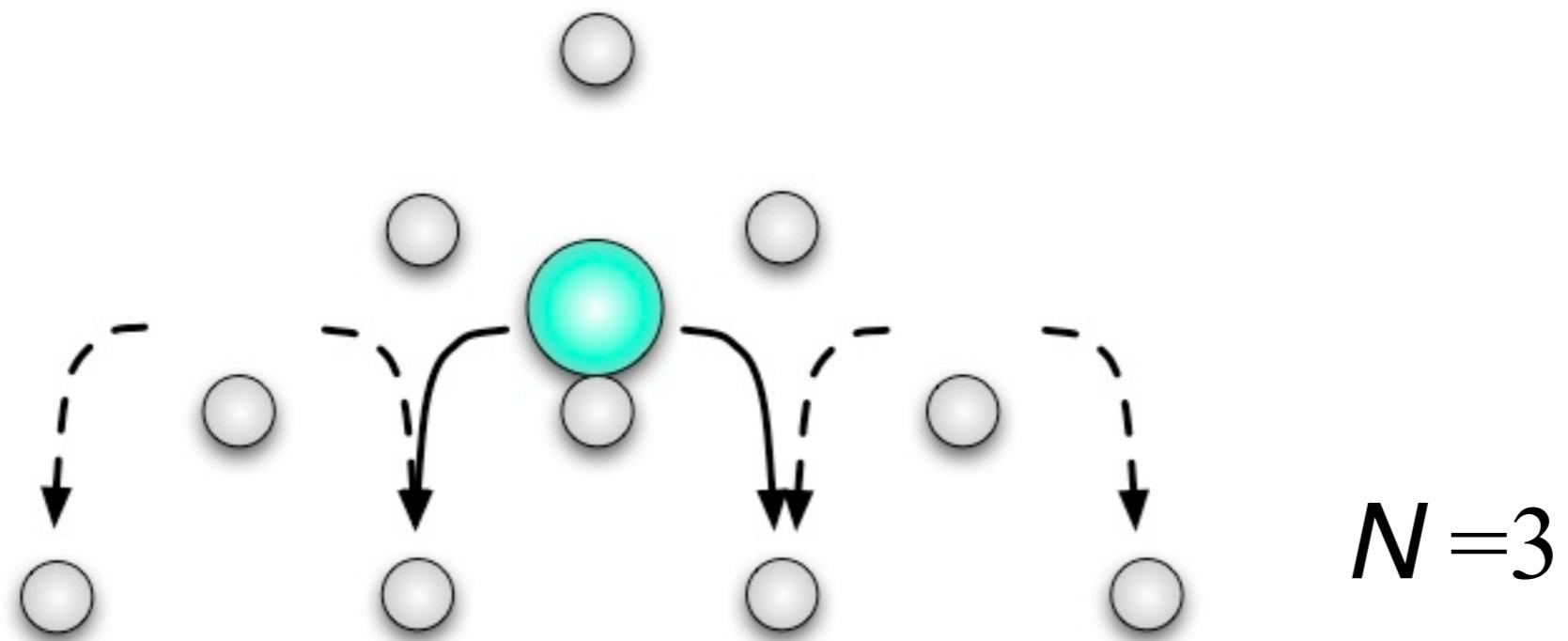
パチンコ と 酔歩(random walk)



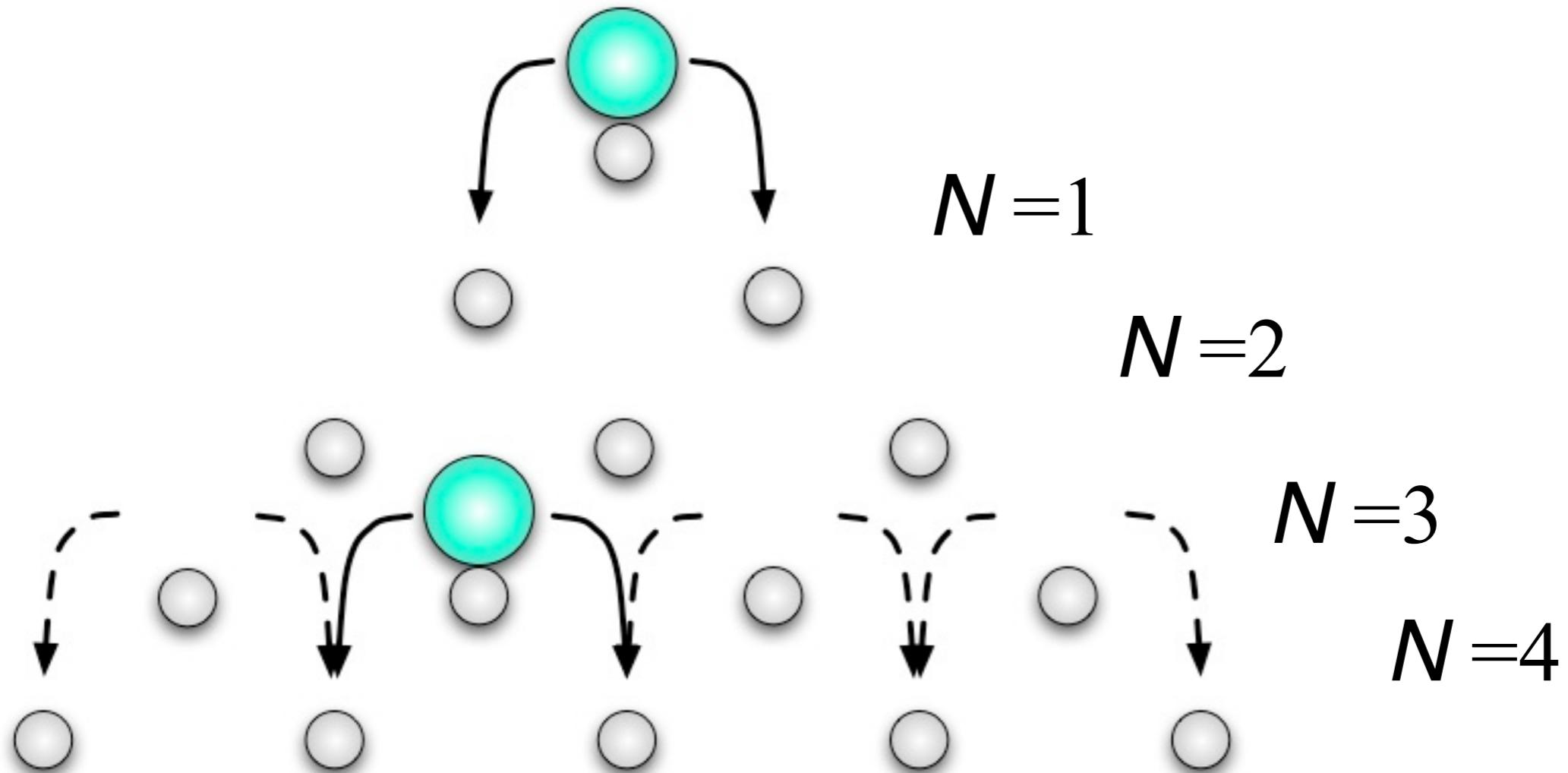
パチンコ と 酔歩(random walk)



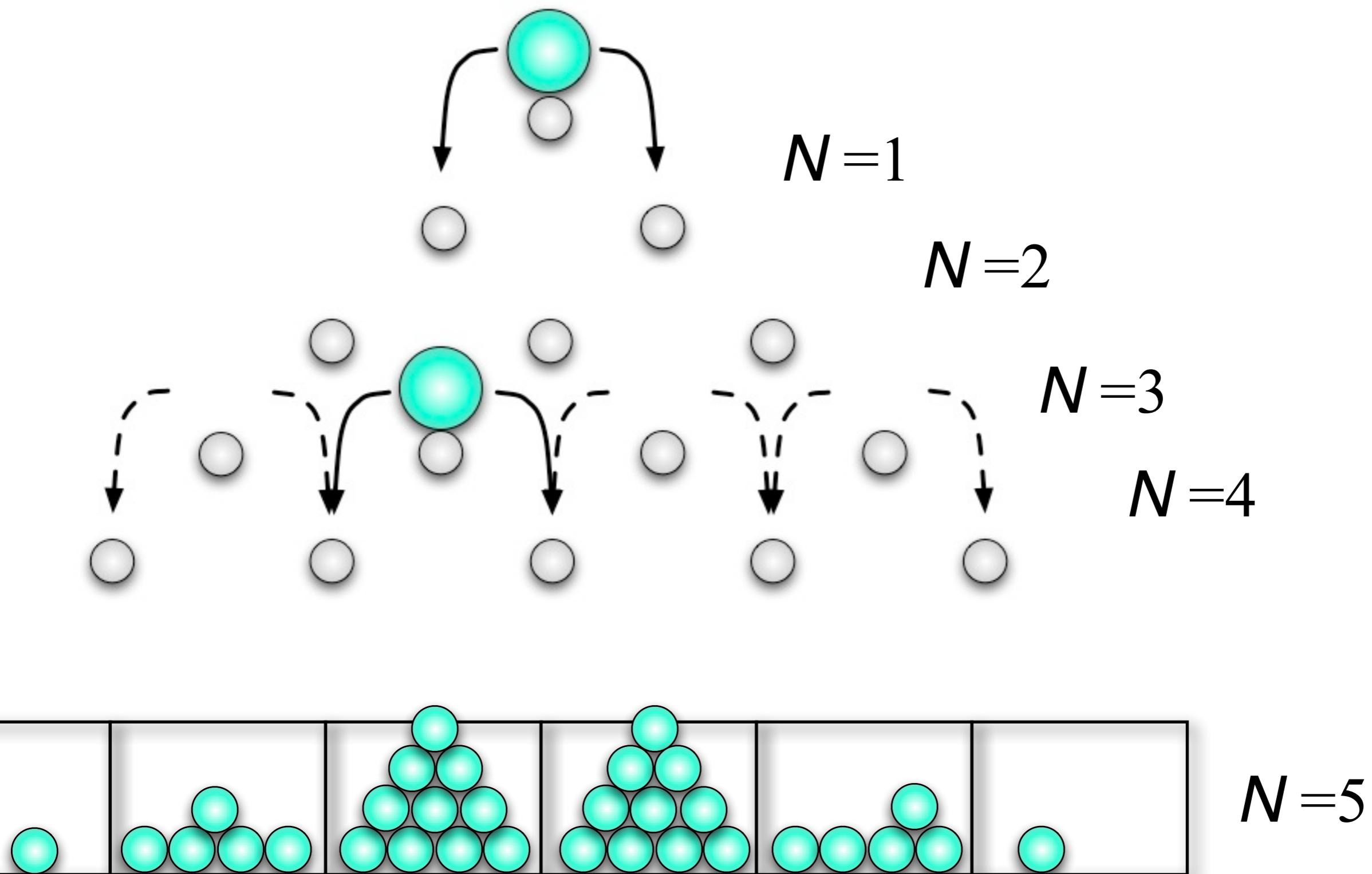
パチンコ と 酔歩(random walk)



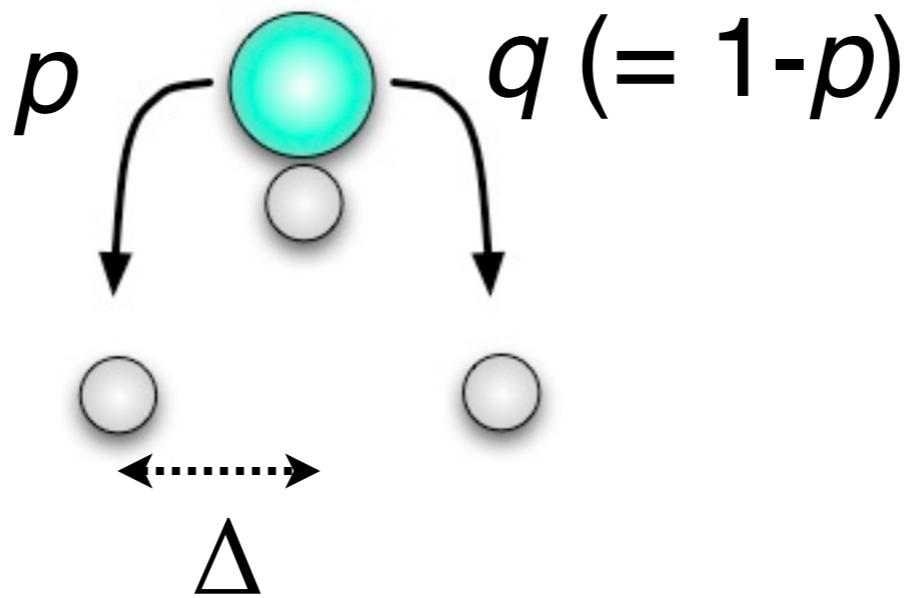
パチンコ と 酔歩(random walk)



パチンコ と 酔歩(random walk)



パチンコ と 酔歩(random walk)



N 回の試行で、 r 回左にいけば $-r\Delta + (N-r)\Delta = (N-2r)\Delta$
にいることになる。

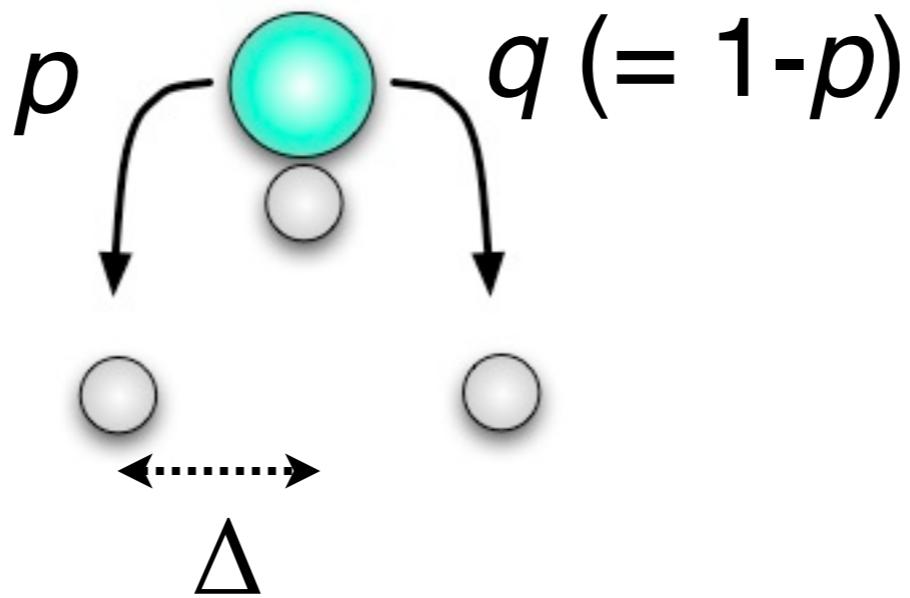
左右右左右左右右左右右右右: $N! = 15!$

左左左左左左右右右右右: $r!=8!$ $(N-r)!=7!$

$$B_{N,p}(r) = \frac{N!}{r!(N-r)!} p^r q^{N-r} = {}_N C_r p^r q^{N-r}$$

二項分布

パチンコ と 酔歩(random walk)



N 回の試行で、 r 回左にいけば $-r\Delta + (N-r)\Delta = (N-2r)\Delta$
にいることになる。

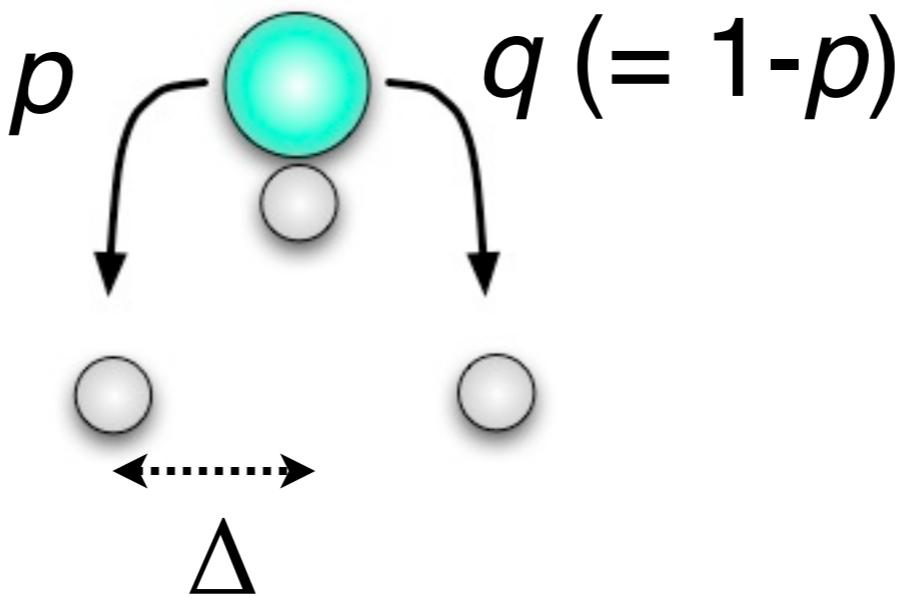
左右右左右左右左右右: $N! = 15!$

左左左左左左右右右右右: $r!=8!$ $(N-r)!=7!$

$$B_{N,p}(r) = \frac{N!}{r!(N-r)!} p^r q^{N-r} = {}_N C_r p^r q^{N-r}$$

二項分布

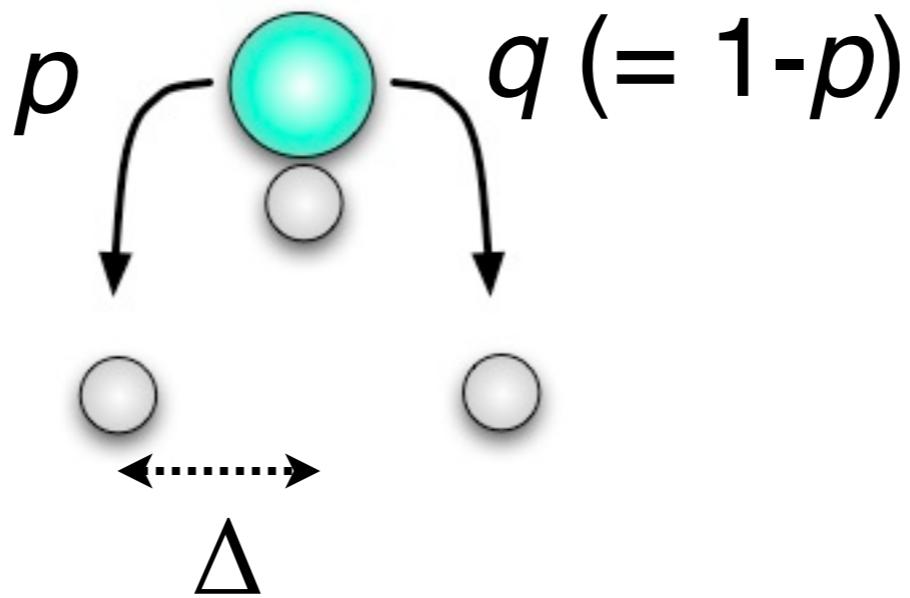
パチンコ と 酔歩(random walk)



N 回の試行で、 r 回左にいけば $-r\Delta + (N-r)\Delta = (N-2r)\Delta$ にいることになる。

左右右左右左左右右左右左左右右: $N! = 15!$

パチンコ と 酔歩(random walk)



N 回の試行で、 r 回左にいけば $-r\Delta + (N-r)\Delta = (N-2r)\Delta$
にいることになる。

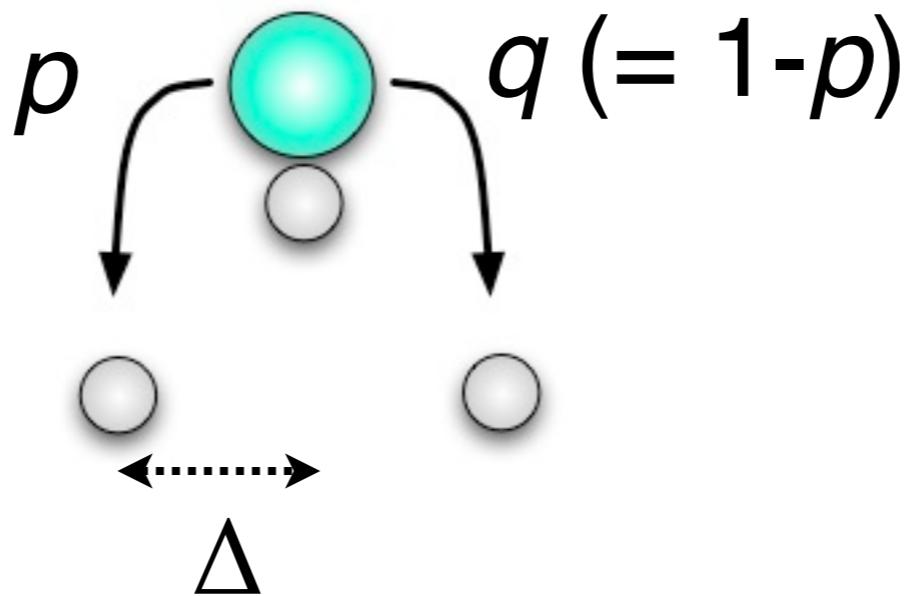
左右右左右左右右左右左右右: $N! = 15!$

左左左左左左右右右右右右: $r!=8!$ $(N-r)!=7!$

$$B_{N,p}(r) = \frac{N!}{r!(N-r)!} p^r q^{N-r} = {}_N C_r p^r q^{N-r}$$

二項分布

パチンコ と 酔歩(random walk)



N 回の試行で、 r 回左にいけば $-r\Delta + (N-r)\Delta = (N-2r)\Delta$
にいることになる。

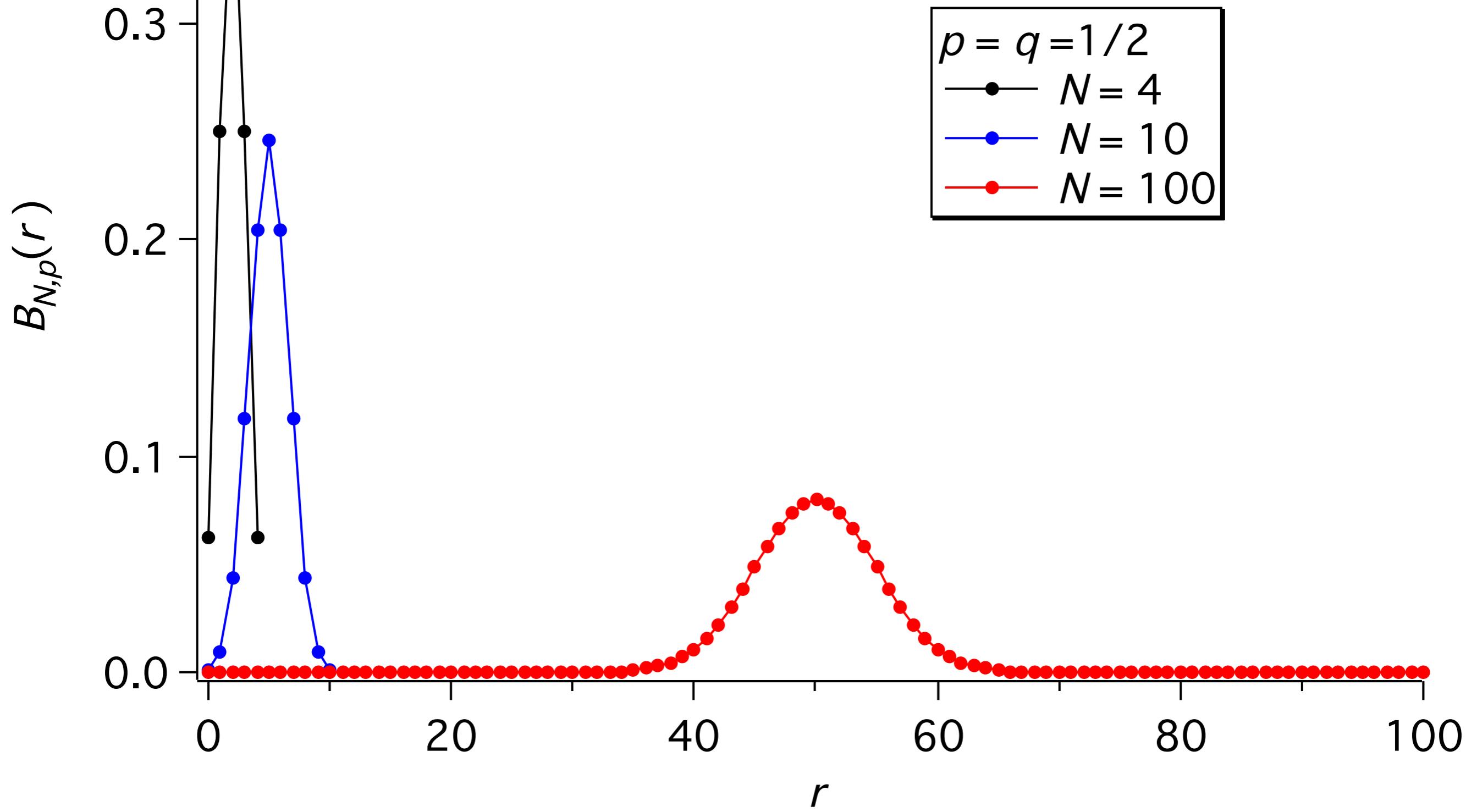
左右右左右左右右左右左右右: $N! = 15!$

左左左左左左右右右右右右: $r!=8!$ $(N-r)!=7!$

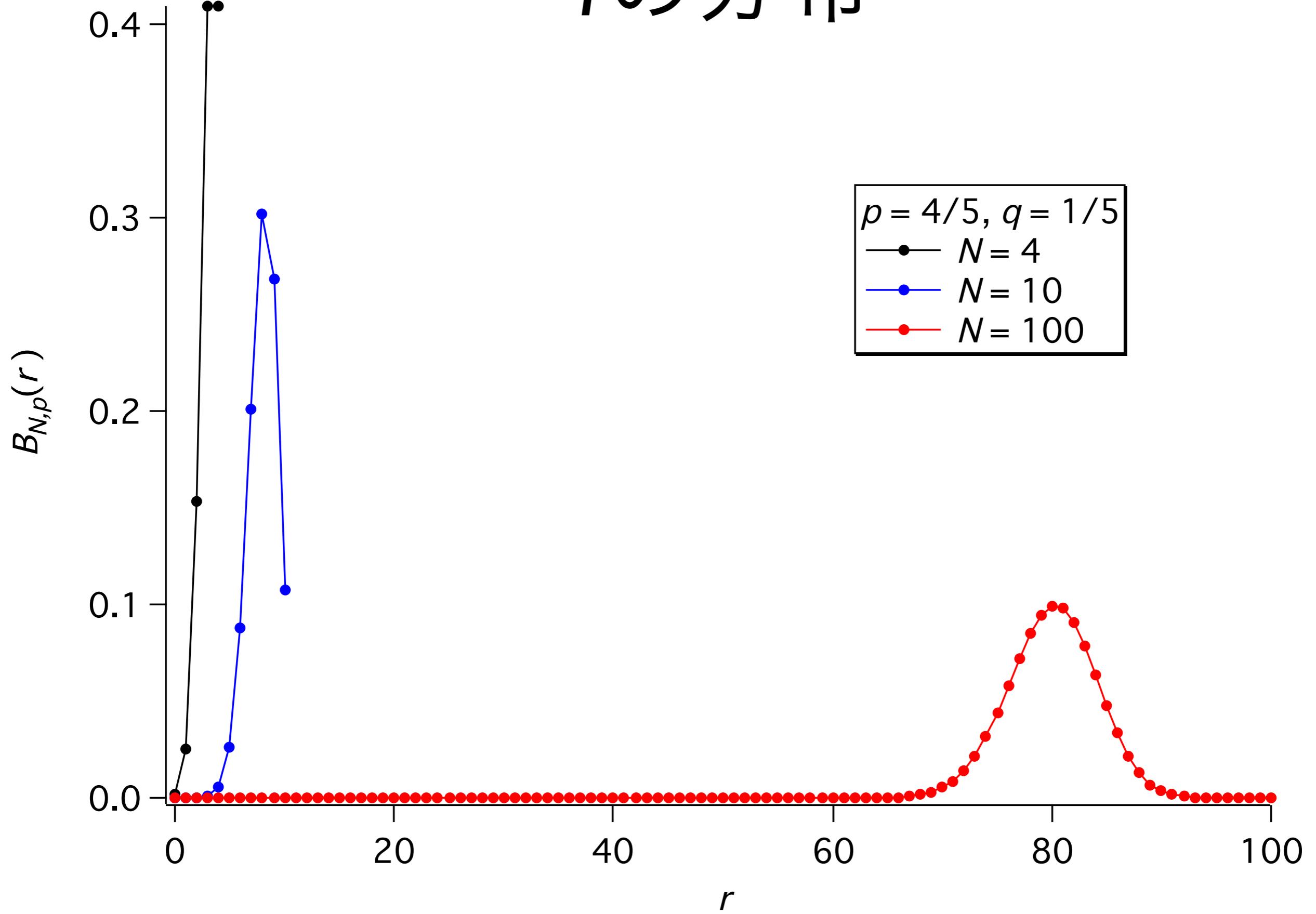
$$B_{N,p}(r) = \frac{N!}{r!(N-r)!} p^r q^{N-r} = {}_N C_r p^r q^{N-r}$$

二項分布

r の分布



r の分布



問題

$$B_{N,p}(r) = {}_N C_r p^r q^{N-r}$$

r は確率分布 $B_{N,p}(r)$ をもつ。 (N 回の試行で, r 回左にいく)

r の平均と分散を求めよ。

$$\langle r \rangle = \sum_{r=0}^N r B_{N,p}(r), \langle r^2 \rangle = \sum_{r=0}^N r^2 B_{N,p}(r)$$

ヒント $(p+q)^N = \sum_{r=0}^N {}_N C_r p^r q^{N-r}$ (*) で,

(*) の両辺を p で微分し p を乗せよ。その式を(**)とする

(**) の両辺を p で微分し p を乗せよ。

$$\sigma_r^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2$$

p と q は独立としておき, あとで $p+q=1$ をつかう。

解答 p と q は独立としておき、あとで $p+q=1$ をつかう。

$$(p+q)^N = \sum_{r=0}^N {}_N C_r p^r q^{N-r} \quad (*)$$

$$p \frac{d}{dp} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} = \sum_{r=0}^N {}_N C_r r p^r q^{N-r} \quad (**)$$

(*)の左辺 (*)の右辺

$$p \frac{d}{dp} pN(p+q)^{N-1} = pN + N(N-1)p^2 = \sum_{r=0}^N {}_N C_r r^2 p^r q^{N-r}$$

(**)の真ん中 (**)の右辺

$$\langle r \rangle = Np$$

$$\begin{aligned} \sigma_r^2 &= \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = Np + N(N-1)p^2 - N^2 p^2 \\ &= Np - Np^2 = Np(1-p) = Npq \end{aligned}$$

$$\sum_{r=0}^N B_{N,p}(r) = \sum_{r=0}^N {}_N C_r p^r q^{N-r} = (p+q)^N = 1$$

r は分布をもつ。 (N 回の試行で, r 回左にいく)

平均: $\langle r \rangle = \sum_{r=0}^N r B_{N,p}(r) = \sum_{r=0}^N {}_N C_r p^r q^{N-r} r = Np$

分散: $\sigma_r^2 = \langle r - \langle r \rangle \rangle^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = Npq$

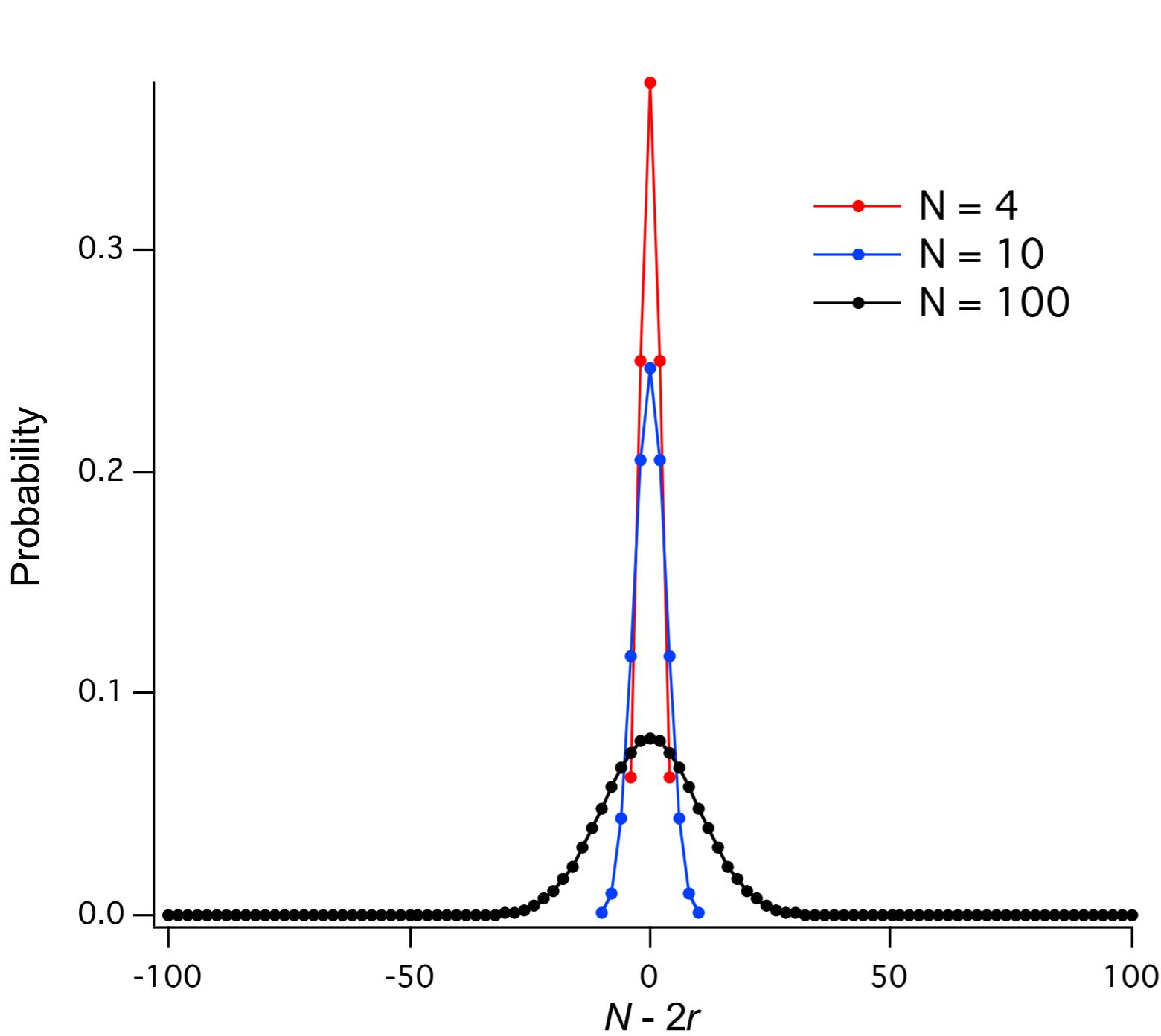
$$(p+q)^N = \sum_{r=0}^N {}_N C_r p^r q^{N-r}$$

$$p \frac{d}{dp} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} = \sum_{r=0}^N {}_N C_r r p^r q^{N-r}$$

$$p \frac{d}{dp} pN(p+q)^{N-1} = pN + N(N-1)p^2 = \sum_{r=0}^N {}_N C_r r^2 p^r q^{N-r}$$

N 回の試行（衝突）で玉がいる位置 $N - 2r$

$p=1/2, \Delta=1$ とした



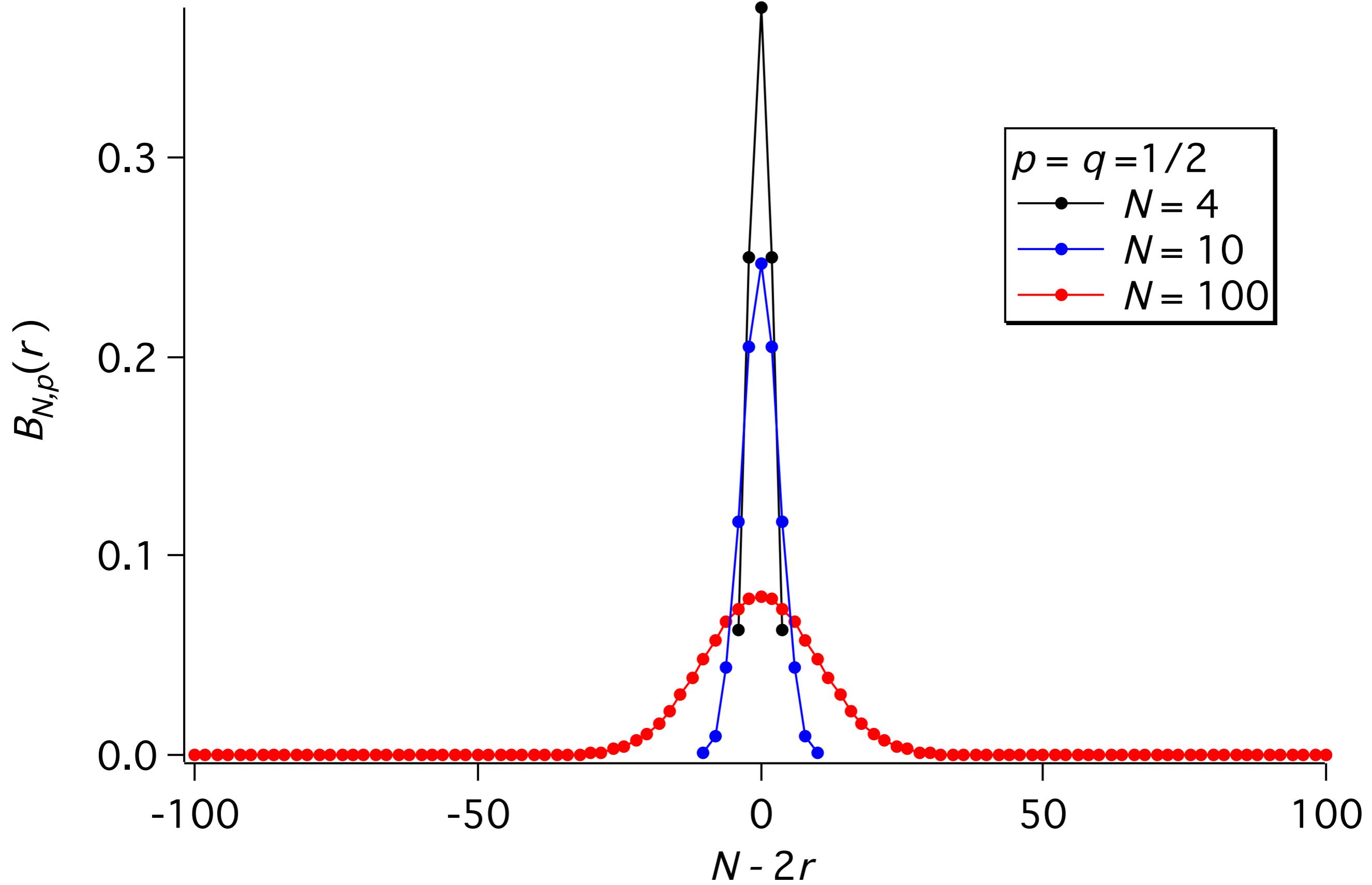
平均

$$\begin{aligned}\langle N - 2r \rangle \Delta &= (N - 2\langle r \rangle) \Delta \\ &= N(1 - 2p) \Delta \\ &= 0 \quad (p = 1/2)\end{aligned}$$

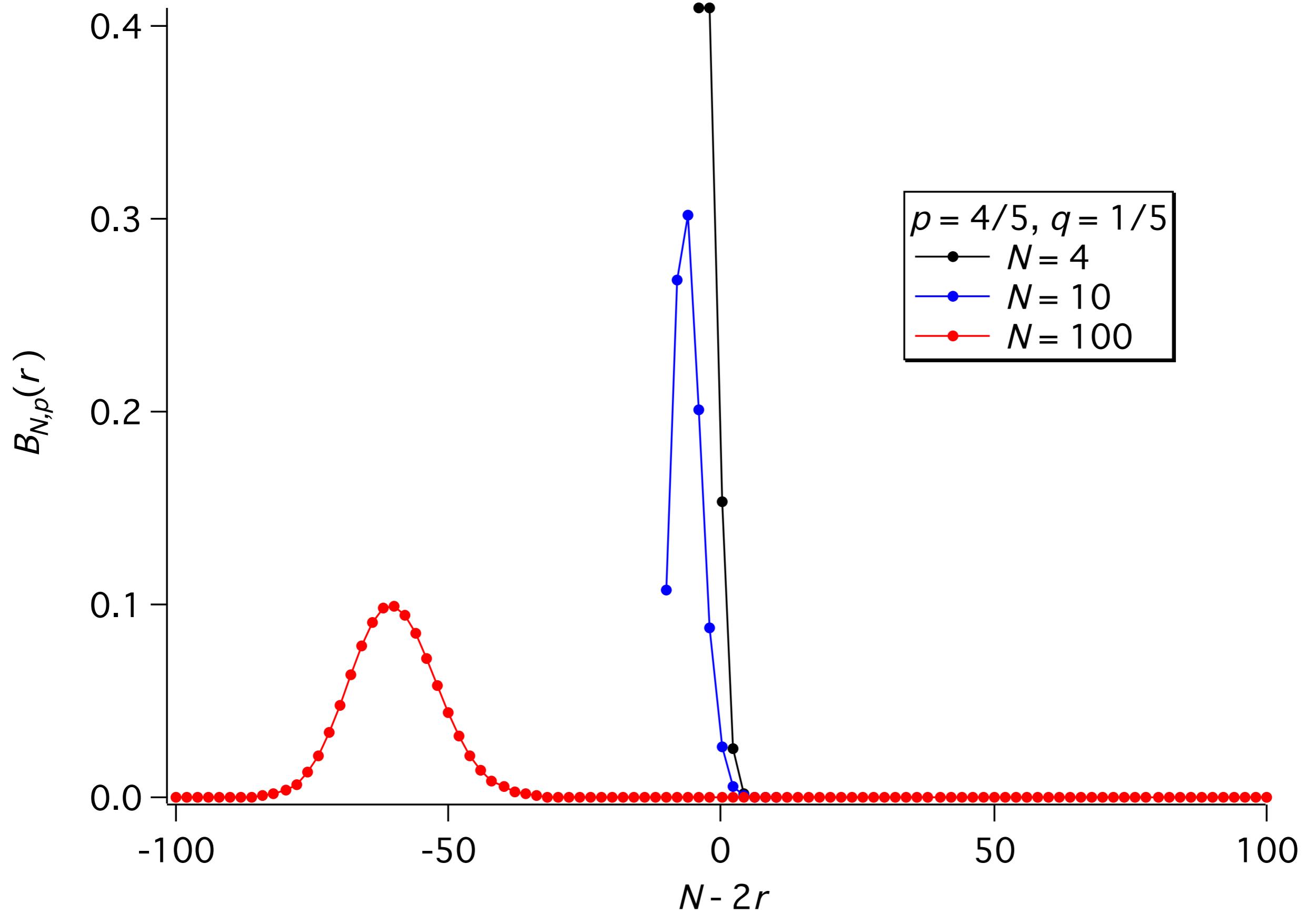
分散

$$\begin{aligned}\langle (N - 2r) \Delta - \langle (N - 2r) \Delta \rangle \rangle^2 &= \langle (N - 2r)^2 \rangle - \langle (N - 2r) \Delta \rangle^2 \\ &= [N^2 - 4N\langle r \rangle + 4\langle r^2 \rangle - N^2(1 - 2p)^2] \Delta^2 \\ &= [N^2 - 4N^2p + 4(Npq + N^2p^2) - N^2(1 - 4p + 4p^2)] \Delta^2 \\ &= 4Npq\Delta^2 \\ &= N\Delta^2 \quad (p = 1/2)\end{aligned}$$

$N - 2r$ の分布



$N - 2r$ の分布

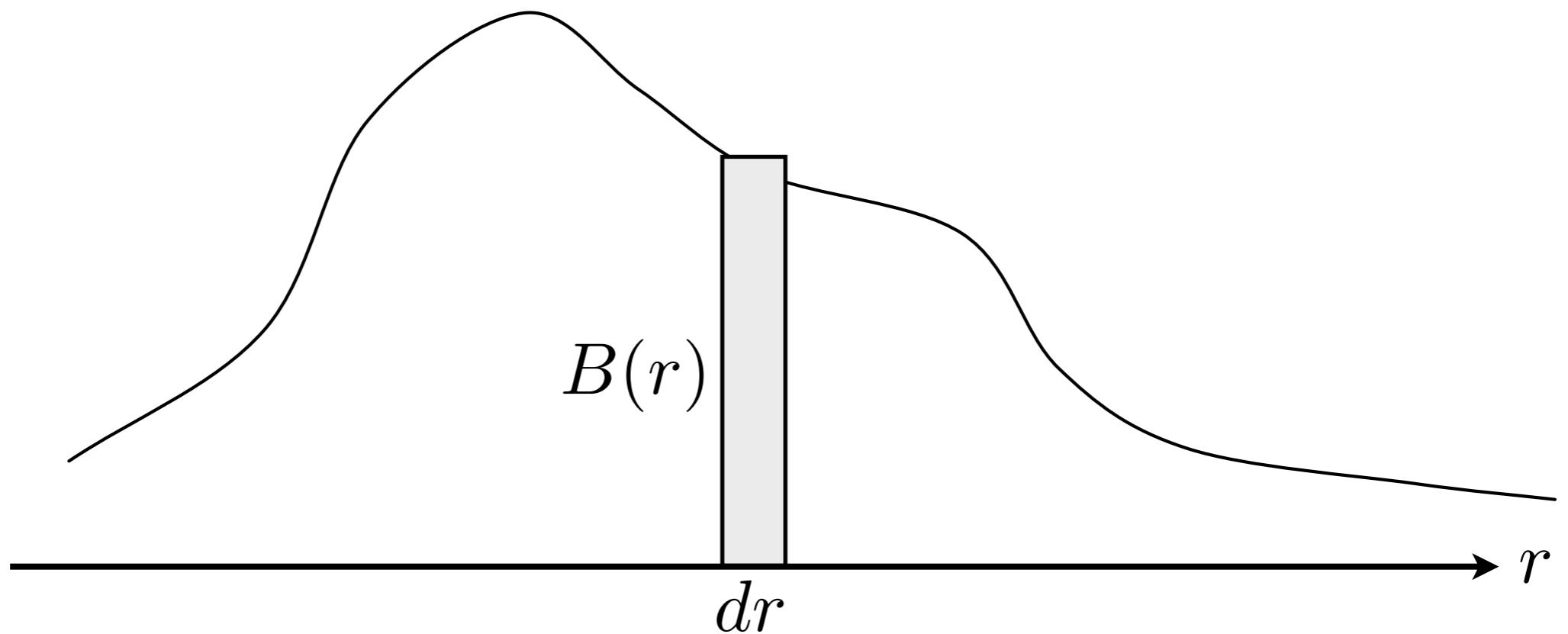


$\lim_{N \rightarrow +\infty}$

-  1) $t = r/N$ (Law of large numbers) **大数の法則**
- 2) $r : Np = \lambda = \text{const}$ (Poisson distribution)
-  3) $t = \frac{r - \langle r \rangle}{\sigma_r}$ (Gauss distribution)
 - ポアソン分布**
 - ガウス分布 (正規分布)**

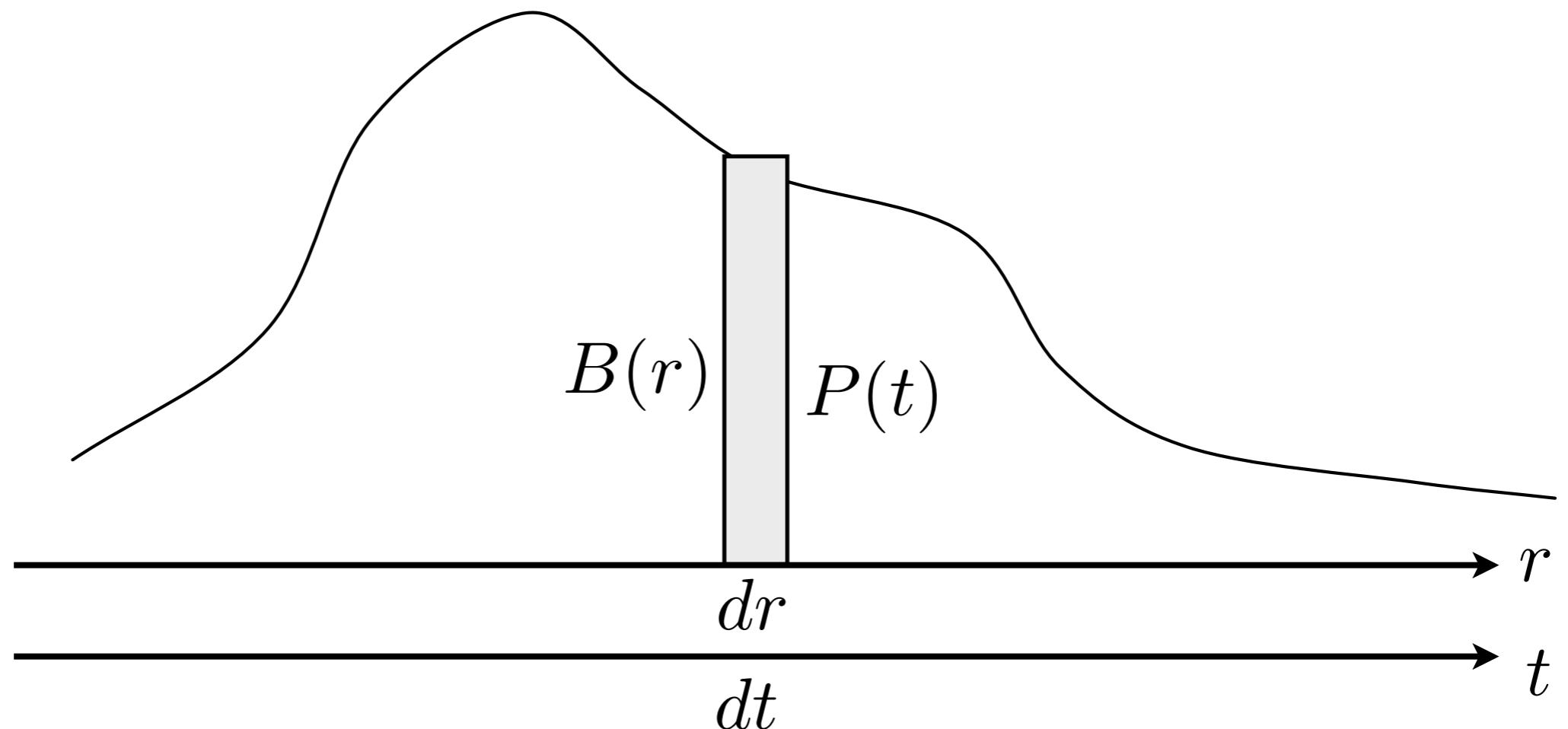
$$P(t)dt = B(r)dr$$

$$P(t) = \frac{dr}{dt} B(r)$$



$$P(t)dt = B(r)dr$$

$$P(t) = \frac{dr}{dt} B(r)$$



問題

r は分布をもち, (N 回の試行で, r 回左にいく)

$$\text{平均: } \langle r \rangle = \sum_{r=0}^N r B_{N,p}(r) = \sum_{r=0}^N {}_N C_r p^r q^{N-r} r = Np$$

$$\text{分散: } \sigma_r^2 = \langle r - \langle r \rangle \rangle^2 = \langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2 = Npq$$

である。

左に行く確率は, r/N であらわされる。

その平均と分散を求めよ。

$$\langle r/N \rangle, \langle [(r/N) - \langle r/N \rangle]^2 \rangle$$

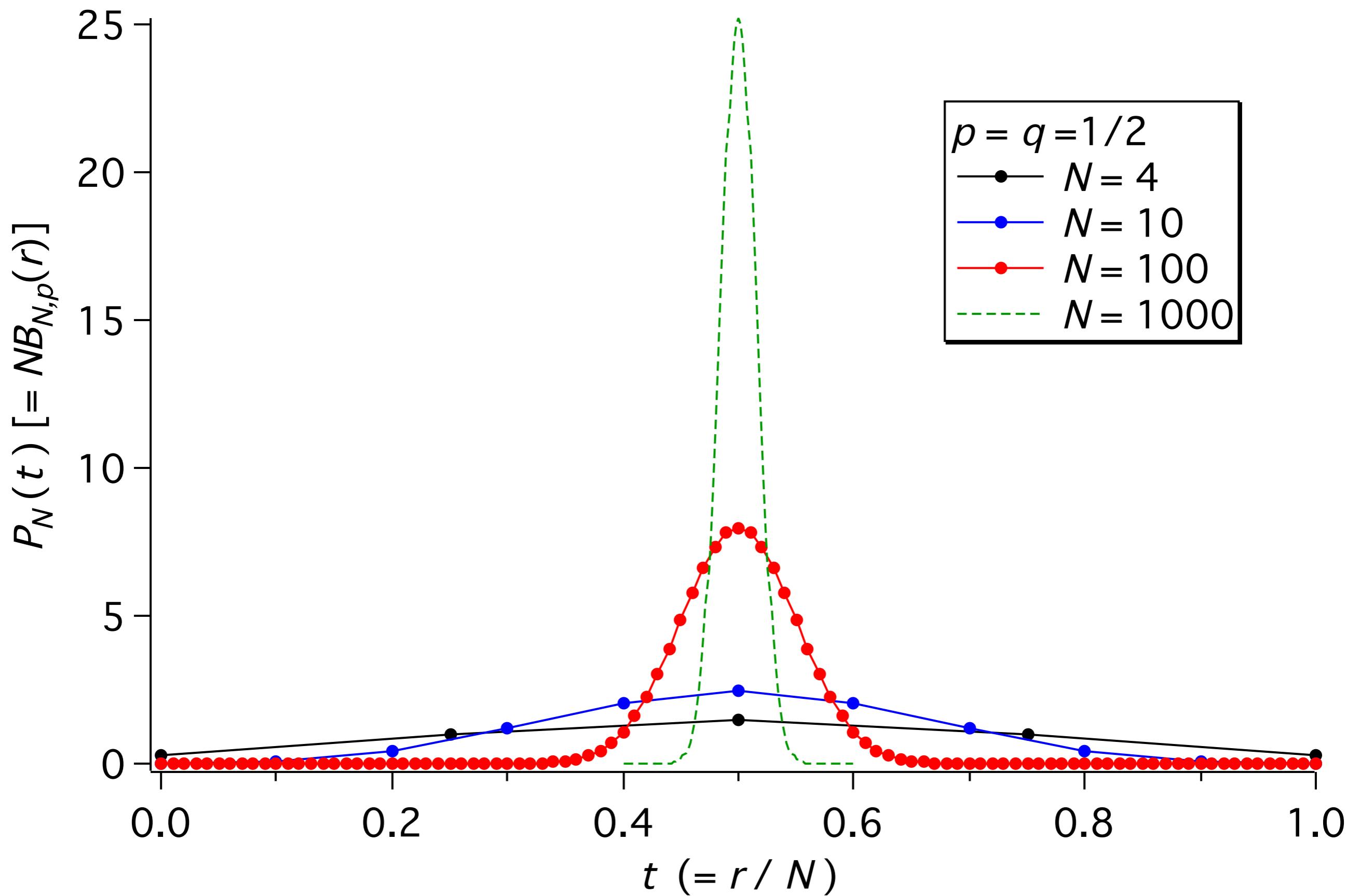
平均

$$\langle r/N \rangle = \langle r \rangle / N = Np/N = p$$

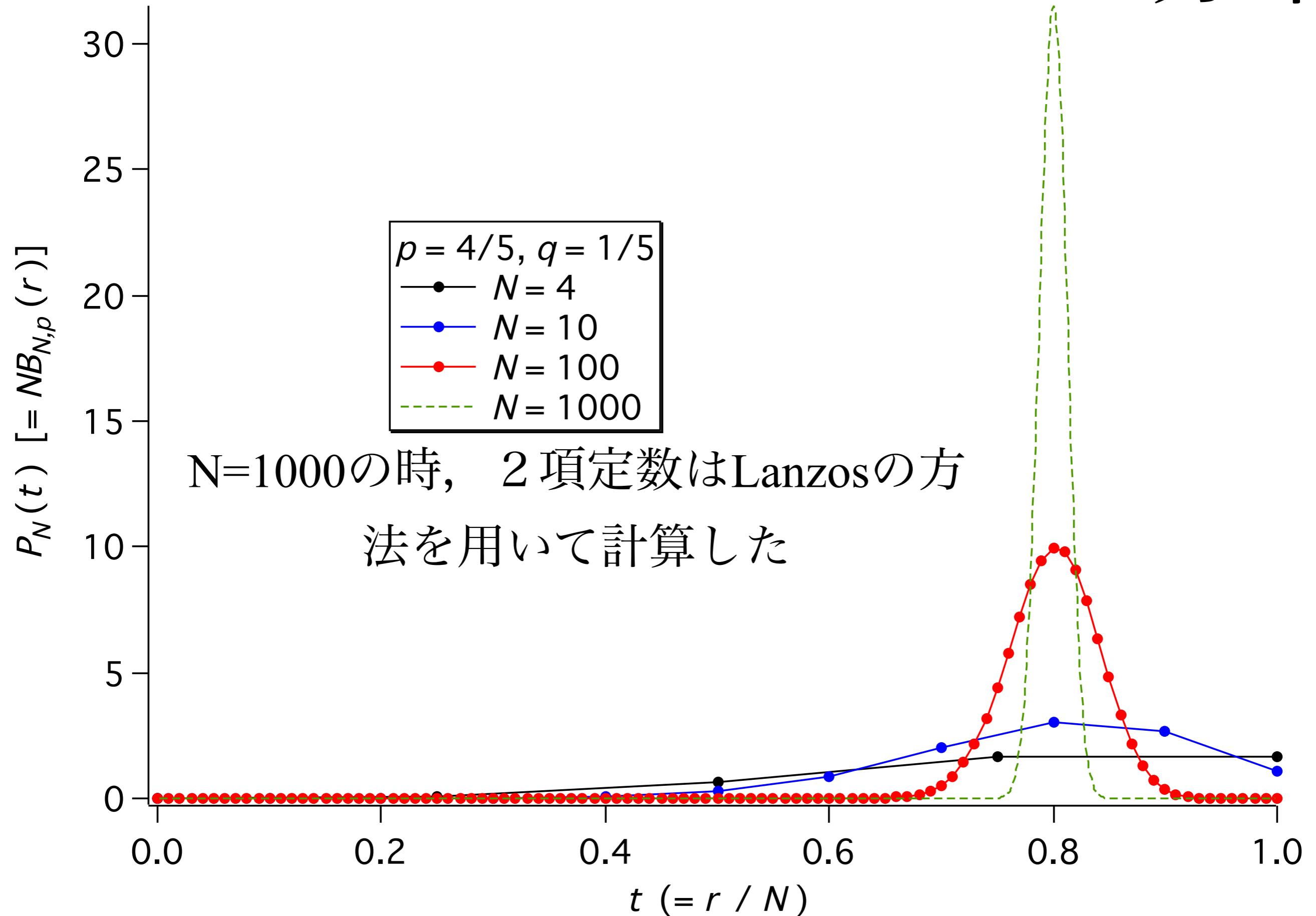
分散

$$\begin{aligned}\langle [(r/N) - \langle r/N \rangle]^2 \rangle &= \langle (r/N)^2 \rangle - \langle r/N \rangle^2 \\&= \langle r^2 \rangle / N^2 - \langle r \rangle^2 / N^2 \\&= (Npq + \langle r \rangle^2) / N^2 - \langle r \rangle^2 / N^2 \\&= (Npq + N^2p^2) / N^2 - N^2p^2 / N^2 \\&= Npq / N^2 \\&= pq / N\end{aligned}$$

r / N の分布



r / N の分布



大数の法則

law of large numbers

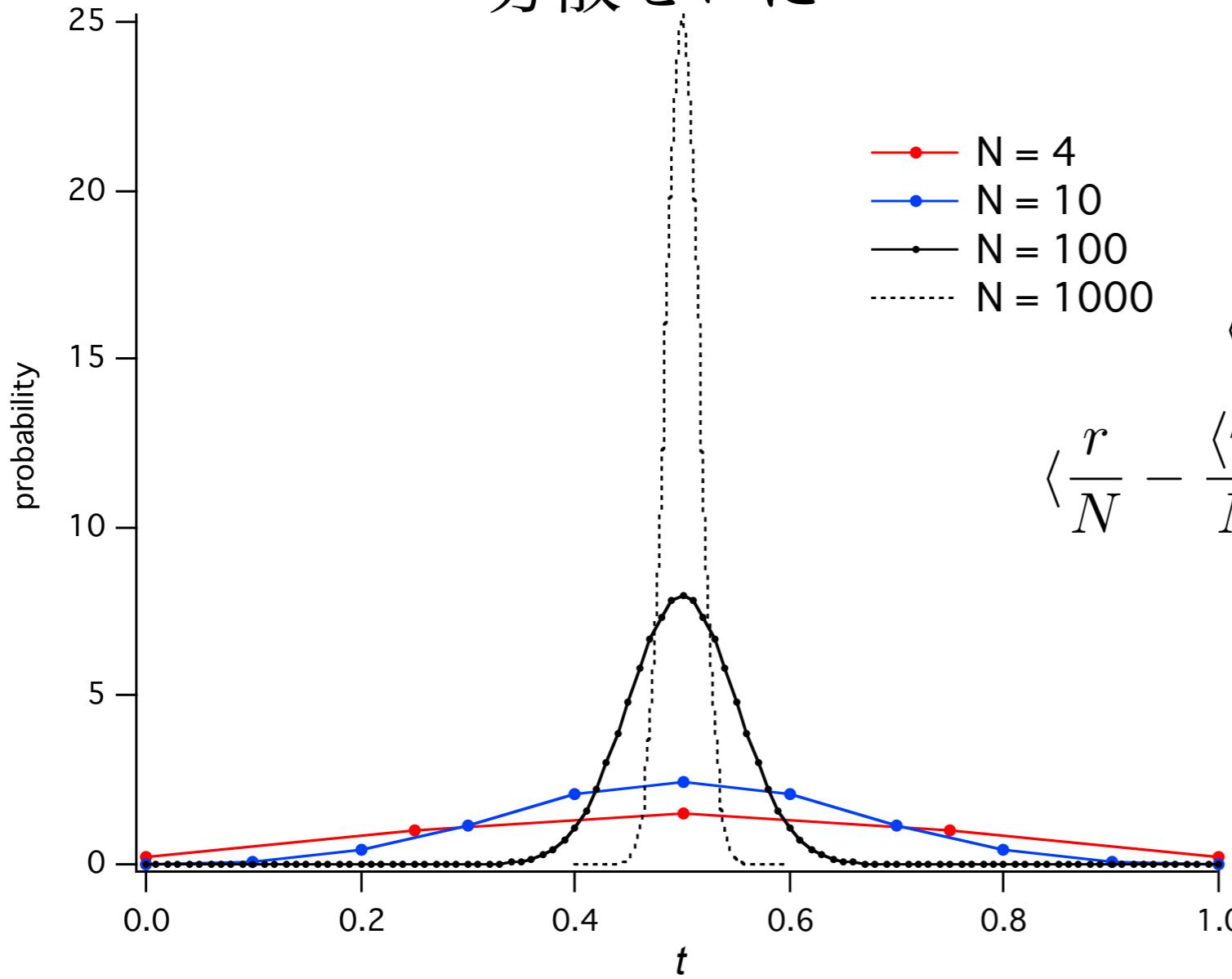
$$\lim_{N \rightarrow +\infty}$$

$$t = r/N$$

$$P_N(t) = \frac{dr}{dt} B_{N,p}(r) = N B_{N,p}(tN)$$

1/2に収束

分散ゼロに



- N = 4
- N = 10
- N = 100
- N = 1000

$$\begin{aligned}
 \langle \frac{r}{N} \rangle &= \frac{\langle r \rangle}{N} = p \\
 \langle \frac{r}{N} - \frac{\langle r \rangle}{N} \rangle^2 &= \frac{\langle r^2 \rangle}{N^2} - \frac{\langle r \rangle^2}{N^2} \\
 &= \frac{pN + N(N-1)p^2}{N^2} - \frac{N^2p^2}{N^2} \\
 &= \frac{pq}{N}
 \end{aligned}$$

3 大数の法則: Law of large numbers

二項分布においては、 N 回の試行のうち r 回左にいくという確率を求めたわけであるが、その確率 r/N の平均値および分散 $\sigma_{r/N}^2$ はどう分布するであろうか。 $t = r/N$ として $P(t)$ を求め、平均と分散を求めることもできるが、以下のように容易に求めることも可能である。

$$\left\langle \frac{r}{N} \right\rangle = \frac{1}{N} \langle r \rangle = \frac{Np}{N} = p \quad (10)$$

$$\sigma_{r/N}^2 = \left\langle \left(\frac{r}{N} - \left\langle \frac{r}{N} \right\rangle \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N^2} (\langle r^2 \rangle - \langle r \rangle^2) = \frac{Npq}{N^2} = \frac{pq}{N} \quad (11)$$

Fig.5 に、 $p = 1/2$ の時の、 N の依存性を示す。分布の幅 $\sigma_{r/N}$ は、

$$\sigma_{r/N} = \sqrt{\frac{pq}{N}} = \sqrt{\frac{p(1-p)}{N}} \quad (12)$$

となり、 N が小さい時はかなり広がるが、 N が無限大になるときは、幅が無限小の δ 関数になる。

一次元のブラウン運動では、あるサイズの円板（面は一次元の運動方向に垂直）に水分子が左から衝突するのかあるいは右から衝突するのかという衝突分子数の揺らぎが運動の本質である。ブラウン運動で、微粒子がゆらぐのが観察できるのは微粒子の直径が $1 \mu\text{m}$ 以下の時であるがそれは微粒子が運動する時間レベル（速度の減衰）での溶媒の衝突数 ($N = 10^{12}$) のゆらぎが $1/\sqrt{N} = 10^{-6}$ と ppm オーダーになるからである。ppm オーダーのゆらぎになれば、ブラウン運動することを示すことができる。

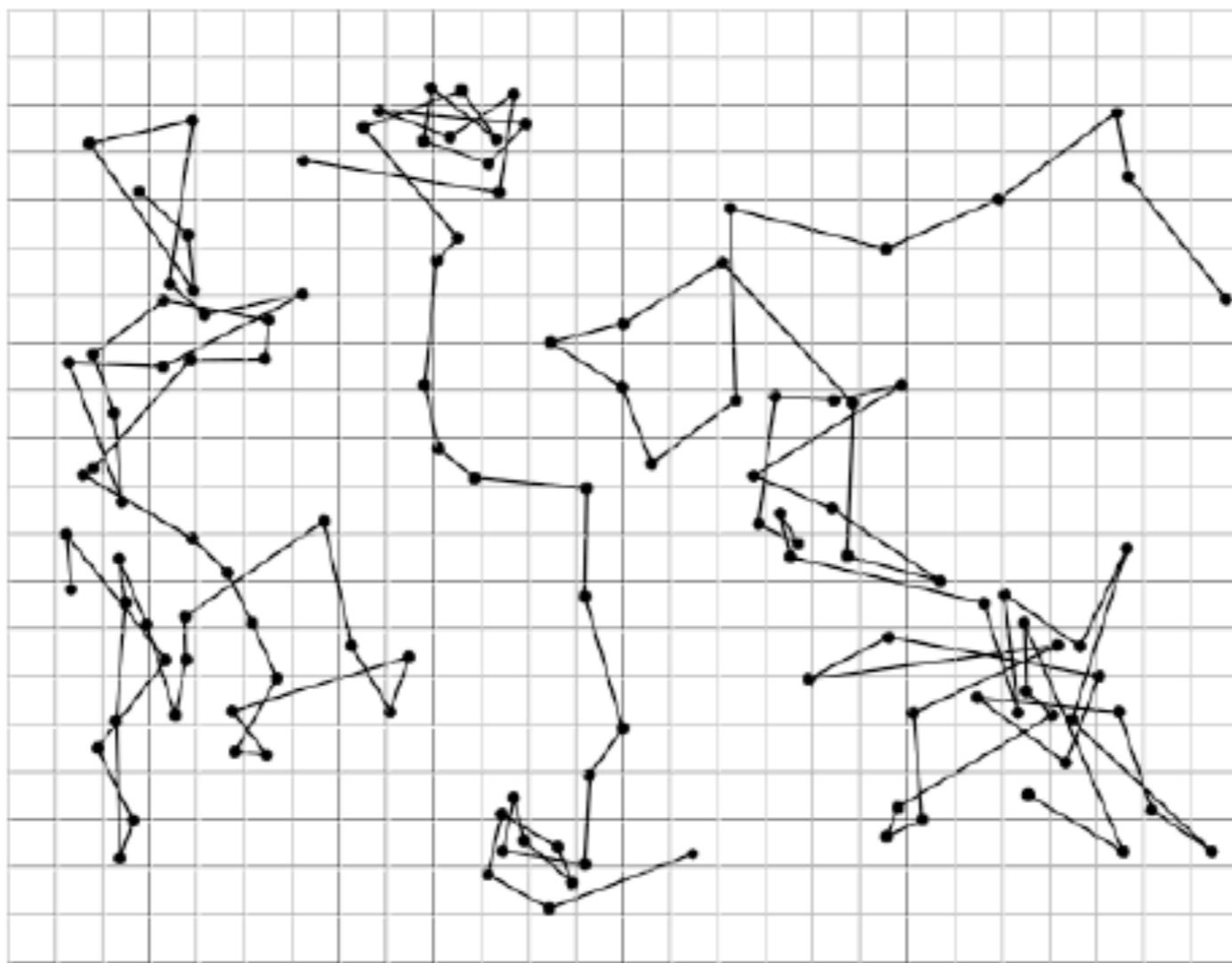


Figure 1: Brownian movement reproduced from the book of Jean Perrin. Three tracings of the motion of colloidal particles (radius $0.53\mu m$) are displayed as seen under the microscope. Successive positions every 30 seconds are joined by straight lines [1].

Brown運動

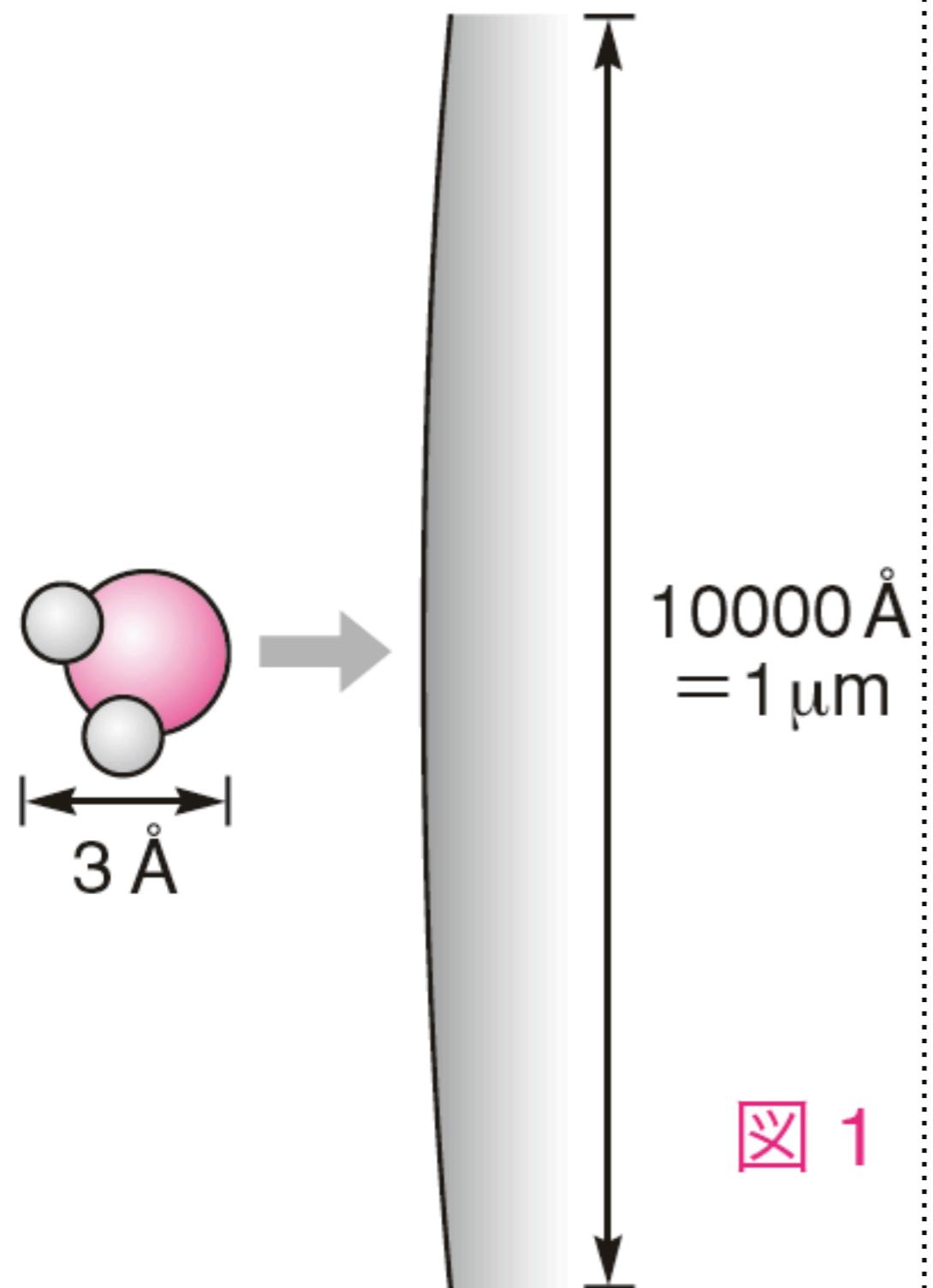
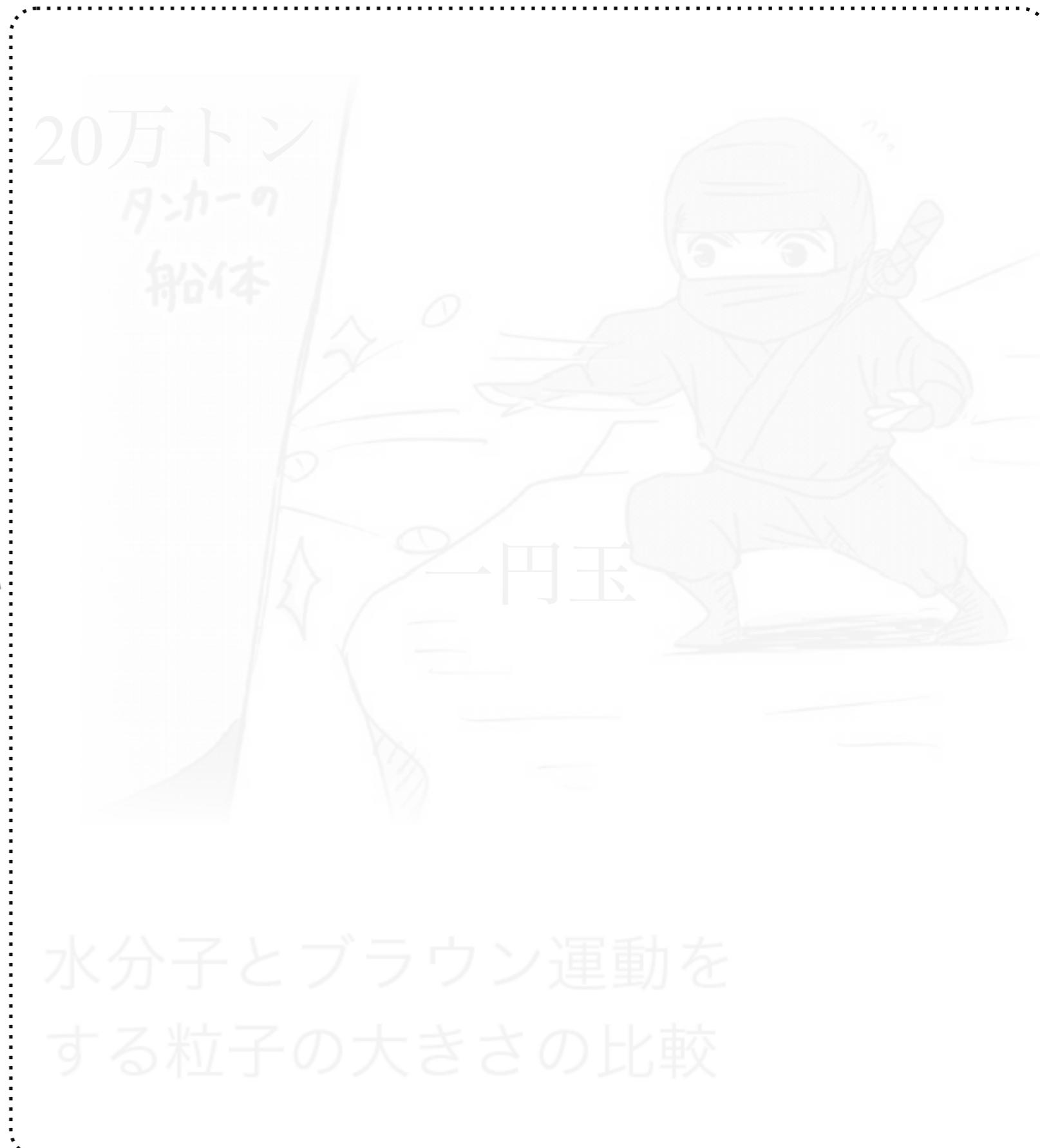
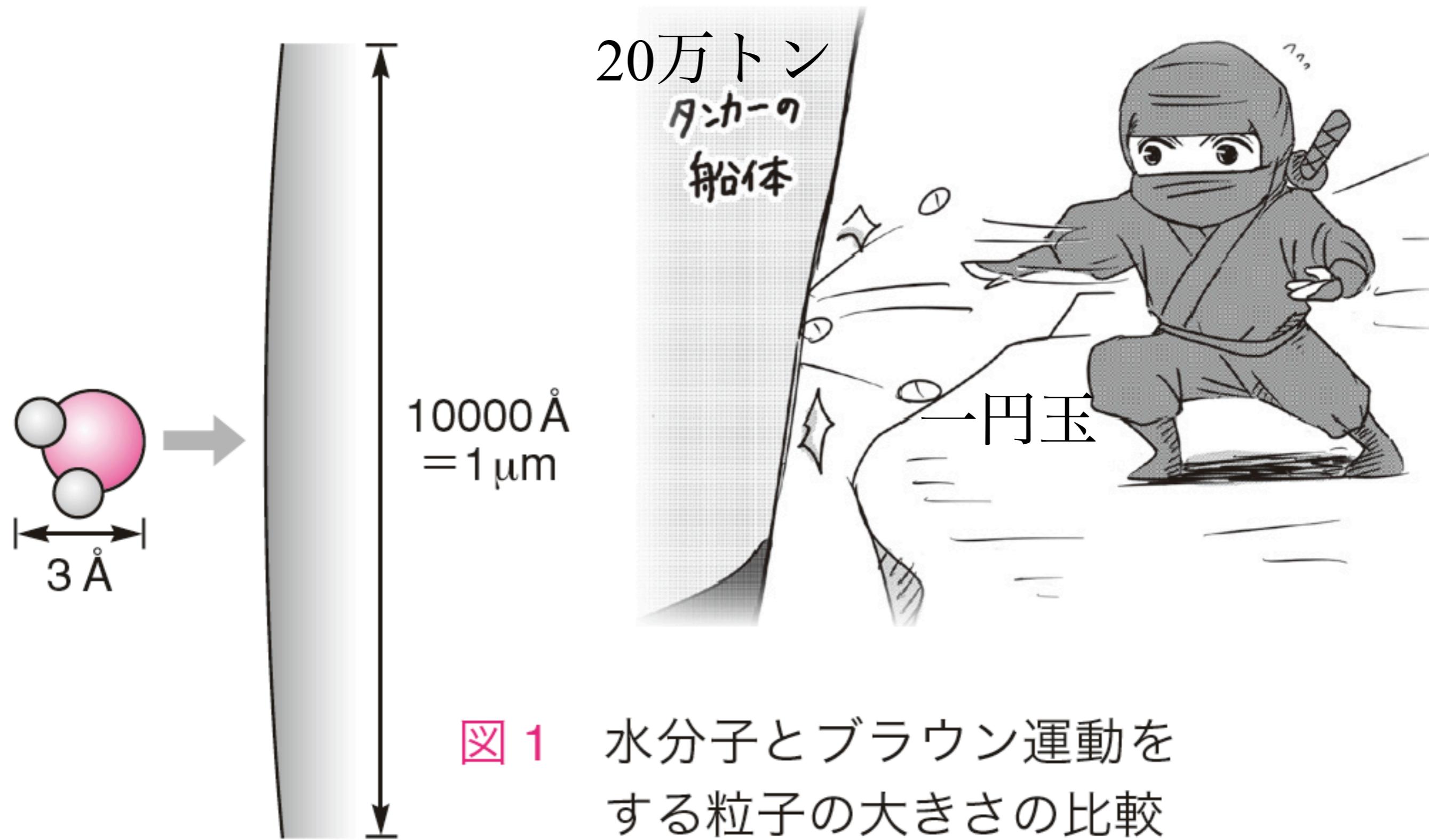


図 1

水分子とブラウン運動をする粒子の大きさの比較



Brown運動



平均速度(熱運動 300 K)

水分子 370 m s^{-1} 音速
ポリスチレン $1\mu\text{m}$ 粒子 2.7 mm s^{-1} カタツムリなみ

観測で粒子の移動は
 $10 \mu\text{m min}^{-1}$
カタツムリより4桁遅い

$\longleftrightarrow 1 \mu\text{m}$

$10^{19} \text{ 分子 s}^{-1}$

$10^{19} \text{ 分子 s}^{-1}$

1000 京 = (1000万)兆

日本の債務の 1 万倍

毎秒 $2 \times 10^{-4} \text{ N}$

微粒子に働く重力
より 10 桁大きい

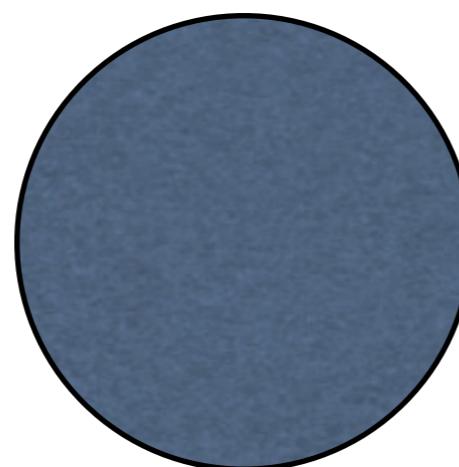
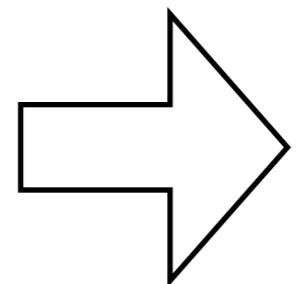
平均速度(熱運動 300 K)

水分子 370 m s^{-1} 音速
ポリスチレン $1\mu\text{m}$ 粒子 2.7 mm s^{-1} カタツムリなみ

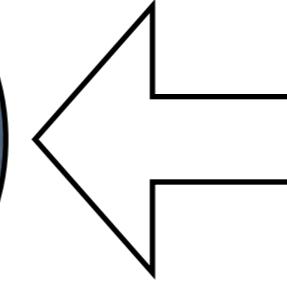
観測で粒子の移動は
 $10 \mu\text{m min}^{-1}$
カタツムリより4桁遅い

$\longleftrightarrow 1 \mu\text{m}$

$10^{19} \text{ 分子 s}^{-1}$



$10^{19} \text{ 分子 s}^{-1}$



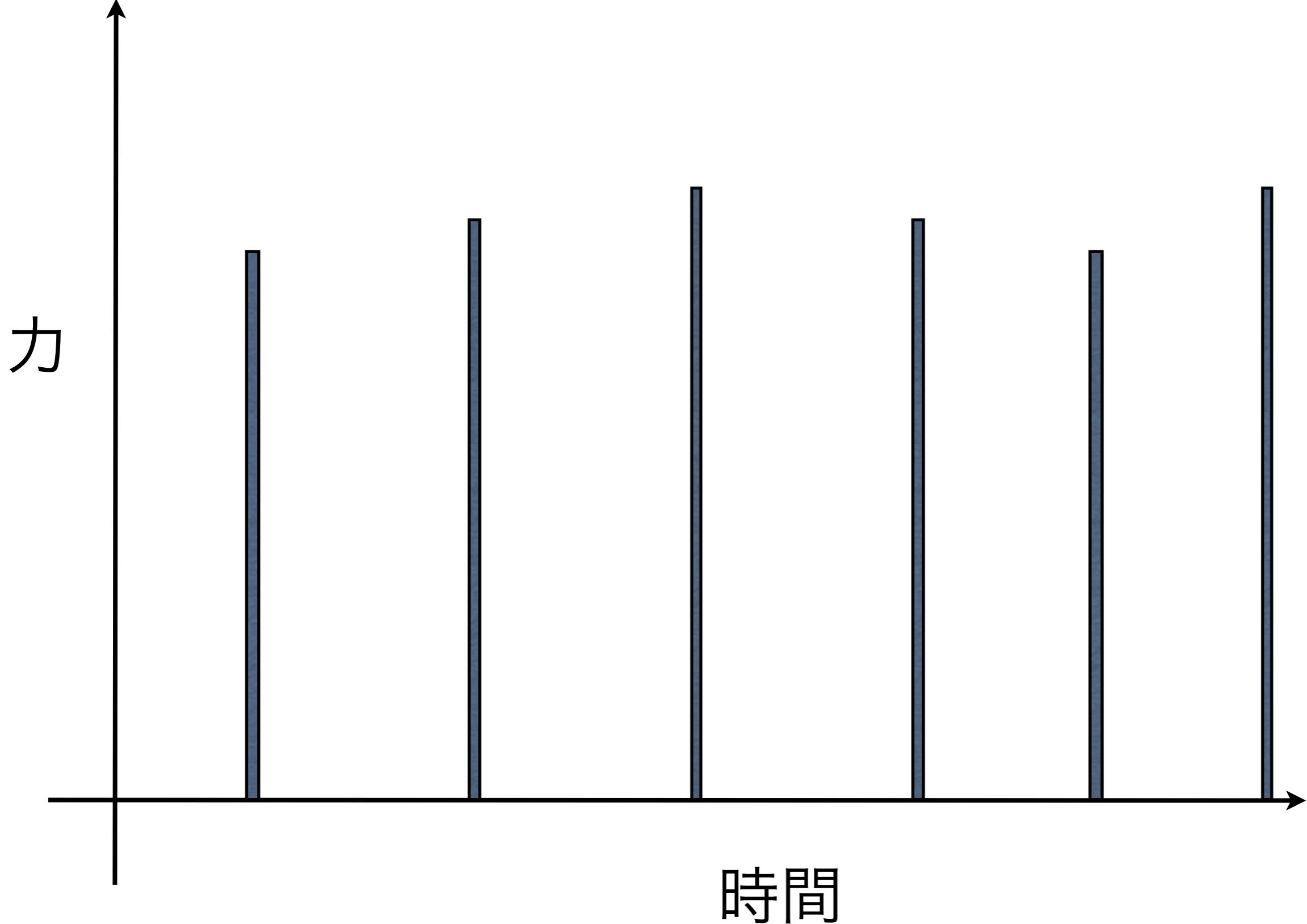
毎秒 $2 \times 10^{-4} \text{ N}$

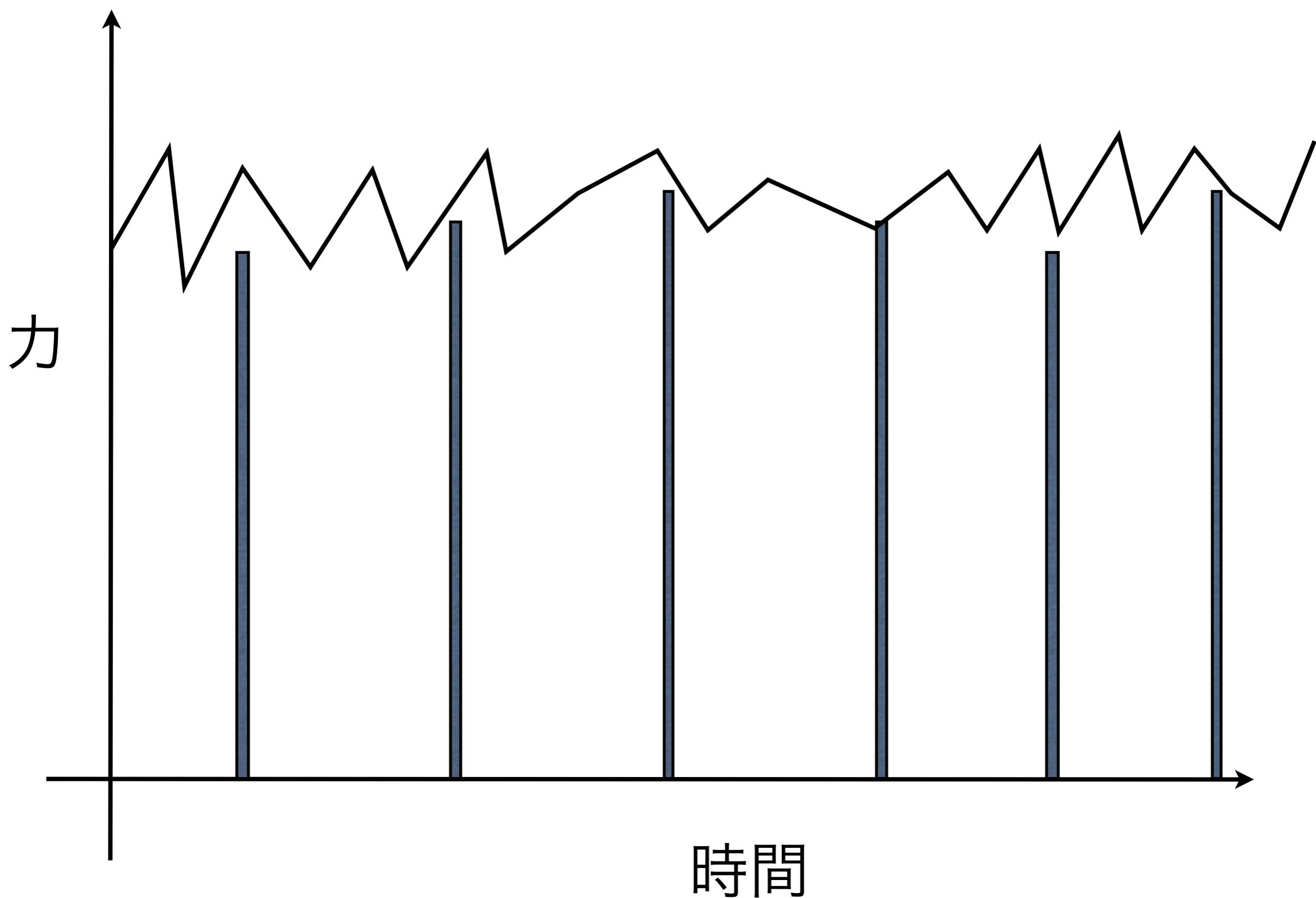
微粒子に働く重力
より10桁大きい

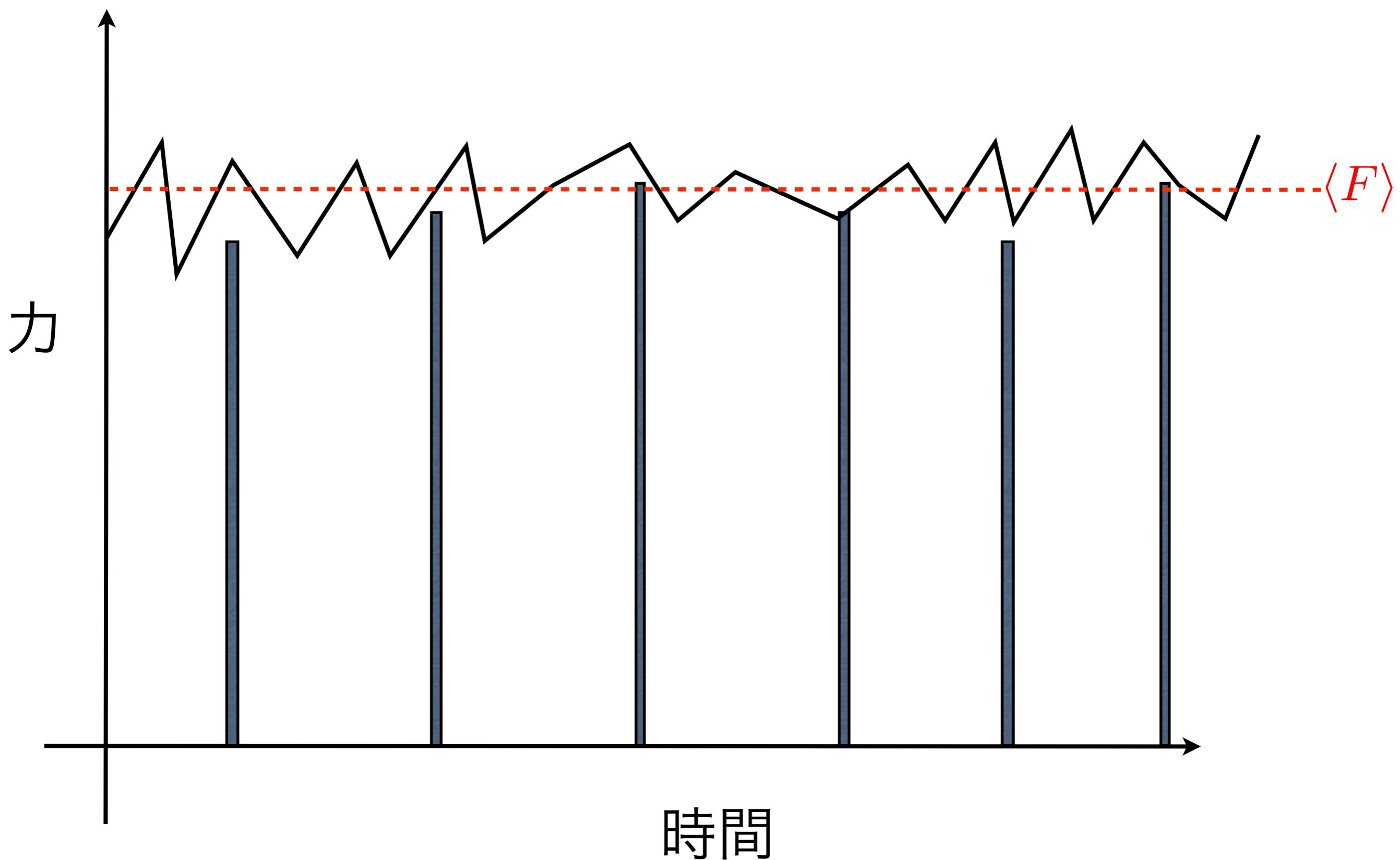
$1000 \text{ 京} = (1000\text{万})\text{兆}$
日本の債務の1万倍

力

時間







理想気体の状態方程式 と力学

$$F = ma = m \frac{dv}{dt}$$

$$\underbrace{\int_{t_1}^{t_2} F dt}_{\text{力積}} = \int_{t_1}^{t_2} m \frac{dv}{dt} dt = \underbrace{mv(t_2) - mv(t_1)}_{\text{運動量変化}}$$

今度は時間で積分

$$\int_{t_1}^{t_2} F dt \simeq \underbrace{\langle F \rangle}_{\substack{\text{力の} \\ \text{時間平均} \\ (\text{定数})}} \underbrace{\Delta t}_{=t_2-t_1} = m[v(t_2) - v(t_1)]$$

$$F = ma = m \frac{dv}{dt}$$

理想気体の状態方程式 と力学

$$\underbrace{\int_{t_1}^{t_2} F dt}_{\text{力積}} = \int_{t_1}^{t_2} m \frac{dv}{dt} dt = \underbrace{mv(t_2) - mv(t_1)}_{\text{運動量変化}}$$

今度は時間で積分

$$\int_{t_1}^{t_2} F dt \simeq \underbrace{\langle F \rangle}_{\substack{\text{力の} \\ \text{時間平均} \\ (\text{定数})}} \underbrace{\Delta t}_{=t_2-t_1} = m[v(t_2) - v(t_1)]$$

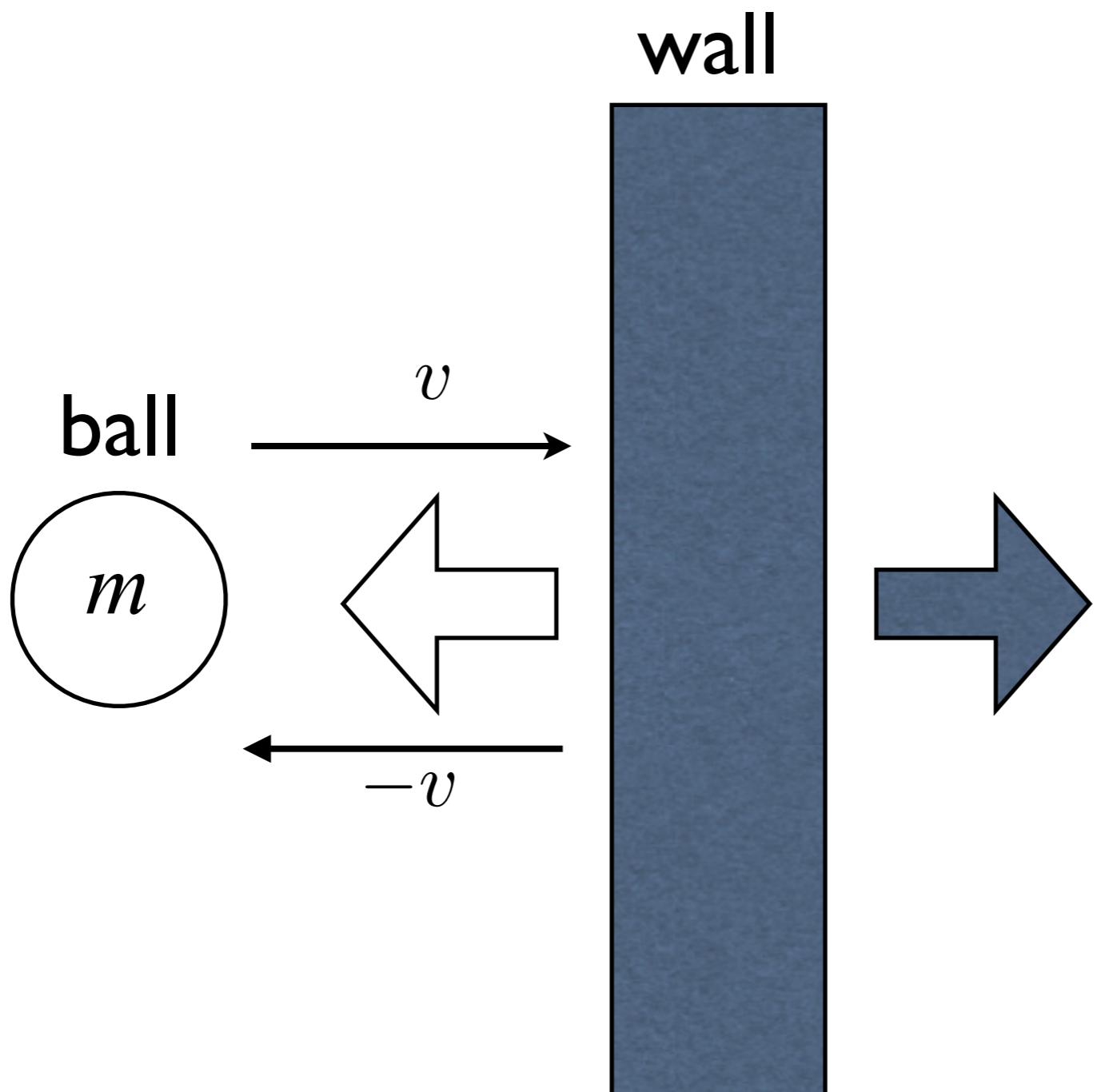
$$F = ma = m \frac{dv}{dt}$$

理想気体の状態方程式 と力学

$$\underbrace{\int_{t_1}^{t_2} F dt}_{\text{力積}} = \int_{t_1}^{t_2} m \frac{dv}{dt} dt = \underbrace{mv(t_2) - mv(t_1)}_{\text{運動量変化}}$$

今度は時間で積分

$$\int_{t_1}^{t_2} F dt \simeq \underbrace{\langle F \rangle}_{\substack{\text{力の} \\ \text{時間平均} \\ (\text{定数})}} \underbrace{\Delta t}_{=t_2-t_1} = m[v(t_2) - v(t_1)]$$

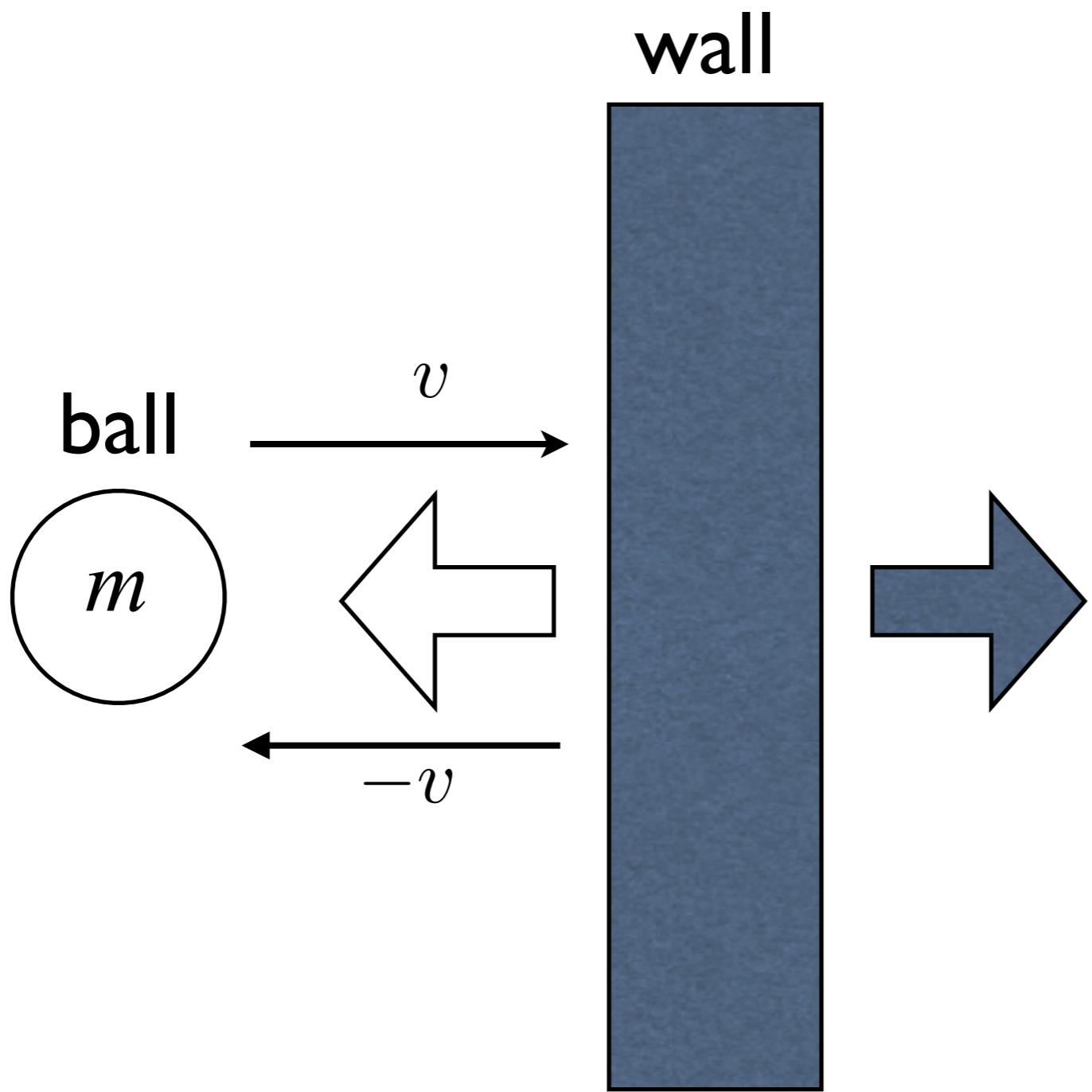


$$\langle F_{\text{ball}} \rangle \Delta t = m(-v - v) = -2mv$$

$$\langle F_{\text{ball}} \rangle \Delta t = -\langle F_{\text{wall}} \rangle \Delta t$$

$$\langle F_{\text{wall}} \rangle \Delta t = 2mv$$

:作用・反作用



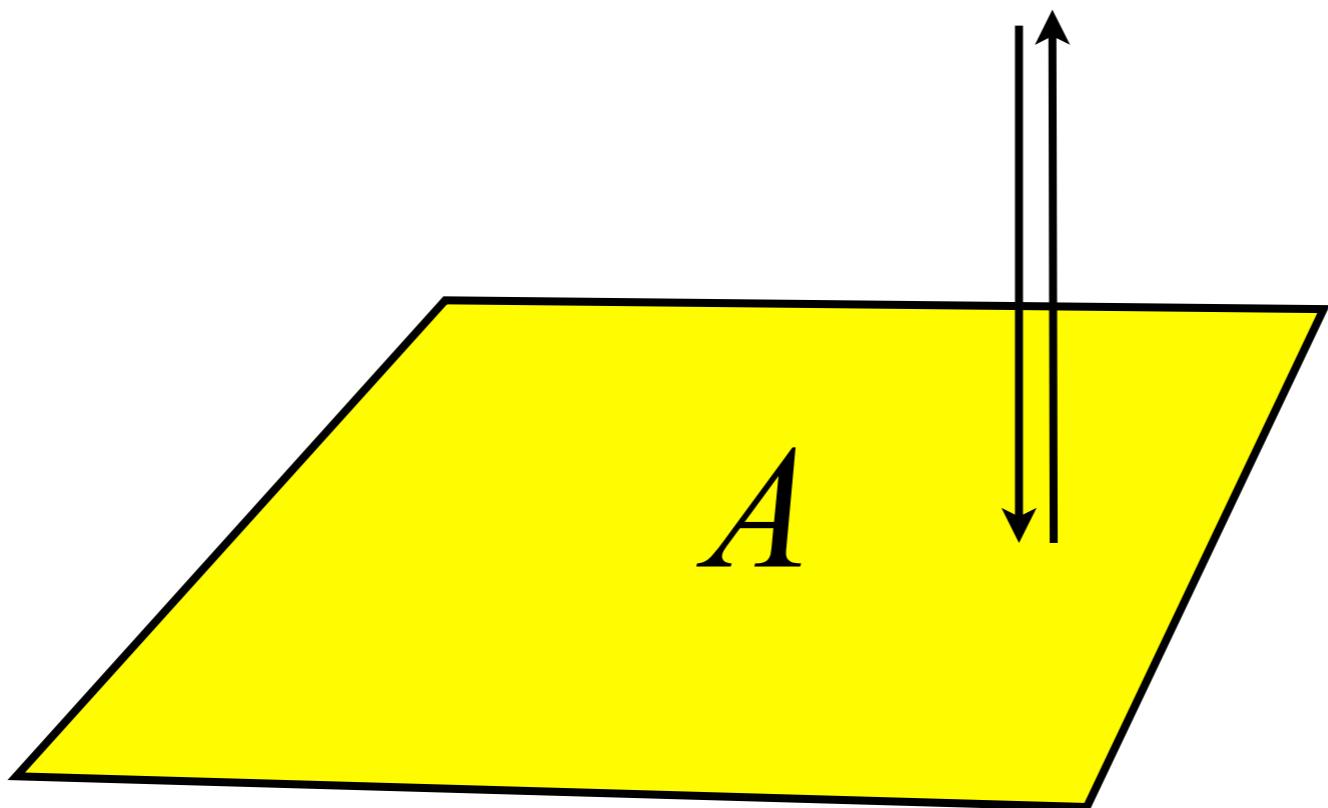
$$\langle F_{\text{ball}} \rangle \Delta t = m(-v - v) = -2mv$$

$$\langle F_{\text{ball}} \rangle \Delta t = -\langle F_{\text{wall}} \rangle \Delta t \quad : \text{作用} \cdot \text{反作用}$$

$$\langle F_{\text{wall}} \rangle \Delta t = 2mv$$

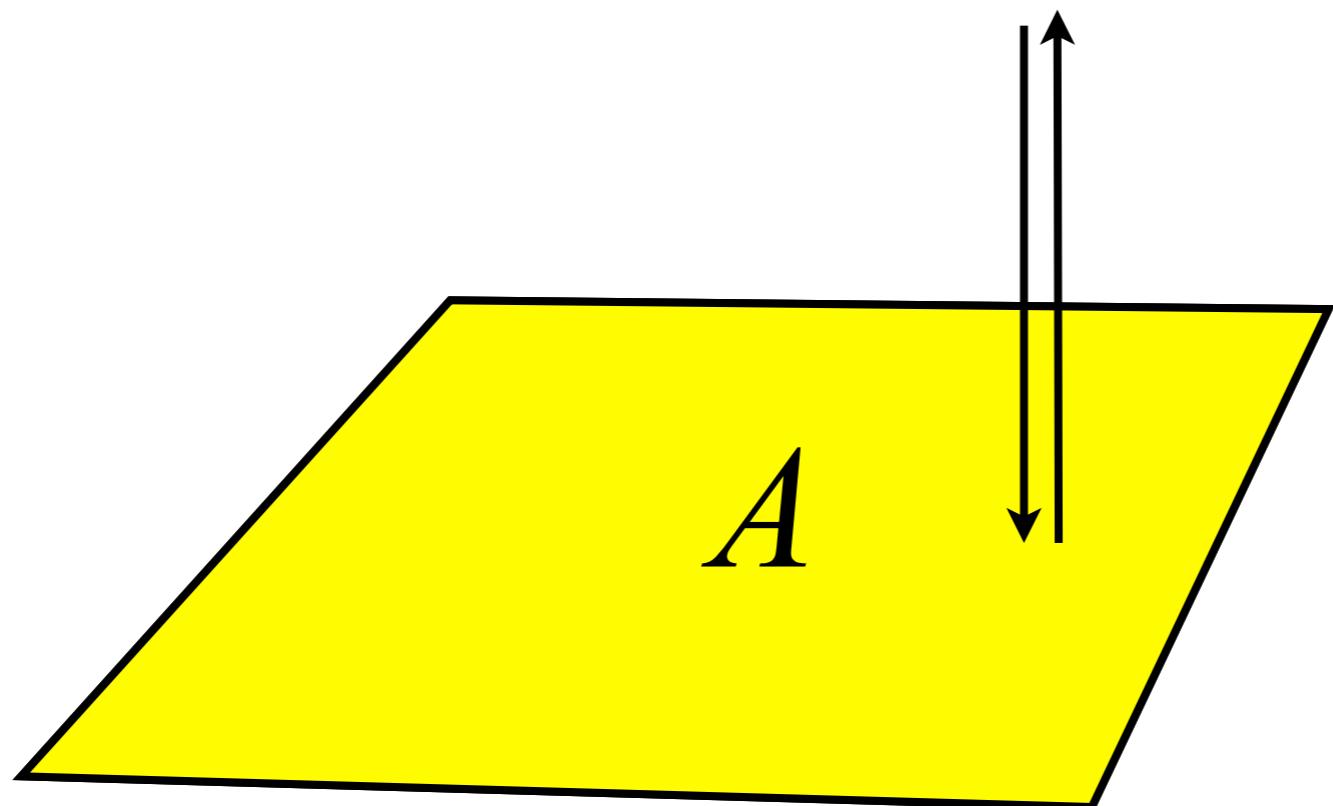
$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PA$$

molecules



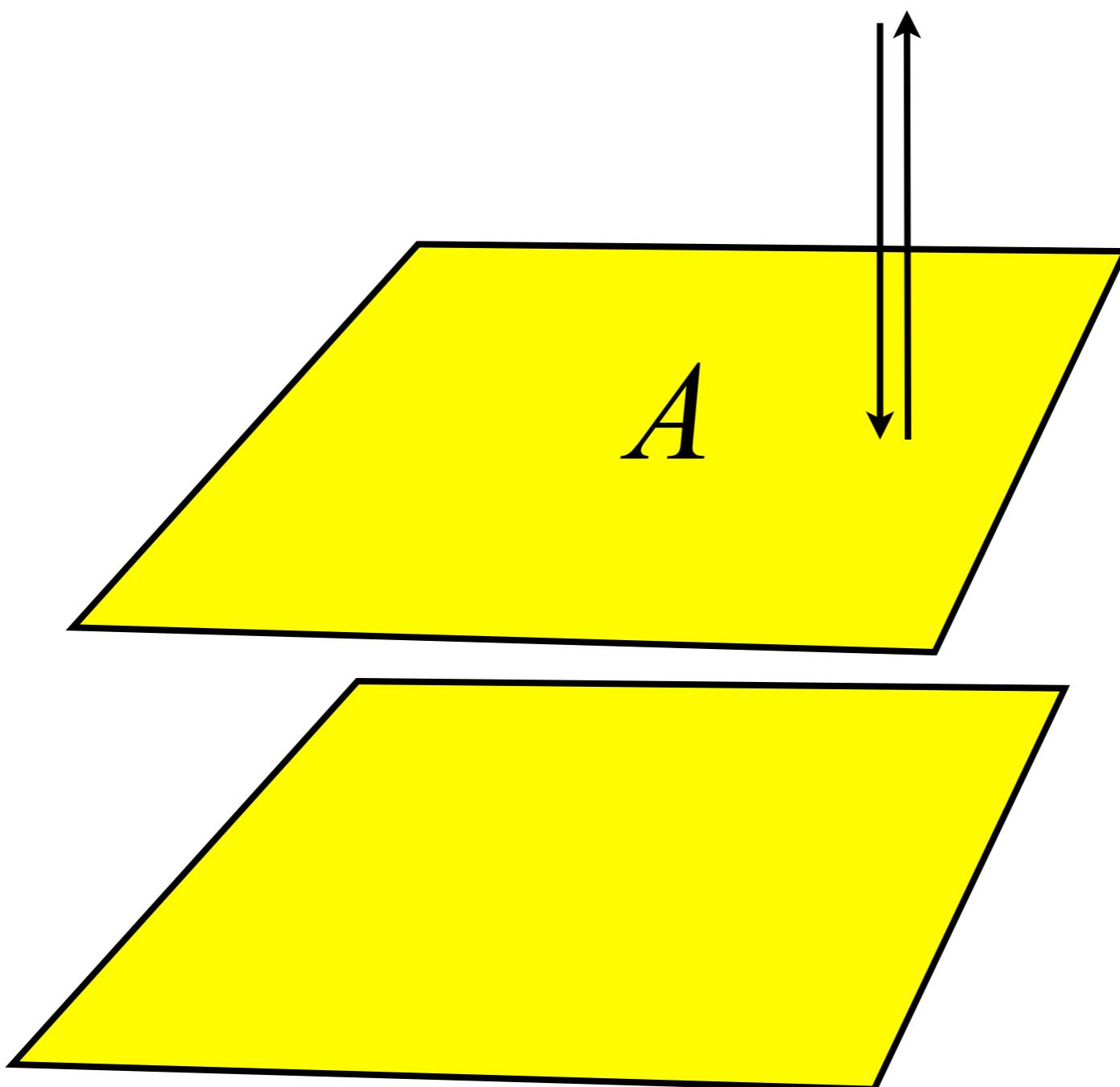
$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PA$$

molecules



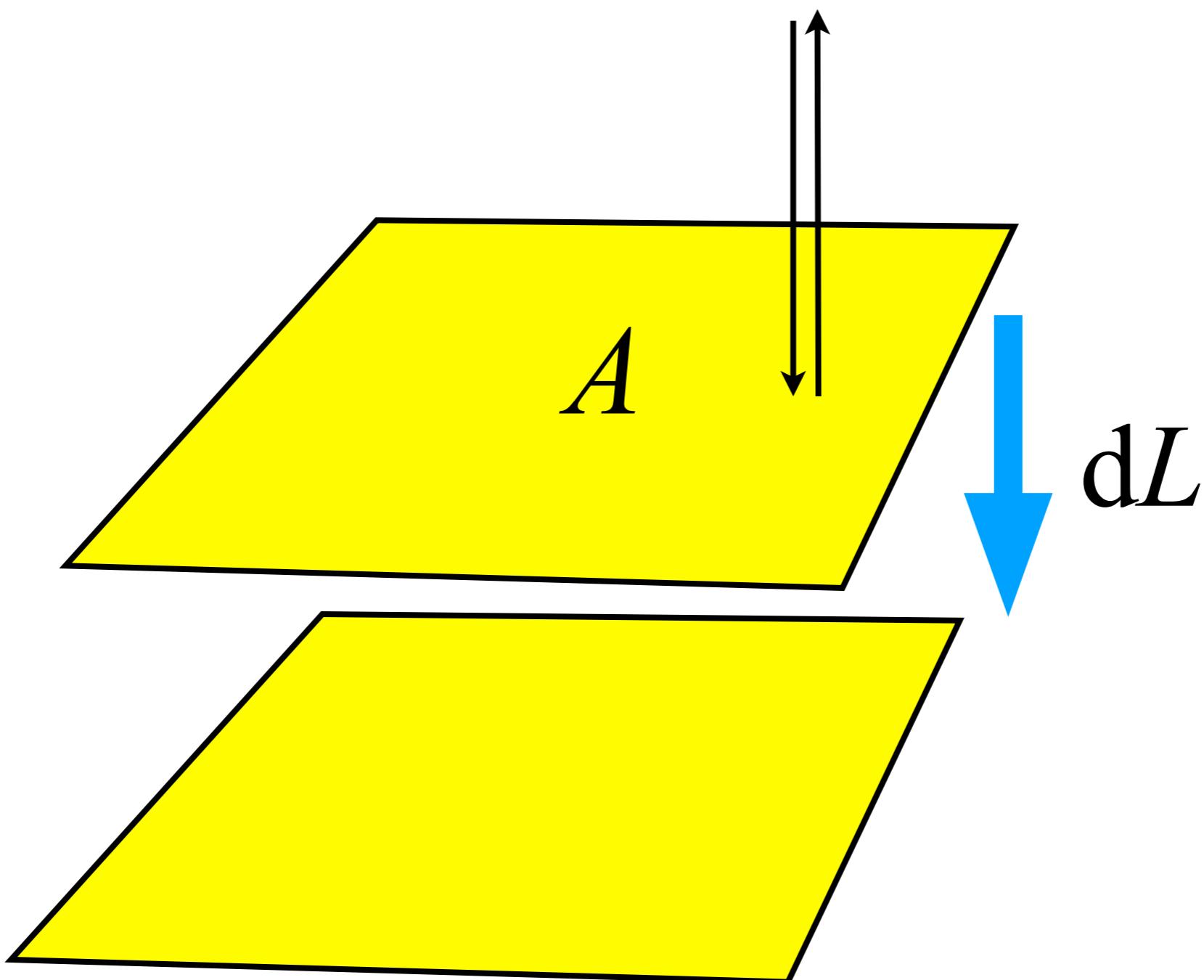
$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PA$$

molecules



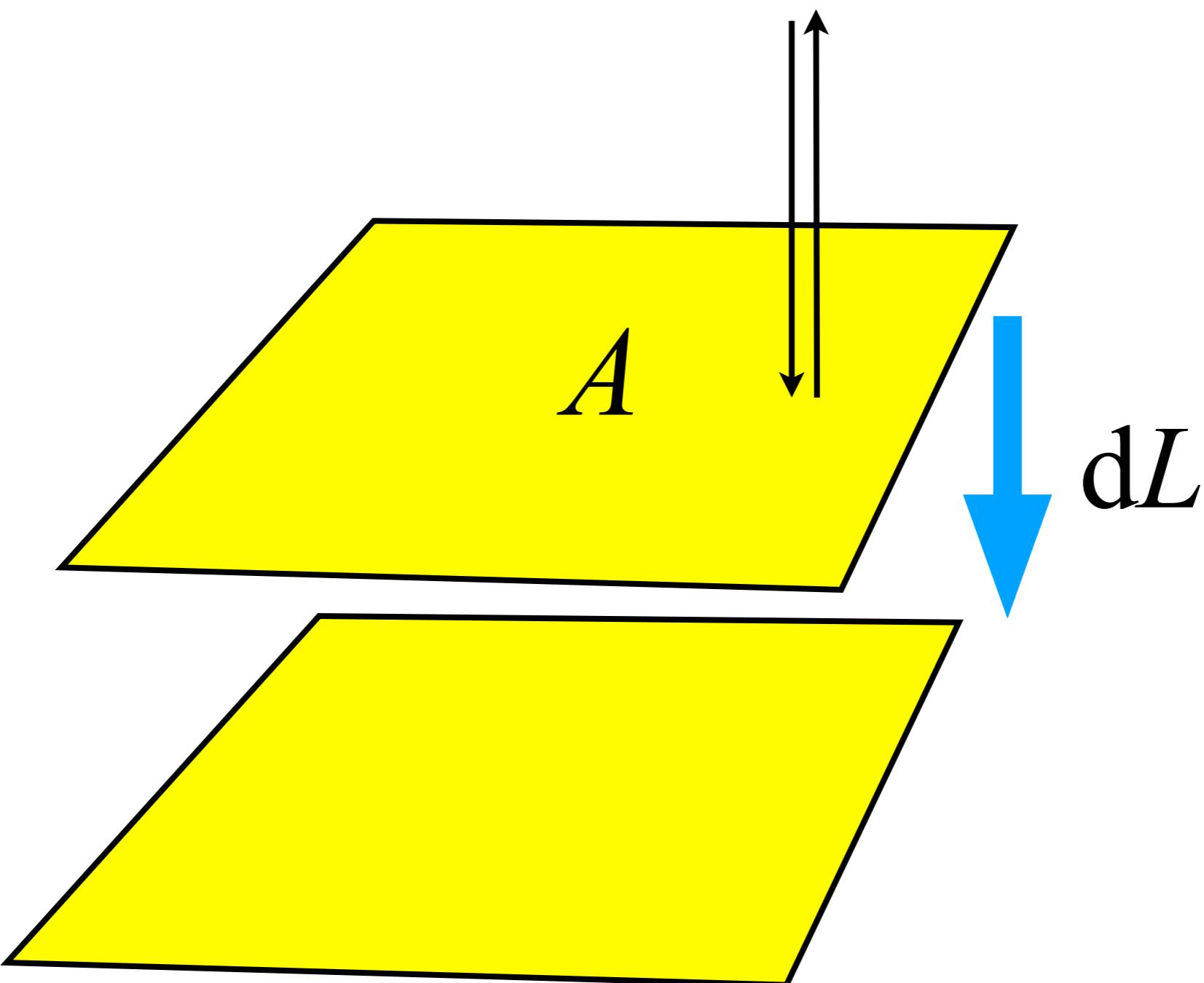
$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PA$$

molecules



$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PA$$

molecules



$$\text{work} = \langle F_{\text{wall}} \rangle dL = PAdL = PdV$$

$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PdA = \frac{2mvM}{\Delta t} = \frac{\rho}{3}mv^2 dA$$

微小面積

$$M = \frac{\rho}{6}v\Delta t dA$$

$M:\Delta t$ の時間内に dA を叩く分子数

$$\rho = \frac{N}{V}$$

:数密度

$$P = \frac{N}{3V}mv^2 = \frac{2}{3V}\frac{Nm v^2}{2}$$

$$PV = \frac{2}{3}\frac{Nm v^2}{2} = \frac{2}{3}E_{\text{kinetic}}$$

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

統計力学(3年)

$$PV = nRT$$

number of molecules inside the box

$$M = \rho v \Delta t dA \rightarrow 1/6(\rho v \Delta t dA)$$

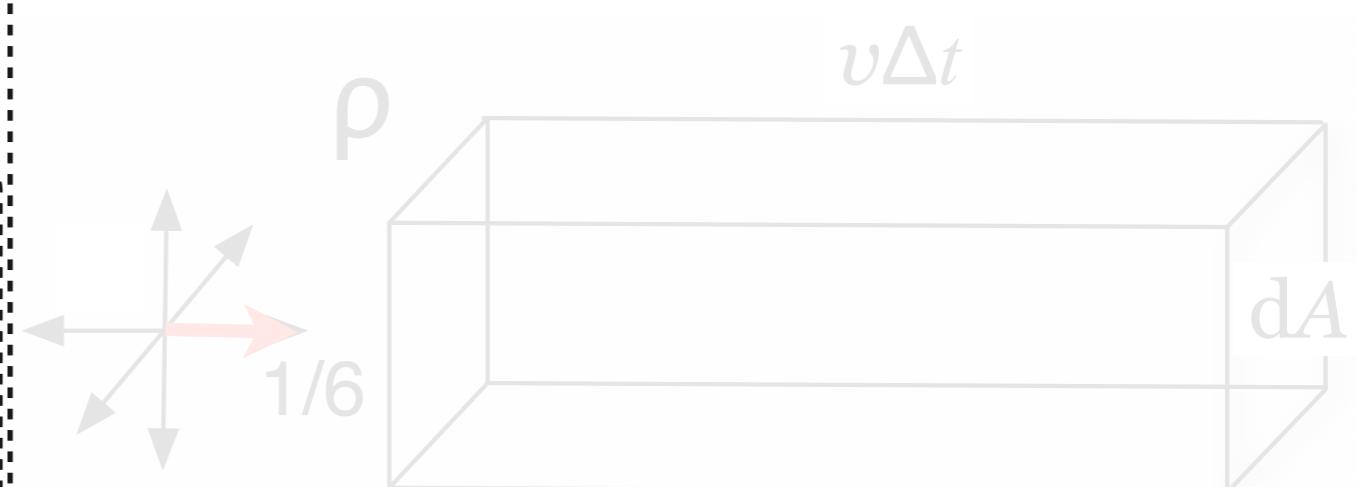


Figure 2:

$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PdA = \frac{2mvM}{\Delta t} = \frac{\rho}{3}mv^2 dA$$

微小面積

$$M = \frac{\rho}{6}v\Delta t dA$$

$M:\Delta t$ の時間内に dA を叩く分子数

$$\rho = \frac{N}{V}$$

:数密度

$$P = \frac{N}{3V}mv^2 = \frac{2}{3V}\frac{Nm v^2}{2}$$

$$PV = \frac{2}{3}\frac{Nm v^2}{2} = \frac{2}{3}E_{\text{kinetic}}$$

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$$

統計力学(3年)

$$PV = nRT$$

number of molecules
inside the box $M =$

$$\rho v \Delta t dA \rightarrow 1/6(\rho v \Delta t dA)$$

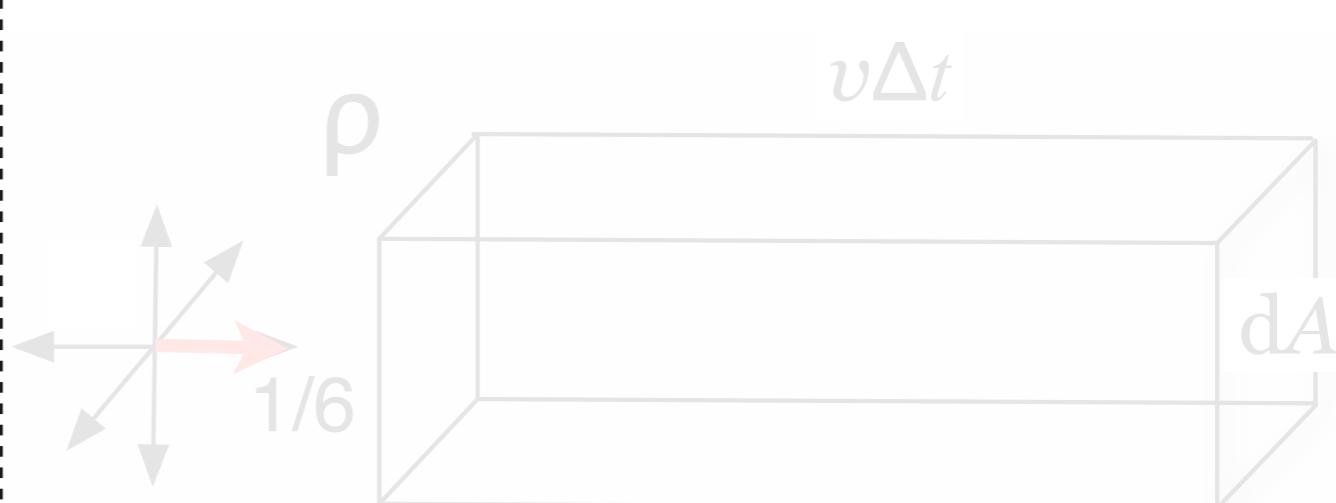


Figure 2:

$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PdA = \frac{2mvM}{\Delta t} = \frac{\rho}{3}mv^2 dA$$

微小面積

$$M = \frac{\rho}{6}v\Delta t dA$$

$M:\Delta t$ の時間内に dA を叩く分子数

$$\rho = \frac{N}{V}$$

:数密度

$$P = \frac{N}{3V}mv^2 = \frac{2}{3V} \frac{Nm v^2}{2}$$

$$PV = \frac{2}{3} \frac{Nm v^2}{2} = \frac{2}{3} E_{\text{kinetic}}$$

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

統計力学(3年)

$$PV = n R T$$

number of molecules inside the box

$$M = \rho v \Delta t dA \rightarrow 1/6(\rho v \Delta t dA)$$

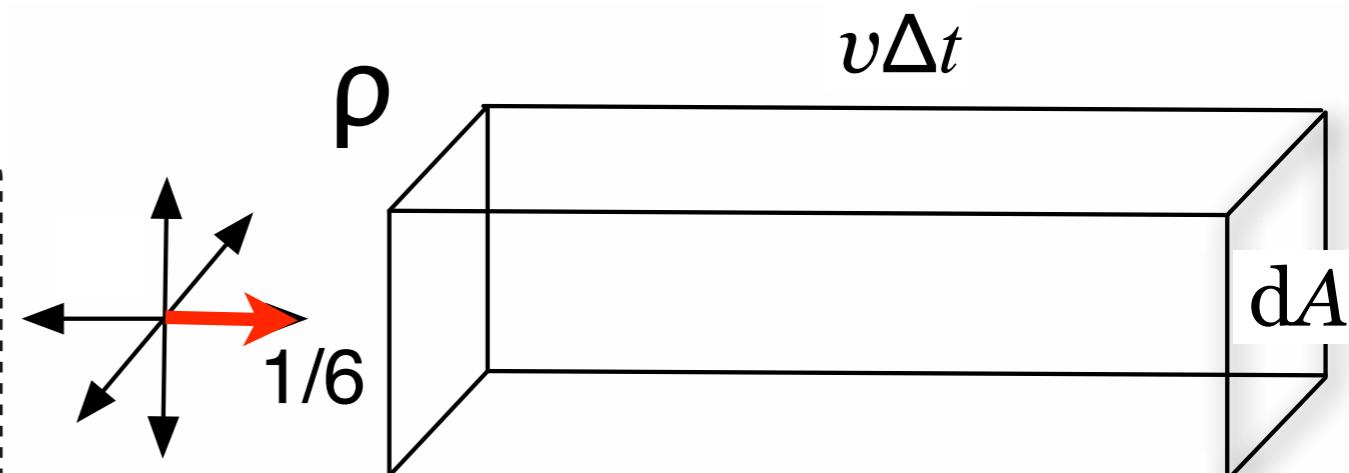


Figure 2:

$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PdA = \frac{2mvM}{\Delta t} = \frac{\rho}{3}mv^2 dA$$

微小面積

$$M = \frac{\rho}{6}v\Delta t dA$$

$M:\Delta t$ の時間内に dA を叩く分子数

$$\rho = \frac{N}{V}$$

:数密度

$$P = \frac{N}{3V}mv^2 = \frac{2}{3V}\frac{Nm v^2}{2}$$

number of molecules
inside the box

$$M = \rho v \Delta t dA \rightarrow 1/6(\rho v \Delta t dA)$$

$$PV = \frac{2}{3}\frac{Nm v^2}{2} = \frac{2}{3}E_{\text{kinetic}}$$

$E_{\text{kinetic}} = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$

統計力学(3年)

$$PV = nRT$$

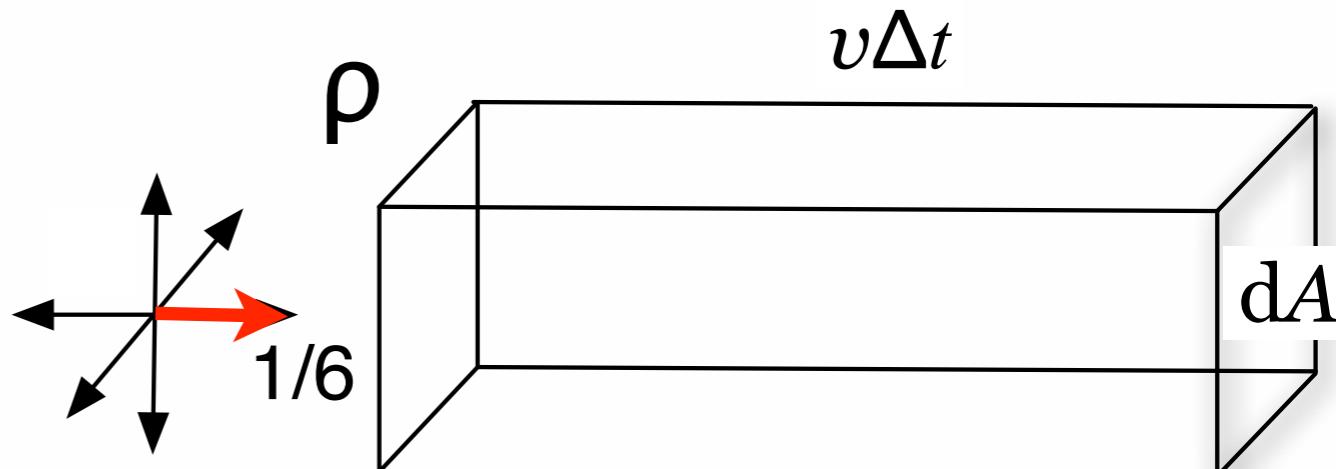


Figure 2:

$$\langle F_{\text{wall}} \rangle = PdA = \frac{2mvM}{\Delta t} = \frac{\rho}{3}mv^2 dA$$

微小面積

$$M = \frac{\rho}{6}v\Delta t dA$$

$M: \Delta t$ の時間内に dA を叩く分子数

$$\rho = \frac{N}{V}$$

:数密度

$$P = \frac{N}{3V}mv^2 = \frac{2}{3V} \frac{Nm v^2}{2}$$

$$PV = \frac{2}{3} \frac{Nm v^2}{2} = \frac{2}{3} E_{\text{kinetic}}$$

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

統計力学(3年)

$$PV = n R T$$

number of molecules
inside the box

$$M = \rho v \Delta t dA \rightarrow 1/6(\rho v \Delta t dA)$$

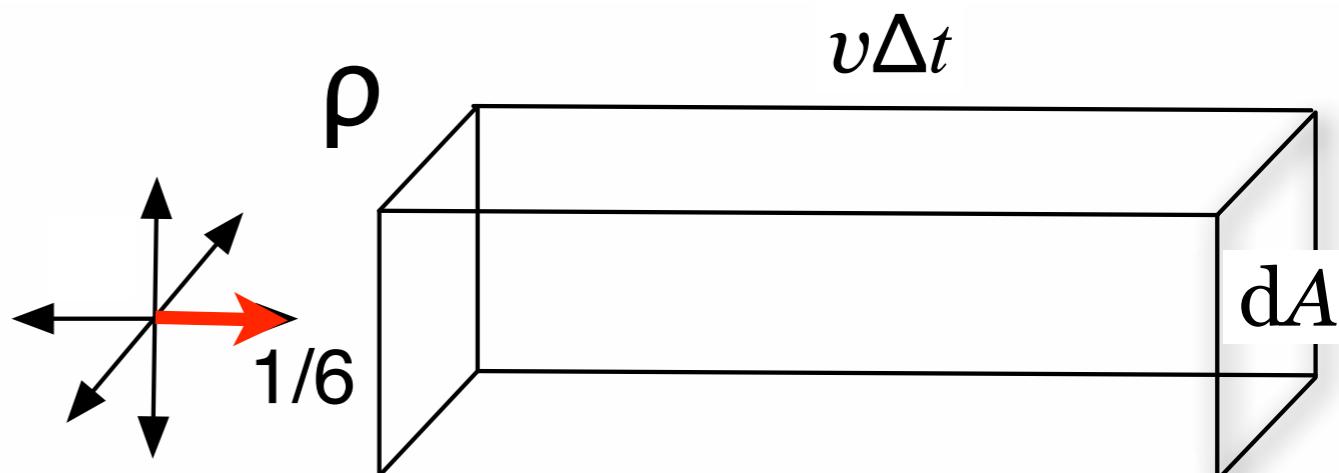
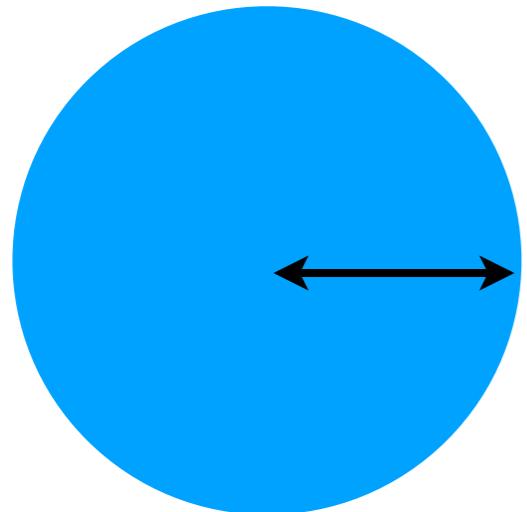


Figure 2:

$$(\rho v \Delta t dA) = (1 \text{ g cm}^{-3} / 18 \text{ g mol}^{-1}) 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} 37000 \text{ cm s}^{-1} 1 \text{ s}$$

$$3.14 (0.5 \times 10^{-4} \text{ cm})^2 = 0.97 \times 10^{19}$$



$$\langle F \rangle \Delta t = 2mv [(\rho v \Delta t dA)]$$

$$= 2 \times 0.018 \text{ kg mol}^{-1} / 6.0 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

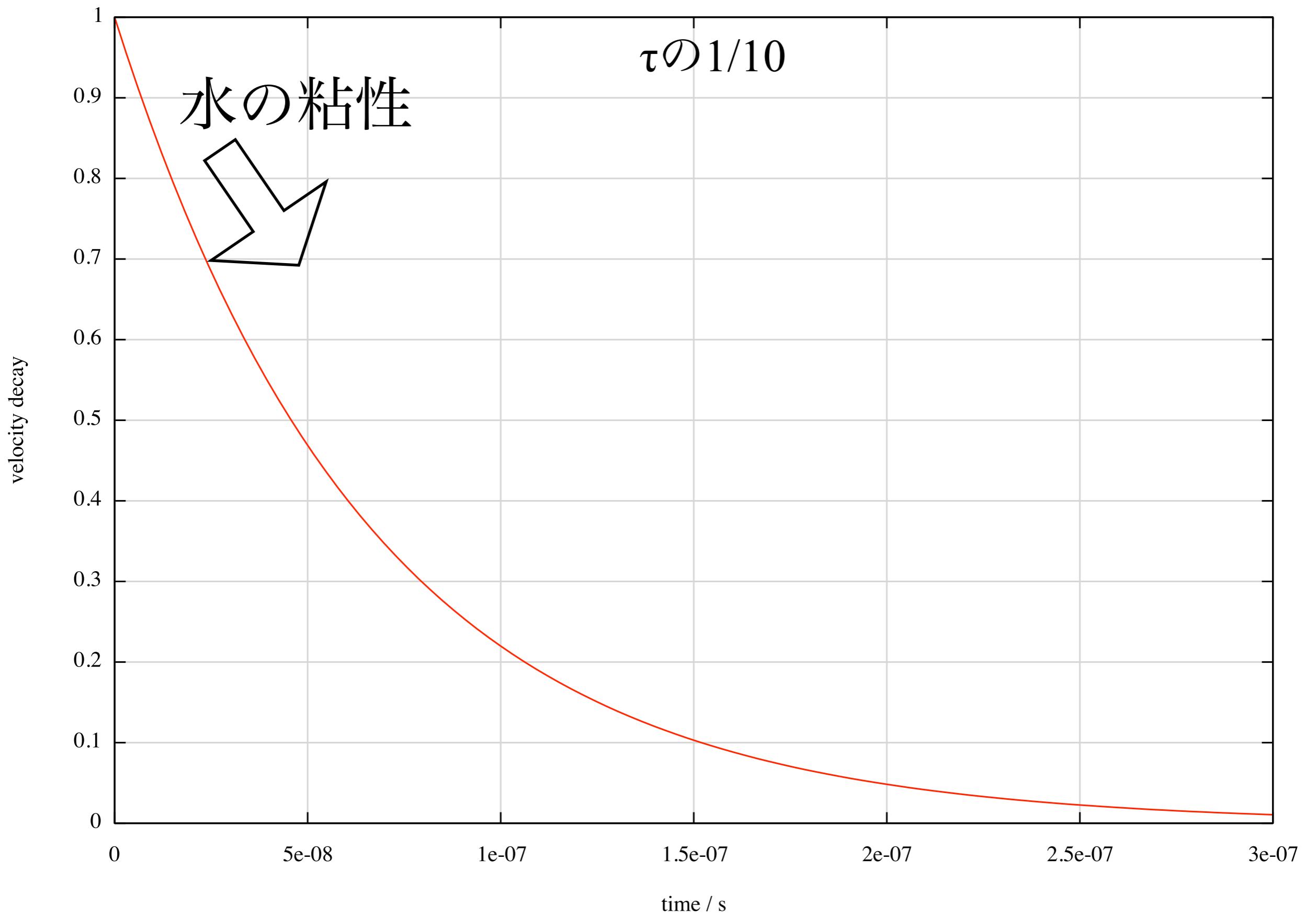
$$\times 370 \text{ m s}^{-1} \times 0.97 \times 10^{19}$$

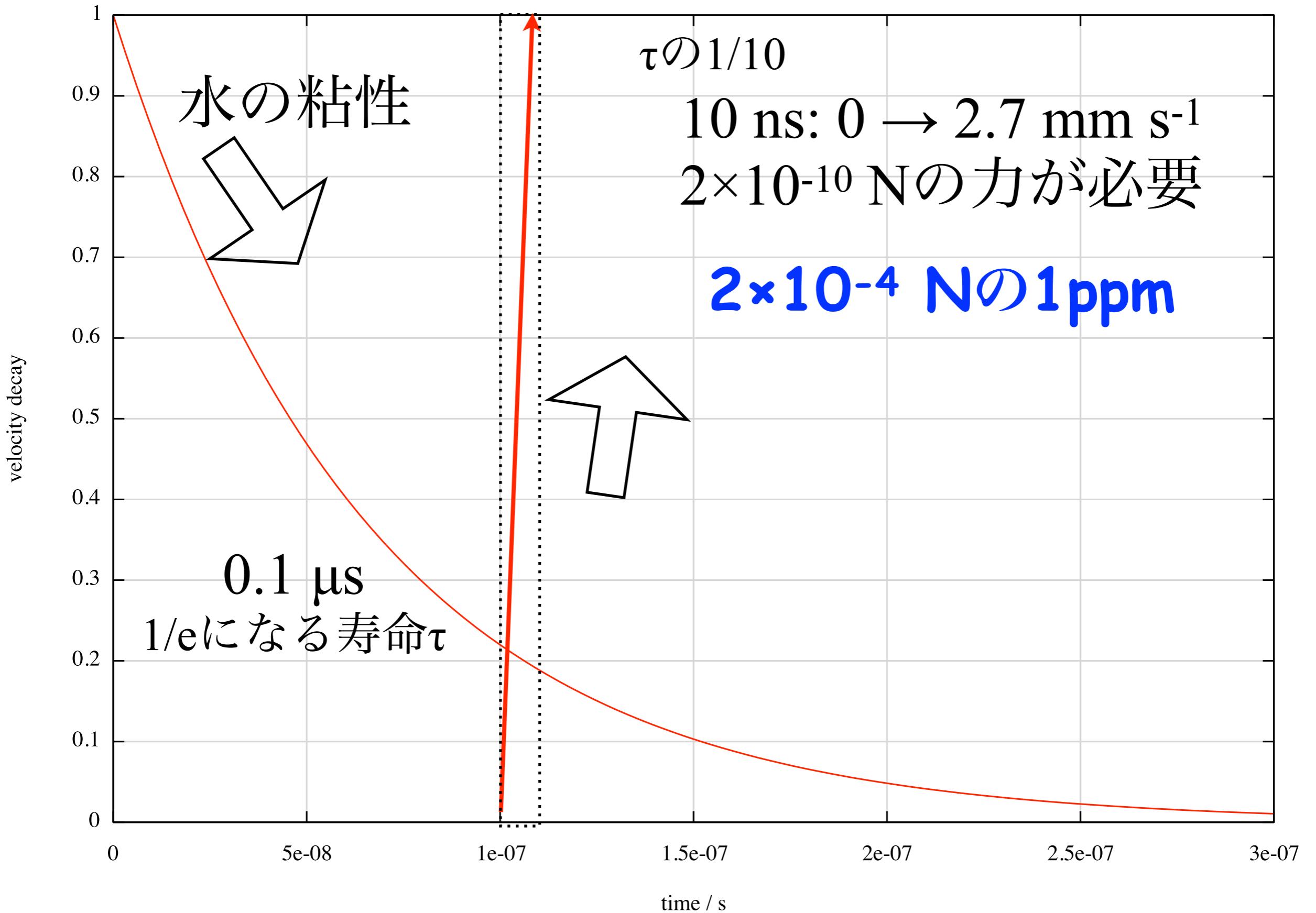
$$= 2.2 \times 10^{-4} \text{ N s}$$

$m(\text{スチレン})$

$$= 1.02 \text{ g cm}^{-3} 4\pi(0.5 \times 10^{-4})^3 / 3 \text{ cm}^3 / 1000 \text{ g kg}^{-1}$$

$$= 5.4 \times 10^{-16} \text{ kg}$$



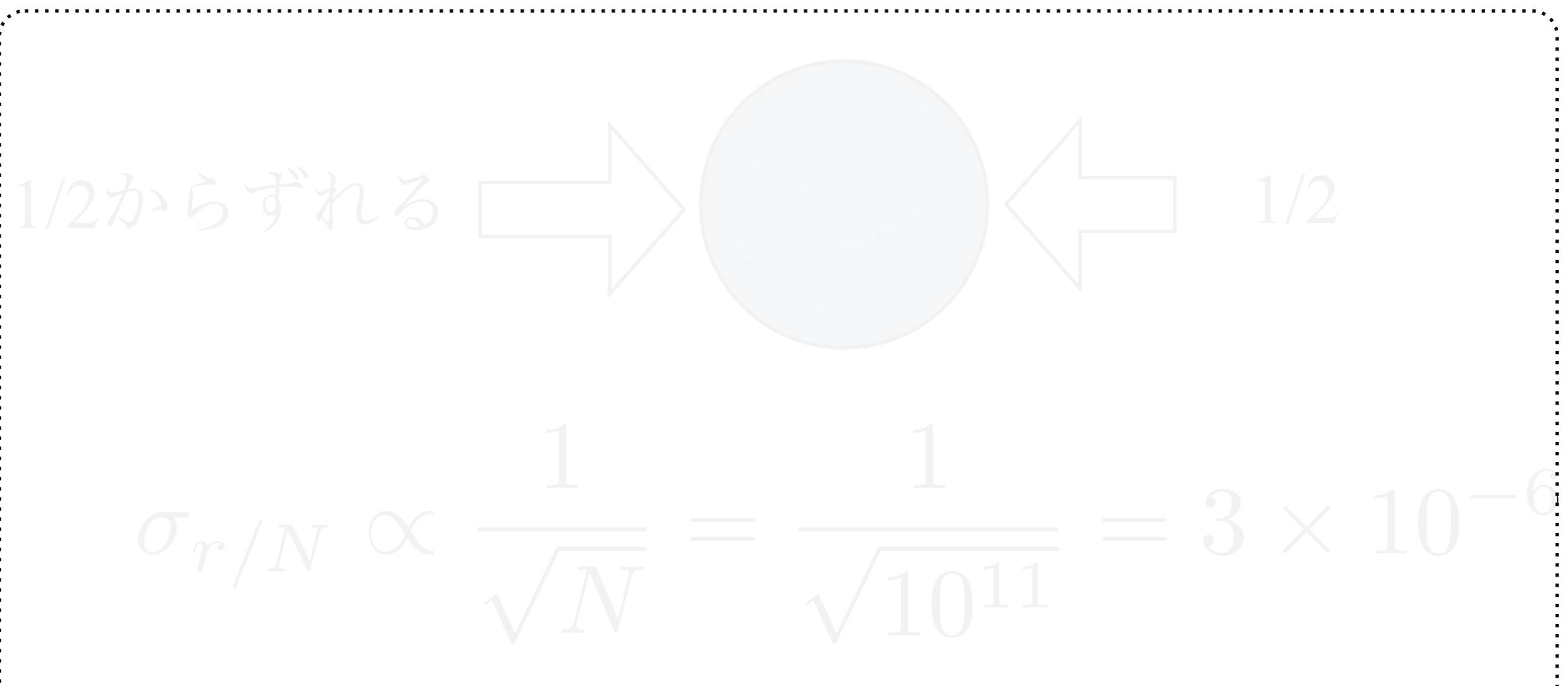


$$\begin{aligned}a &= 2.7 \times 10^{-3} / 10^{-8} \\&= 2.7 \times 10^5 \text{ m s}^{-2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}F &= ma \\&= 5.4 \times 10^{-16} \times 2.7 \times 10^5 \\&= 1.16 \times 10^{-9} \text{ N}\end{aligned}$$

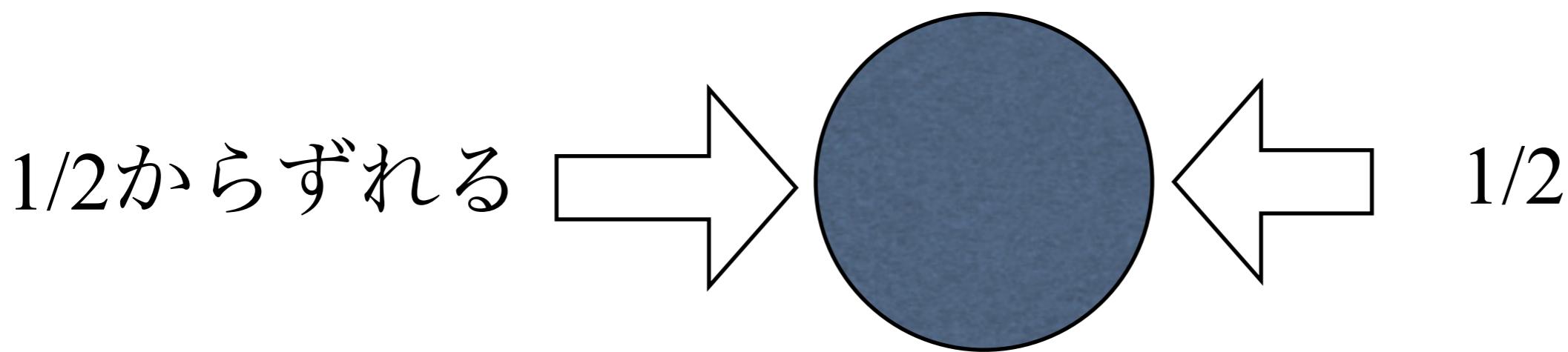
10 nS で $1 \mu\text{m}$ の粒子の
片側に衝突する数

10^{11} 分子



10 nS で $1 \mu\text{m}$ の粒子の
片側に衝突する数

10^{11} 分子



$$\sigma_{r/N} \propto \frac{1}{\sqrt{N}} = \frac{1}{\sqrt{10^{11}}} = 3 \times 10^{-6}$$

- ・粒子が大きくなると力のバラスの揺らぎがなくなる
- ・粒子が小さいと力のバラスの揺らぎは大きくなるが、光学顕微鏡で見えなくなる

より正確には10 ns の時間刻みで、場所と速度を測定した実験が2014 年に報告された。（S. Kheifets et al. Science, 343, 149 (2014))

ブラウン運動は、単なる微粒子の醉歩の問題だけにはとどまらない。原子・分子の存在を万人が認める決定打になったのである。（デモクリトスの原子論は酒のさかなみたいなもの。なんの証拠もない。原子の存在を認めず連續体すべてが説明できるというのが当時の主流だったのである。）アインシュタインの理論的予測(1905)をペランが詳細に実験で証明して、皆が原子・分子の存在を最終的に認めたのである。ペランが書いた*Les Atomes*「原子」では、原子論の勝利を宣言しており、本は1913 年の出版されたので、原子の存在の論争は100年ほどの前まで続いていたのである！

Observation of Brownian Motion in Liquids at Short Times: Instantaneous Velocity and Memory Loss

Simon Kheifets, Akarsh Simha, Kevin Melin, Tongcang Li,* Mark G. Raizen†

SCIENCE VOL 343 28 MARCH 2014 1493 -1496

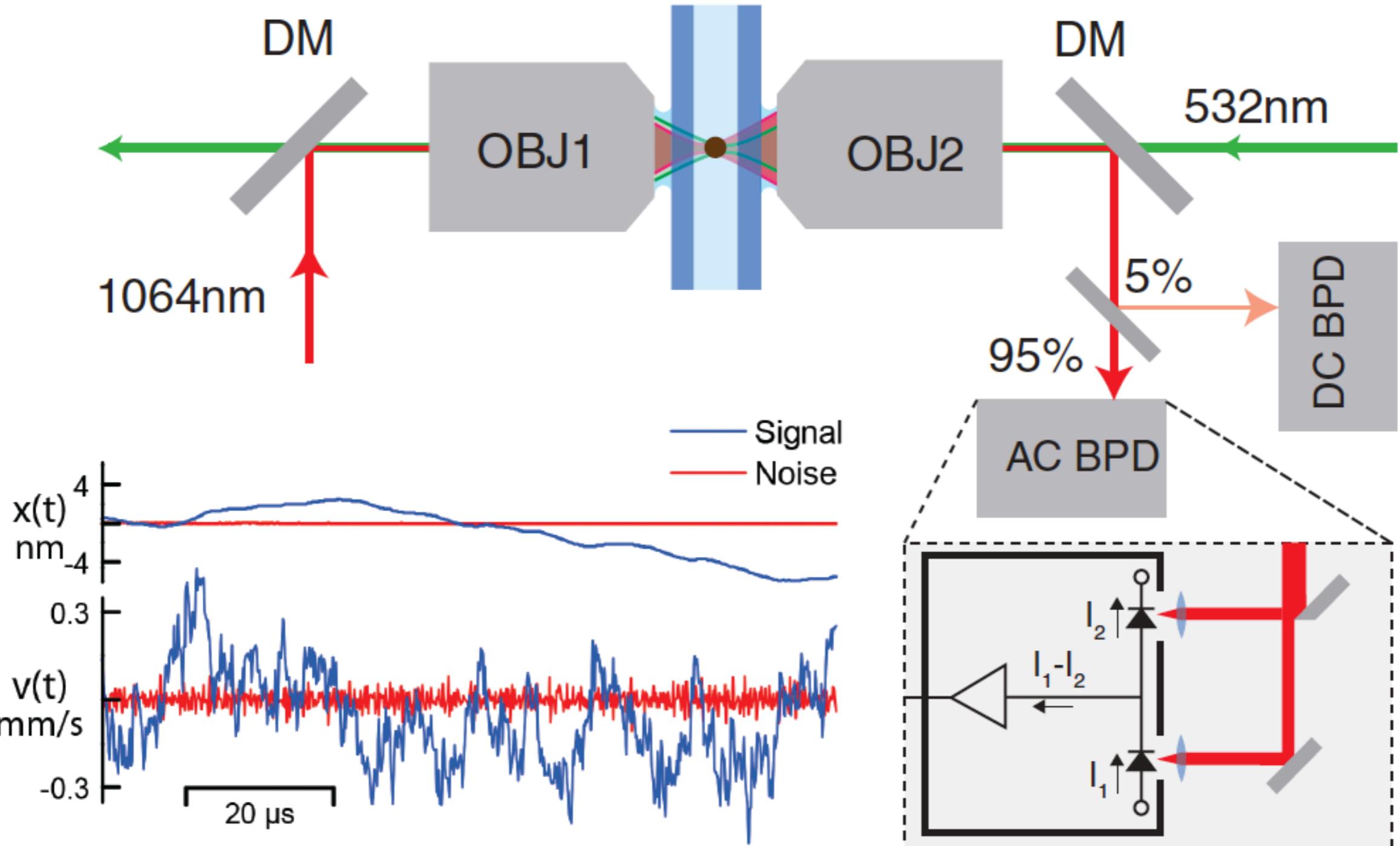
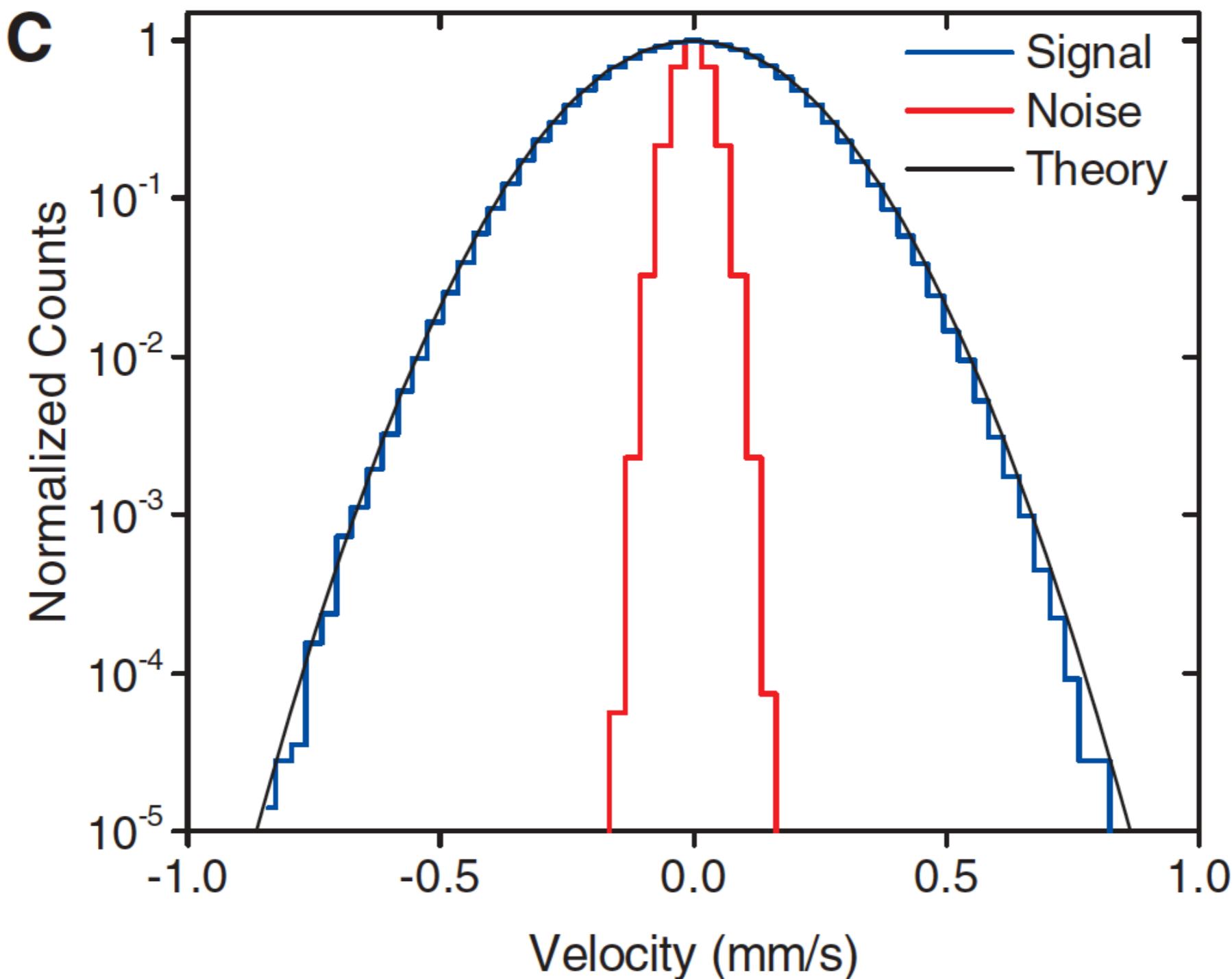


Fig. 1. A simplified schematic of the optical trap and position detection system. A microsphere is trapped by counterpropagating 1064- and 532-nm laser beams focused by microscope objectives (OBJ). The 1064-nm laser is then used to detect the horizontal motion of the bead, split between a low-power, dc balanced photodetector (DC BPD) and a high-power, ac-coupled balanced photodetector (AC BPD) (DM: dichroic mirror). Inset: A sample of the position (top trace) and velocity (bottom trace) of a trapped 3.7- μm -diameter barium titanate microsphere (blue line) recorded by the ac detector; the red line is the signal recorded with the same laser power but an empty trap.



(C) The instantaneous-velocity distribution for the barium titanate microsphere in acetone (blue line) and the distribution of the velocity noise (red), both calculated with an averaging time of $0.16 \mu\text{s}$. The black line shows the theoretical Maxwell Boltzmann distribution for a temperature of 291 K.

In Einstein's picture, mean-squared displacement (MSD) of Brownian trajectories is described by the diffusion equation, $\text{MSD}(\tau) \equiv \langle [\Delta x(\tau)]^2 \rangle = 2D\tau$ where D is the diffusion constant. Because of their fractal nature, purely diffusive trajectories have infinite length and thus an undefined instantaneous velocity, in contradiction of the equipartition theorem (5). This contradiction is resolved when the inertial mass of the particle is taken into account. Such a solution can be found by solving the stochastic Langevin equation, $m_p \dot{v} = F_{\text{fr}}(v) + F_{\text{th}}(t)$ where m_p is the mass of the particle, v is its velocity, $F_{\text{fr}}(v)$ is the damping force due to the fluid, and $F_{\text{th}}(t)$ is a random thermal force. The Langevin equation can be solved for the MSD and the corresponding velocity autocorrelation function $\text{VACF}(\tau) \equiv \langle v(t)v(t+\tau) \rangle = d^2/d\tau^2(\text{MSD}(\tau)/2)$. The solution requires knowledge of the autocorrelation of the thermal force which, by the fluctuation dissipation theorem, can be determined from the dissipative component of F_{fr} (15).

The simplest model of ballistic Brownian motion assumes Stokes damping, $F_{\text{fr}} = -\gamma_s v$ with Stokes drag coefficient $\gamma_s = 6\pi\eta r$ for a spherical particle of radius r in a fluid with dynamic viscosity η . The resulting solution is characterized by an exponentially decaying VACF, with time-constant $\tau_p = m_p/\gamma_s$ (16). At long times, the model reduces to diffusive motion, whereas at short times, the MSD is proportional to τ^2 , and the VACF approaches its asymptotic value of $\langle v^2 \rangle = k_B T/m$, where k_B is Boltzmann's constant

ブラウン運動

質量×加速度 ダンパー ランダム力

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -\gamma v(t) + R(t)$$

$$\langle v(0) \frac{dv(t)}{dt} \rangle = -\frac{\gamma}{m} \langle v(0)v(t) \rangle + \frac{1}{m} \langle v(0)R(t) \rangle$$

$$C(t) \equiv \langle v(0)v(t) \rangle$$

速度相関関数

$$\langle v(0)R(t) \rangle = 0, \quad \langle v(0) \frac{dv(t)}{dt} \rangle = \frac{d}{dt} \langle v(0)v(t) \rangle$$

$$\frac{d}{dt} C(t) = -\frac{\gamma}{m} C(t)$$

$$C(t) = C(0)e^{-\frac{\gamma}{m}t}$$

$$C(0) = \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

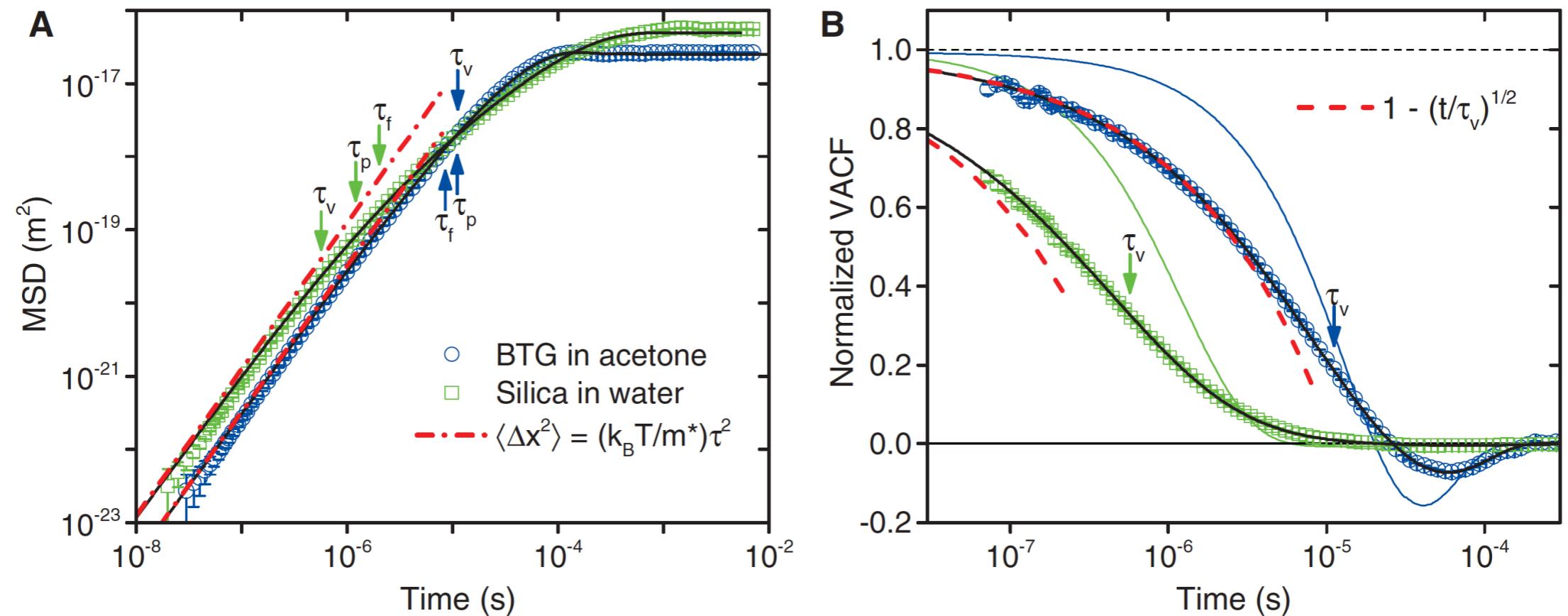
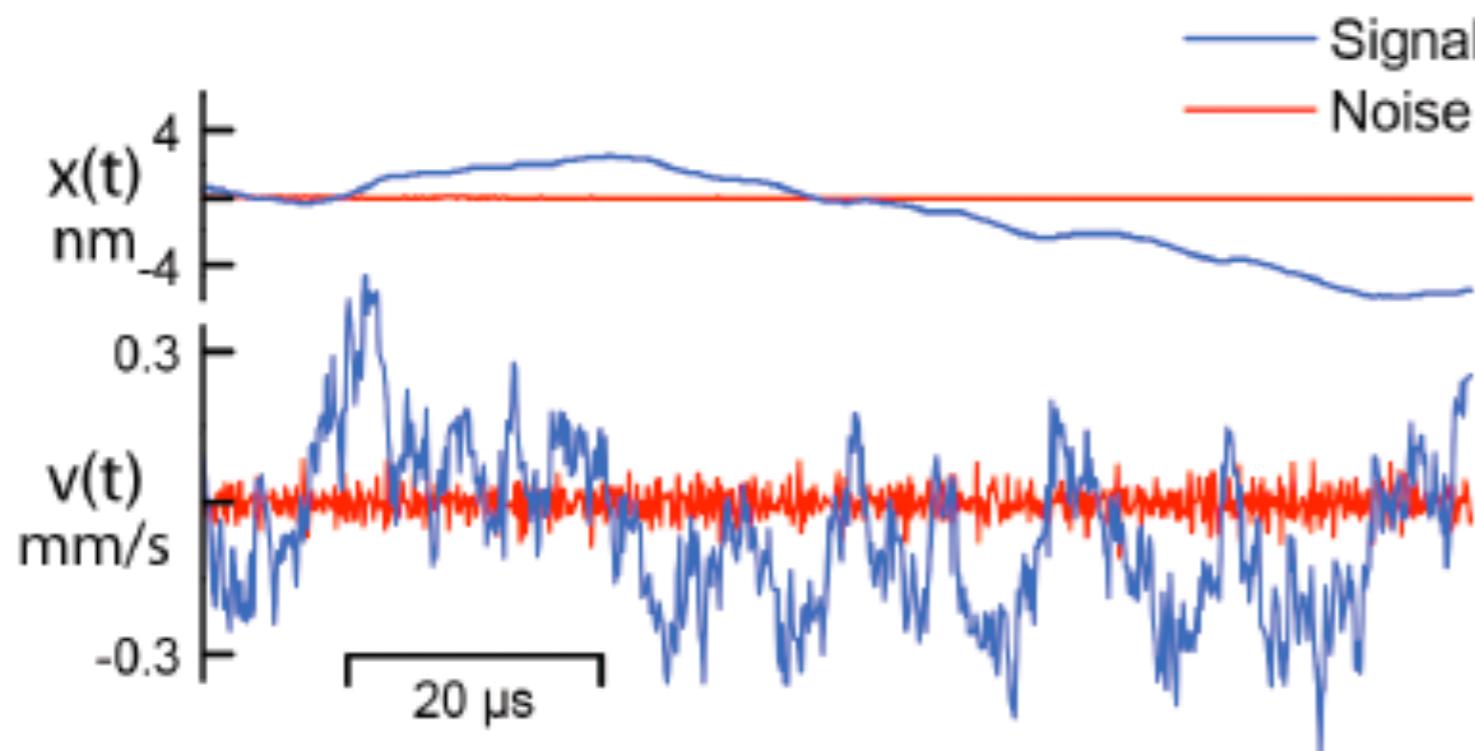
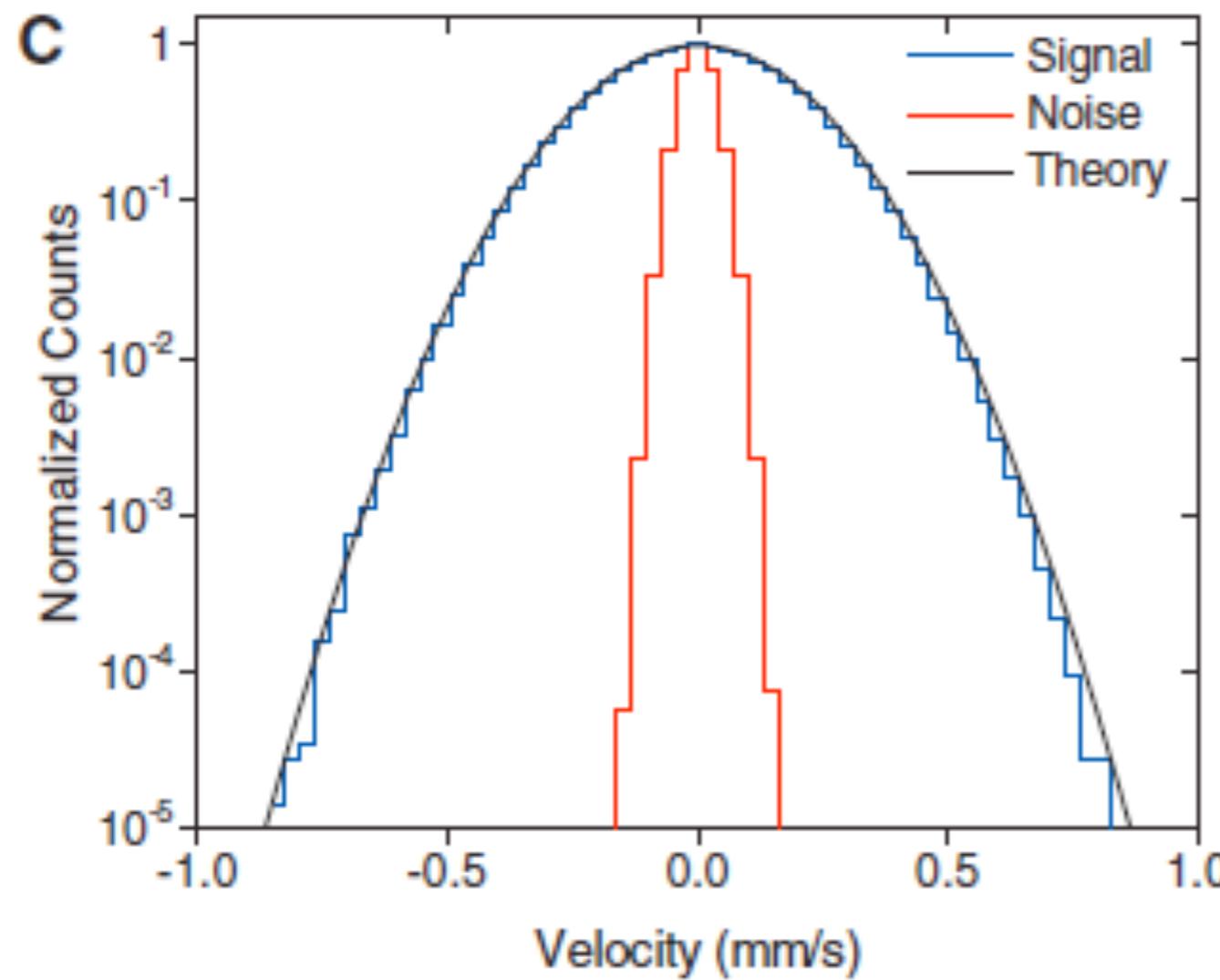


Fig. 2. Experimental and theoretical correlation functions from recorded trajectories of two different bead-fluid combinations. (A) Double-logarithmic plot of the MSD for an optically trapped barium titanate glass (BTG) bead (3.7 μm diameter) in acetone (blue circles; $\tau_p = 11.0 \mu\text{s}$, $\tau_f = 8.5 \mu\text{s}$, $\tau_v = 11.2 \mu\text{s}$), and a silica bead (2.8 μm in diameter) in water (green squares; $\tau_p = 1.2 \mu\text{s}$, $\tau_f = 2.01 \mu\text{s}$, $\tau_v = 0.57 \mu\text{s}$). The red dashed lines indicate the MSD of a particle moving at constant velocity. (B) Semilogarithmic plot of

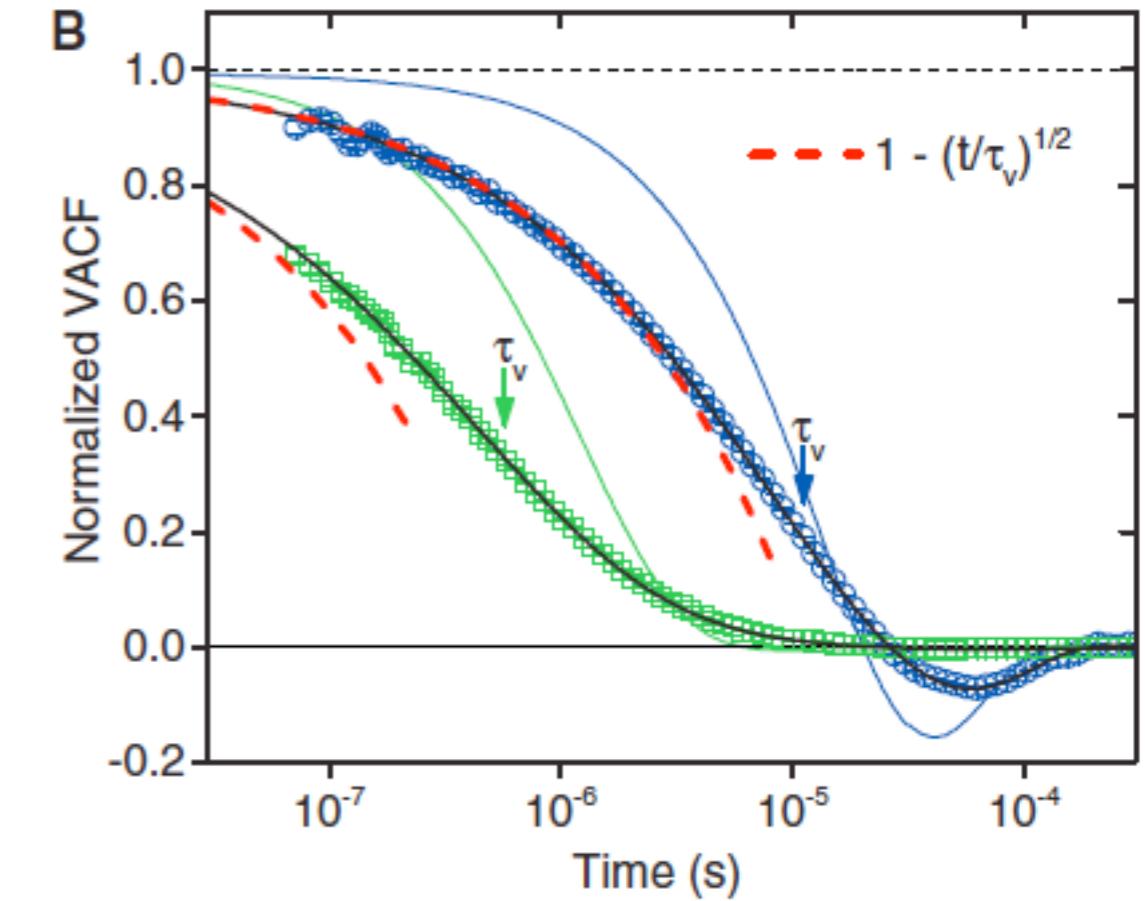
the corresponding VACF normalized by $\langle v_{\text{th}}^{2*} \rangle \equiv k_B T / m^*$, $(0.18 \text{ mm/s})^2$ and $(0.35 \text{ mm/s})^2$ for the barium titanate and silica microspheres, respectively. The horizontal dashed black line guides the eye to the asymptotic value of the VACF at short times. The solid blue and green lines correspond to the Ornstein-Uhlenbeck model (which neglects hydrodynamic interactions). The dashed red lines correspond to the first-order approximation $1 - \sqrt{t/\tau_v}$. The solid black lines correspond to the full hydrodynamic theory (26).



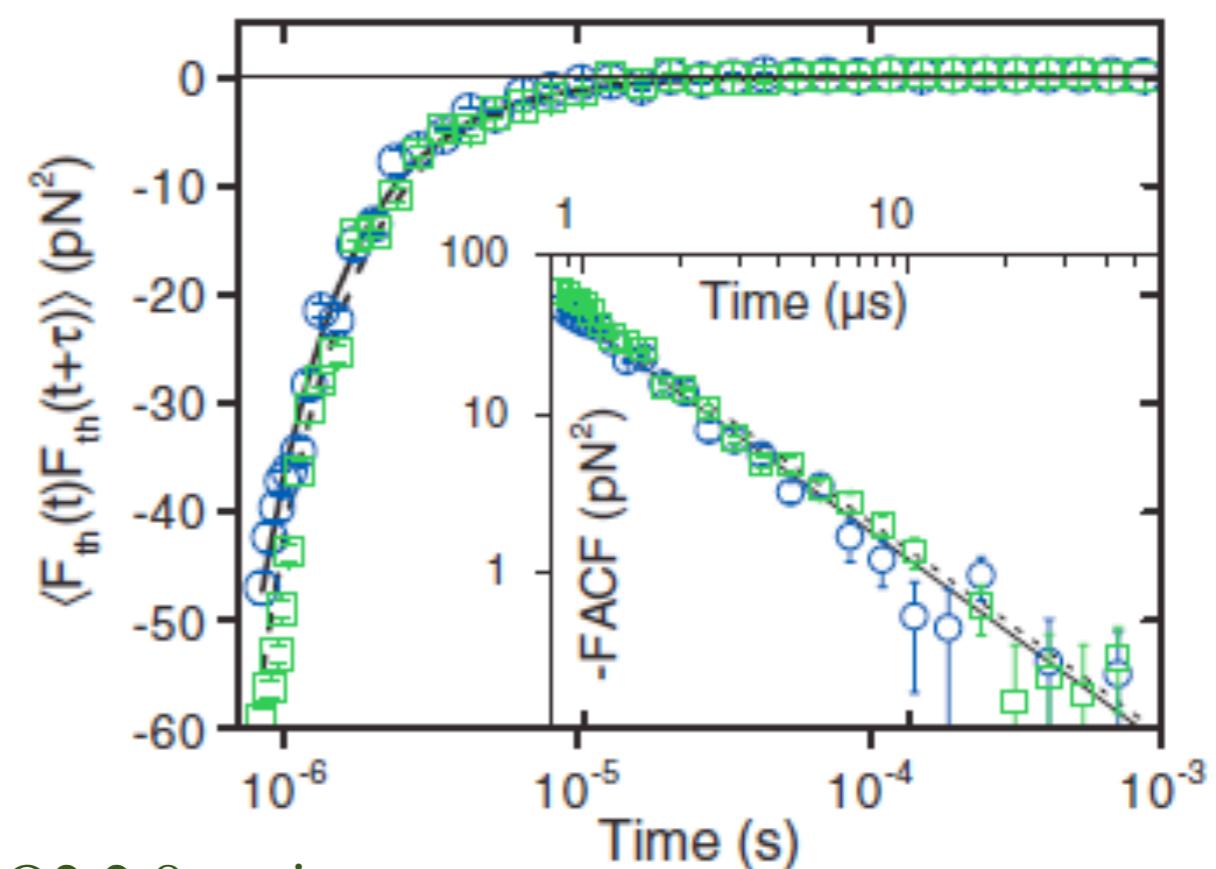
MB分布



BaTiO₃ 3.7 μm in acetone, SiO₂ 2.8 μm in water



速度は速く相関を失っている
ランダム力がanti-相関

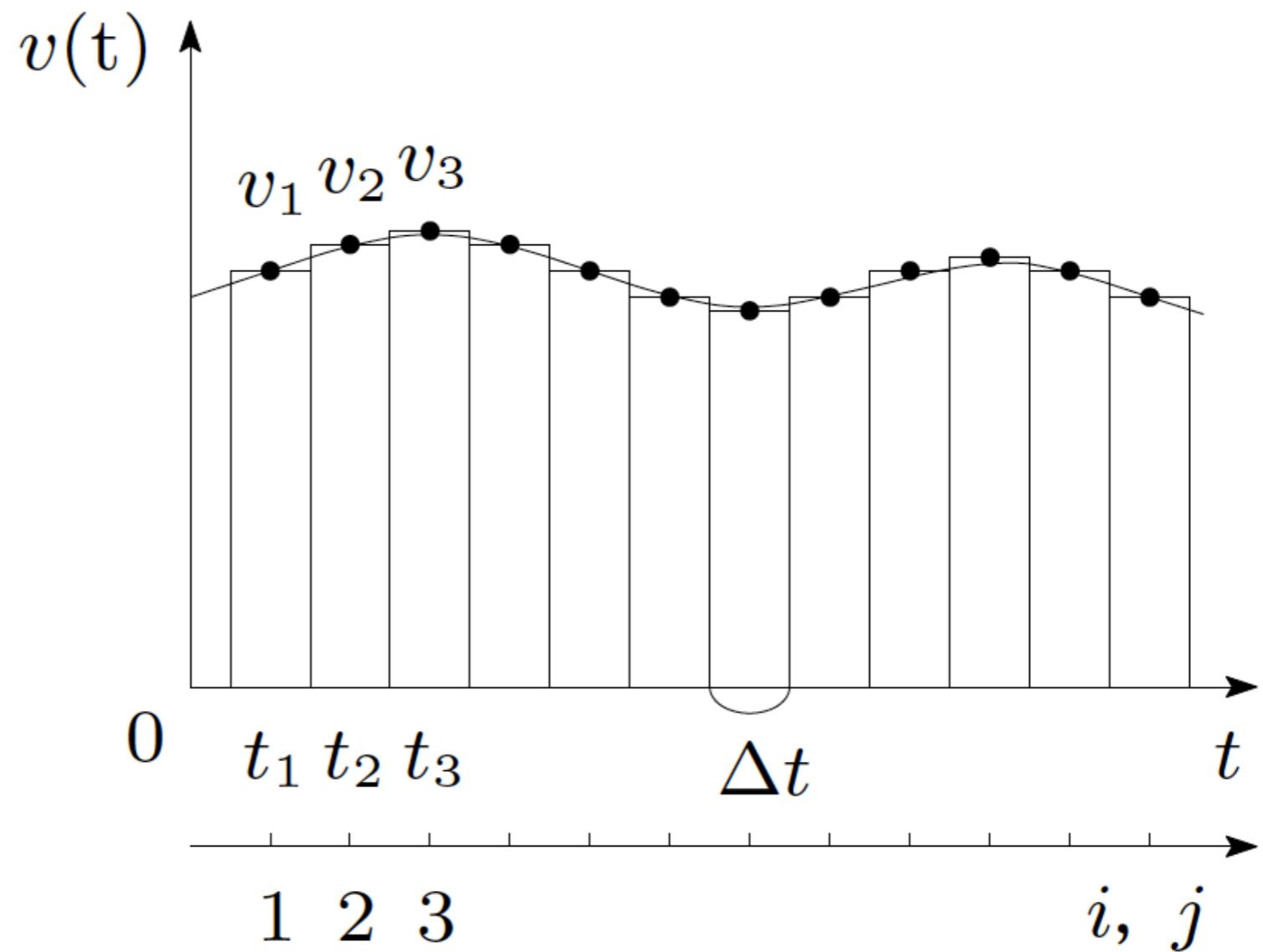


時間的に変化する信号波形 $v(t)$ についての自己相関関数 $R(\tau)$ を次式で定義する。

$$R(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T v(t) \cdot v(t + \tau) dt \quad (6)$$

$R(\tau)$ は信号波形について、時間 τ だけ離れた点の相関の大きさを表す量である。 τ は遅れ時間と呼ばれるが、積分に関して τ は定数であることに注意する。

計算の実際



離散的な時系列データの i 番目と $i+j$ 番目のデータの積 $v(i) \cdot v(i+j)$ の、 N 個のデータの測定時間 $T = N \Delta t$ の間における時間平均を自己相関関数という。

$$R(j) = \frac{1}{N \cdot \Delta t} \sum_{i=1}^N v(i) \cdot v(i+j) \cdot \Delta t$$

計算の実際

Δt は消えて自己相関関数は

$$R(j) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v(i) \cdot v(i+j) \quad j = 0, 1, 2, \dots, N \quad (7)$$

である。上式で、 Σ に関して j は定数であることに注意する。 j として $j = 0, 1, 2, \dots, N$ の 1 つを与えて式 (7) を計算し 1 つの $R(j)$ を得る。

$j = 0$ は特別な場合であり

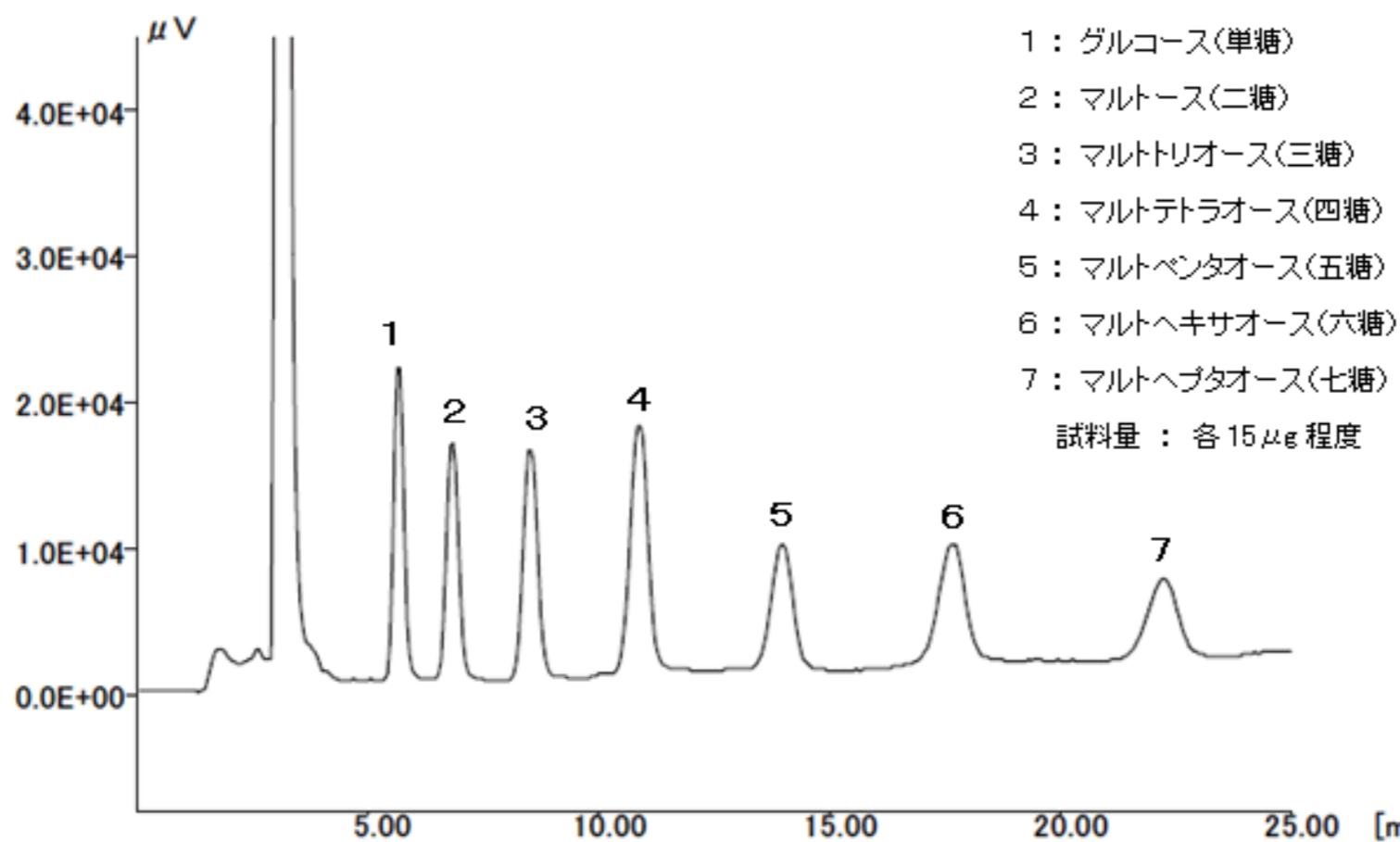
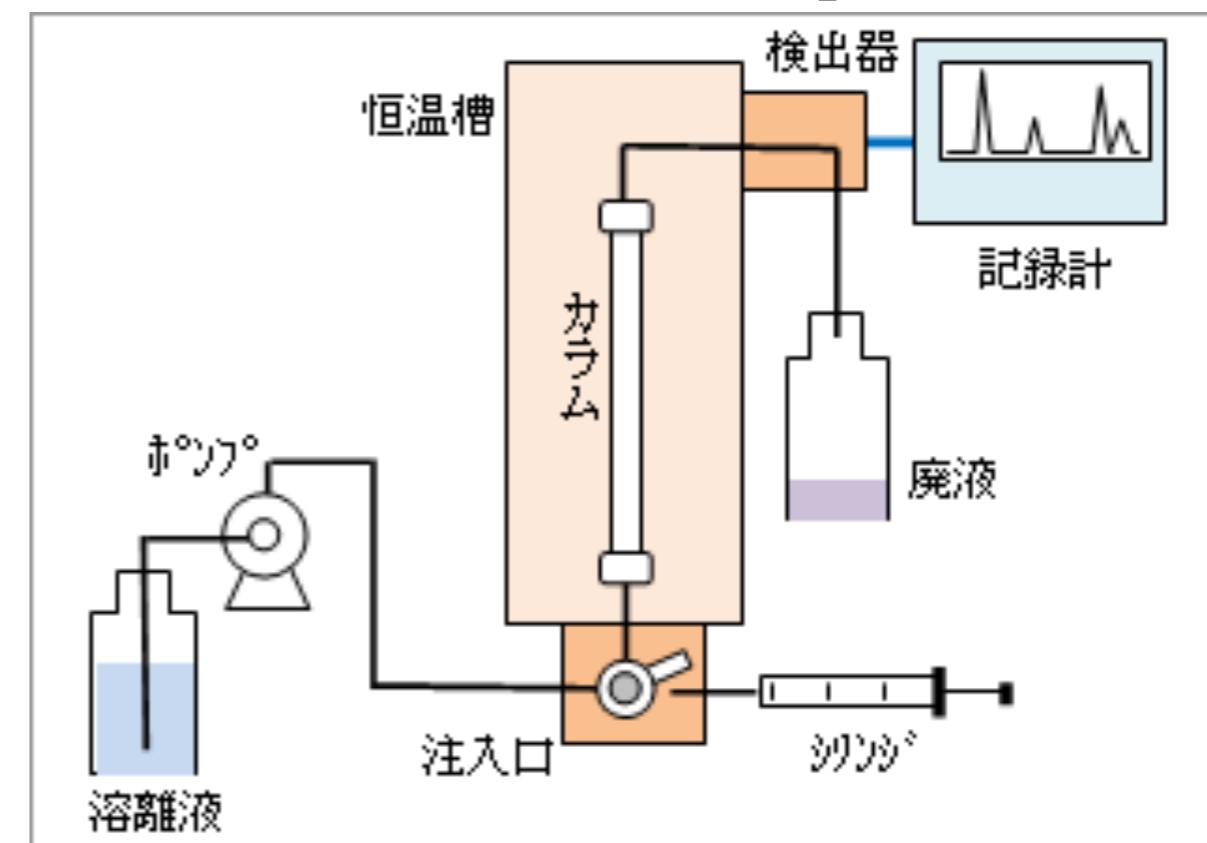
$$R(0) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v^2(i) \quad (8)$$

は N 個のデータの 2 乗の平均値で、全ての $R(i)$ の中で最大の値である。これは同じデータ同士の相関を表す量であり、完全に相関がある場合であるから 1 に規格化する。そのためには全ての $R(i)$ を $R(0)$ で割った値を改めて $R(i)$ とすればよい。規格化する場合には式 (7) の $1/N$ はキャンセルするので初めから省略できる。

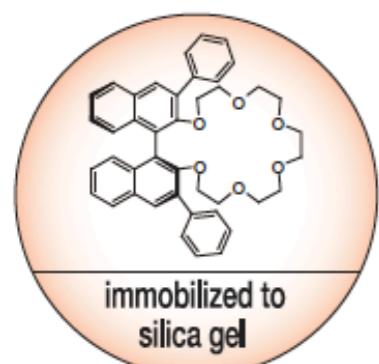
データ数

式 (7) の計算を行うために全データ数 n は、 N の 2 倍を必要とする。なぜなら、 $i = N, j = N$ のとき、 $v(N+N) = v(2N)$ となるから、 $v(1) \sim v(n)$ の $n = 2N$ 個のデータが必要である。

クロマトグラフィー



CROWNPAK® CR-I(+)



CROWNPAK® CR-I(-)

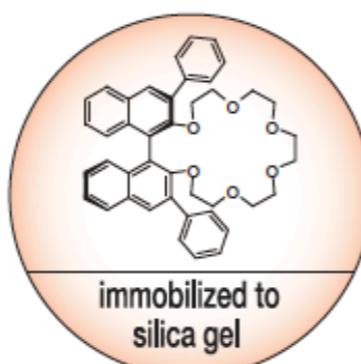
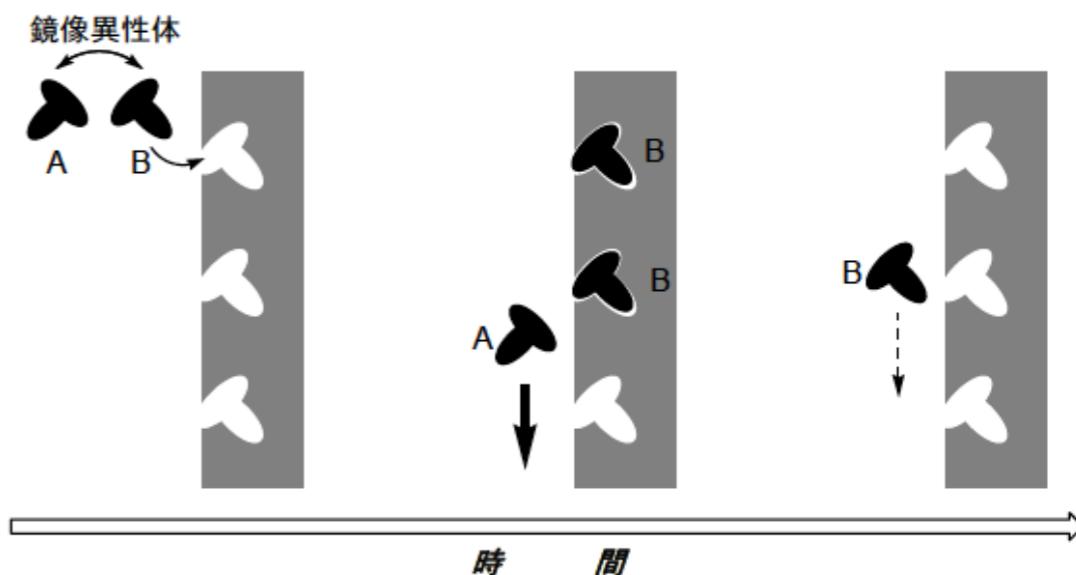
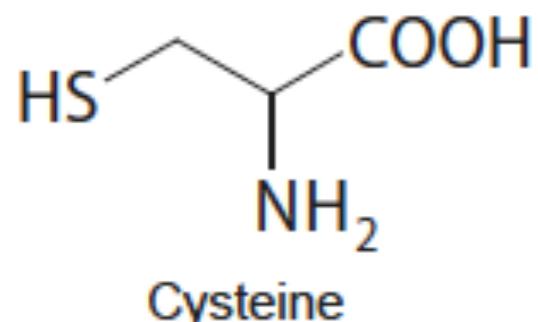


図5 HPLCによる鏡像異性体分離の原理



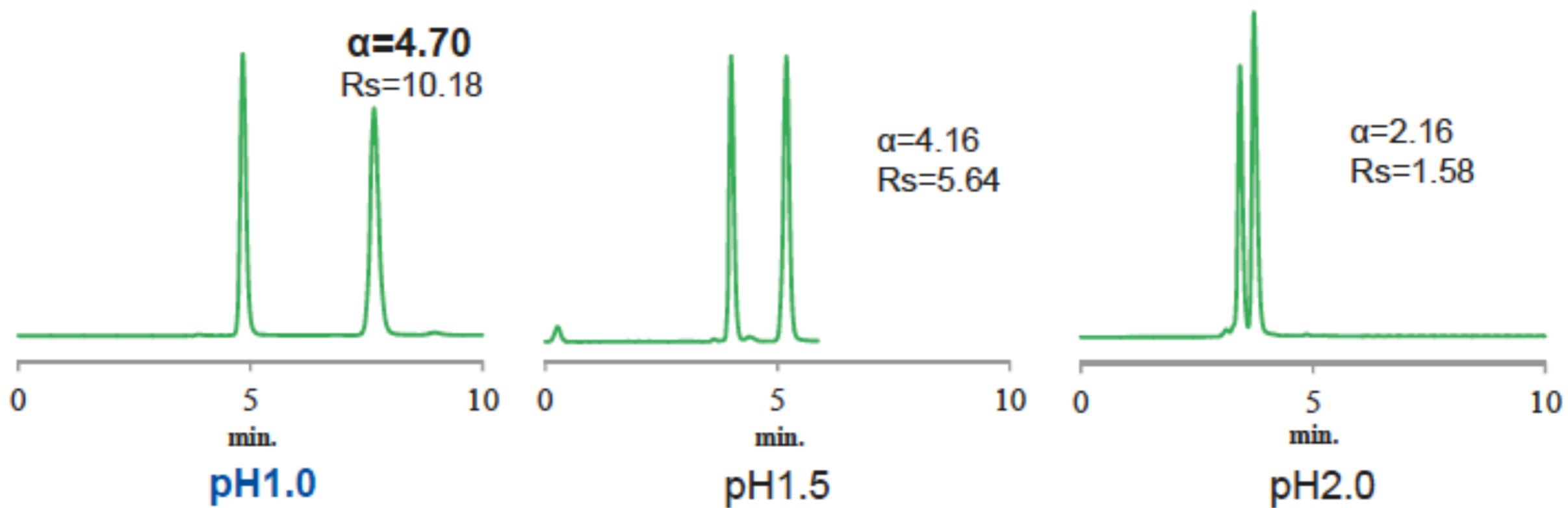
【特長】

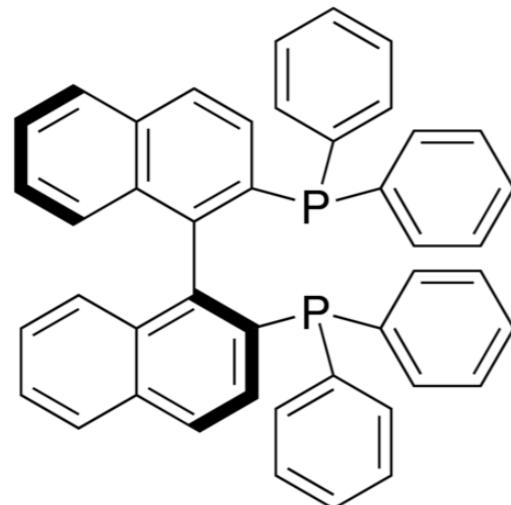
- CROWNPAK® は光学活性クラウンエーテルを使用したカラムです。クラウンエーテルで分離対象化合物のアンモニウムイオン (-NH_3^+) を包摂し、ビナフチルによる不斉環境で光学分割します。



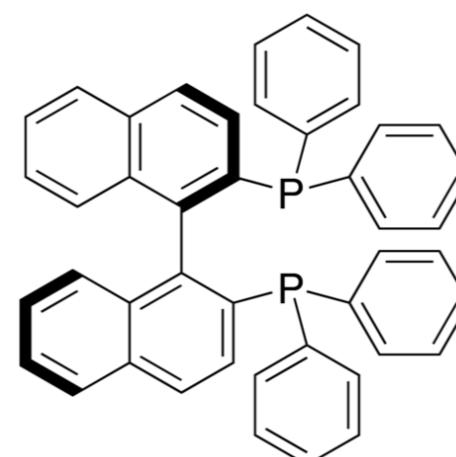
キラルクロマト

$\text{HClO}_4\text{aq.}/\text{CH}_3\text{CN}=80/20 (\text{v/v})$
0.2mL/min., 200nm, 25°C





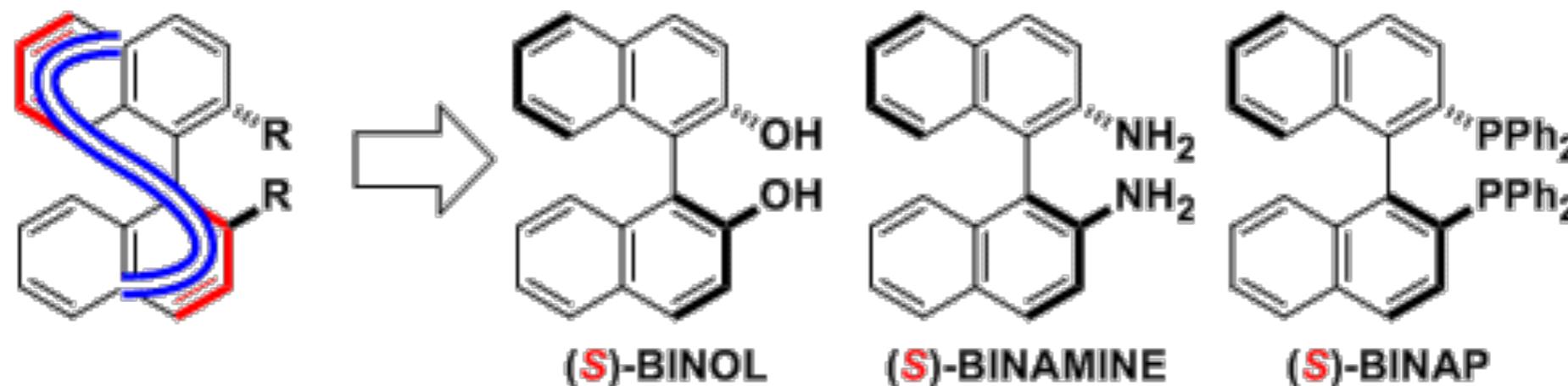
(S)-(-)-BINAP



(R)-(+)-BINAP

これらの化合物には、**鏡像異性体(エナンチオマー)**が存在します。不斉炭素が無いにもかかわらず光学活性体が考え得る面白い例です。ナフチル基を連結する単結合の回転が立体障害によって抑制されるため、このような事が起こります。学術的には、このような化合物はアトロプ異性(atropisomerism)を有する、といいます。アトロプとは”回転しない”という意味です。

構造式で書いたときに手前に出てる部分(太線)—これが**S字の配置をしてるもの=S体**なのですね！そうじゃないものがR体です。



クロマトグラフィー



例えば嵐山



観光地・土産物ストリートでのおばちゃんの行動
おみやげ屋によって集合時間におくれる

クロマトグラフィー



例えば嵐山



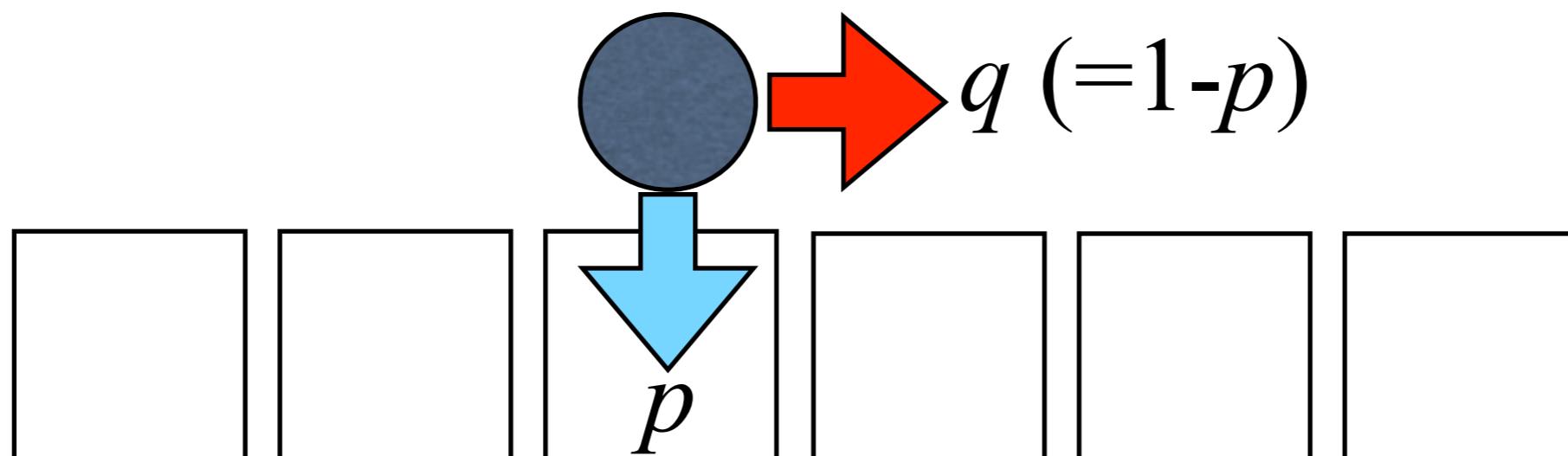
観光地・土産物ストリートでのおばちゃんの行動 おみやげ屋によって集合時間におくれる

クロマトグラフィー

stayする確率 p , moveする確率 $q (=1-p)$

N 回の試行のうち, r 回stay, $N-r$ 回moveする確率

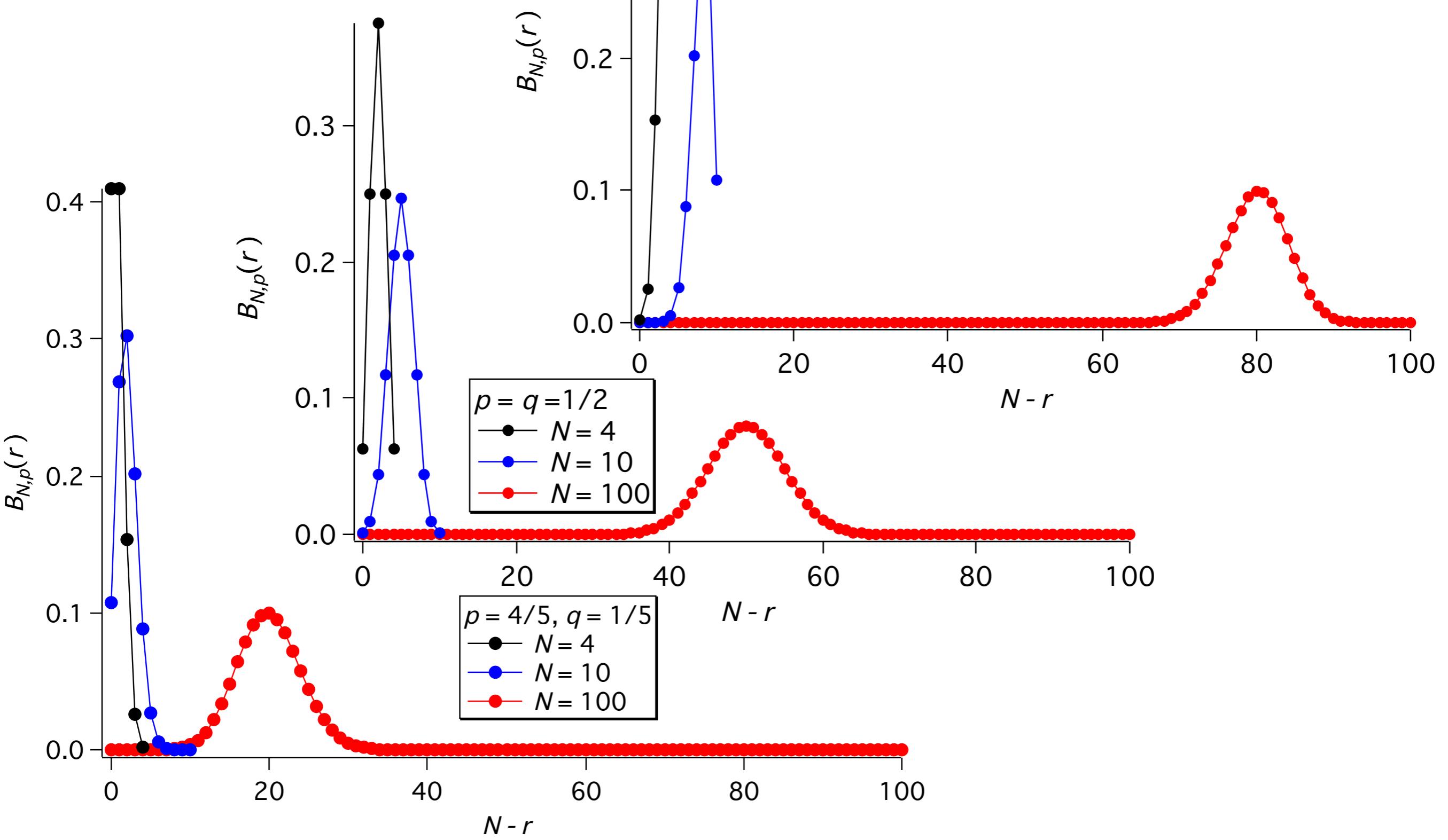
二項分布



カラムを箱のつながりとみなす

現在いる位置

$(N-r)\Delta$



平均

$$\langle N - r \rangle \Delta = (N - \langle r \rangle) \Delta = N(1 - p) \Delta = Nq \Delta$$

分散

$$\begin{aligned} [\langle (N - r)^2 \rangle - \langle N - r \rangle^2] \Delta^2 &= [N^2 - 2N\langle r \rangle + \langle r^2 \rangle - N^2(1 - p)^2] \Delta^2 \\ &= (N^2 - 2N^2p + Npq + N^2p^2 \\ &\quad - N^2 + 2N^2p - N^2p^2) \Delta^2 \\ &= Npq \Delta^2 \end{aligned}$$

出口 = 100Δ にあるとする

$p=1/5$ $N=125$ 回で到達 分散 $20\Delta^2$ ピーク幅 4.5Δ

$p=1/2$ $N=200$ 回で到達 分散 $50\Delta^2$ ピーク幅 7.1Δ

$p=4/5$ $N=500$ 回で到達 分散 $80\Delta^2$ ピーク幅 8.9Δ

カラム長さ : $M\Delta$

保持時間 retention time: $M\Delta/(Nq\Delta) = M/(Nq)$

ピーグ幅 : $M/(Nq)(Nq/p)^{1/2}$

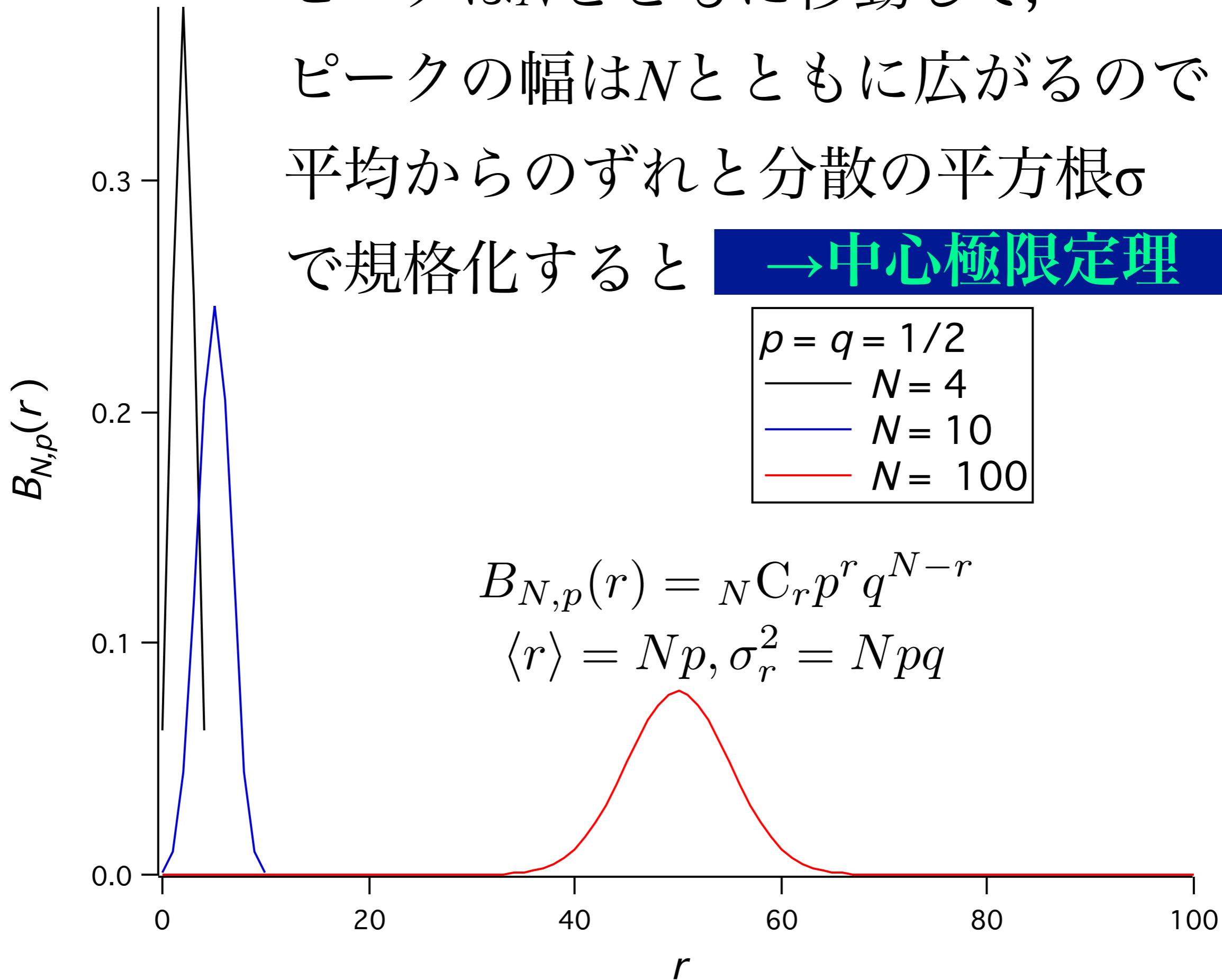
$$\begin{aligned} M\Delta/[Nq\Delta \pm (Npq)^{1/2}\Delta] &= M/[Nq \pm (Npq)^{1/2}] \\ &= M/(Nq)[1 \pm (p/Nq)^{1/2}] \approx M/(Nq)[1 \pm 1/2(p/Nq)^{-1/2}] \end{aligned}$$

理論段数 \propto (保持時間/ピーグ幅) 2 =

$$p/(Nq) = p/[(1-p)N]$$

理論段数は、カラムの性能の指標です。理論段数が大きいほど性能のよいカラムといえます。性能のよいカラムとは、カラム内でのピークの広がりが小さいものをさします。http://www.gls.co.jp/technique/technique_data/basics_of_gc/p1_4.html

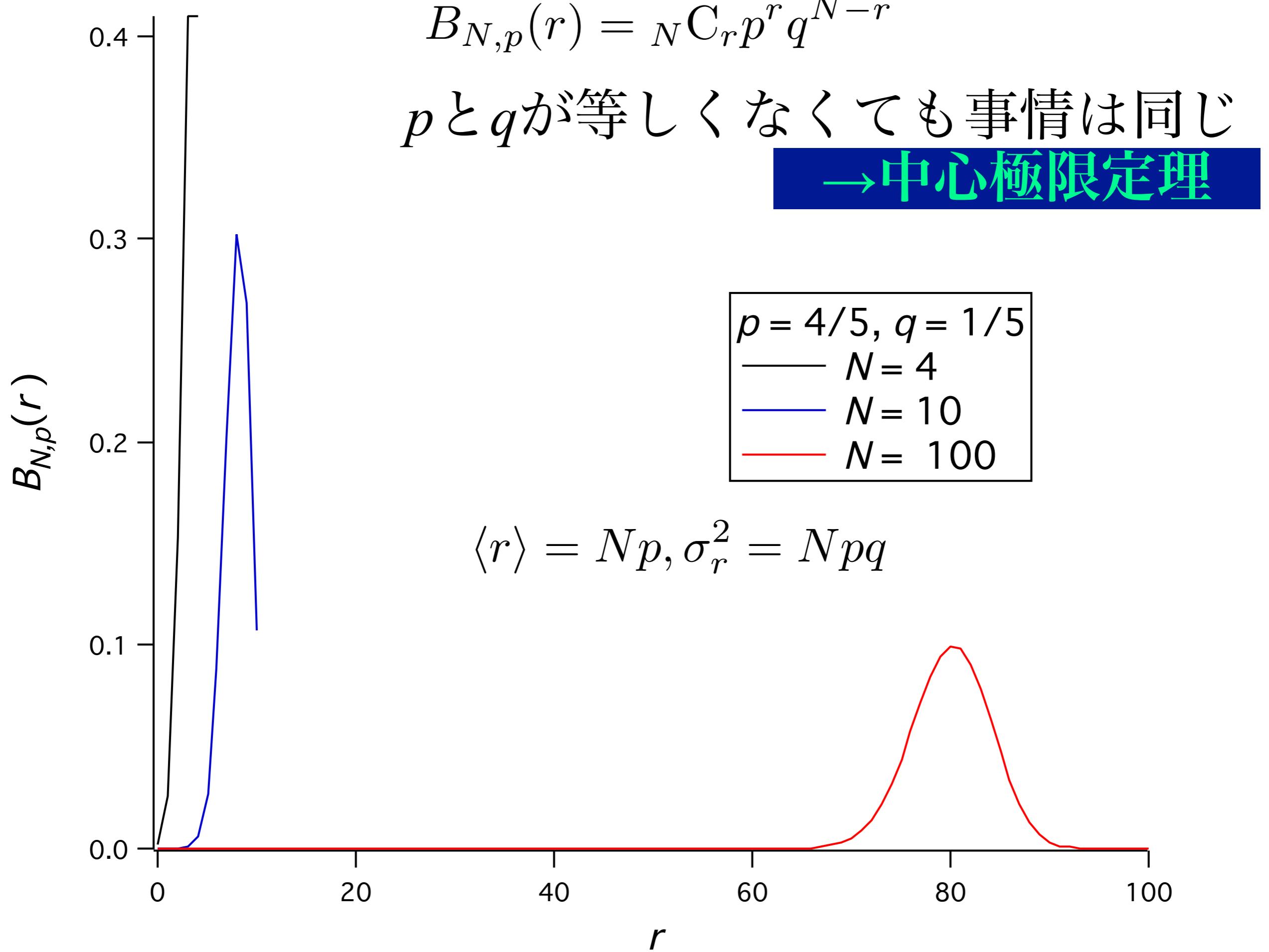
ピーグは N とともに移動して,
ピーグの幅は N とともに広がるので
平均からのずれと分散の平方根 σ
で規格化すると → 中心極限定理



$$B_{N,p}(r) = {}_N C_r p^r q^{N-r}$$

p と q が等しくなくとも事情は同じ

→ 中心極限定理

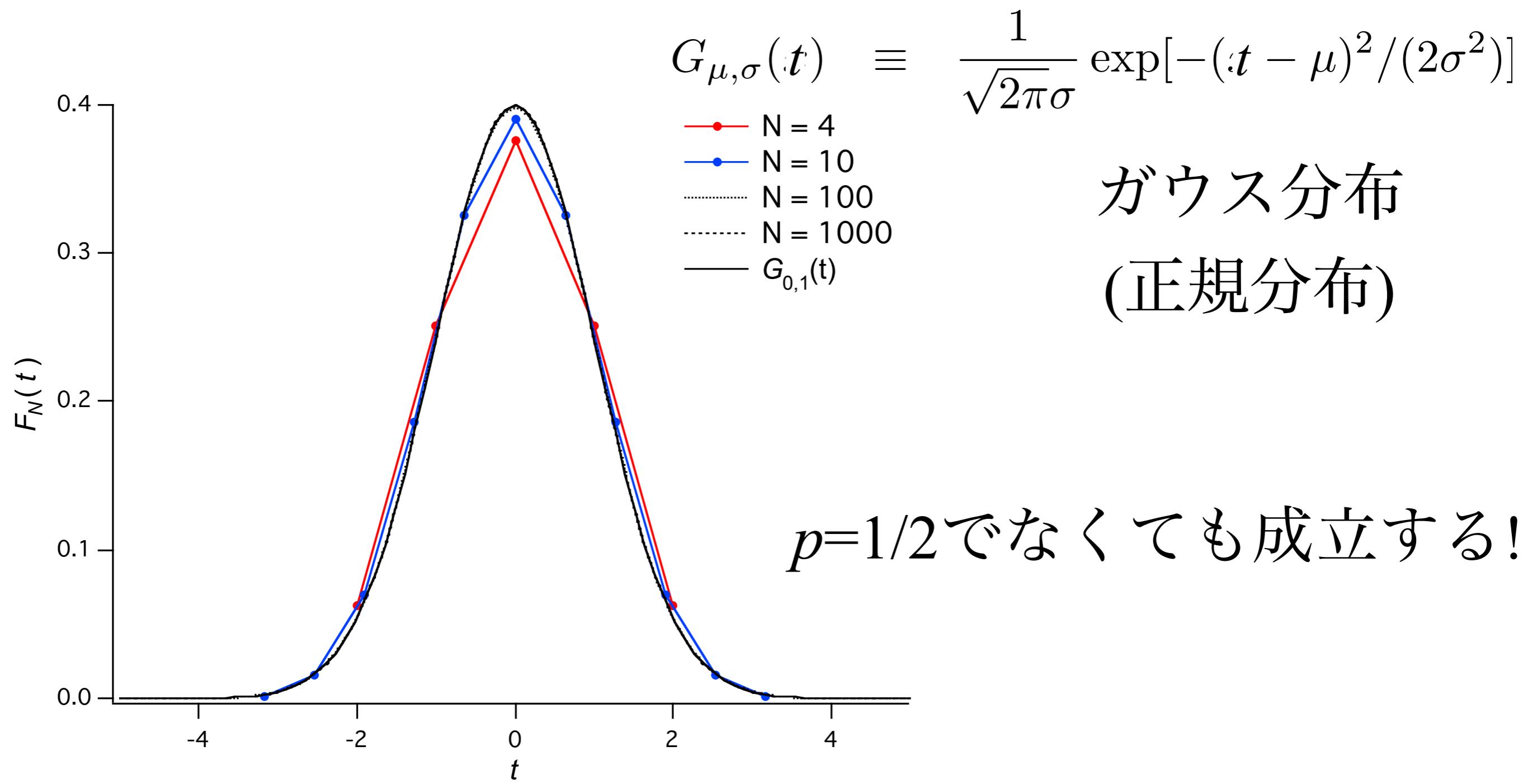


中心極限定理

$$t = \frac{r - \langle r \rangle}{\sigma_r} = \frac{r - Np}{\sqrt{Npq}}$$

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} F_N(t) = \frac{dr}{dt} B_{N,p}(r) = \sqrt{Npq} B_{N,p}(r)$$

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} F_N(t) = G_{0,1}(t)$$

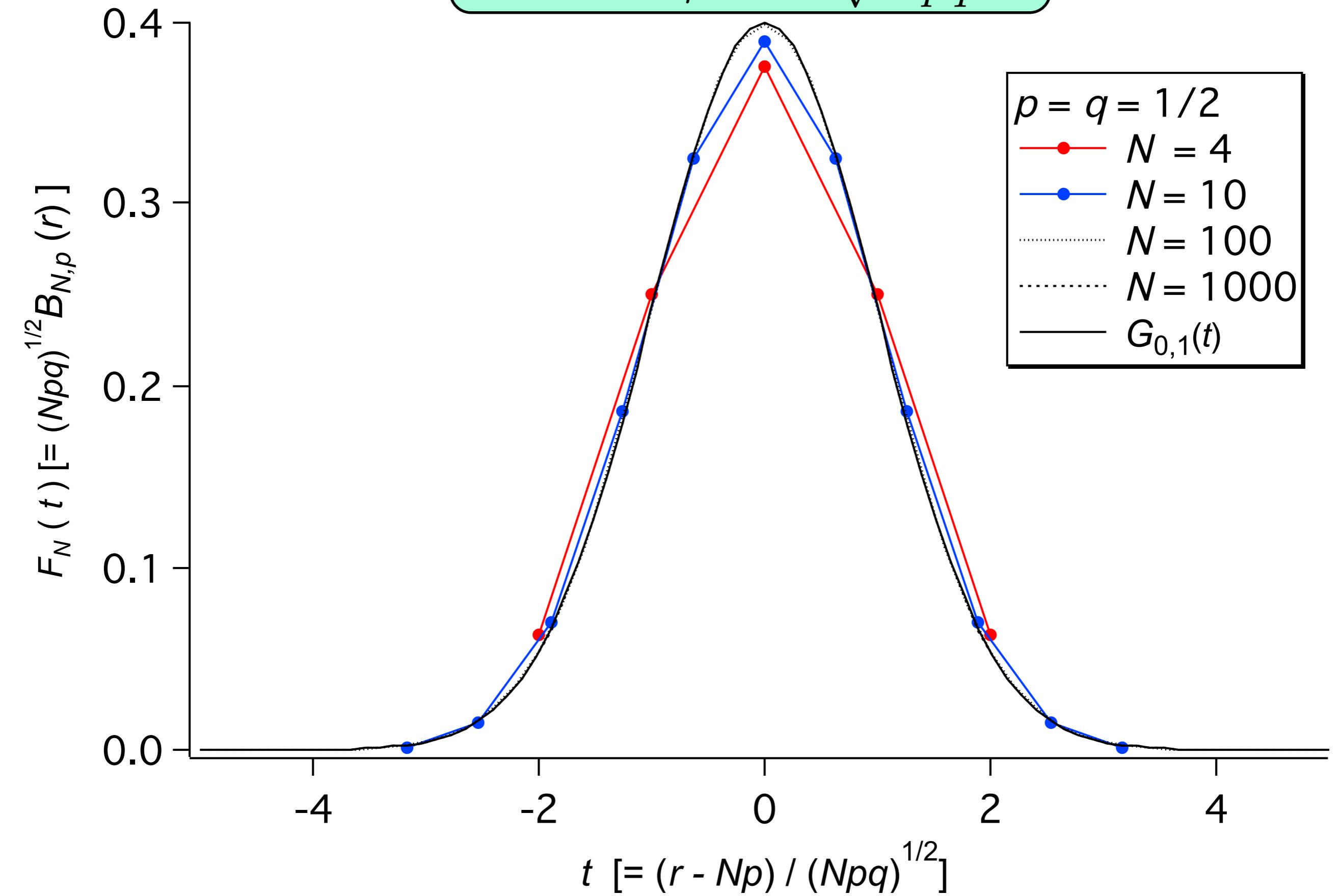


$$t = \frac{r - Np}{\sqrt{Npq}}$$

$$r = Np + (\sqrt{Npq})t$$

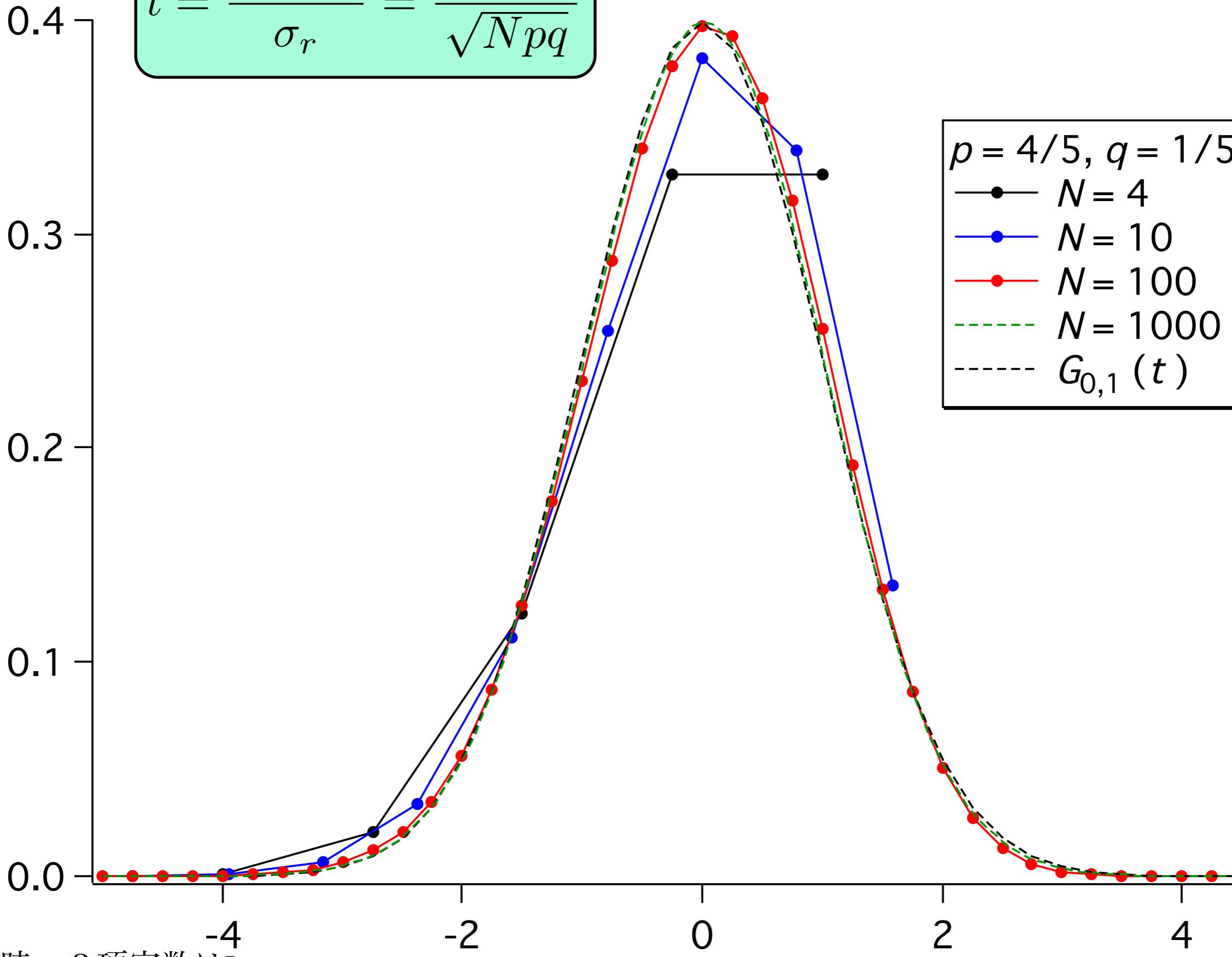
$$\frac{\mathrm{d} r}{\mathrm{d} t} = \sqrt{Npq}$$

$$t = \frac{r - \langle r \rangle}{\sigma_r} = \frac{r - Np}{\sqrt{Npq}}$$



$$t = \frac{r - \langle r \rangle}{\sigma_r} = \frac{r - Np}{\sqrt{Npq}}$$

$F_N(t) [= (Npq)^{1/2} B_{N,p}(r)]$



$N=1000$ の時、2項定数はLanzos
の方法を用いて計算した

$t [= (r - Np) / (Npq)^{1/2}]$

$$I = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy$$

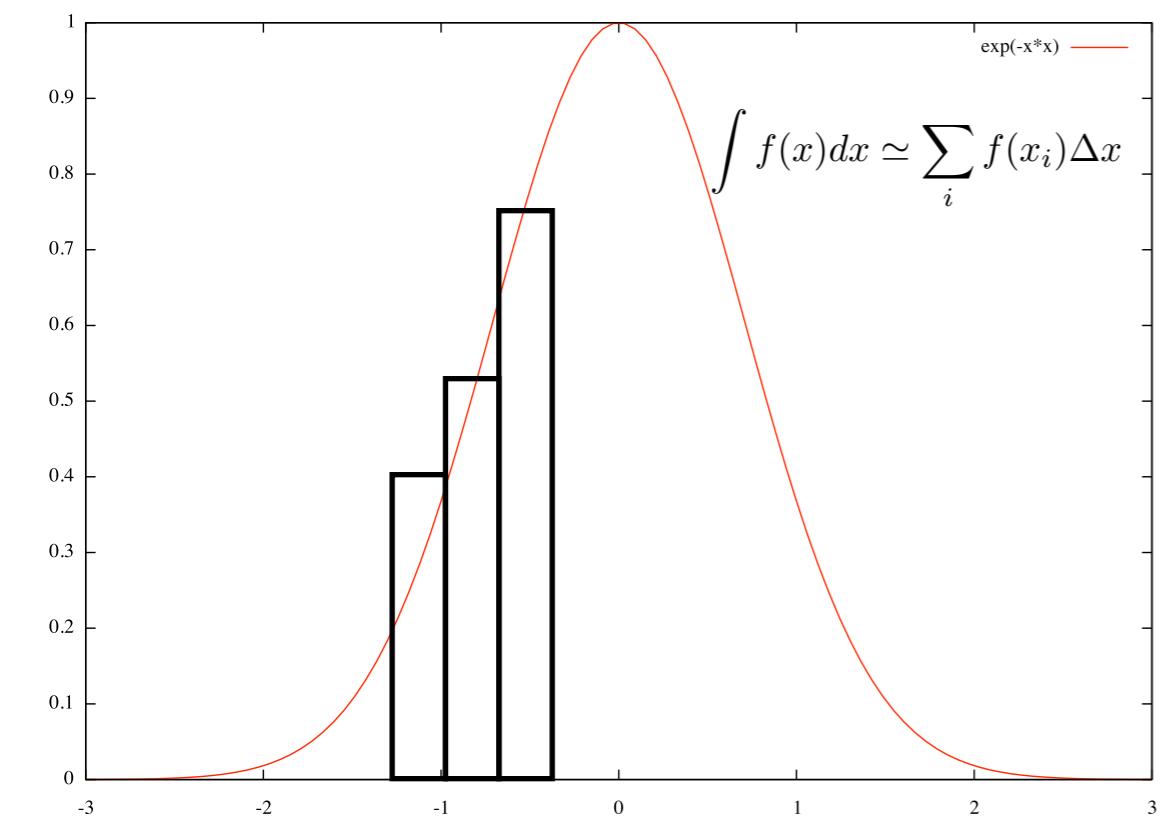
$$I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2}$$

$$R = r^2, \quad dR = 2rdr$$

$$I^2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-aR} \right]_0^\infty = \frac{\pi}{a}$$

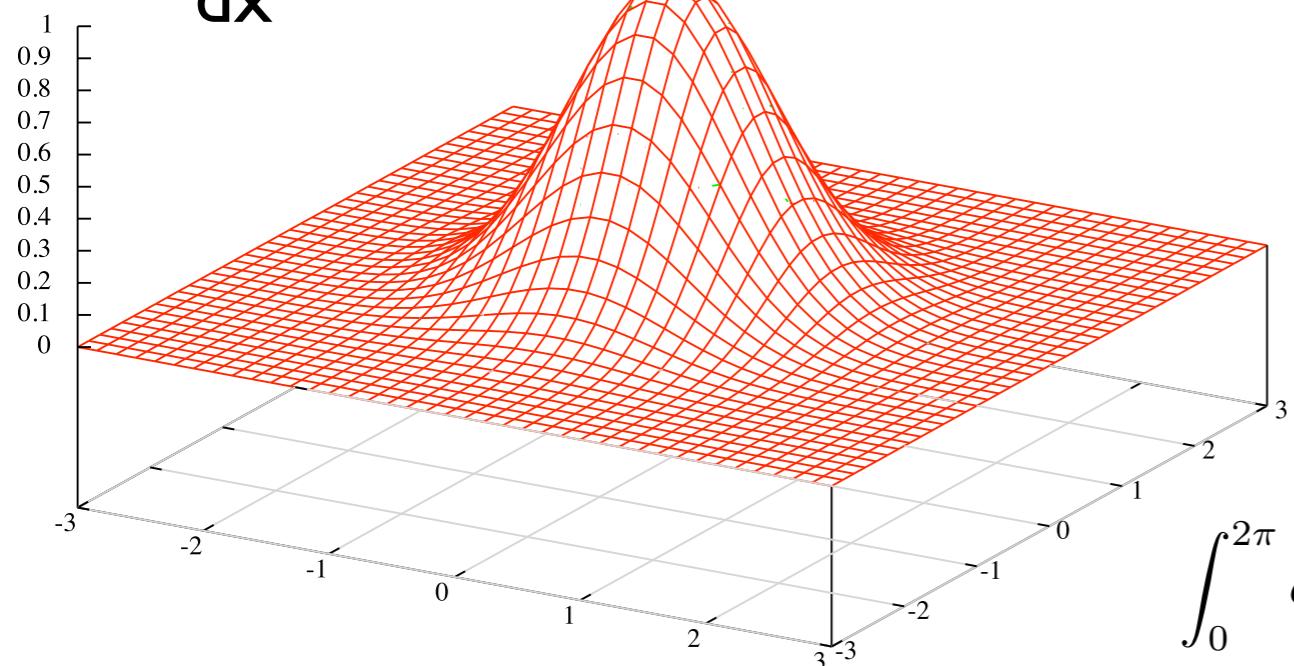
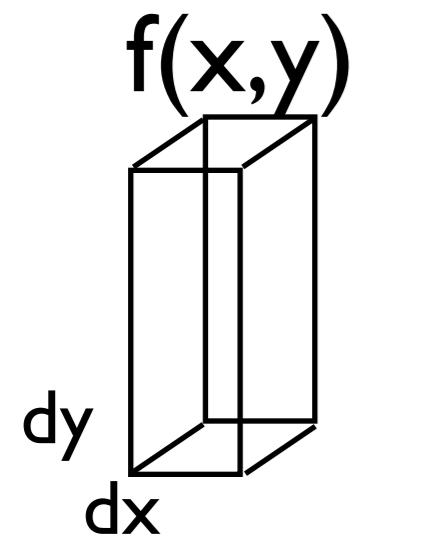
$$I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\begin{aligned}
I &= \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx, \quad I^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ay^2} dy \\
I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dx dy e^{-a(x^2+y^2)} = \int_0^\infty r dr \int_0^{2\pi} d\theta e^{-ar^2} \\
R &= r^2, \quad dR = 2rdr \\
I^2 &= \frac{1}{2} \int_0^\infty dR \int_0^{2\pi} d\theta e^{-aR} = \pi \left[-\frac{1}{a} e^{-aR} \right]_0^\infty = \frac{\pi}{a} \\
I &= \sqrt{\frac{\pi}{a}}
\end{aligned}$$

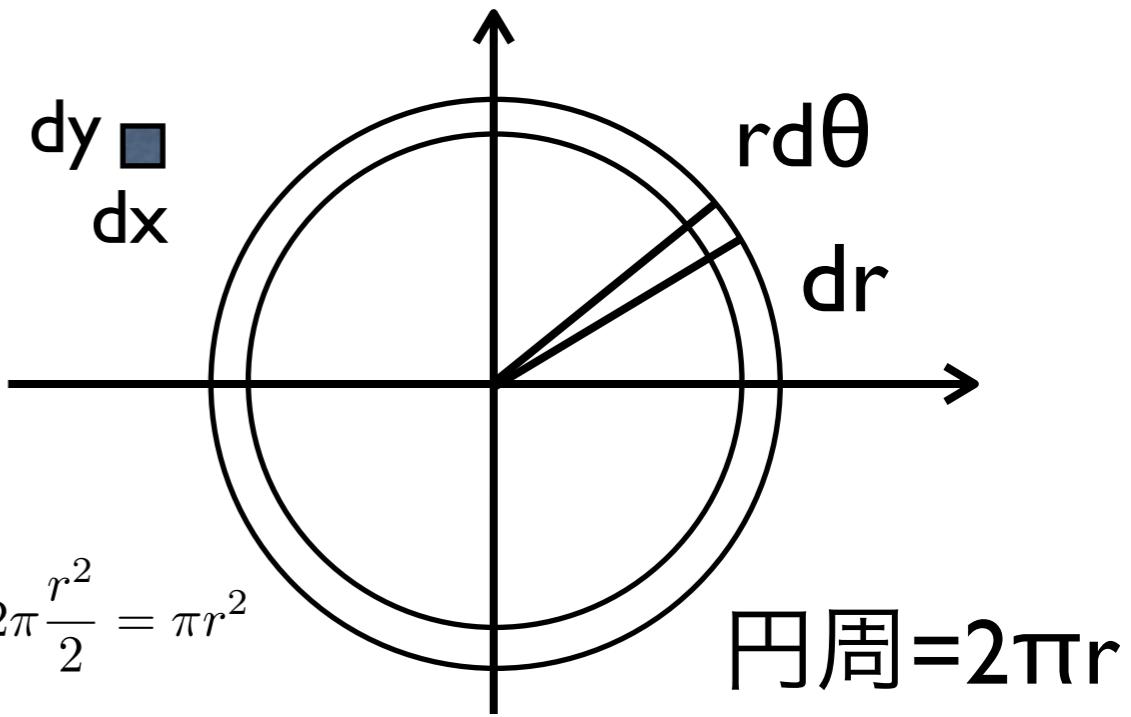
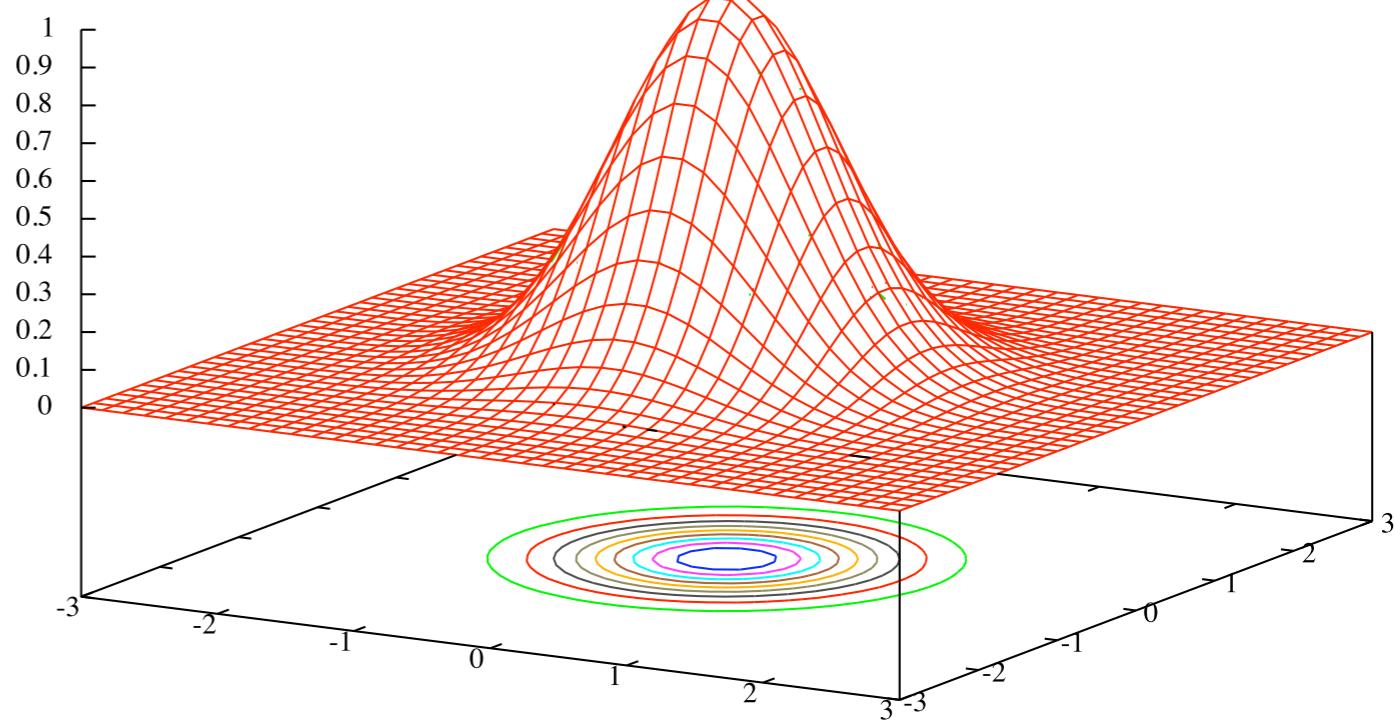


$$\begin{aligned} \iint f(x, y)dxdy &\simeq \sum_i \sum_j f(x_i, y_j)\Delta x \Delta y \\ &= \sum_i \sum_j f(x_i, y_j)\Delta S \\ &= \sum_i \sum_j f(r_i, \theta_j)\Delta S \\ &= \int d\theta \int dr r f(r, \theta) \end{aligned}$$

$\exp(-x^*x)*\exp(-y^*y)$



$$\int_0^{2\pi} d\theta \int_0^r r dr = 2\pi \frac{r^2}{2} = \pi r^2$$



$$xe^{-ax^2} = \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})'$$

$$(fg)' = f'g + fg', \quad \int f'g = fg - \int fg'$$

$$\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} = \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a}$$

$$\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} = 0, \quad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\ &= \frac{-1}{2a} [e^{-ax^2} x]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2} x' = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$xe^{-ax^2} = \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})'$$

$$(fg)' = f'g + fg', \quad \int f'g = fg - \int fg'$$

$$\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} = \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a}$$

$$\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} = 0, \quad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\ &= \frac{-1}{2a} [e^{-ax^2} x]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2} x' = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$xe^{-ax^2} = \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})'$$

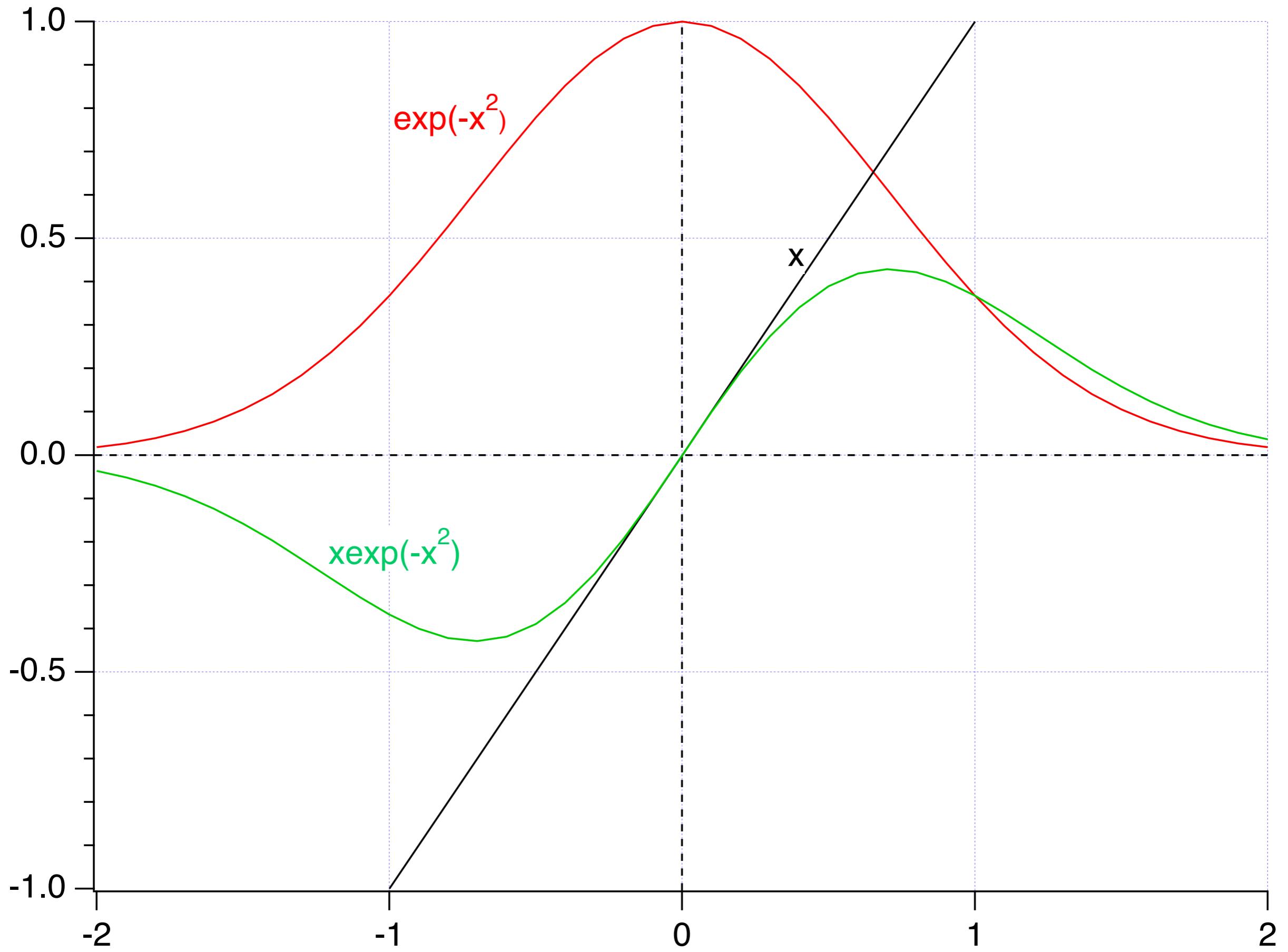
$$(fg)' = f'g + fg', \quad \int f'g = fg - \int fg'$$

$$\int_0^\infty dx x e^{-ax^2} = \frac{-1}{2a}[e^{-ax^2}]_0^\infty = \frac{1}{2a}$$

$$\int_{-\infty}^\infty dx x e^{-ax^2} = 0, \quad \int_{-\infty}^\infty \text{odd} \times \text{even} = 0$$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^\infty dx x^2 e^{-ax^2} &= \int_{-\infty}^\infty dx x \frac{-1}{2a}(e^{-ax^2})' \\ &= \frac{-1}{2a} [e^{-ax^2} x]_{-\infty}^\infty + \frac{1}{2a} \int_{-\infty}^\infty dx e^{-ax^2} x' = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \end{aligned}$$

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-ax^2} = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

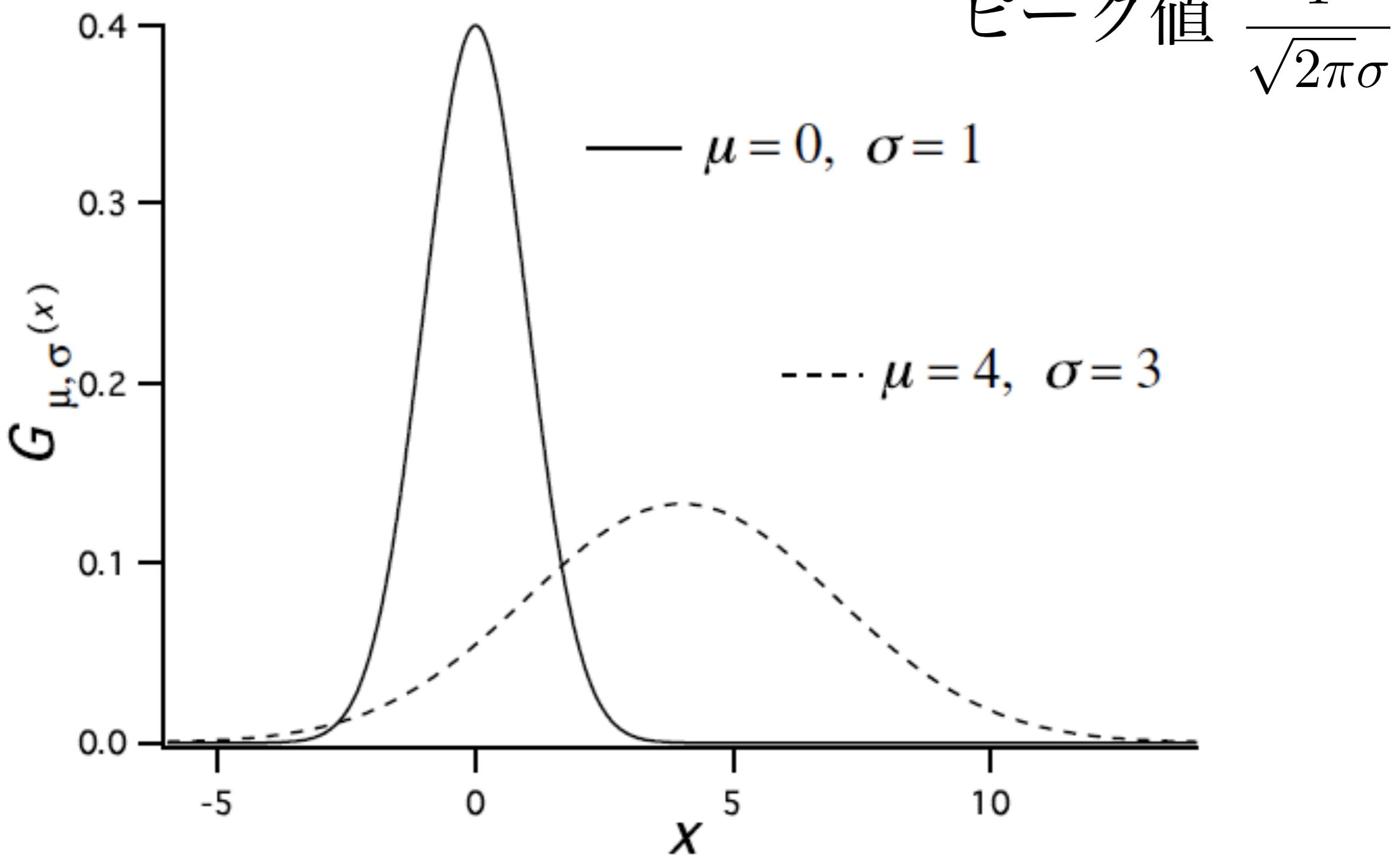


$$G_{0,1}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right)$$

$$G_{\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

ビーグ at μ

ビーグ値 $\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$



問題

$$G_{\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \text{について}$$

1) 以下を示せ。 $\int_{-\infty}^{\infty} G_{\mu,\sigma}(x)dx = 1$ ただし $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

2) 平均値

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} xG_{\mu,\sigma}(x)dx$$

3) 分散を求めよ $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2, \langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 G_{\mu,\sigma}(x)dx$

ただし $\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

4) ピークの位置およびピーク高さを求めよ

5) 半值全幅 (ピーク値の半分のところの全幅) FWHM(Full Width at Half Maximum)を求めよ

$$(1) \int_{-\infty}^{\infty} G_{\mu, \sigma}(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx$$

$$(2) \quad \quad \quad = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right] dX = \frac{\sqrt{2\sigma^2\pi}}{\sqrt{2\pi}\sigma} = 1$$

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x G_{\mu, \sigma}(x) dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (X + \mu) \exp\left[-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right] dX$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{X}_{\text{odd}} \underbrace{\exp\left[-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right]}_{\text{even}} dX + \mu \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} G_{\mu, \sigma}(X) dX}_{=1}$$

$$= \mu$$

$$\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 G_{\mu, \sigma}(x) dx \quad (3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] dx$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} (X + \mu)^2 \exp\left[-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right] dX$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} X^2 \exp\left[-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right] dX +$$

$$\underbrace{\frac{2\mu}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} X \exp\left[-\frac{X^2}{2\sigma^2}\right] dX}_{=0} + \mu^2 \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} G_{\mu, \sigma}(X) dX}_{=1}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{2/(2\sigma^2)} \sqrt{2\sigma^2\pi} + \mu^2 = \sigma^2 + \mu^2$$

$$\text{分散} = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \sigma^2 + \mu^2 - \mu^2 = \sigma^2$$

(4) 指数関数の引数がゼロのところが最大値

$$x = \mu, G_{\mu,\sigma}(\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}$$

ピーク位置 ピーク値

(5) ピーク値の半分の位置をさがす

$$\frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad \frac{1}{2} = \exp\left[-\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}\right]$$

$$\ln(1) - \ln(2) = -\frac{(x - \mu)^2}{2\sigma^2}, \quad (x - \mu)^2 = 2 \ln(2)\sigma^2,$$

$$x - \mu = \pm \sqrt{2 \ln(2)}\sigma,$$

$$\text{FWHM} = 2\sqrt{2 \ln(2)}\sigma = 2.35482\sigma$$

宿題：二項定理からガウス分布を導け。プリントをネットからDLしてそれを参考にすること。6/20のレポート

4 ガウス分布: 中心極限定理（統計学において中心となる極限定理という意味）

二項分布 $B_{N,p}(r)$ において、 N が無限大の時に、 $t = (r - \mu)/\sigma$ は、ガウス分布になることを示す。ここで、 $\mu (= Np)$ は平均値、 $\sigma^2 (= Npq)$ は分散である。

$$t = \frac{r - Np}{\sqrt{Npq}}, \quad r = \sqrt{Npq}t + Np, \quad \frac{dr}{dt} = \sqrt{Npq} \quad (14)$$

$$F(t) = B(r) \frac{dr}{dt} = \sqrt{Npq} B(r) = \sqrt{Npq} \frac{N!}{r!(N-r)!} p^r q^{N-r} \quad (15)$$

ここで、スターリングの公式（きびしいバージョン：証明は Appendix2）を使って N が大きいときの近似をおこなう。

$$N! = \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e} \right)^N \quad (16)$$

従って、

$$\begin{aligned} F(t) &= \sqrt{Npq} \frac{N!}{r!(N-r)!} p^r q^{N-r} = \sqrt{Npq} \frac{\sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}}{\sqrt{2\pi r} r^r e^{-r} \sqrt{2\pi(N-r)} (N-r)^{N-r} e^{-(N-r)}} p^r q^{N-r} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \frac{N^{N+1}}{r^{r+1/2} (N-r)^{N-r+1/2}} p^{r+1/2} q^{N-r+1/2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Np}{r} \right)^{r+1/2} \left(\frac{Nq}{N-r} \right)^{N-r+1/2} \end{aligned}$$

Eq.(14) より

$$\frac{r}{Np} = 1 + \sqrt{\frac{q}{Np}}t \quad (17)$$

$$N - r = N - Np - \sqrt{Npqt} = Nq - \sqrt{Npqt}, \quad \frac{N - r}{Nq} = 1 - \sqrt{\frac{p}{Nq}}t \quad (18)$$

$$F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \left(1 + \sqrt{\frac{q}{Np}}t \right)^{-r-1/2} \left(1 - \sqrt{\frac{p}{Nq}}t \right)^{-N+r-1/2} \quad (19)$$

$$-\ln[\sqrt{2\pi}F(t)] = \left(r + \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 + \sqrt{\frac{q}{Np}}t\right) + \left(N - r + \frac{1}{2}\right) \ln \left(1 - \sqrt{\frac{p}{Nq}}t\right) \quad (20)$$

$$r = Np + \sqrt{Npqt}, \quad N - r = Nq - \sqrt{Npqt} \quad (21)$$

$x \ll 1$ のとき、

$$\begin{aligned} \ln(1 \pm x) &\simeq \ln(1) \pm \left(\frac{1}{1 \pm x}\right)_{x=0} x - \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{(1 \pm x)^2}\right)_{x=0} x^2 + O(x^3) \\ &= \pm x - \frac{1}{2}x^2 + O(x^3) \end{aligned} \quad (22)$$

となる。 $\sqrt{q/Npt} \ll 1$, $\sqrt{p/Nqt} \ll 1$ なので、

$$\begin{aligned}
-\ln[\sqrt{2\pi}F(t)] &= \left(r + \frac{1}{2}\right) \left(\sqrt{\frac{q}{Np}}t - \frac{1}{2}\frac{q}{Np}t^2 + O(N^{-3/2})\right) \\
&\quad + \left(N - r + \frac{1}{2}\right) \left(-\sqrt{\frac{p}{Nq}}t - \frac{1}{2}\frac{p}{Nq}t^2 + O(N^{-3/2})\right) \\
&= (Np + \sqrt{Npqt} + \frac{1}{2}) \left(\sqrt{\frac{q}{Np}}t - \frac{1}{2}\frac{q}{Np}t^2\right) + (Nq - \sqrt{Npqt} + \frac{1}{2}) \left(-\sqrt{\frac{p}{Nq}}t - \frac{1}{2}\frac{p}{Nq}t^2\right) + \\
&\quad + O(N^{-1/2})
\end{aligned} \tag{23}$$

$$= \sqrt{Npqt} - \frac{1}{2}qt^2 + qt^2 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{q^3}{Np}}t^3 + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{q}{Np}}t - \frac{1}{4}\frac{q}{Np}t^2 \tag{24}$$

$$- \sqrt{Npqt} - \frac{1}{2}pt^2 + pt^2 + \frac{1}{2}\sqrt{p^3}Nqt^3 - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{p}{Nq}}t - \frac{1}{4}\frac{p}{Nq}t^2 + O(N^{-1/2}) \tag{25}$$

$$= \frac{1}{2}t^2 + O(N^{-1/2}) \tag{26}$$

$$F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(-t^2/2) = G_{0,1}(t) \tag{27}$$

$$\text{where } G_{\mu,\sigma}(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right] \tag{28}$$

また、もとより $B(r)$ は、

$$B_{N,p}(r) = \frac{F(t)}{\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[\frac{-(r-\mu)^2}{2\sigma^2}\right], \quad \mu = Np, \quad \sigma = \sqrt{Npq} \tag{29}$$

中心極限定理

誤解：分布が中心に極限していく定理という意味ではない

正解：

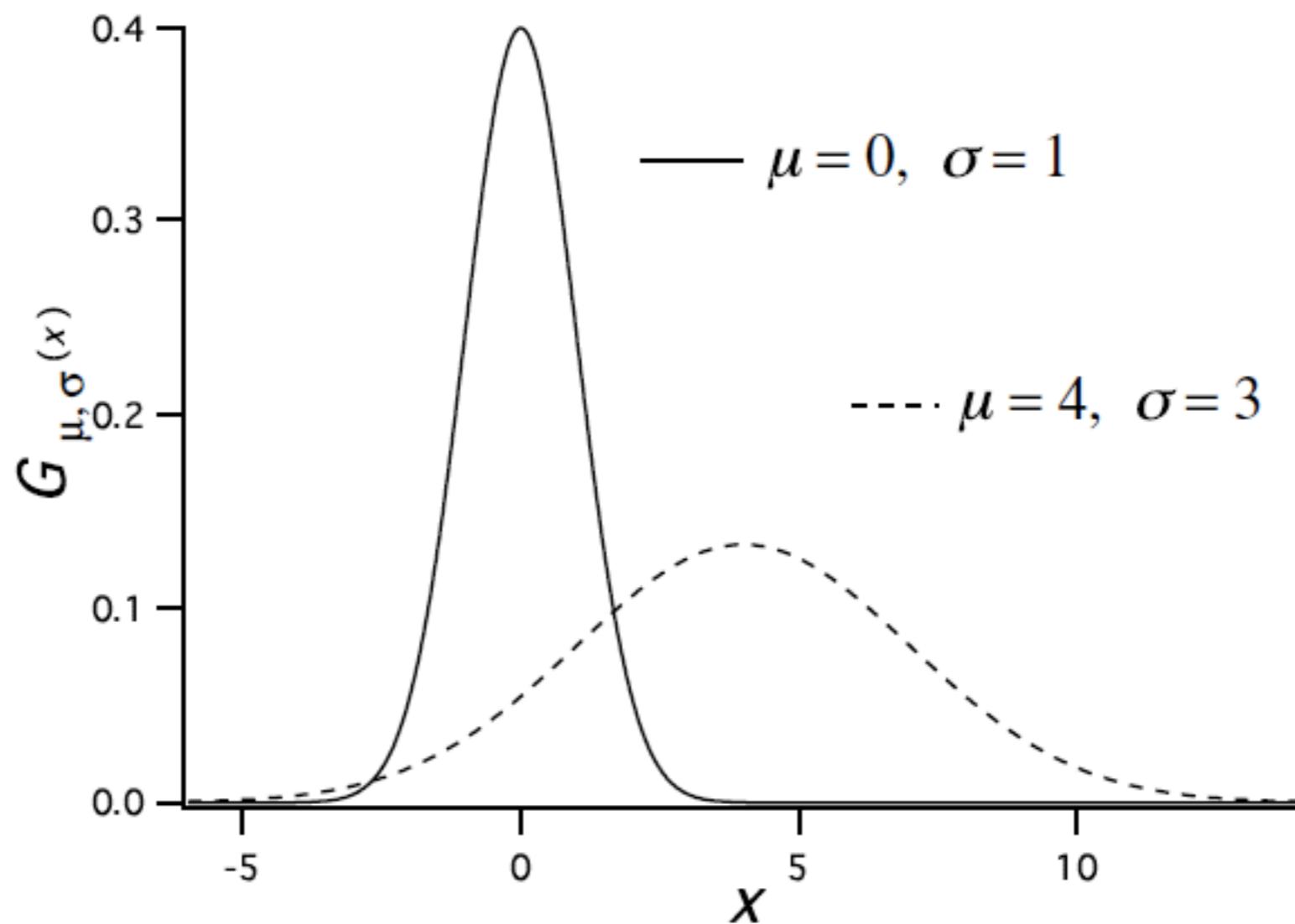
確率論において中心的的な役割をはたす
極限定理である。

ガウス分布(正規分布)

$$G_{\mu,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

平均: μ

分散 : σ^2



ガウス分布(正規分布)の積分

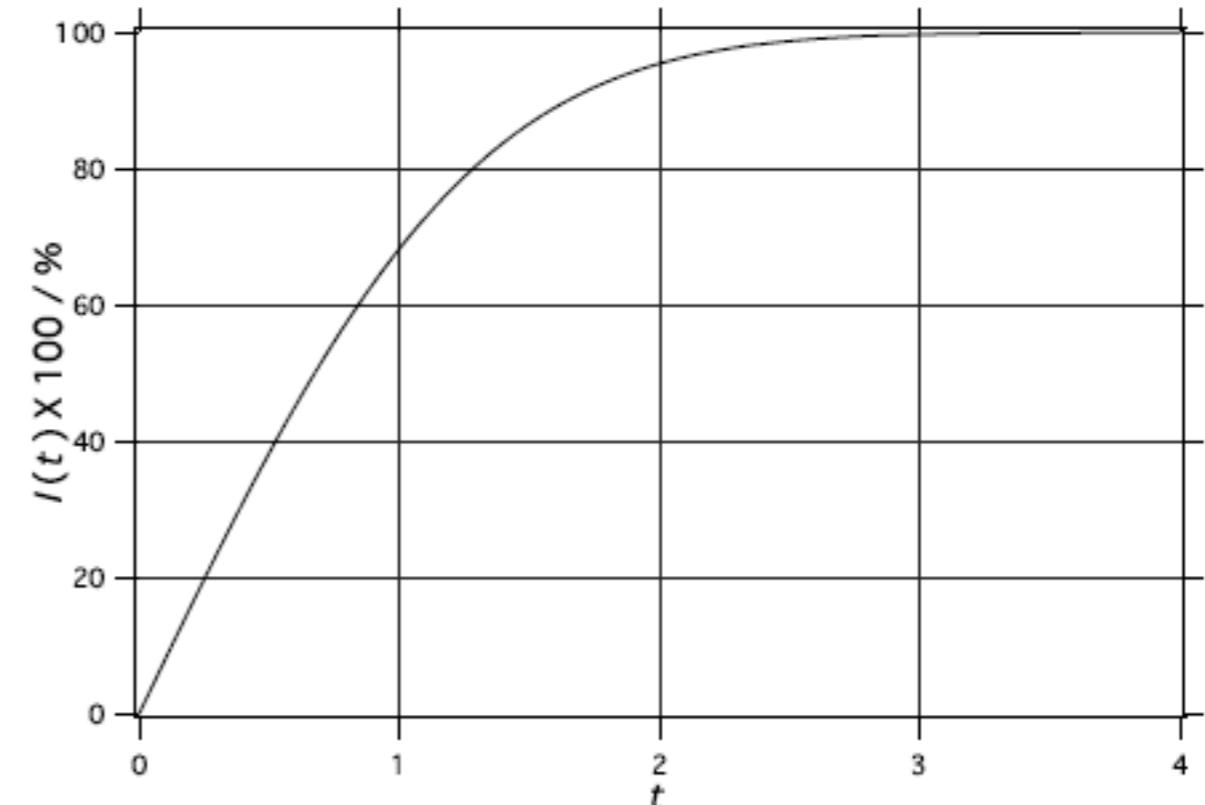
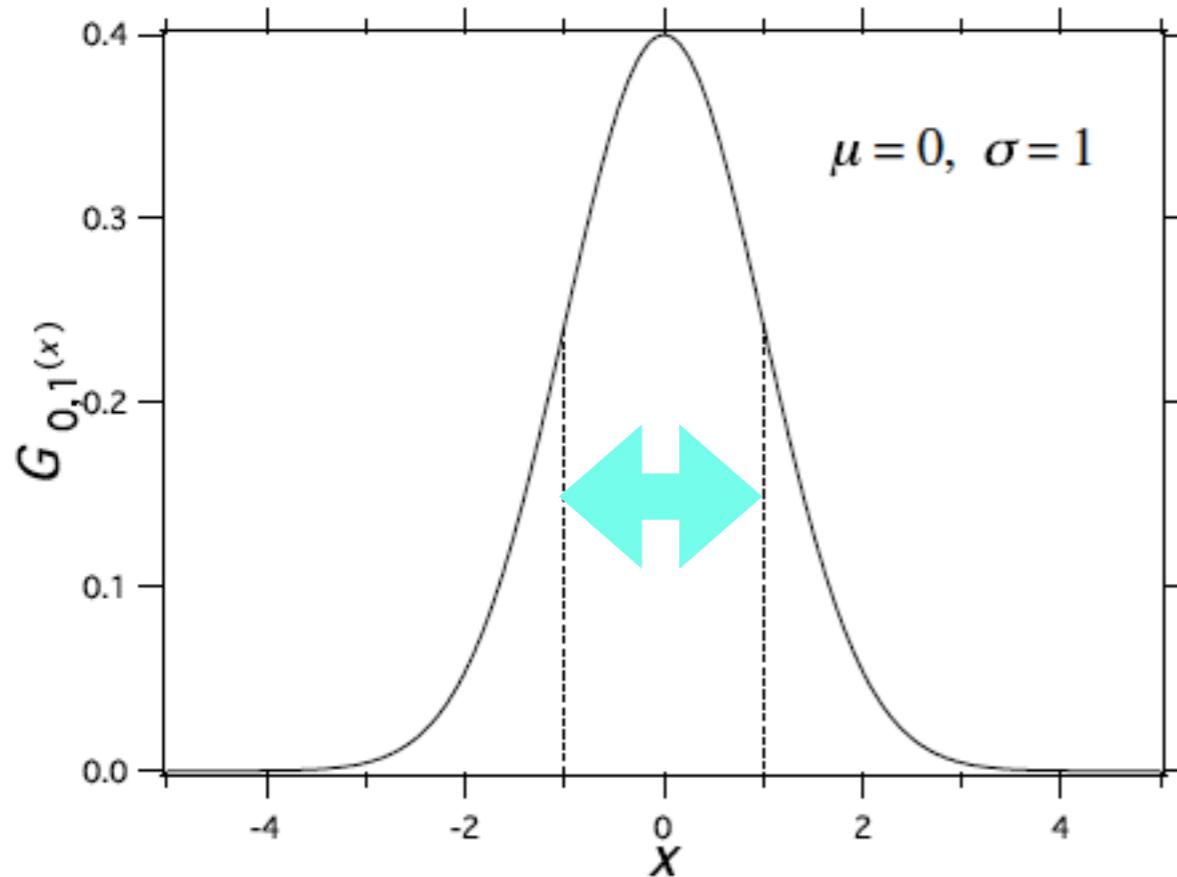
解析解なし

$$I(t) = \int_{\mu-t\sigma}^{\mu+t\sigma} G_{\mu,\sigma}(x) dx$$

$$X=x-\mu/(\sqrt{2}\sigma)$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{t/\sqrt{2}} \exp(-X^2) dX = \text{erf}(t/\sqrt{2})$$

$$\text{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-X^2) dX$$



$$G_{\mu,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

$$X = (x - \mu) / (\sqrt{2}\sigma)$$

$$X^2 = (x - \mu)^2 / (2\sigma^2)$$

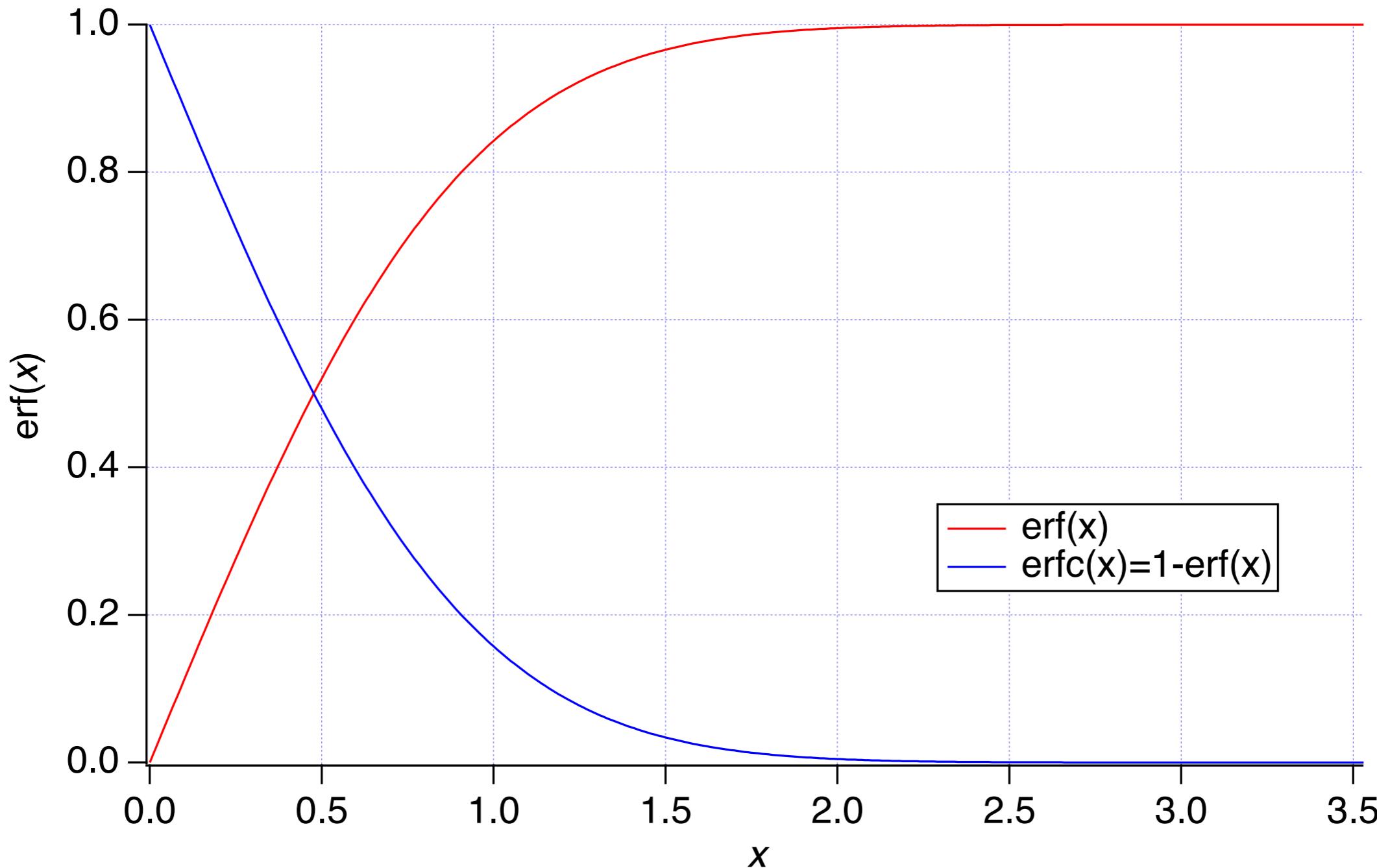
$$dX = dx / (\sqrt{2}\sigma)$$

$$x = \mu \pm t\sigma \rightarrow X = \pm t\sigma / (\sqrt{2}\sigma) = \pm t / \sqrt{2}$$

$$I(t) = \int_{\mu-t\sigma}^{\mu+t\sigma} G_{\mu,\sigma}(x)dx = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-t/\sqrt{2}}^{+t/\sqrt{2}} e^{-X^2} \sqrt{2}\sigma dX$$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{t/\sqrt{2}} \exp(-X^2) dX = \text{erf}(t/\sqrt{2})$$

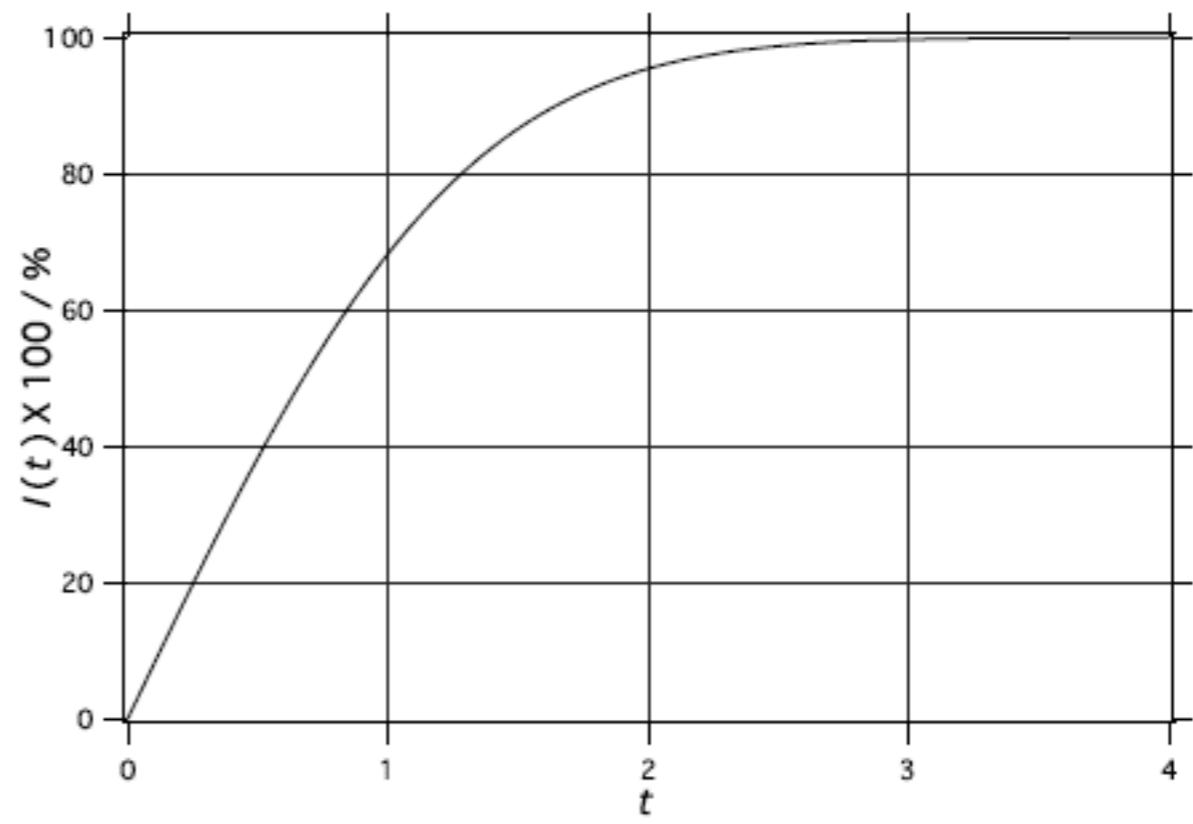
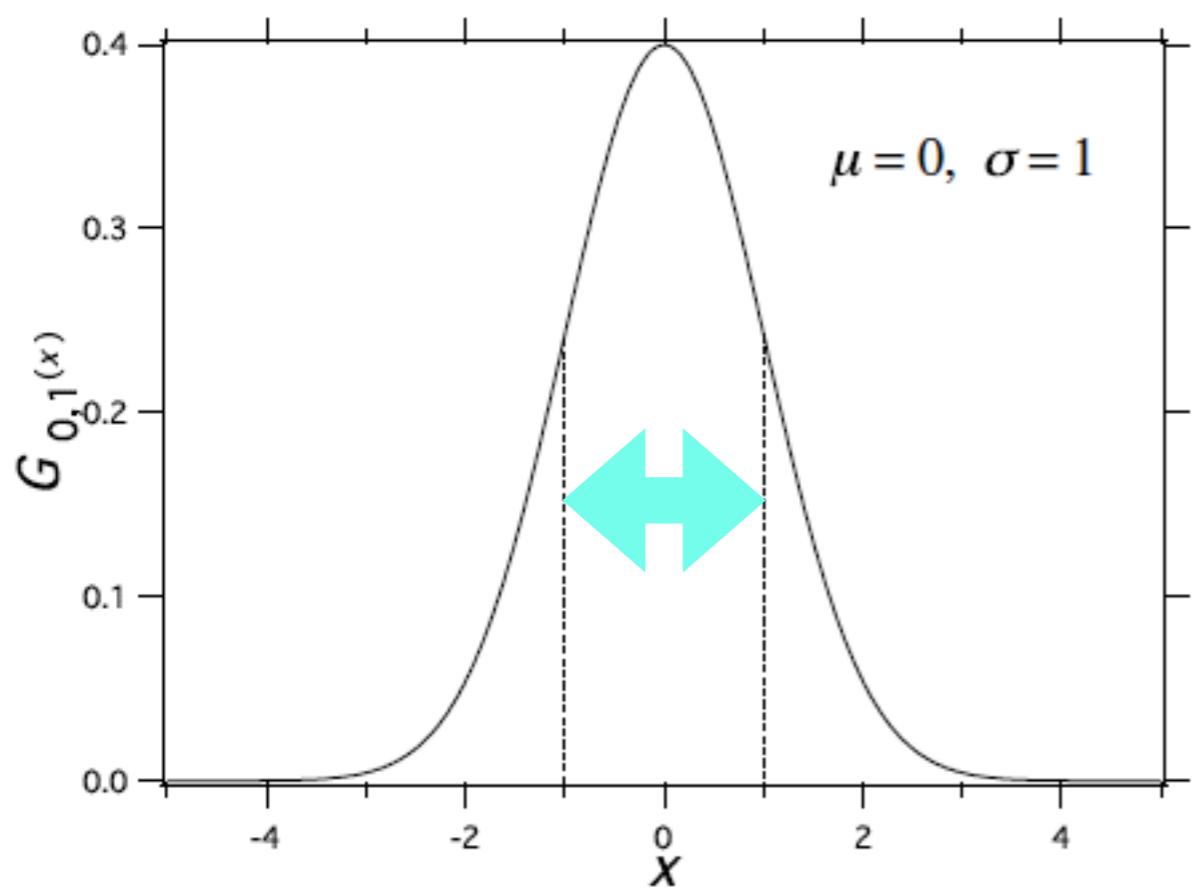
$$\text{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-X^2) dX$$



$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-X^2) dX$$

解析解なし

$$\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-X^2) dX$$



$$I(t) = \int_{\mu-t\sigma}^{\mu+t\sigma} G_{\mu,\sigma}(x)dx$$

積分值 $t = 1 (\sigma)$ $100 I = 68.3 \%$,

$t = 2 (2\sigma)$ $100 I = 95.5 \%$

$t = 3 (3\sigma)$ $100 I = 99.7 \%$

$t = 4 (4\sigma)$ $100 I = 99.99 \%$

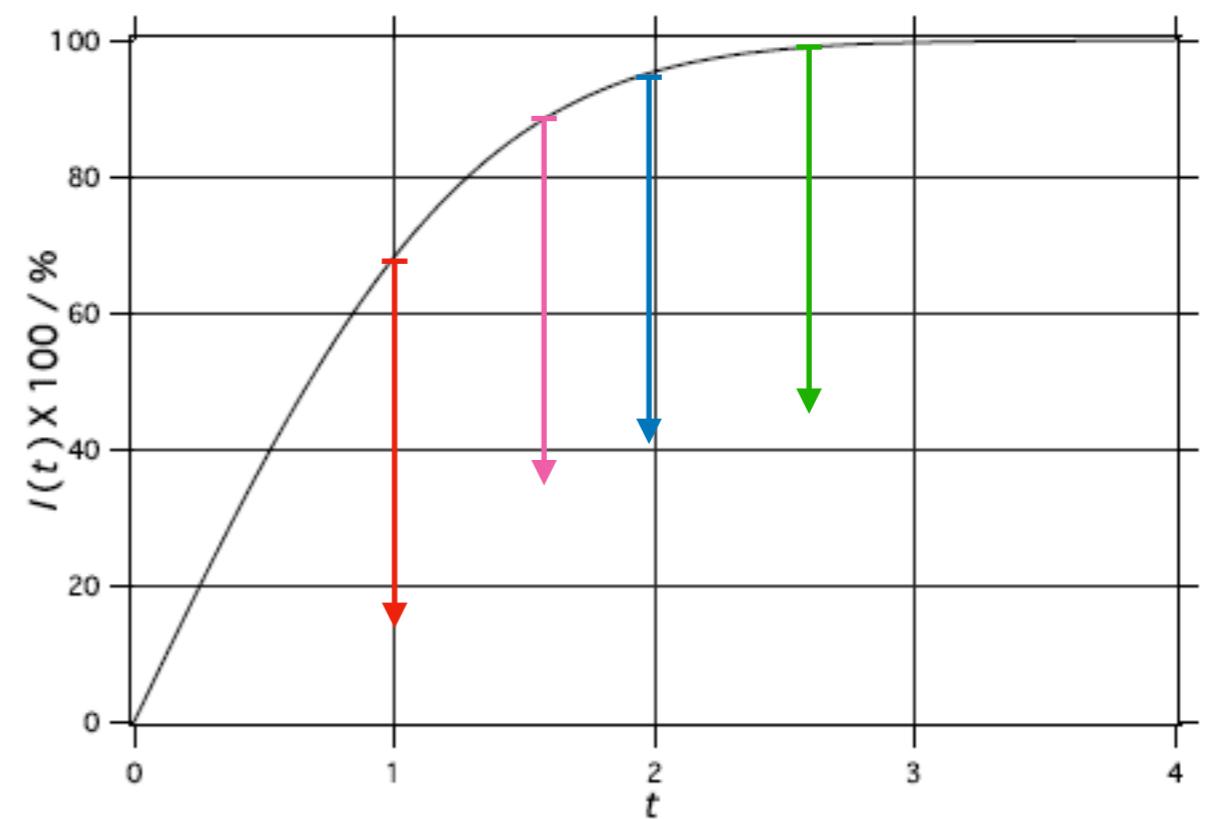
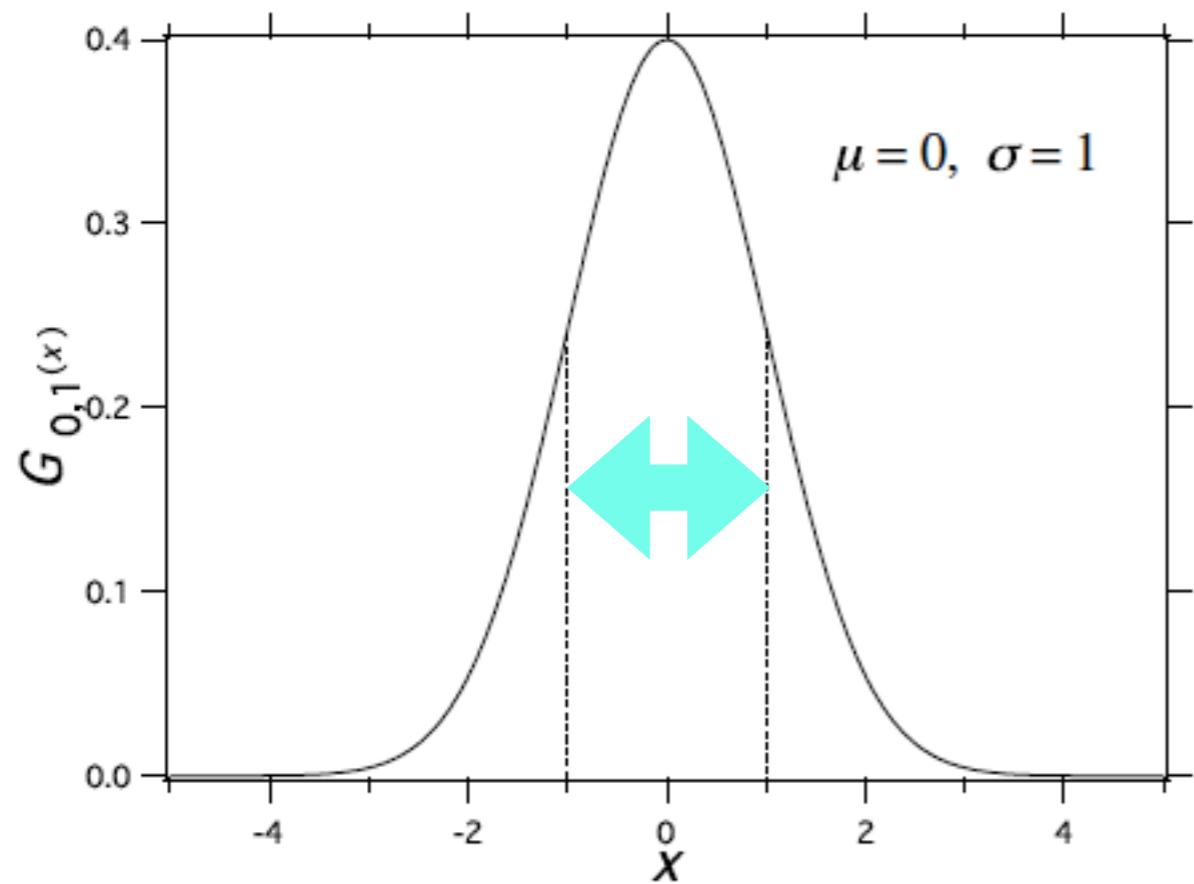
$t = 5 (5\sigma)$ $100 I = 99.99997 \%$

$$I(t) = \int_{\mu-t\sigma}^{\mu+t\sigma} G_{\mu,\sigma}(x) dx$$

$$G_{\mu,\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

頻出する t

t	0	0.674	1.0	1.5	1.645	1.960	2.576	3.0	3.5	4.0
$I(t) / \%$	0	50.0	68.3	86.6	90.0	95.0	99.0	99.7	99.95	99.99



頻出する t

