

第2部

京大院農 加納健司

京大院工 山本雅博

- 1) 最小二乗法の適用に対する危険性
- 2) 統計でつかわれる確率分布
- 3) 誤差の伝播・有効桁（有効数字）を決める方法
- 4) 再現性の指標であるエラーバーの求め方？

吸光度測定

ある試料の吸光度測定を、A君とB君に依頼（波長は別途指示。吸光度計は同一）

A君： 試料を希釈することなく測定し、**2.185**と報告

B君： 試料をホールピペットとメスフラスコを使って、**5倍に希釈し** $0.401 \times 5.00 = 2.005$ **と報告**

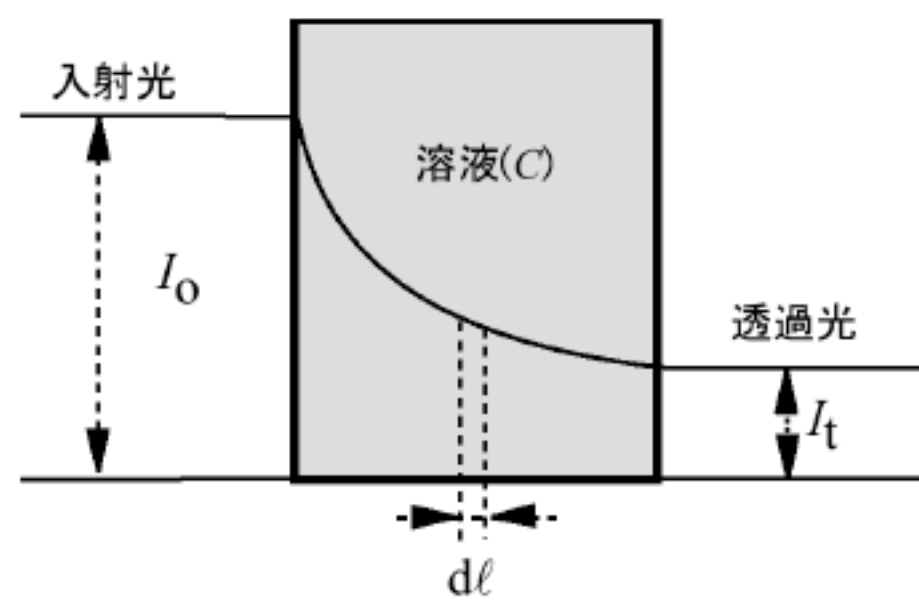
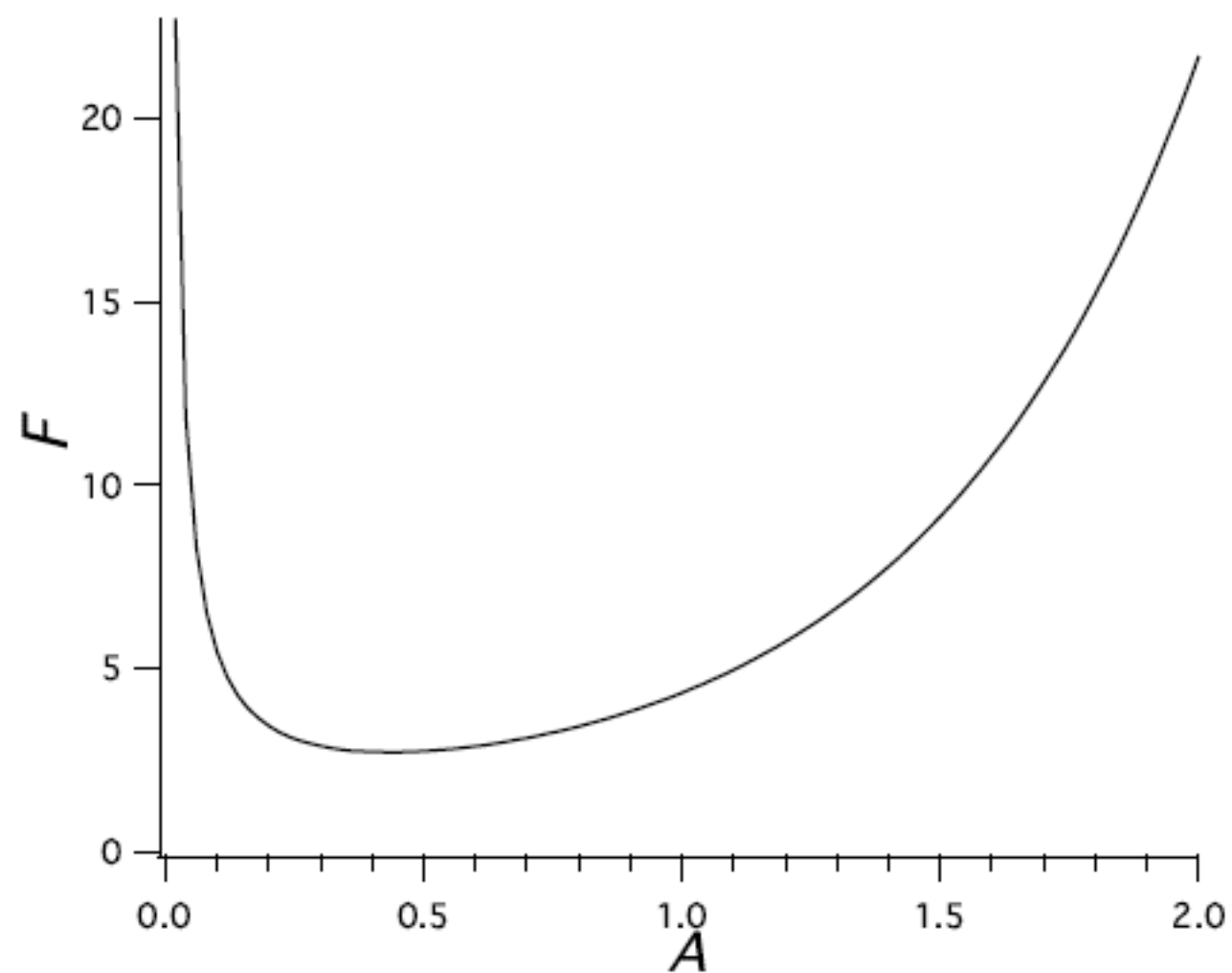
どちらの値を信頼しますか？ その理由は？

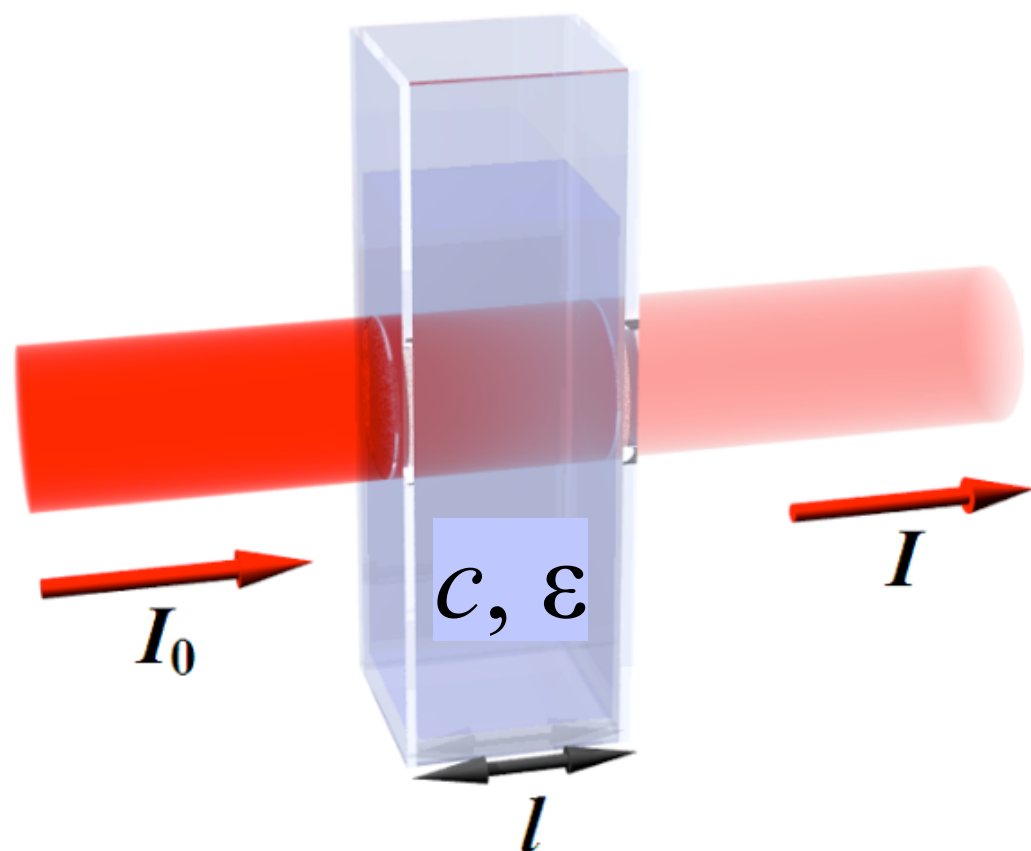
いきなりお聞きしますが、吸光度（次のスライドで定義しますが）の測定の問題です。答えは？？

$$\frac{\delta c}{\delta T}$$

$$F = - \frac{dc/c}{dT}$$

$$\frac{dc}{c} = \frac{dA}{A} = \frac{dT}{T \ln T}$$





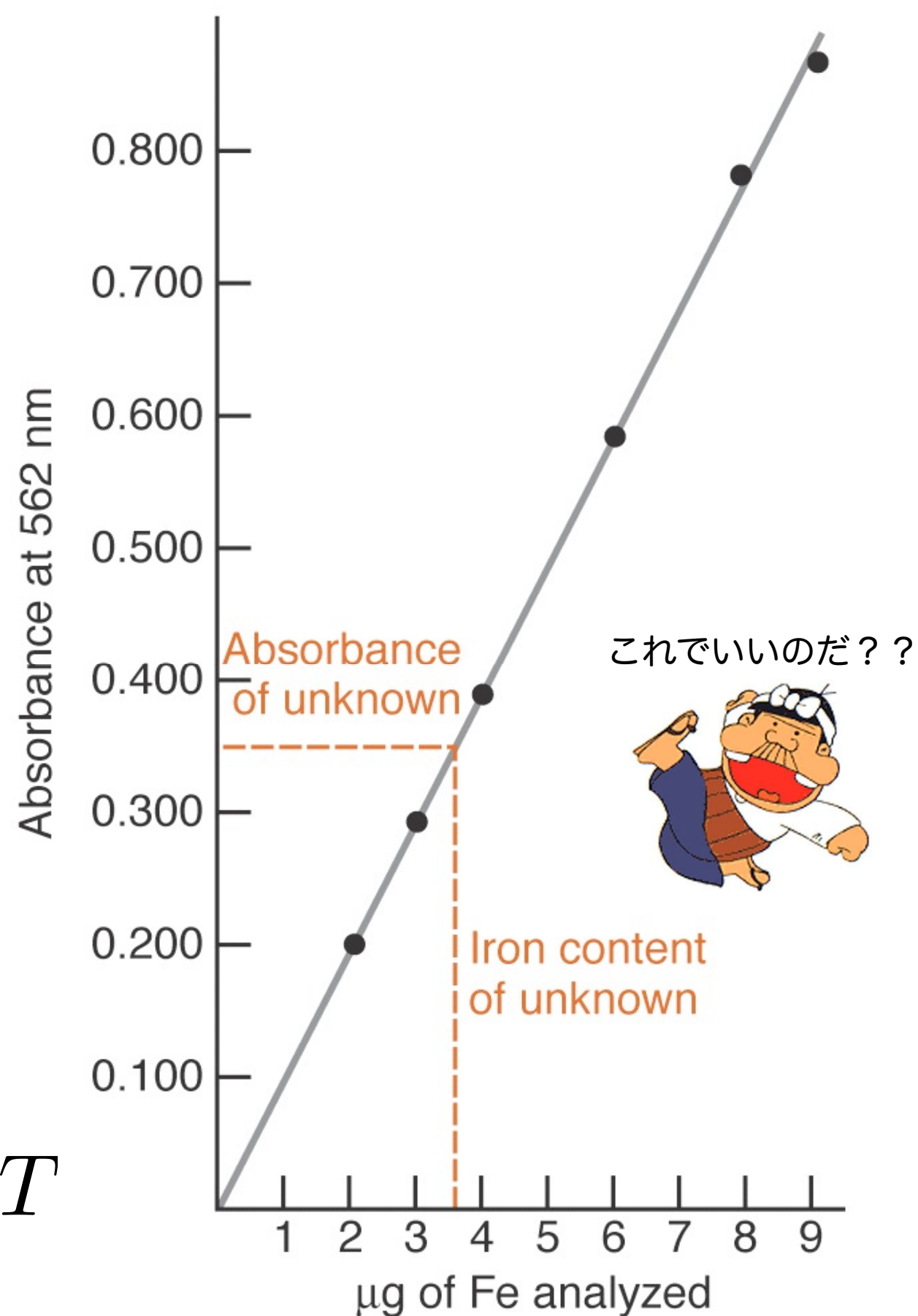
$$-\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon c l$$

Transmission: $T \equiv \frac{I}{I_0}$

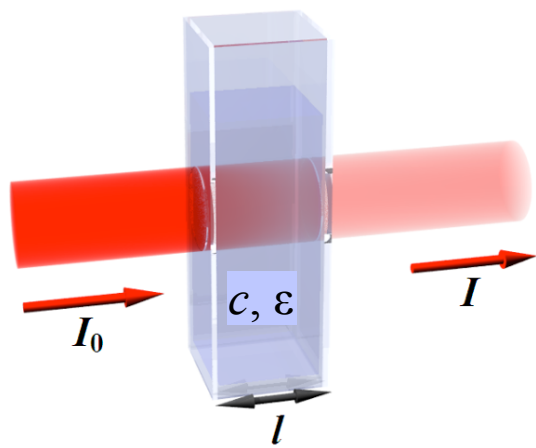
透過度

Absorbance: $A \equiv -\log_{10} T$

吸光度



いきなりですが、まず始めに、吸光度測定での検量線の話からはじめましょう。透過度の定義、吸光度の定義は左図の通りです。通常は、数種類の既知の濃度をもつ溶液で吸光度を測定し、直線を最小自乗法で引いて検量線を作ります。はたして、これで”いいのでしょうか”？



$$-\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon cl$$

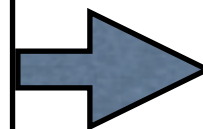
Transmission:

$$T \equiv \frac{I}{I_0}$$

Absorbance:

$$A \equiv -\log_{10} T$$

実測しているのは、 T であり
 A はその桁であると考えてよい。



測定誤差 $T \pm \Delta T$

が、

A や c の見積もりに

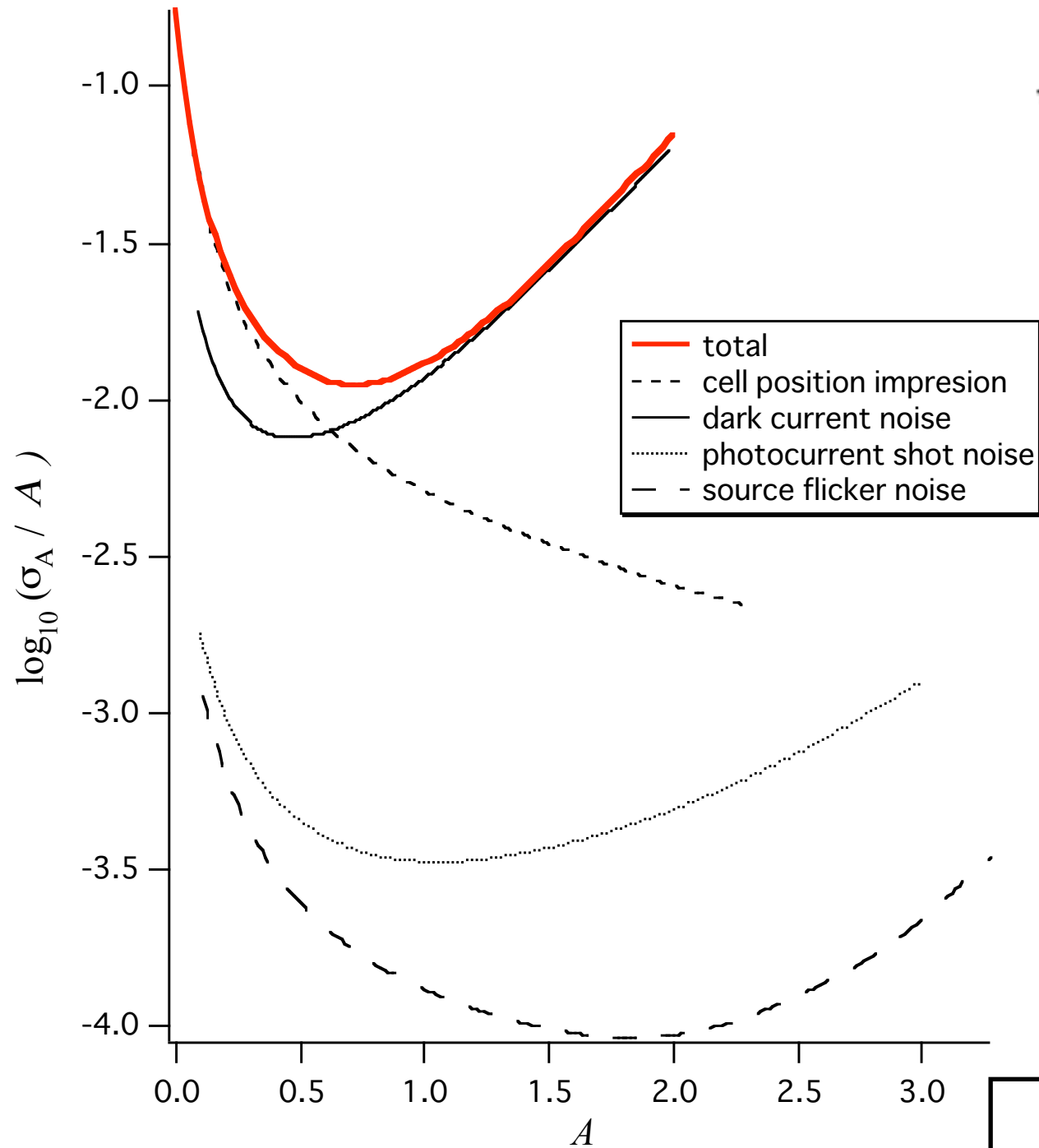
どのように

きいてくるのか？

A	T	$T*100 / \%$
2	0.01	1
1	0.1	10
0.5	0.316	31.6
0.1	0.794	79.4
0.0	1.0	100

アレニウスプロット, pH
など多くの例がある。

実測されているのは、吸光度ではなく透過度です。その測定誤差がきいてくるので検量線をつくるには、注意が必要です。透過度の小さいところ（吸光度の大きいところ）では、光の強度すなわち信号強度が小さくなり、また透過度の大きいところでは他の要因による光の吸収に測定が妨げられます。また、透過度から吸光度に変換するlog10の対数変換であり、透過度の桁をあらわすことになります。測定値を対数変換するのは、アレニウスプロット, pHなど多くの例がありますが注意が必要です。



Theoretical and Experimental Investigation of Factors Affecting Precision in Molecular Absorption Spectrophotometry

L. D. Rothman¹ and S. R. Crouch

Department of Chemistry, Michigan State University, East Lansing, MI 48824

J. D. Ingle, Jr.²

Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, OR 97331

A	ΔA	T	ΔT
2	0.14	0.010	0.0032
0.8	0.0090	0.158	0.0033
0.4	0.0063	0.398	0.0053
0.2	0.0053	0.631	0.0073
0.1	0.0051	0.794	0.0093
0.05	0.0043	0.891	0.0087

実際に、どの程度吸光度に誤差を与えるのかを示したのがこの図です。光の吸収がすくないところでは、光学セルの位置（斜めになると経路が延びる）による誤差が大きく、光の吸収が多いところでは光の検出器の誤差が大きいことがわかります。この値と正規分布をする乱数を使って、擬似的に実験データを作成して検量線を作成してみましょう。

データ：
data10.txt

分子吸光係数 ε
= 10^4 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹,
光学セル長 $l = 1$ cm
1つの濃度の溶液で
10回
測定した場合

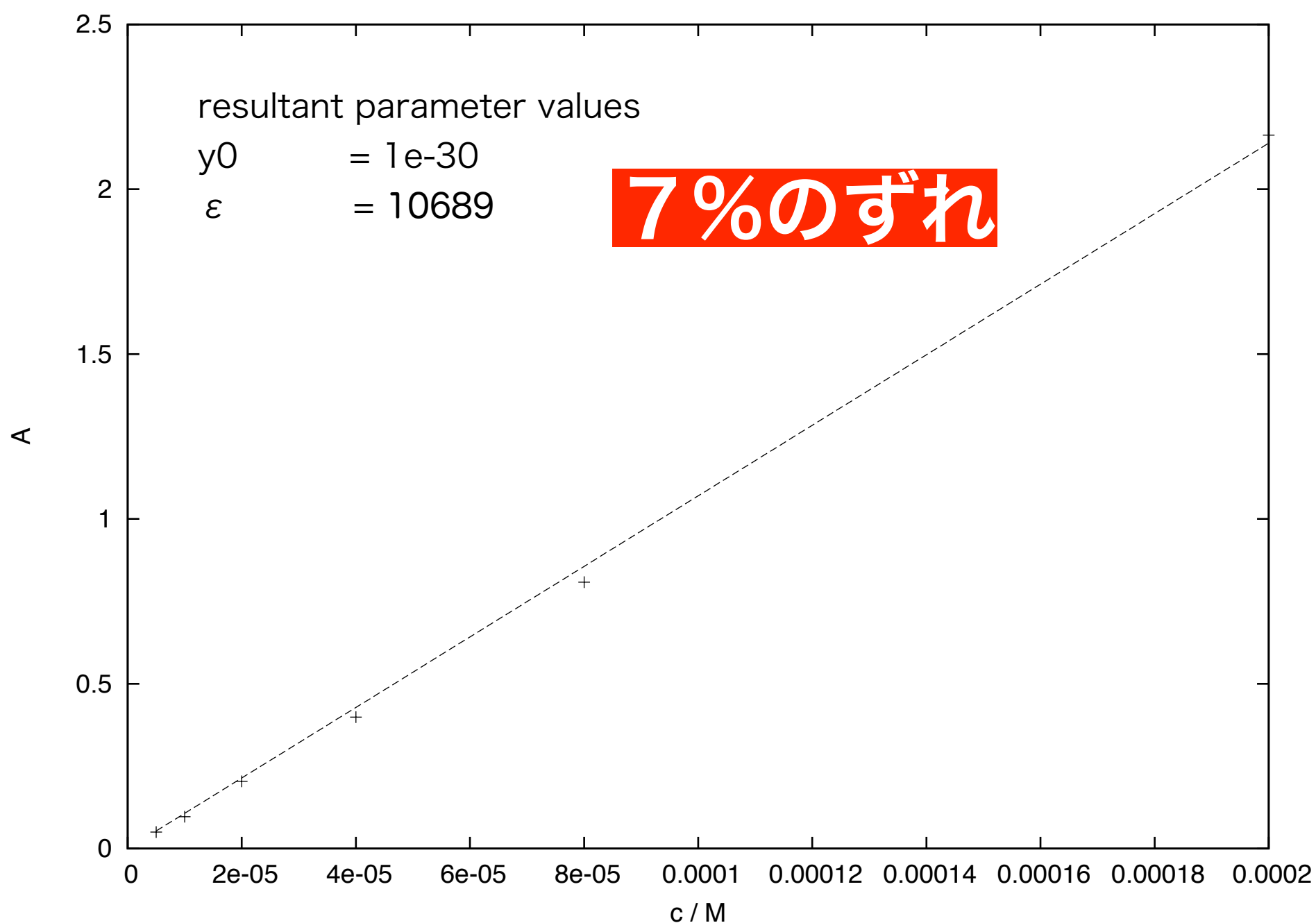
c / M	T	A (この行はテキストには含まれない。)
0.000200000	0.0068531917	2.1641071170
0.000200000	0.0072617573	2.1389582711
0.000200000	0.0106855083	1.9712048126
0.000200000	0.0074314418	2.1289269204
0.000200000	0.0122683258	1.9112146989
0.000200000	0.0098085894	2.0083934453
0.000200000	0.0092700310	2.0329188119
0.000200000	0.0067631188	2.1698529828
0.000200000	0.0068875514	2.1619351467
0.000200000	0.0102675070	1.9885349906
0.000080000	0.1640270064	0.7850846413
0.000080000	0.1547945248	0.8102444047
0.000080000	0.1618396149	0.7909151638
0.000080000	0.1647843870	0.7830839393
0.000080000	0.1536341062	0.8135123618
0.000080000	0.1544193338	0.8112983255
0.000080000	0.1595750864	0.7970349119
0.000080000	0.1539015573	0.8127569856
0.000080000	0.1542566368	0.8117561415
0.000080000	0.1531651750	0.8148399685
0.000040000	0.3928245511	0.4058013771
0.000040000	0.3877295240	0.4114711281
0.000040000	0.4001222646	0.3978072818
0.000040000	0.3926116187	0.4060368523
0.000040000	0.3939799916	0.4045258334
0.000040000	0.4045839441	0.3929913562
0.000040000	0.3953027183	0.4030701993
0.000040000	0.4019775792	0.3957981695
0.000040000	0.4016701497	0.3961304419
0.000040000	0.3993558409	0.3986399592
0.000020000	0.6203478249	0.2073647362
0.000020000	0.6216541528	0.2064511608

....

$\varepsilon = 10^4$ mol⁻¹ dm³ cm⁻¹, $l = 1$ cm, $A = 0.05 - 2.0$ の間で6点对応するcで, 0.005 mM, 0.01 mM, 0.02 mM, 0.05 mM, 0.1 mM, 0.2 mMそれぞれ、10回あるいは1回測定した場合を考えました。

線形最小二乗法

(それぞれの濃度で **1 回測定**)



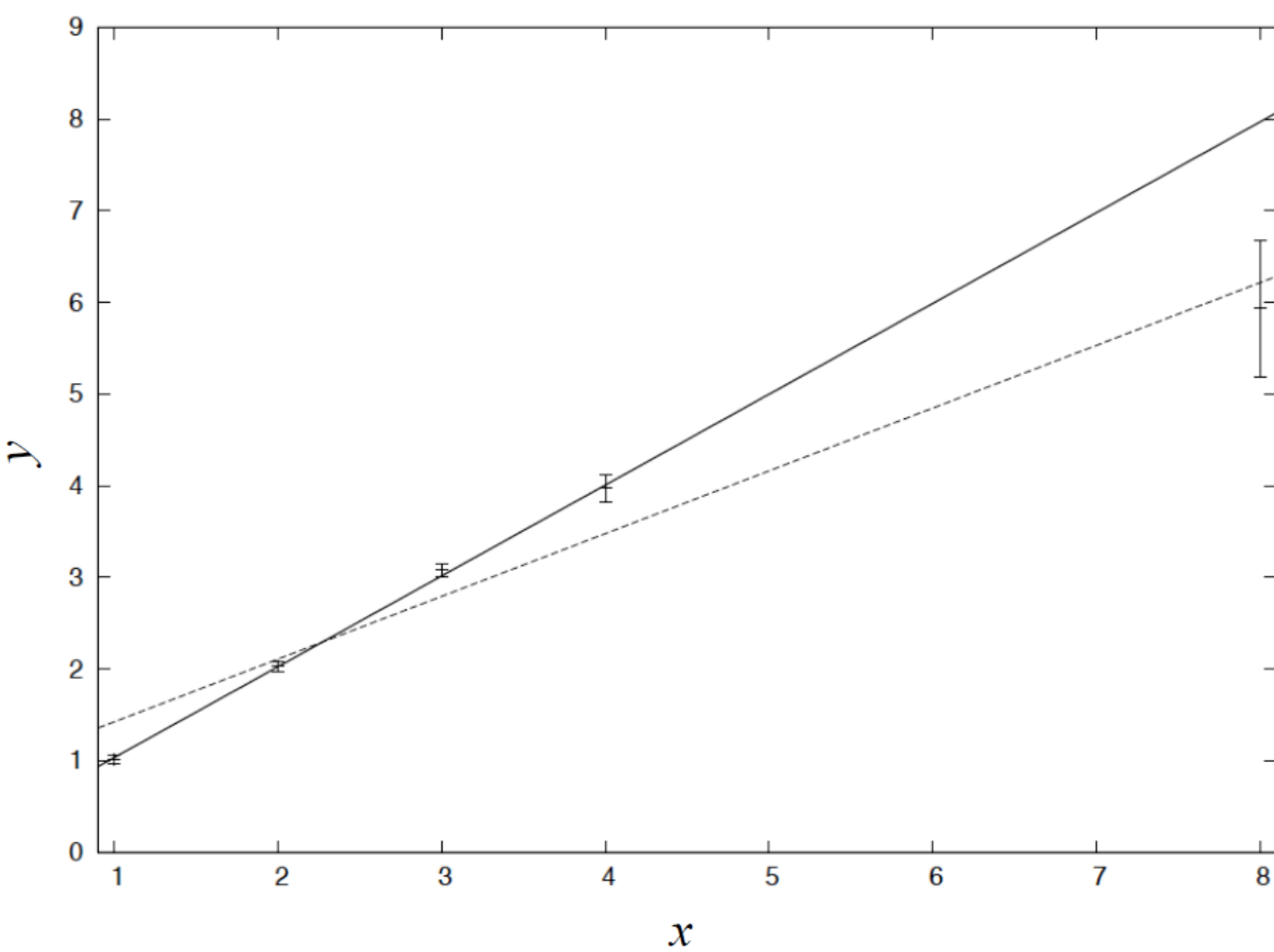
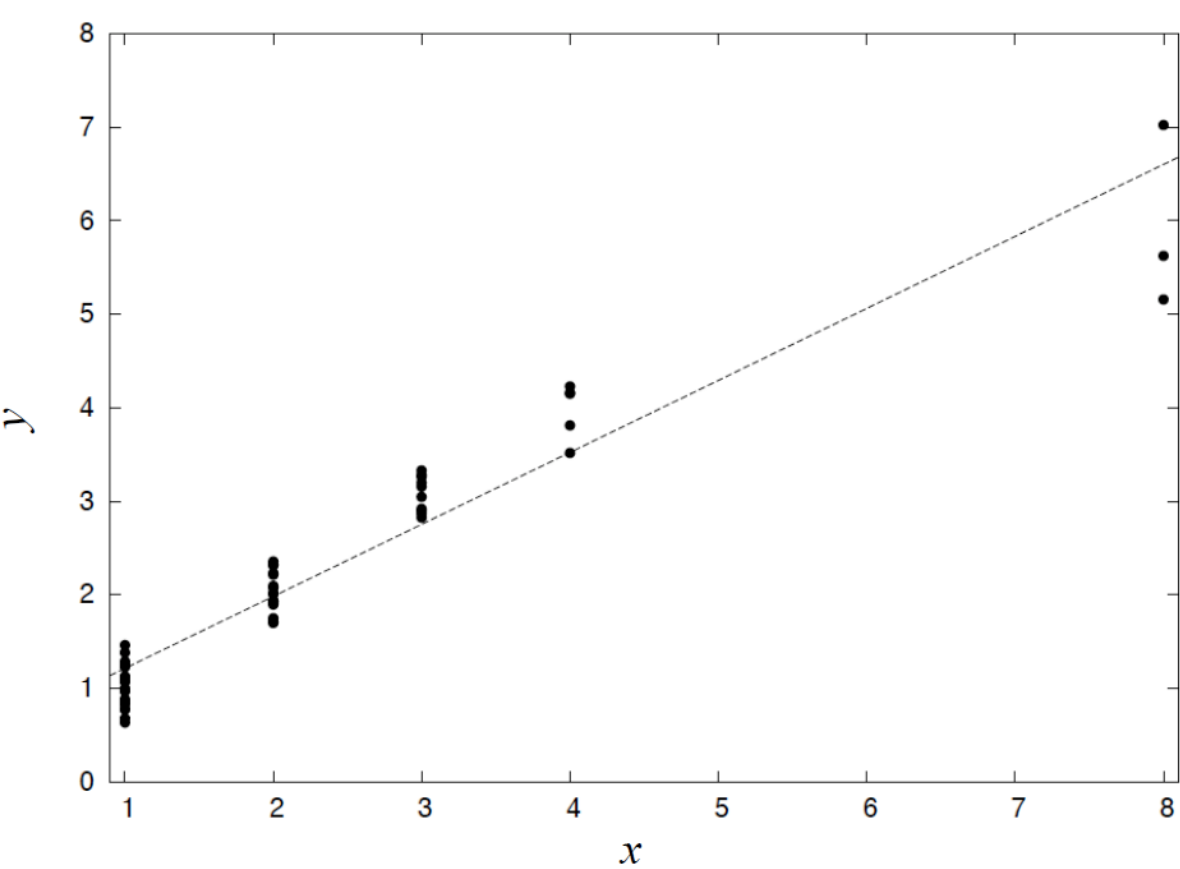
y切片も原点を通るし，それぞれの点も直線にほぼ乗っているようにみえるので，これは危険！！

いわゆる”これでいいのだ”パターンは一見問題ないように見えるが、7 %もの誤差を生む。何故でしょうか？

```
plot "data1.txt" u 1:3
set f(x)=y0+ec*x
y0=0.01
ec=1.01e4
fit f(x) "data1.txt" u 1:3 via y0, ec
plot "data1.txt" u 1:3, f(x)
```

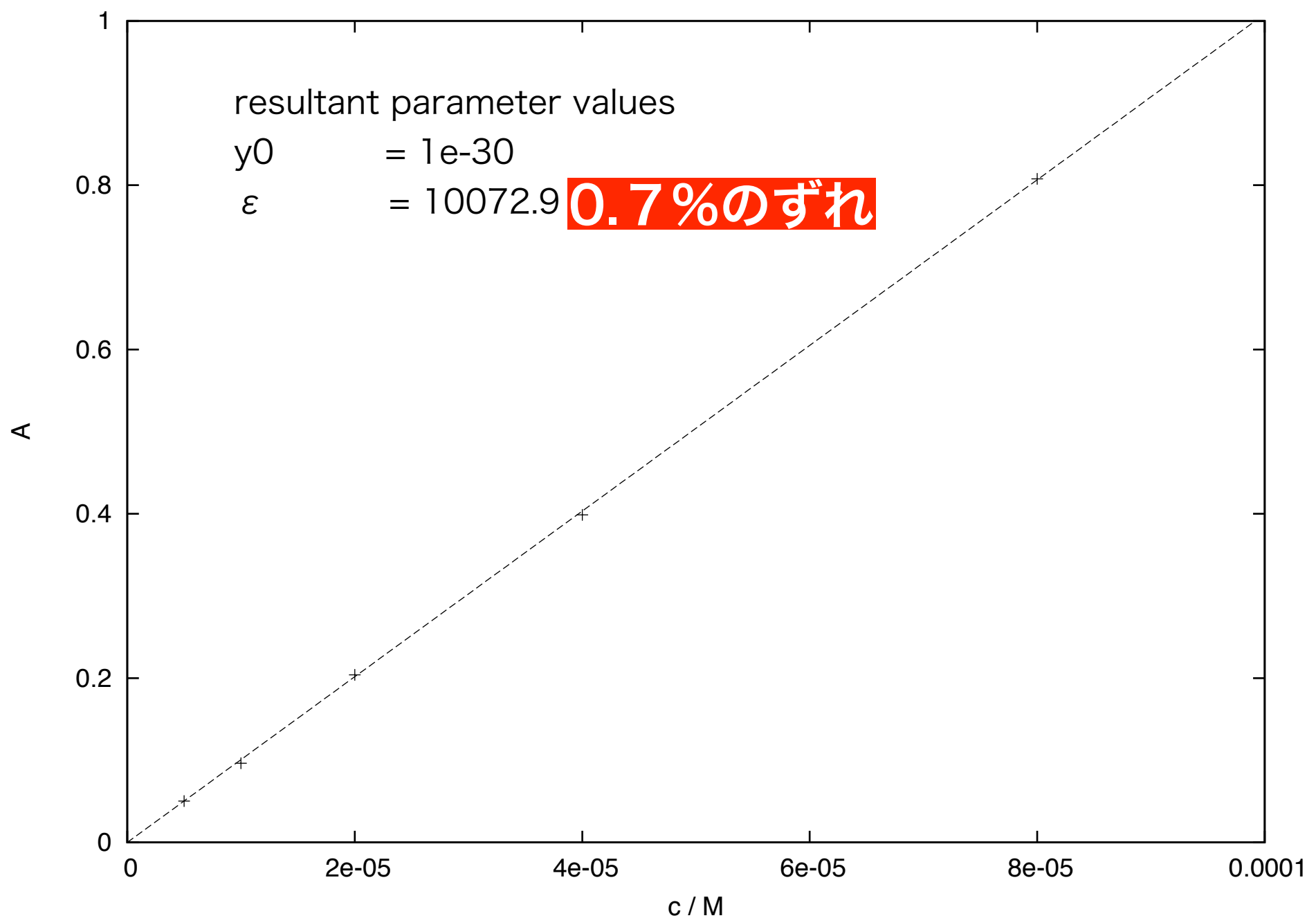
バラツキの大きい離れたdataに引っ張られる +

対数変換で重みが変わった



線形最小二乗法

(それぞれの濃度で1回測定, $A=2$ の点を除いた。)



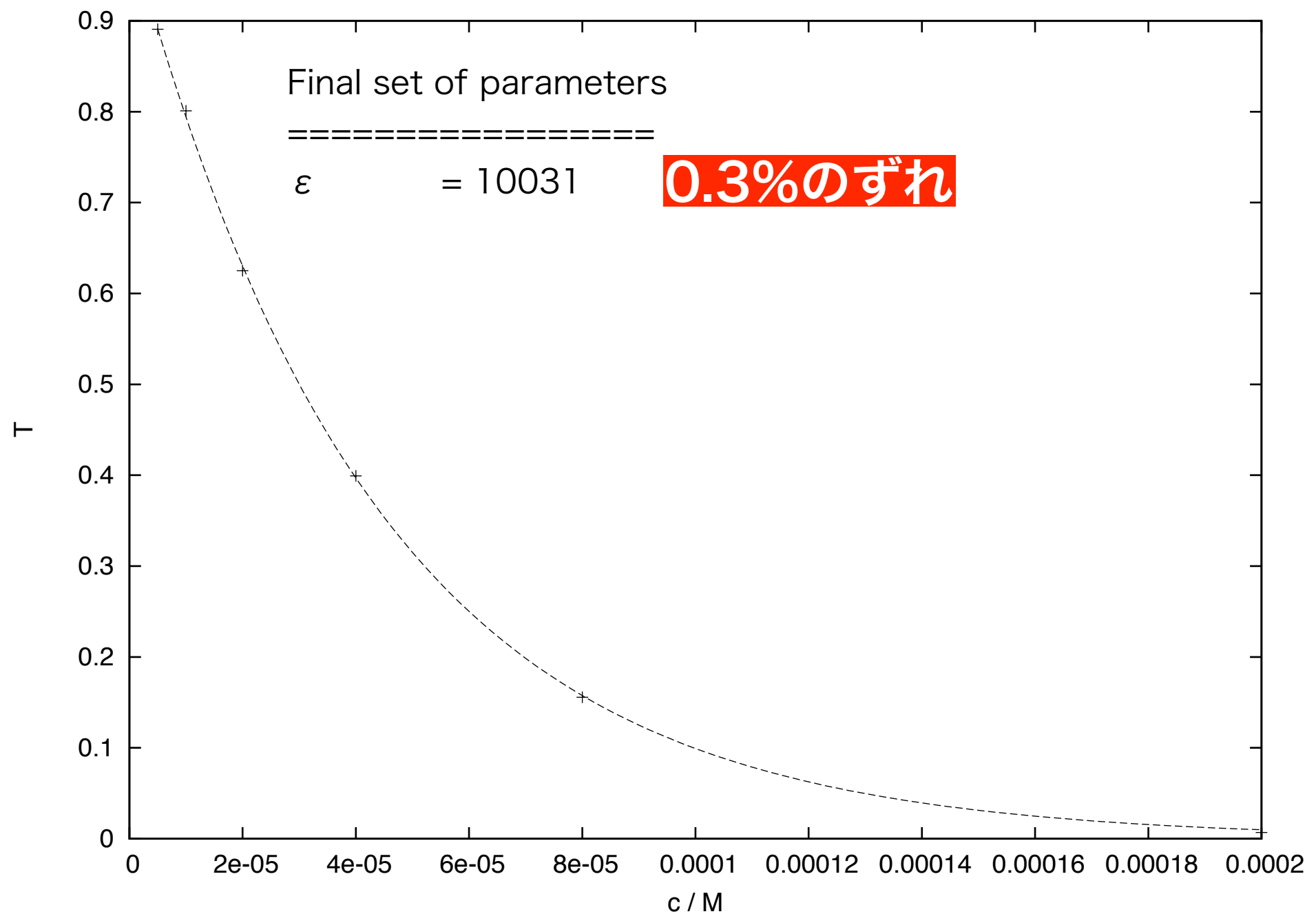
ただし, $A=2$ の点を除くと, 0.7 %のずれまで改善された。

測定から $A=2$ の点を除く理由は見当たらない。

$A=2$ の点の誤差が大きいと予想されるので、その点を除いて！線形回帰をすると0.7%のずれになります。しかし、 $A=2$ の点を除くまっとうな理由はありませんね。

非線形最小二乗法

(それぞれの濃度で 1 回測定)



非線形の回帰では 1 回の測定でも O K !
何故？

各濃度1回の測定でも、Tをそのまま非線形回帰すればReasonableな値が得られます。この理由は次のスライドで明らかになります。Gnuplotでの非線形回帰は、以下のようになります。

```
plot "data1.txt"
ec=1.01e4
f(x)=10**(-ec*x)
fit f(x) "data1.txt" via ec
plot "data1.txt", f(x)
```

$$T \pm \delta T \rightarrow A \pm \delta A$$

$$-\log_{10} T \equiv A$$

$$\begin{aligned} -\log_{10}(T \pm \delta T) &= -\log_{10} T(1 \pm \frac{\delta T}{T}) = -\log_{10} T - \log_{10}(1 \pm \frac{\delta T}{T}) \\ &= A \pm \delta A \end{aligned}$$

$$\pm \delta A = -\log_{10}(1 \pm \frac{\delta T}{T}) = -(\log_{10} e) \ln(1 \pm \frac{\delta T}{T})$$

(1) if $\delta T/T \ll 1$

$$\delta A = -(\log_{10} e) \frac{\delta T}{T}$$

(2) if $\delta T \simeq T$

$$-\delta A = -(\log_{10} e) \ln 2$$

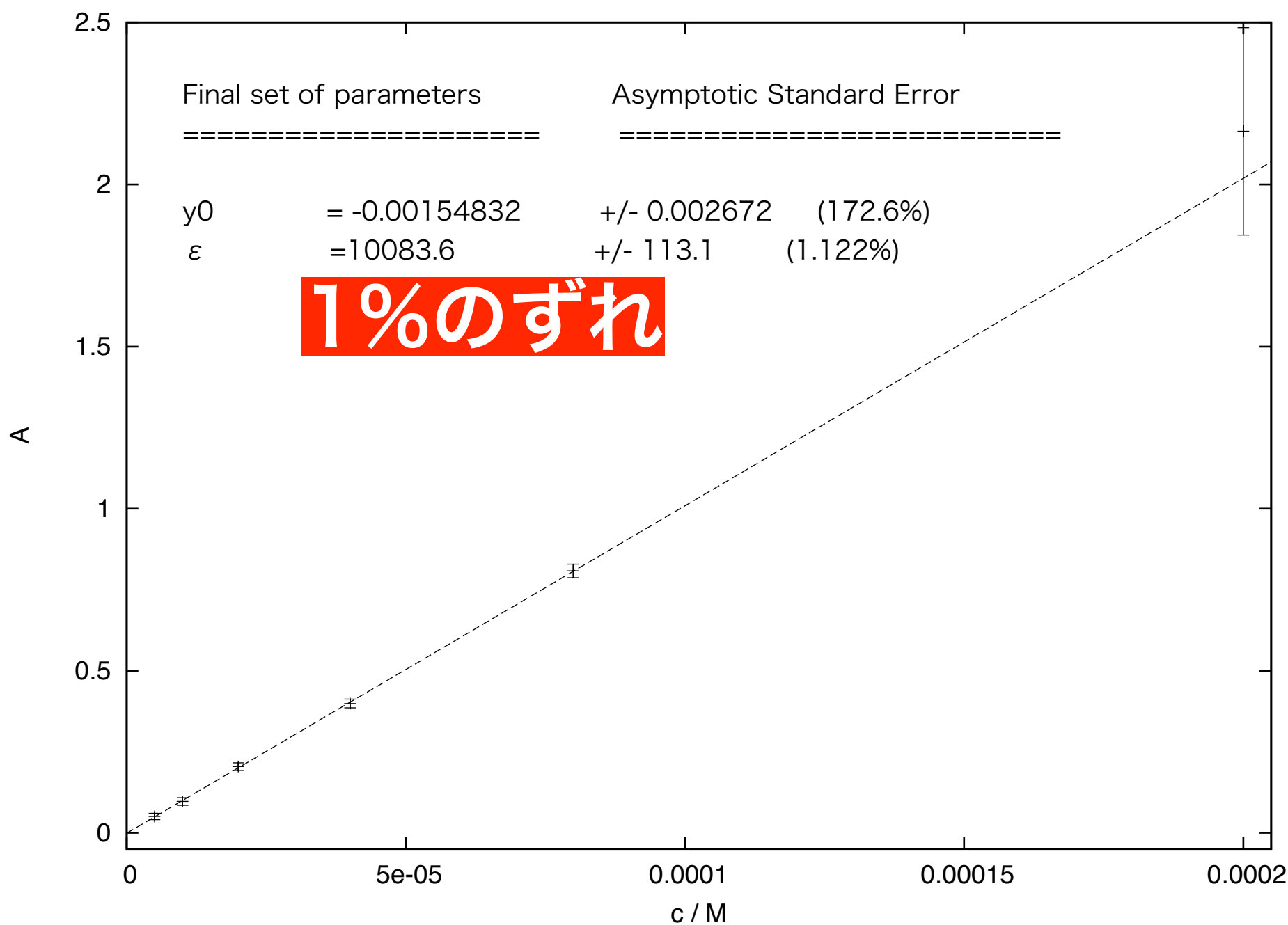
$$+\delta A = -(\log_{10} e) \ln 0 \rightarrow +\infty$$

$$\begin{aligned} x &= e^y \\ \log_{10} x &= y \log_{10} e \\ \ln x &= y \ln e = y \\ \log_{10} x &= \ln x \log_{10} e \end{aligned}$$

測定は透過度でもとめられたものですが、常用対数に変換して吸光度の桁の議論にする場合、Aに対する重みが異なってきます。(1)の場合は、透過度に反比例し、(2)の場合はエラーバーが非対称になります。

重み付き線形最小二乗法

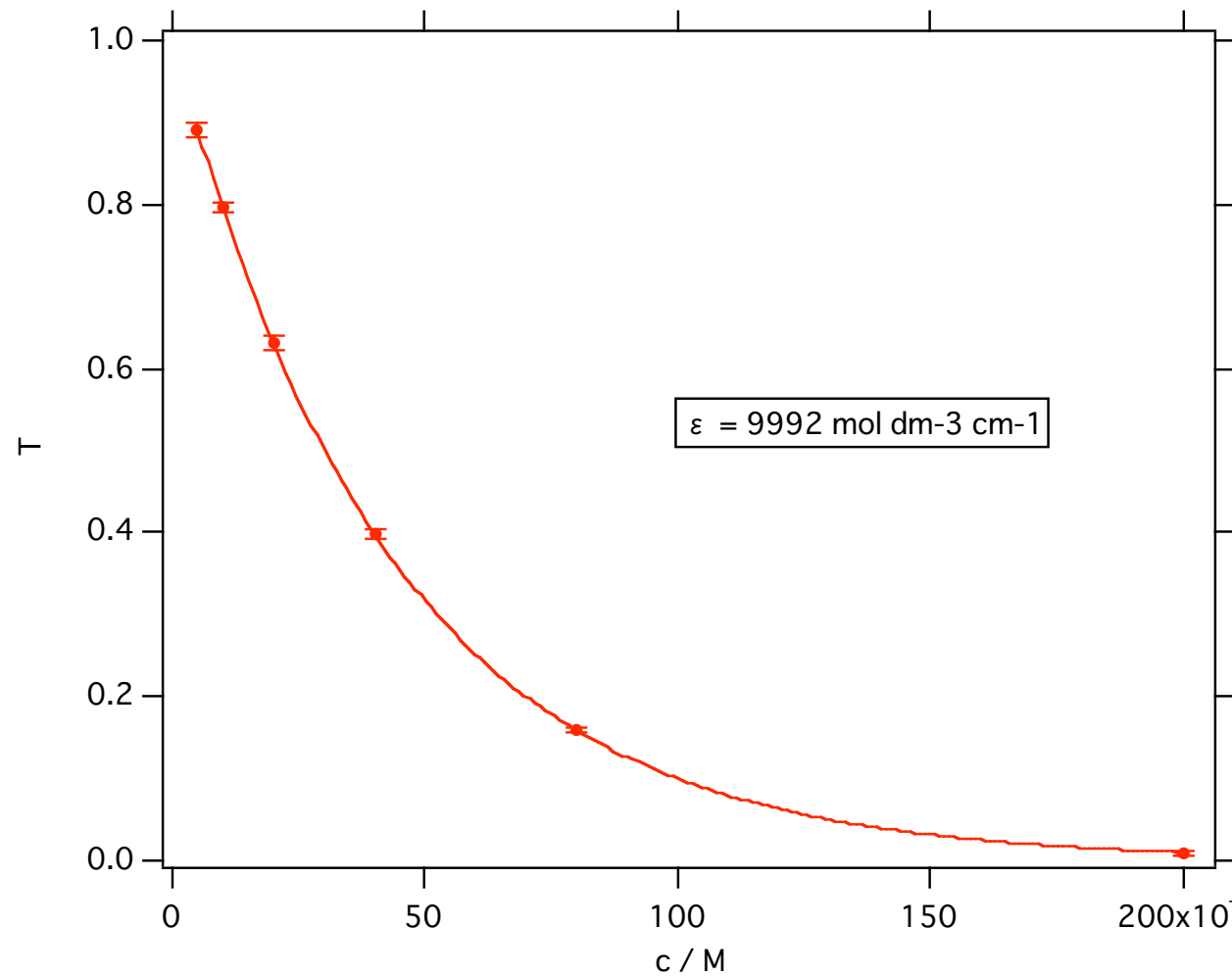
(それぞれの濃度で 1 回測定)



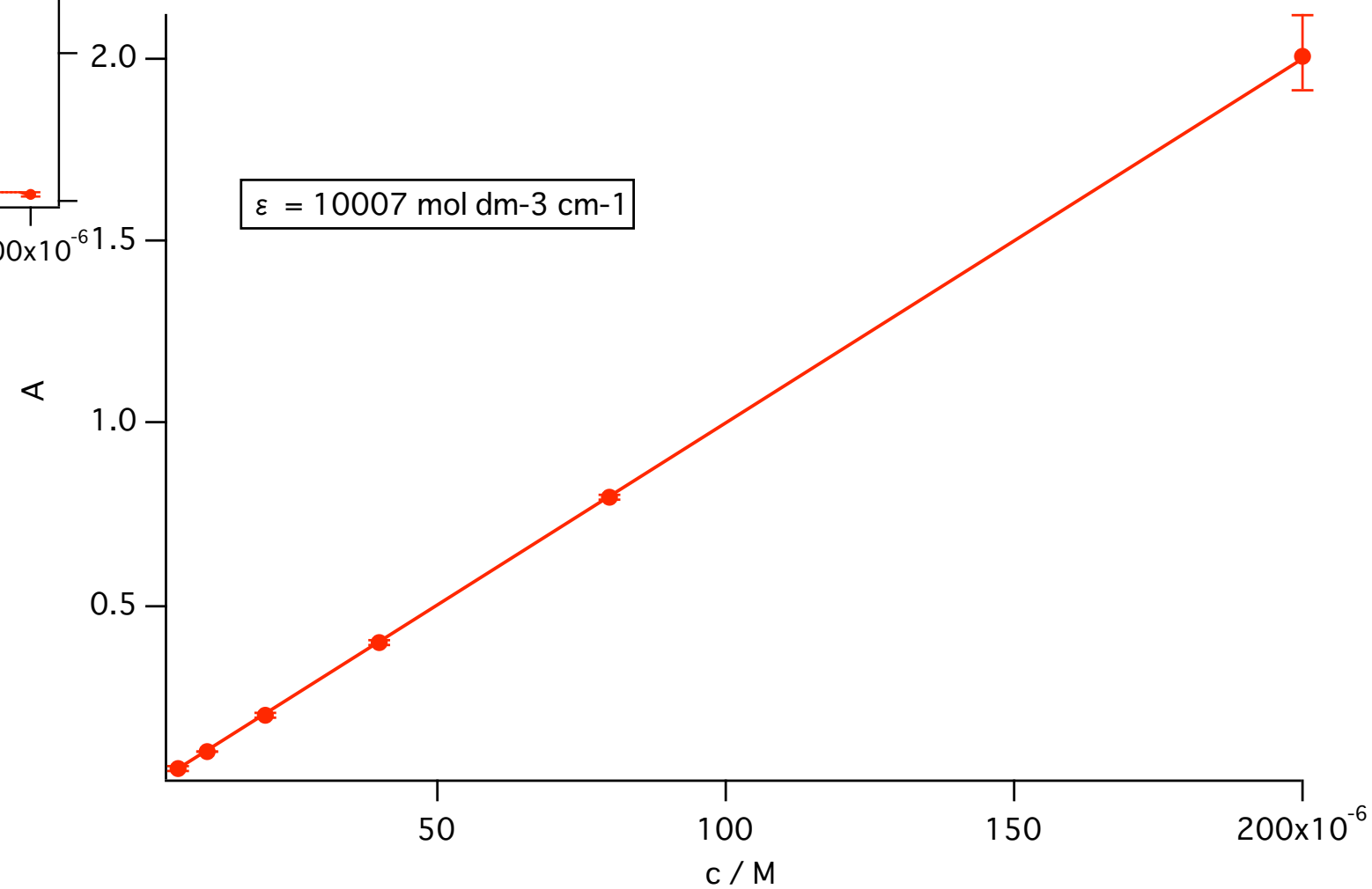
エラーバーは $1/T$ （重みは T^2 ）に比例するとして
重み付き線形回帰を行う。

仮に、 δT が各濃度で同じであるとする、エラーバーは $1/T$ となりますので、それを重み付きの線形回帰でフィットしますと、誤差は7%から1%に減少します。教科書には重み付きの最小二乗法はあまり記述されていないようですが、各データでの重みを考慮して回帰するほうが必ず正確な回帰になりますので、ぜひ使いましょう。データを苦労してとって最後の解析のところで、10%近い誤差を出してしまいますのは悲しいことです。

10回測定してエラーバーを求め、重みつき非線形・ 線形最小自乗法を適用



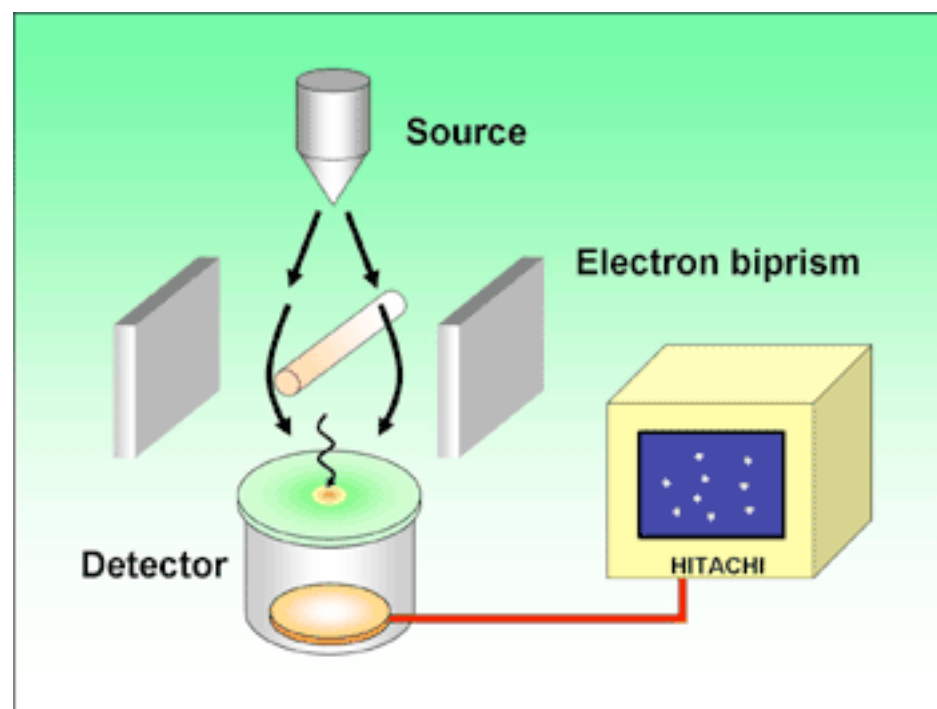
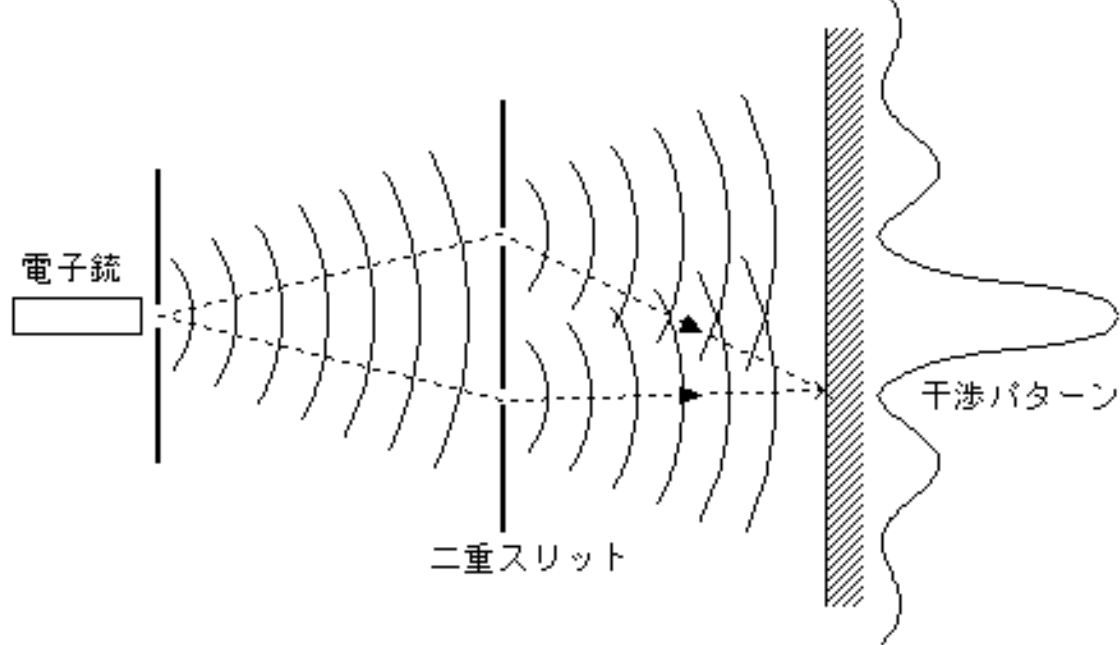
← ↓ 0.1%以下のずれ



多数回測定して、平均とエラーバーを求め（後ほどその方法をお示しします。）その後重み付きの回帰をするのがもっともReasonableのように思います。x, <y>, δy をカラムにならべたデータファイルdata.txtがあるとすると、

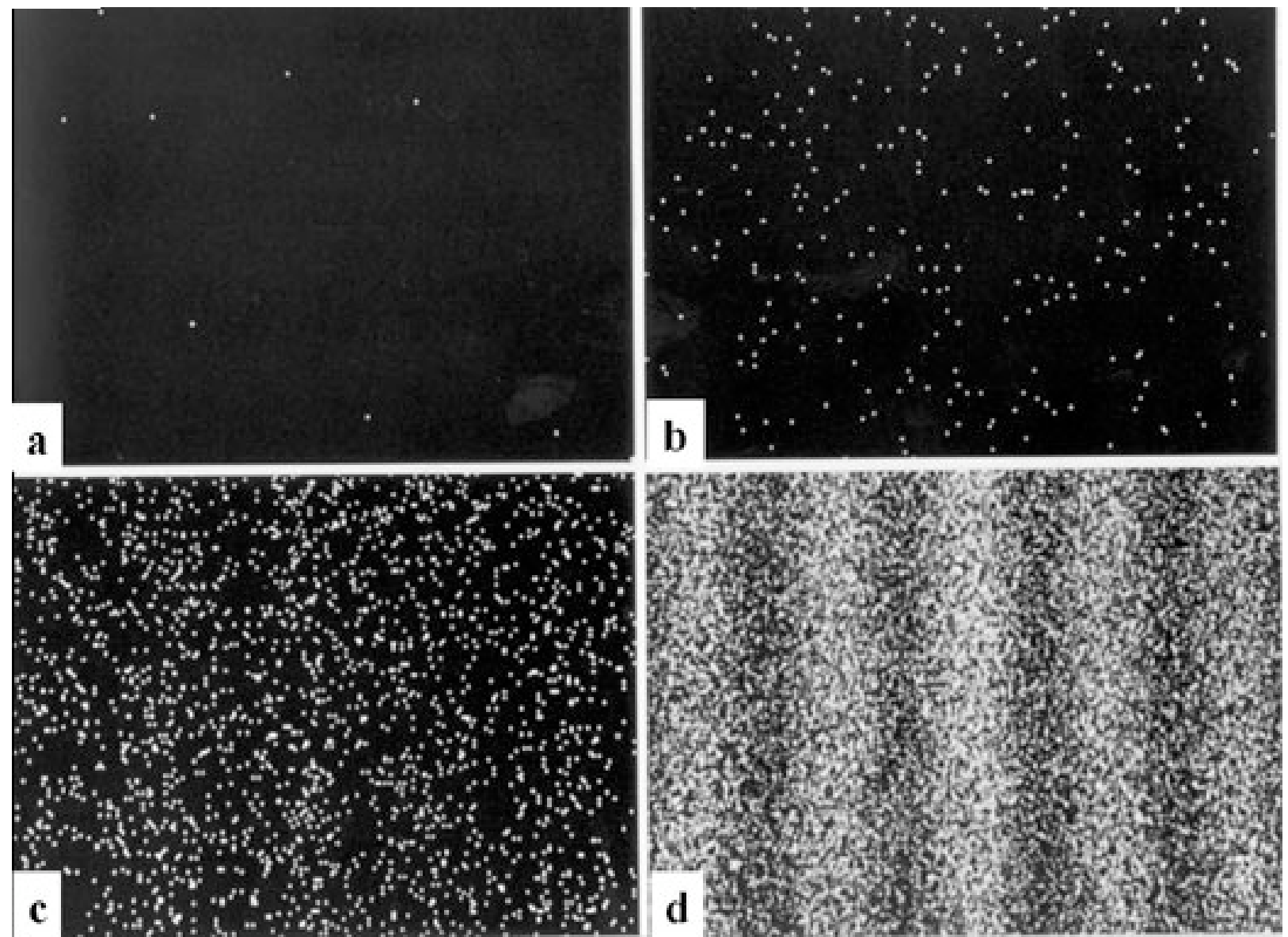
```
plot "data.txt" u 1:2:3 w yerrorbars
ec=1.01e4
f(x) = 10.0**(-ec*x)
fit f(x) "data.txt" u 1:2:3 via ec
plot "data.txt" u 1:2:3 w yerrorbars, f(x)
```

二重スリット実験 波から粒子：波束の収縮



外村彰 日立

<http://www.hqrd.hitachi.co.jp/em/doubleslit.cfm>



The number of electron accumulated on the screen. (a) 8 electrons; (b) 270 electrons; (c) 2000 electrons; (d) 160,000. The total exposure time from the beginning to the stage (d) is 20 min.

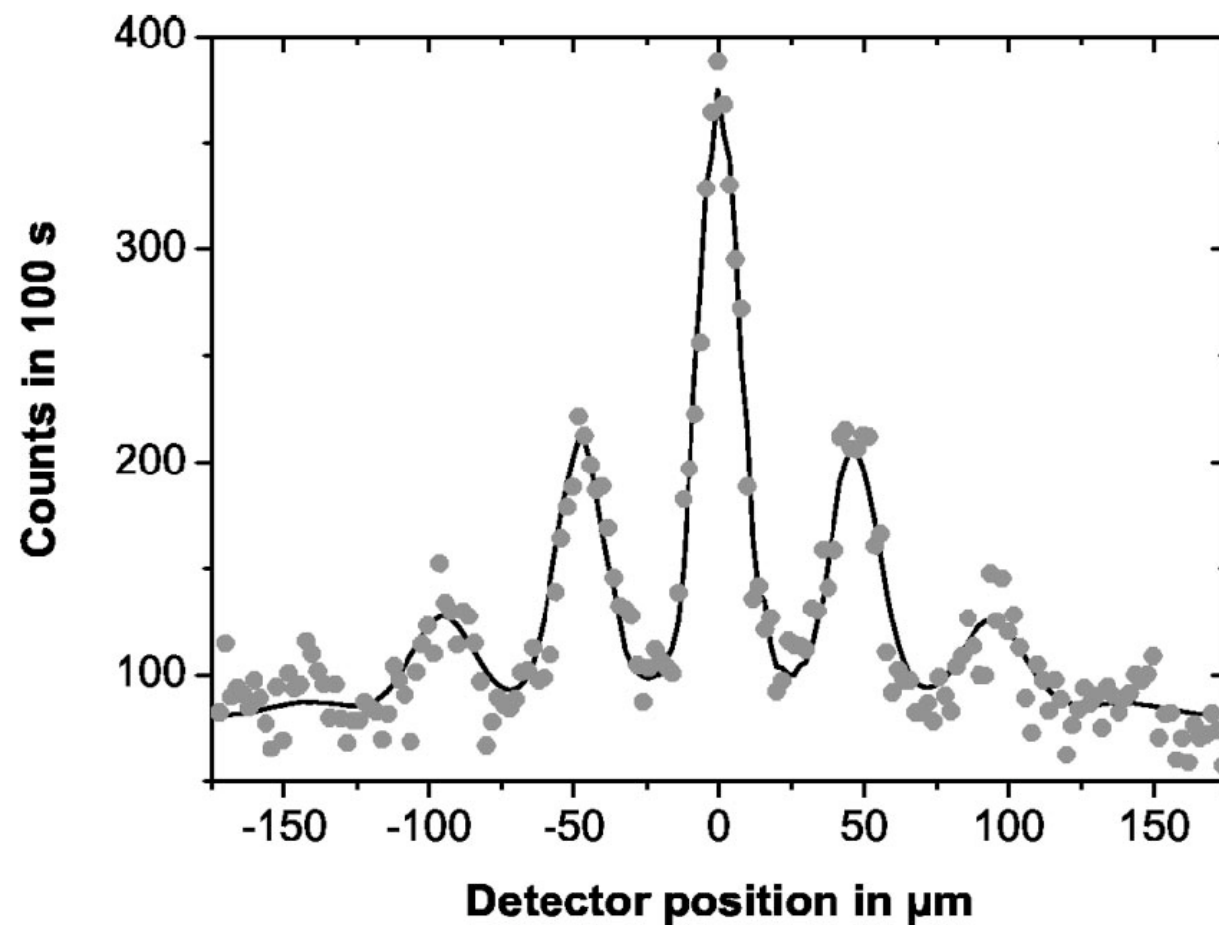
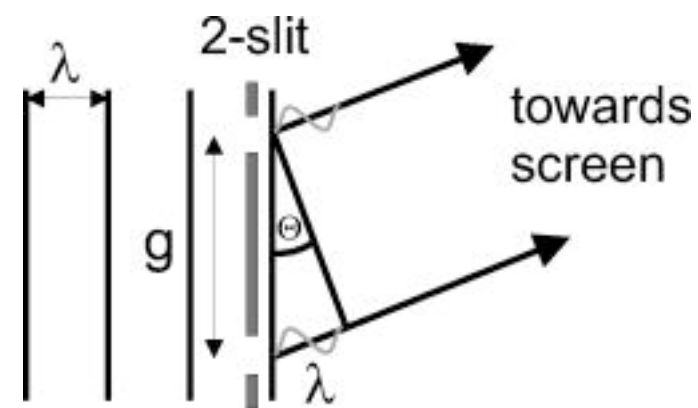
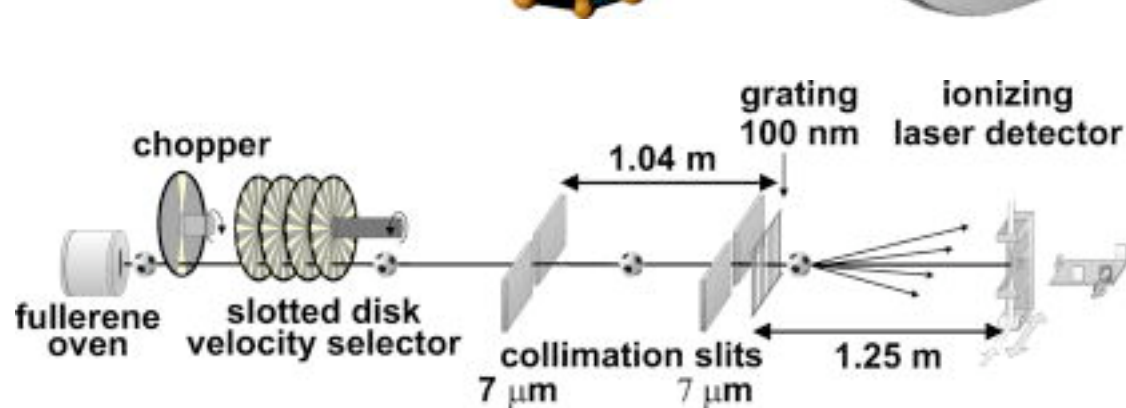
ending of main content

実験回数が少ないと本質がみえないこともある。1電子の実験の例。一電子は両方のスリットを通る。

single



interfere with itself



If we tried to locate the particle during its passage through one of the two slits, say by blocking one of the openings, the interference pattern would disappear. This rule still holds if we do not block the slit, but manage to obtain which-path information for example via photons scattered or emitted by the molecules.

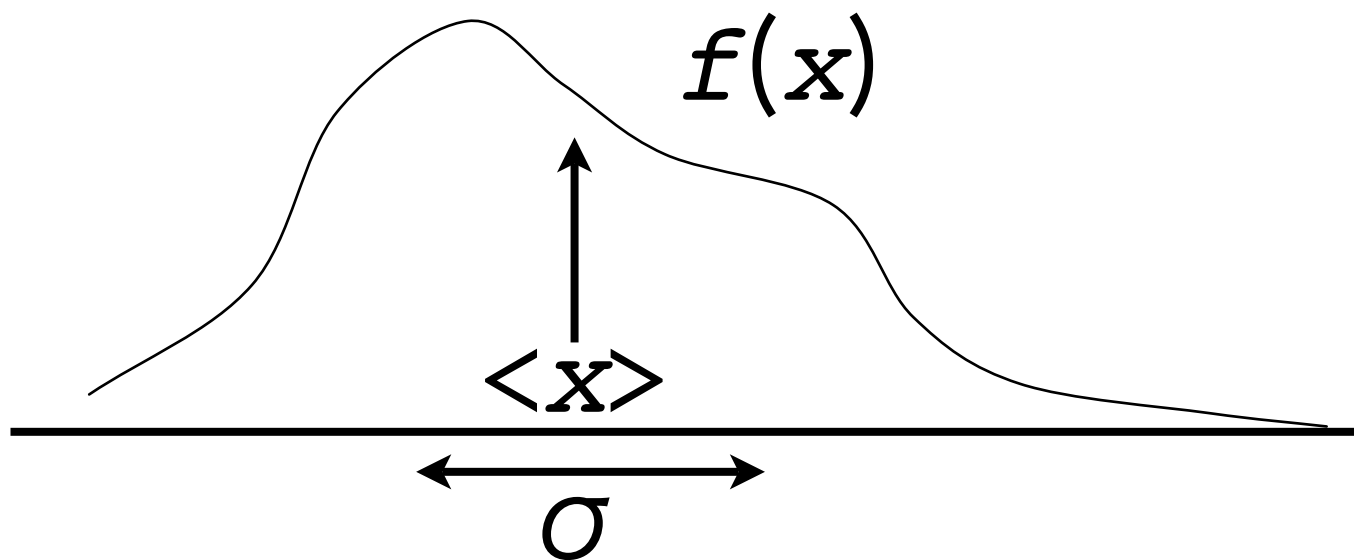
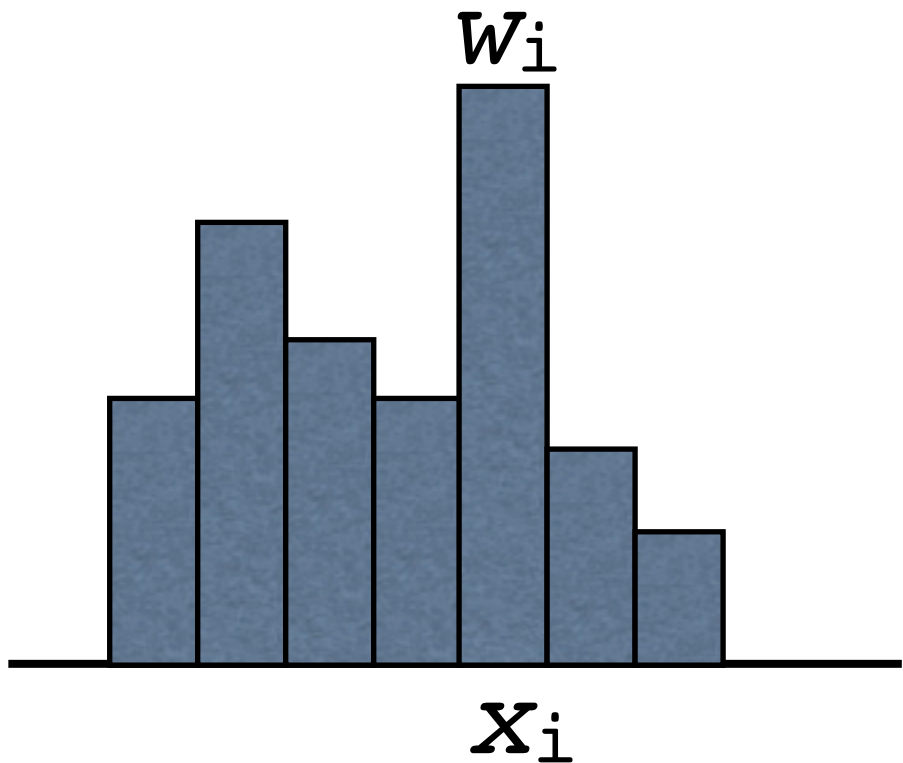
American Journal of Physics, Vol. 71, No. 4, pp. 319–325, April 2003

Quantum interference experiments with large molecules

Olaf Nairz, Markus Arndt, and Anton Zeilinger

Institut für Experimentalphysik, Universität Wien, Boltzmanngasse 5, A-1090 Wien, Austria

ちなみに、1つのC60も両方のスリットを通ります。どちらかを通ったのかを検証すると干渉パターンは消えてしまいます。



$$\begin{aligned}
 N &= \sum_i w_i \\
 \langle x \rangle &= \frac{\sum_i w_i x_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i w_i x_i}{N} \\
 \sigma^2 &= \frac{\sum_i w_i (x_i - \langle x \rangle)^2}{N} \\
 &= \frac{\sum_i w_i x_i^2}{N} - \langle x \rangle^2
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx f(x) \\
 \langle x \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x f(x) \\
 \sigma^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx (x - \langle x \rangle)^2 f(x) \\
 &= \int_{-\infty}^{+\infty} dx x^2 f(x) - \langle x \rangle^2
 \end{aligned}$$

分布：離散的な分布（例えば、年齢分布25才が5人）を左側に、連続的な分布（たとえば身長分布）を右側に示しました。また、平均と分布の広がりを示す分散を各値の平均値からのずれの二乗和で定義します。

測定は**不可避**のばらつきを伴う。

何回か測定して平均をとる。
再現性も同時に確認。エラーバー

分野ではベストデータのみも多いので要注意！

SPM画像

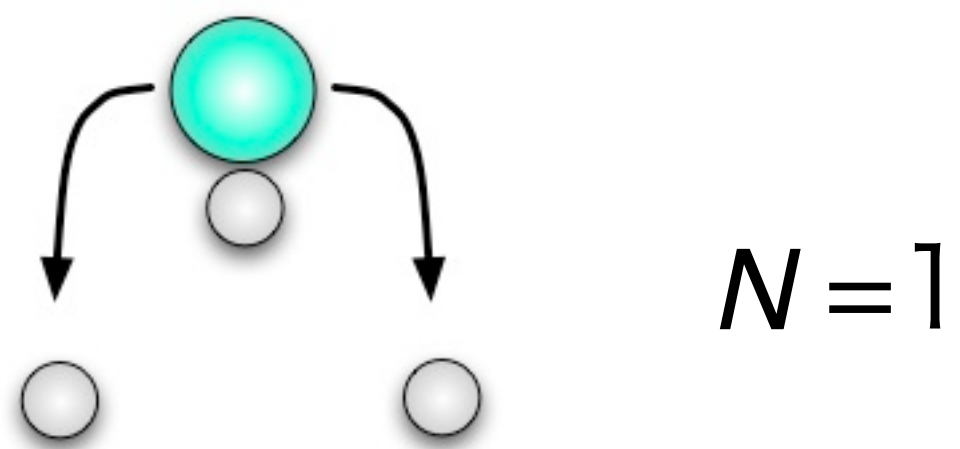
誰も再現できないのはノウハウの違い？

筒井康隆 パチンコ必勝原理 (初出「科学朝日」昭和三十七年六月号)

とくに、不可避なランダム誤差はどのように評価できるのか（何回か実験する必要があるのか？）
を検討します。実験の再現性はエラーバーで通常表します。

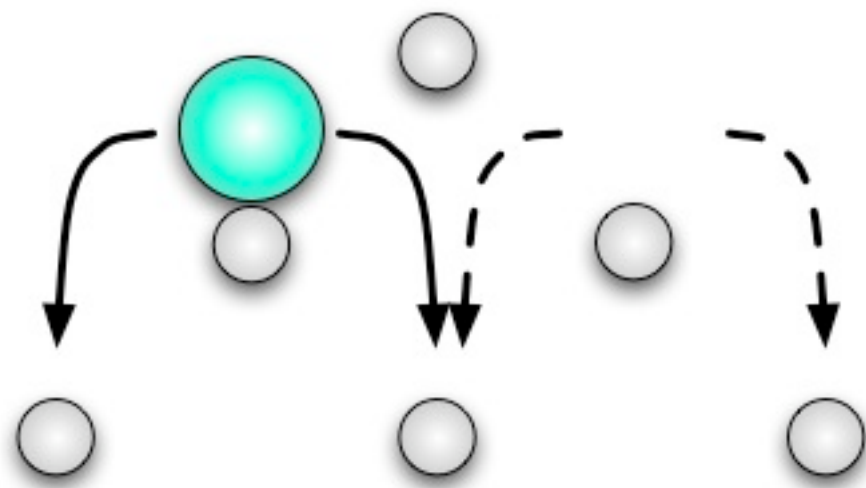
不可避なランダム誤差については、筒井康隆のこの小説がとてもおもしろいのでよければぜひ。小説の内容をそこねてしまうので、うまくご紹介できませんが、小説は前田・加納先生も大笑いされました。

パチンコ と 酔歩(random walk)



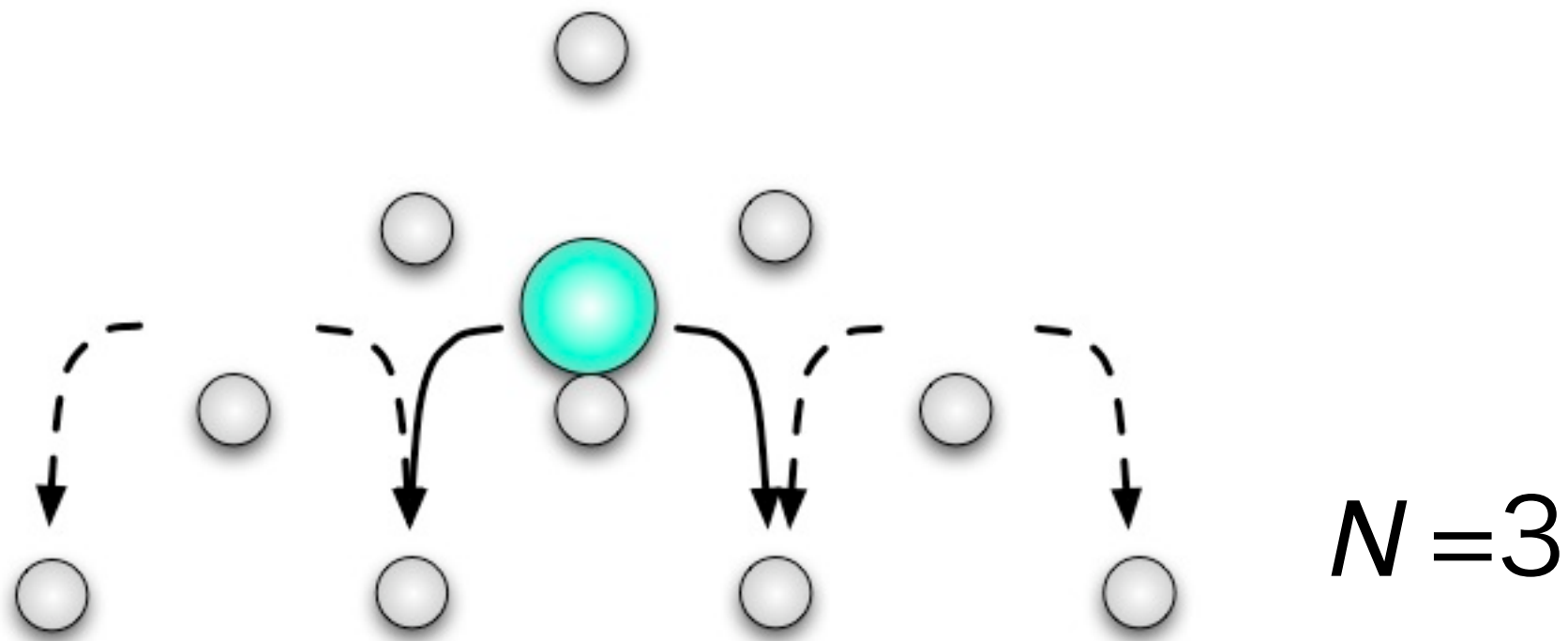
分布はどのように決まるのかを考えます。どなたかで見られる酔歩の問題やコインの表裏の問題でよく議論されますが、ここでは筒井康隆の小説への関連もありパチンコ玉について考えます。パチンコ玉は釘に衝突して左右どちらかに移動します。

パチンコ と 酔歩(random walk)

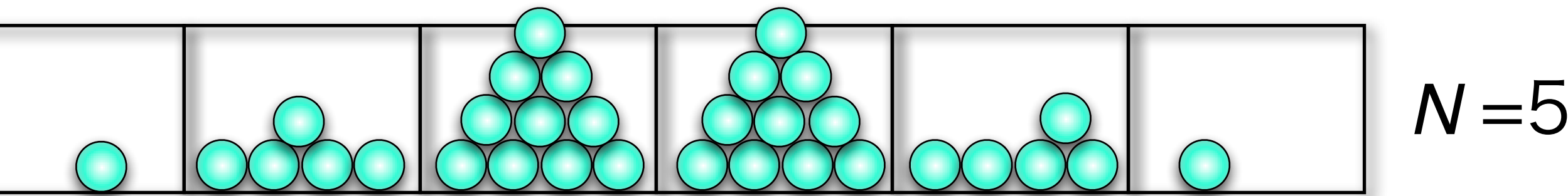
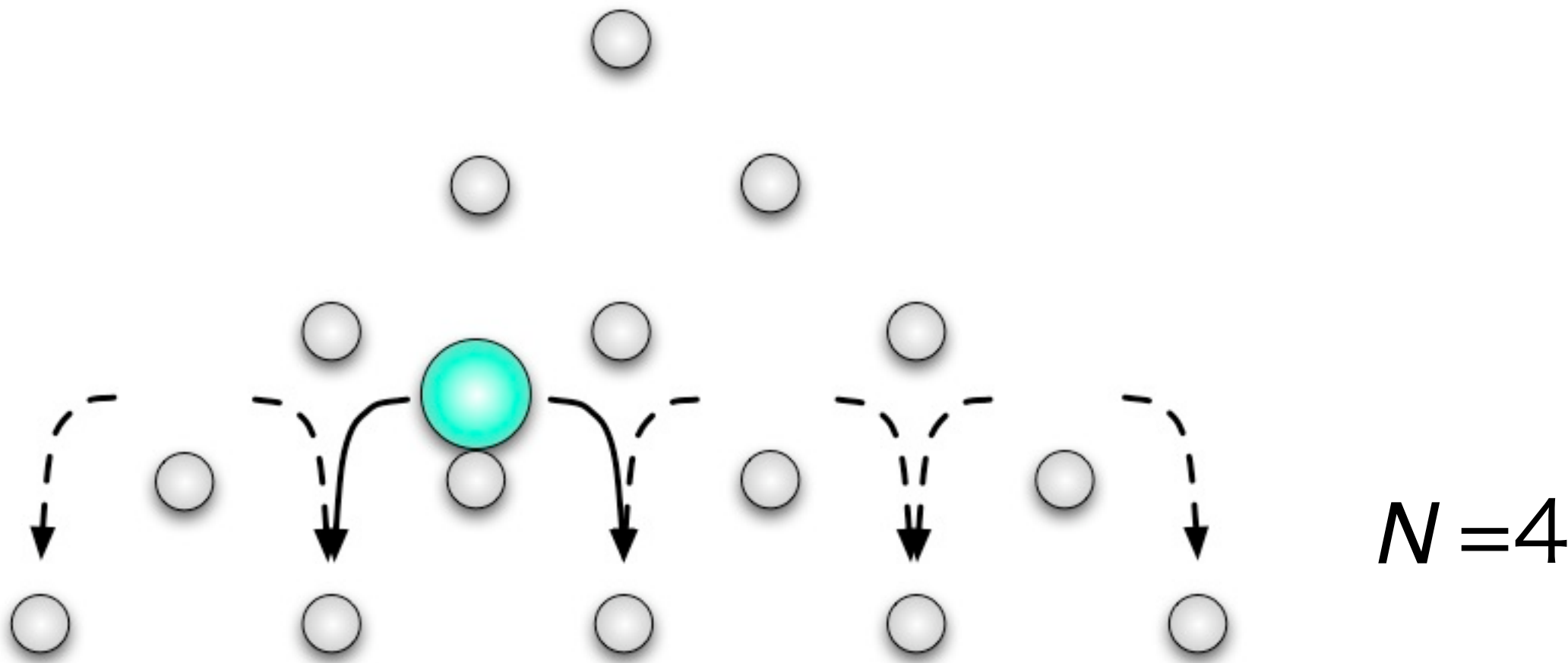


$N=2$

パチンコ と 酔歩(random walk)

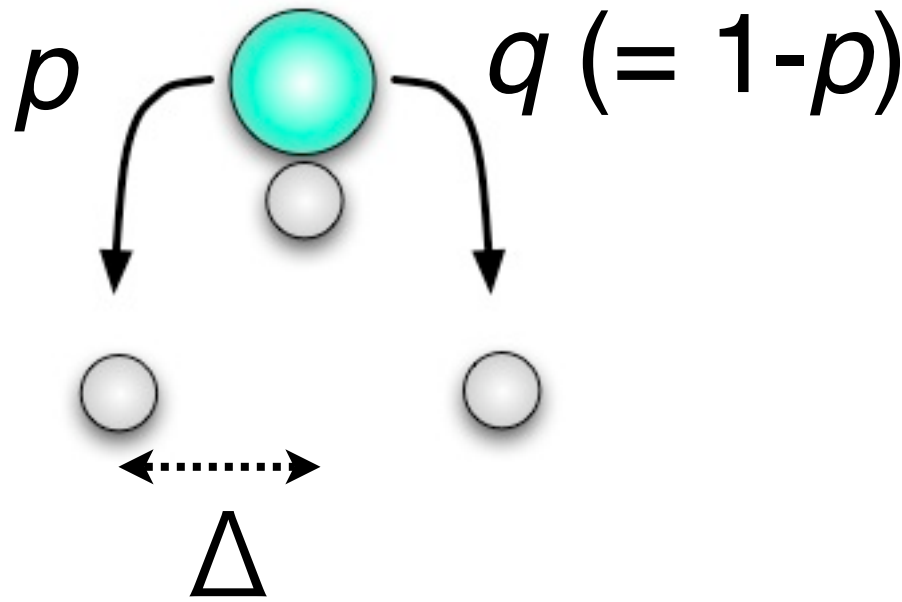


パチンコ と 酔歩(random walk)



釘にN回衝突した後、下の箱に入る確率はN=5の場合以下ようになります。このとき、釘に衝突して右に行く確率と左に行く確率は同じだとしてます。

パチンコ と 酔歩(random walk)



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

左右左右左右左右左右左右左右: $N! = 15!$

左左左左左左左左右右右右右右右右: $r! = 8! (N-r)! = 7!$

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

二項分布

左に行く確率を p , 右に行く確率を $q (= 1-p)$ とします。また、左右への移動距離は Δ とします。 N 回の衝突のうち、 r 回左に行けばその位置は $(N-2r)\Delta$ となります。このときの確率は二項分布であたえられます。その意味は、簡単です。二項分布か N が大きいところでいろんな分布が得られますのでこの分布の意味さえ把握しておけば十分です。

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

r は分布をもつ。(N 回の試行で, r 回左に行く)

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

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

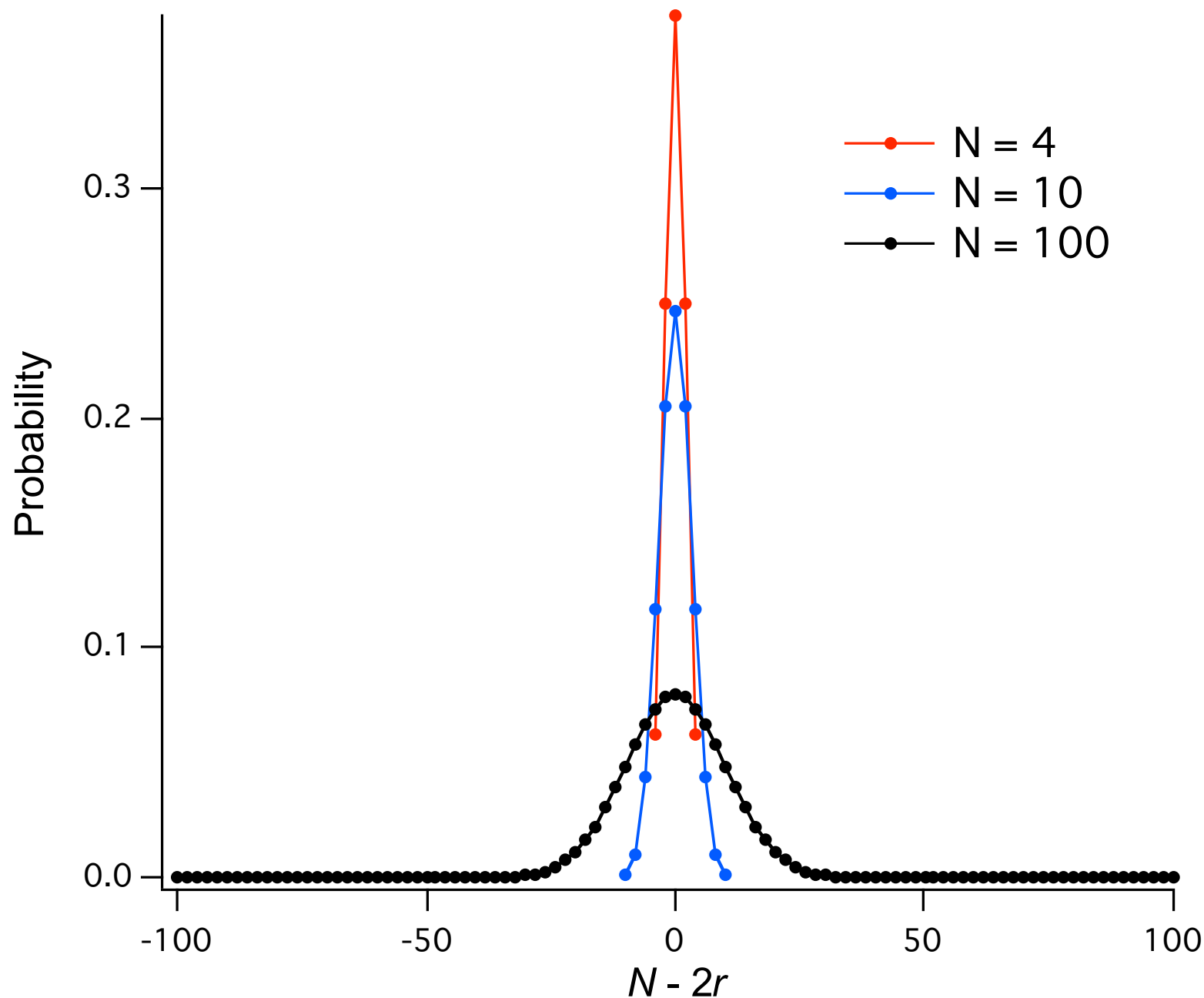
$$(p+q)^N = \sum_{r=0}^N {}_N\mathrm{C}_r p^r q^{N-r}$$

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

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

二項分布の平均(=Np)と分散(=Npq)も簡単に求められます。

N回の試行（衝突）で
玉がいる位置
 $p=1/2$, $\Delta=1$ 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

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

パチンコ玉の位置ですが、 $p=1/2$ の時は、平均が0で、分散が $N\Delta^2$ となります。平均の位置は元の位置で変わらないものの、ばらつき方がNに比例します。試行回数（衝突回数）が増えるほど平均値からのずれが大きくなるといいでしょう。

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

$$1) \quad t = r/N \quad (\text{Law of large numbers})$$

$$2) \quad r : Np = \lambda = \text{const} \quad (\text{Poisson distribution})$$

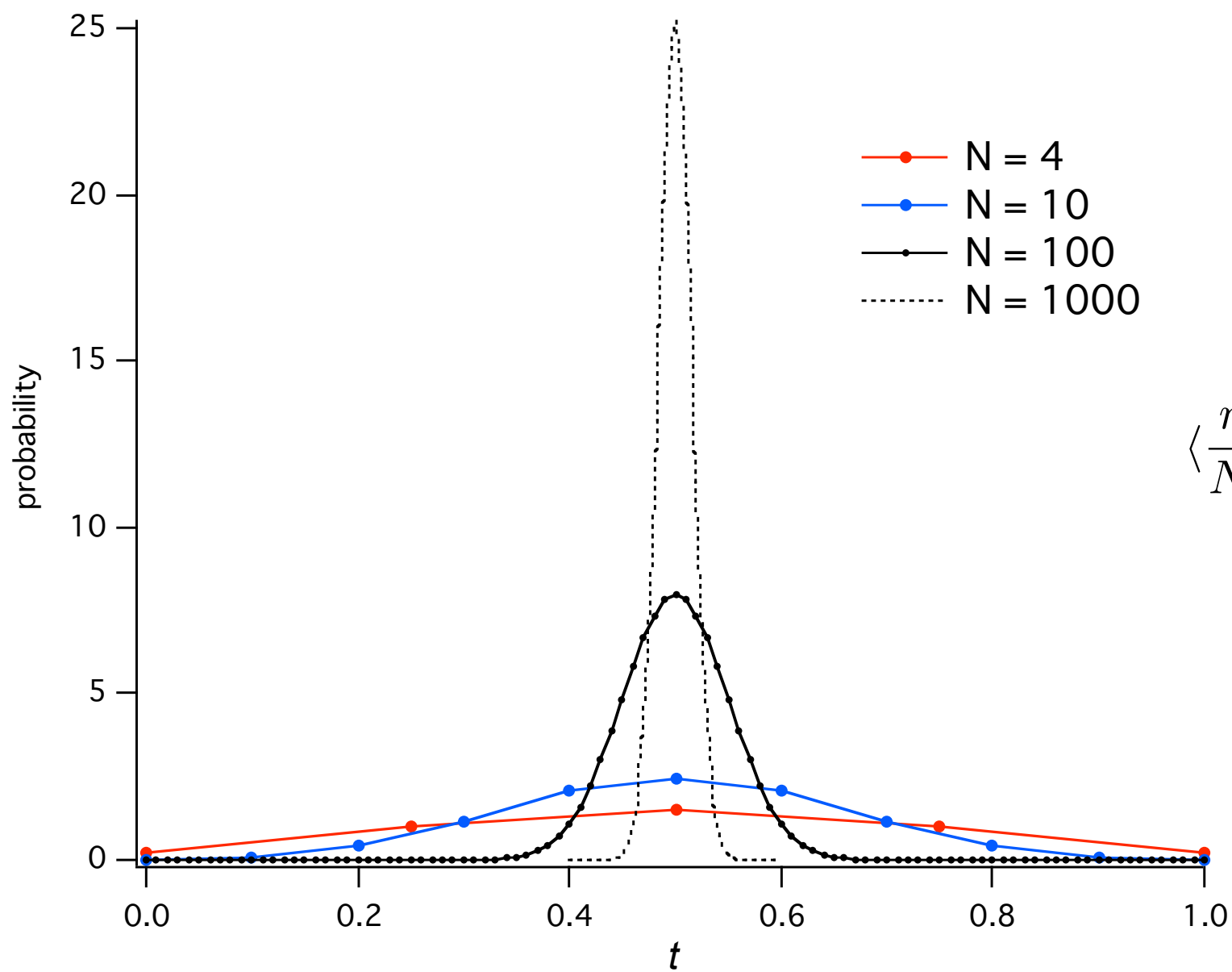
$$3) \quad t = \frac{r - \langle r \rangle}{\sigma_r} \quad (\text{Gauss distribution})$$

Nを無限大にするときに,どのような条件でどの量を考慮するかで、3つの分布にわかれる。

大数の法則

law of large numbers

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



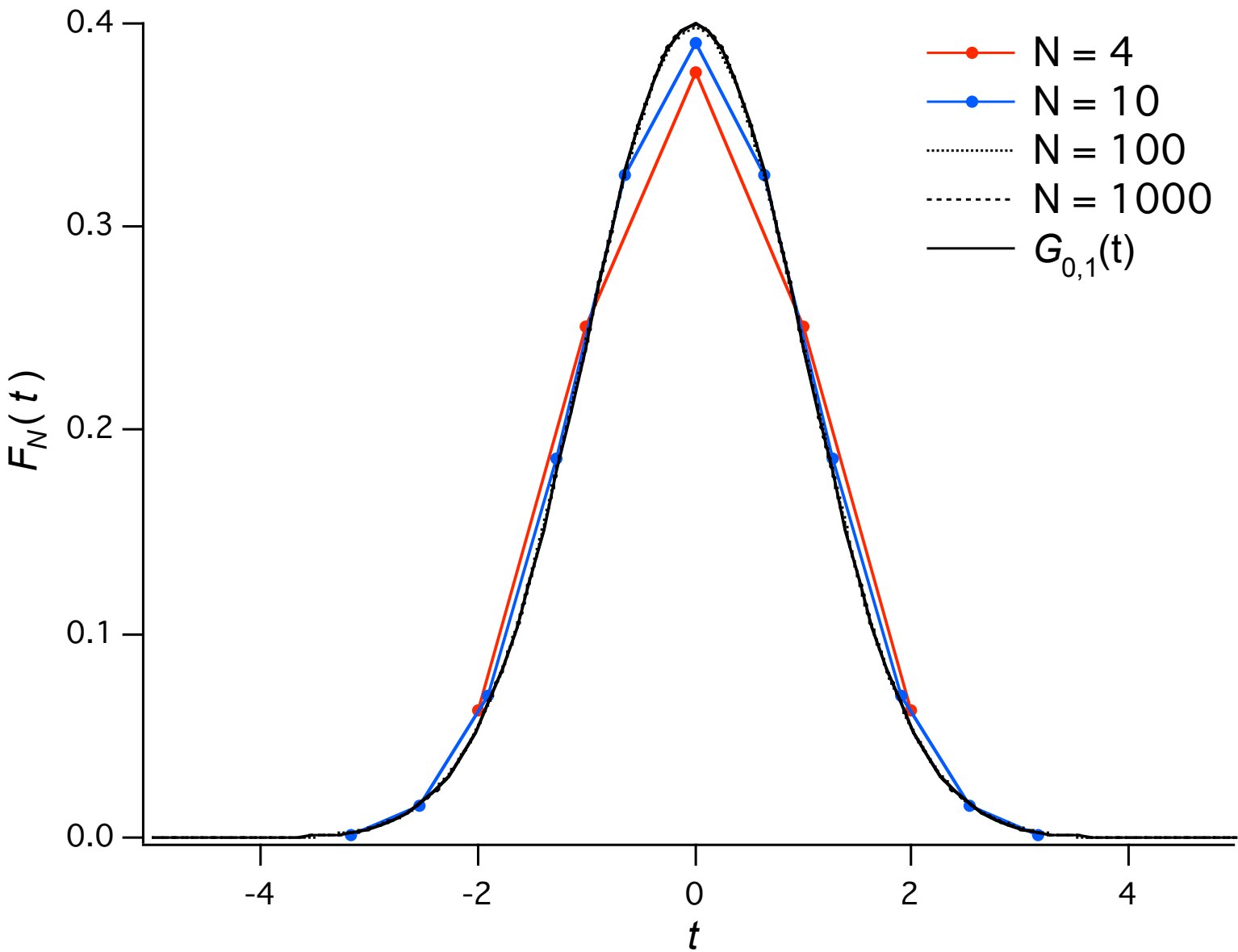
$$\begin{aligned}
 \left\langle \frac{r}{N} \right\rangle &= \frac{\langle r \rangle}{N} = p \\
 \left\langle \frac{r}{N} - \frac{\langle r \rangle}{N} \right\rangle^2 &= \frac{\langle r^2 \rangle}{N^2} - \frac{\langle r \rangle^2}{N^2} \\
 &= \frac{pN + N(N-1)p^2}{N^2} - \frac{N^2 p^2}{N^2} \\
 &= \frac{pq}{N}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

N回の衝突でr回左にいく確率t (= r / N)は、その平均値はpですが、分布の広がりhはNに反比例して、小さくなります。Nが無限大では、 $\delta(t - p)$ となります。

中心極限定理

$$\lim_{N \rightarrow +\infty} t = \frac{r - \langle r \rangle}{\sigma_r} = \frac{r - Np}{\sqrt{Npq}}$$

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



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

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

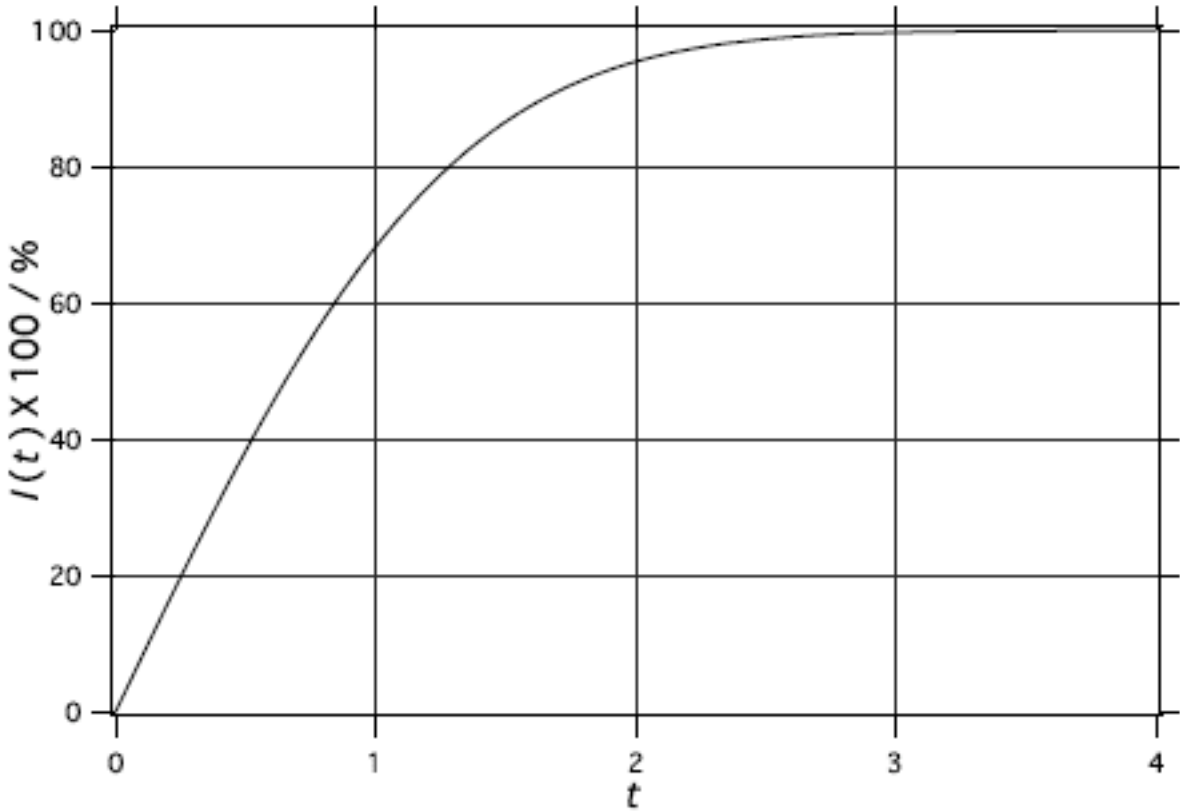
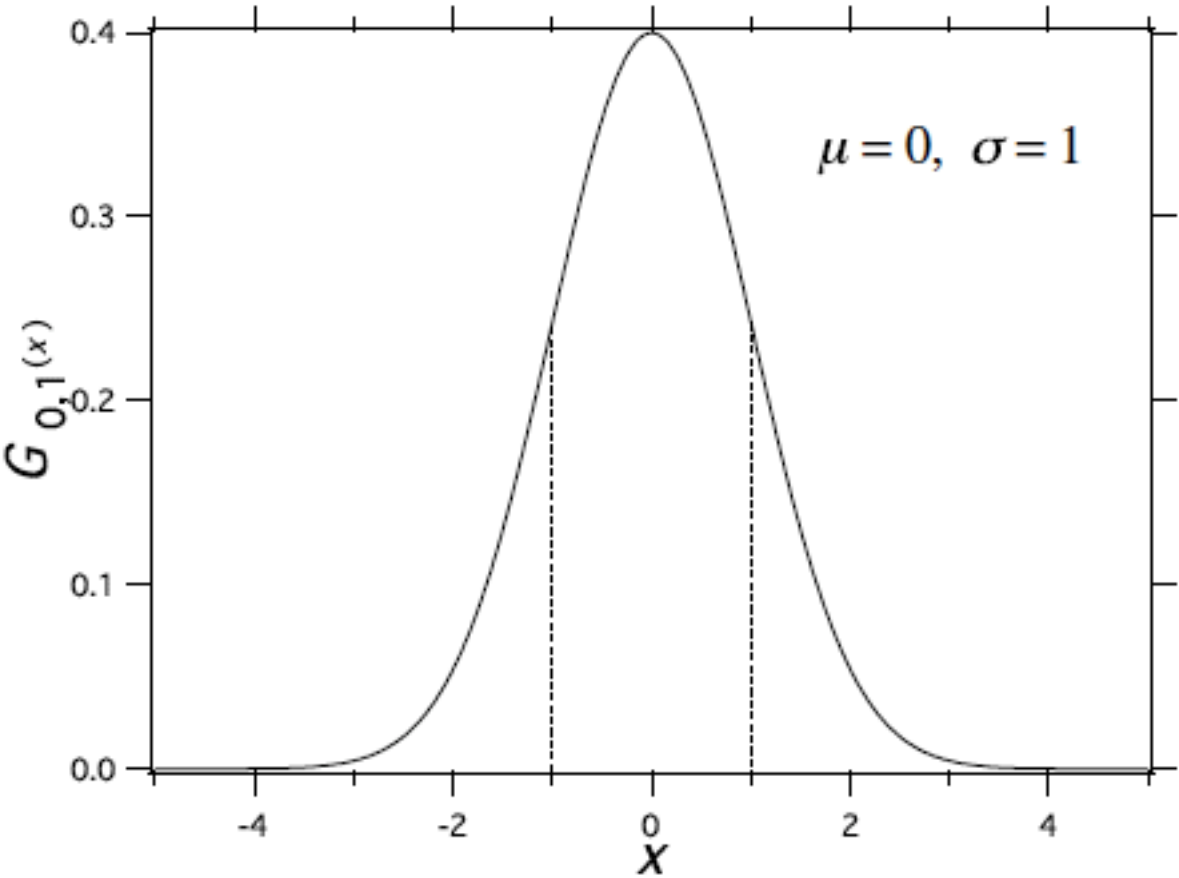
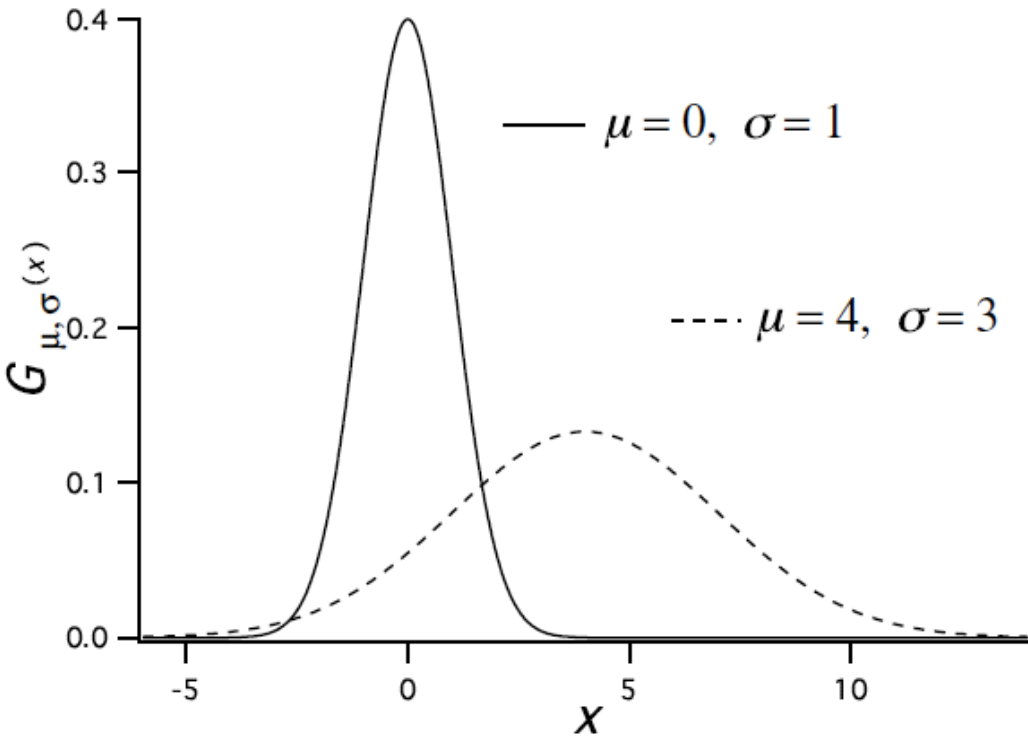
ガウス分布
(正規分布)

rの分布から平均を差し引き、それを分散の平方根で規格化したものは、平均値0、分散1のガウス分布になる。パチンコ玉の平均位置からのズレをNとともに広がる分散で規格化すればガウス分布になることを意味します。pの値に依らないことにも注意して下さい。

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

平均: μ

分散: σ^2



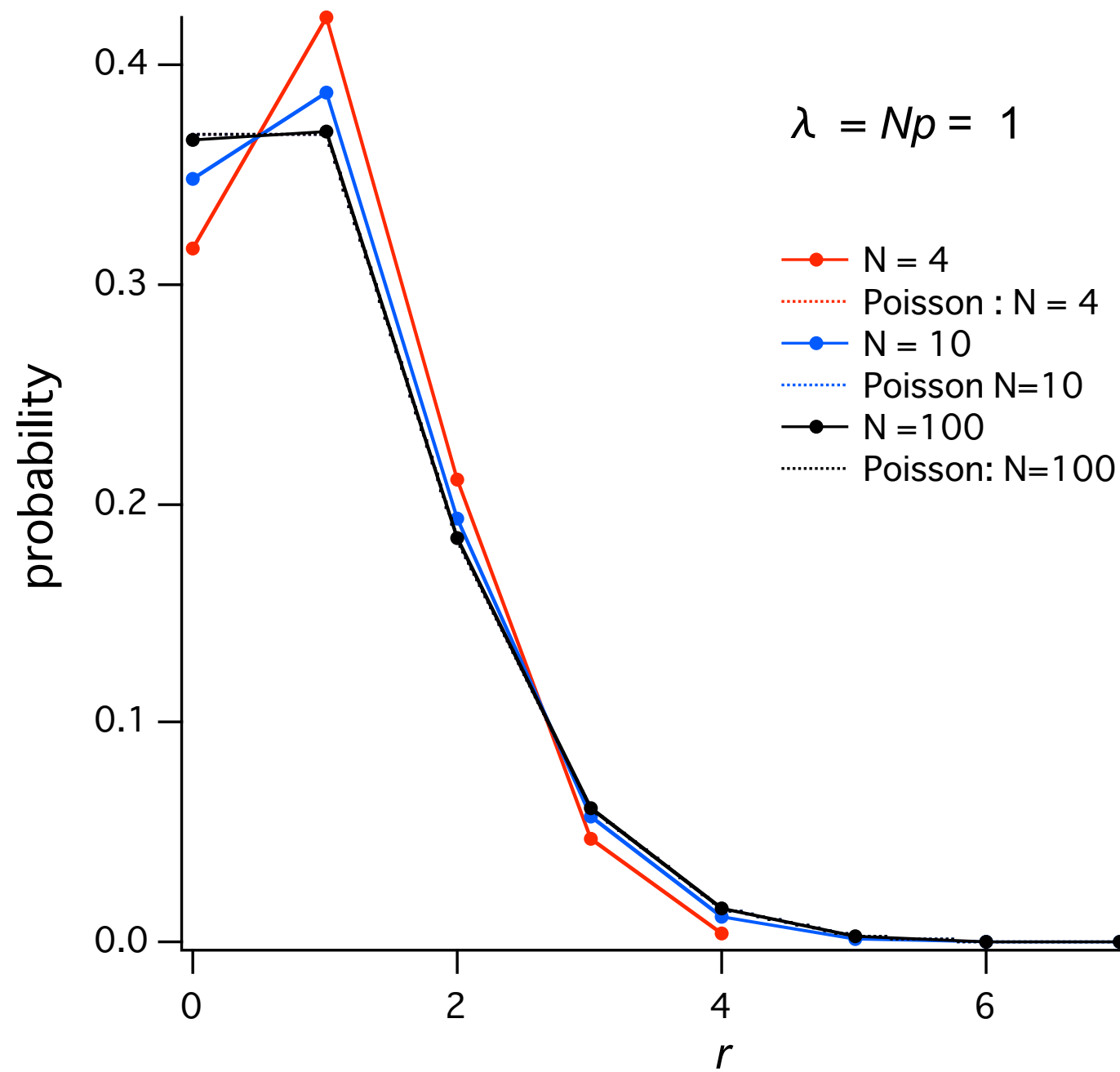
t	0	0.674	1.0	1.5	1.645	1.960	2.576	3.0	3.5	4.0
$I(t) / \%$	0	50.0	68.3	86.6	90.0	95.0	99.0	99.7	99.95	99.99

ガウス分布は、誤差を扱う際に常にでてくる分布である。平均は μ で分散は σ^2 で与えられる。分布がガウス分布である時平均値から $\pm\sigma$ にある確率は68.3%, $\pm1.645\sigma$ にある確率は90%, $\pm1.960\sigma$ にある確率は95%, $\pm2.576\sigma$ にある確率は99%である。信頼性の議論でこの値は重要である。

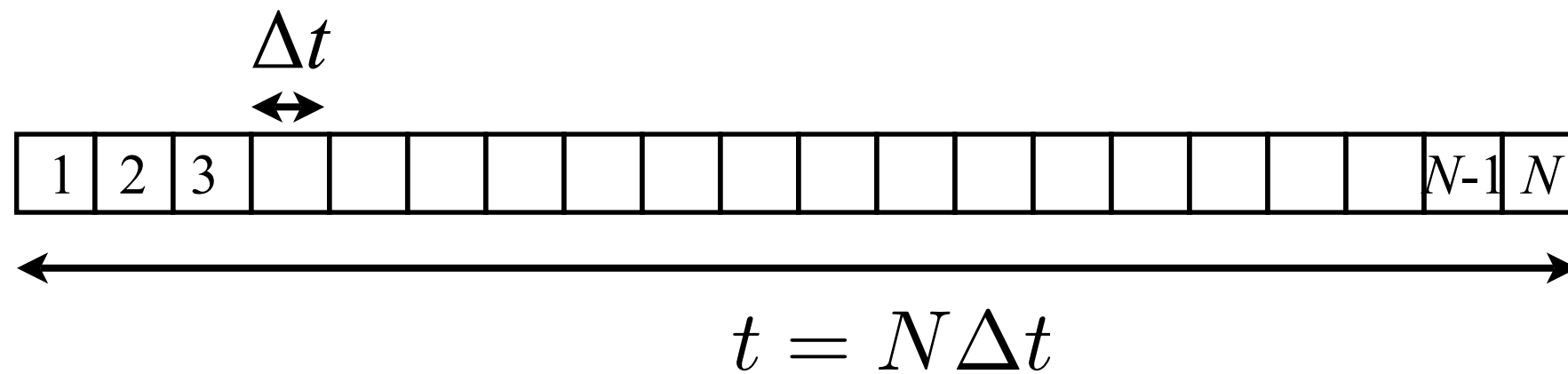
$$\lim_{N \rightarrow +\infty}$$

$$Np = \lambda = \text{const.}$$

$$B_{N,p} \rightarrow P_{\lambda}(r) = \frac{\lambda^r e^{-\lambda}}{r!}$$



Poisson distribution and rare events



The probability that an event occurs in Δt is equal to $\lambda \Delta t$, where λ is the rate of the event. The probability that the events occur r times between $t = 0$ and $t = t$ is given by binomial distribution

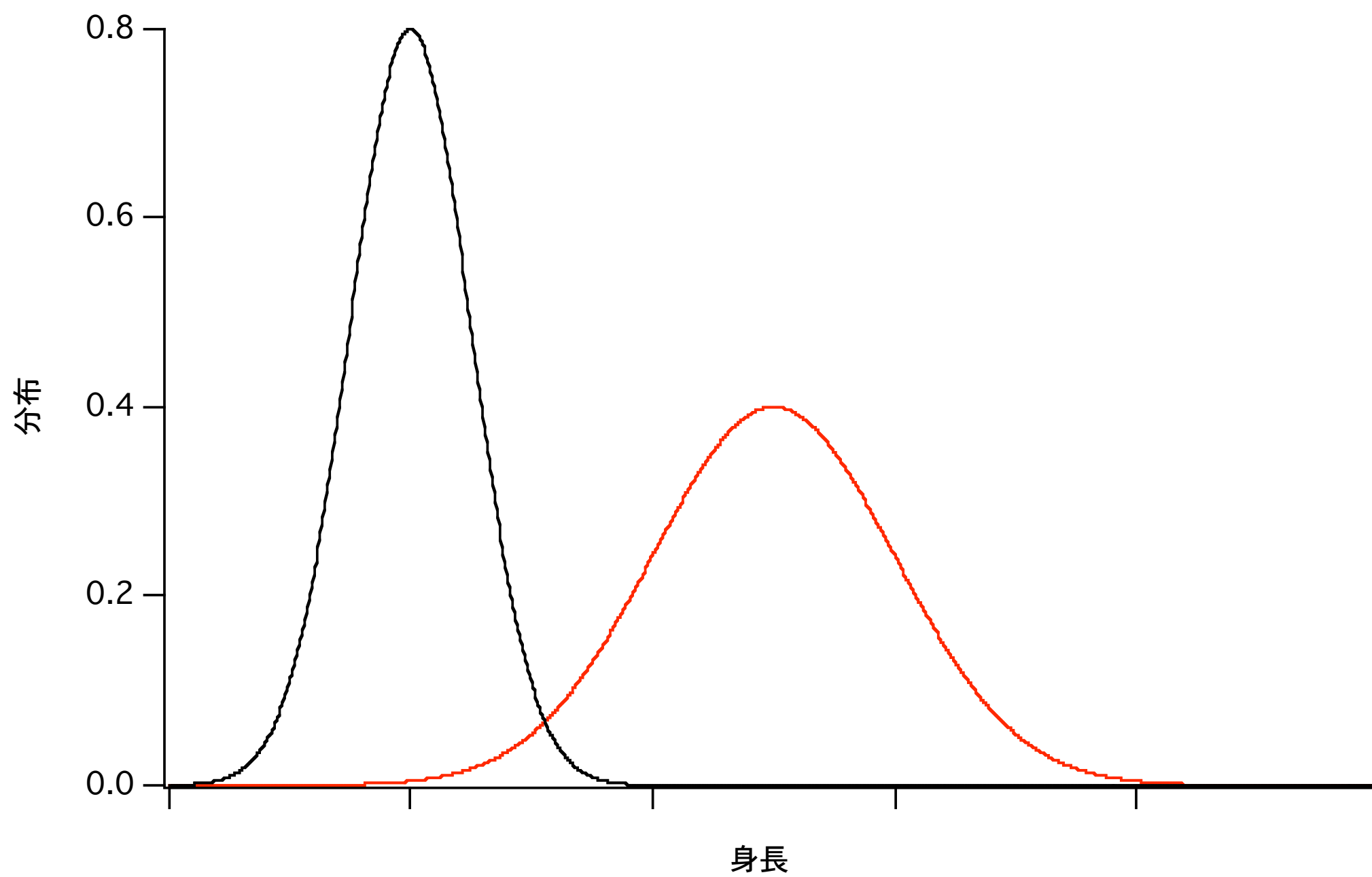
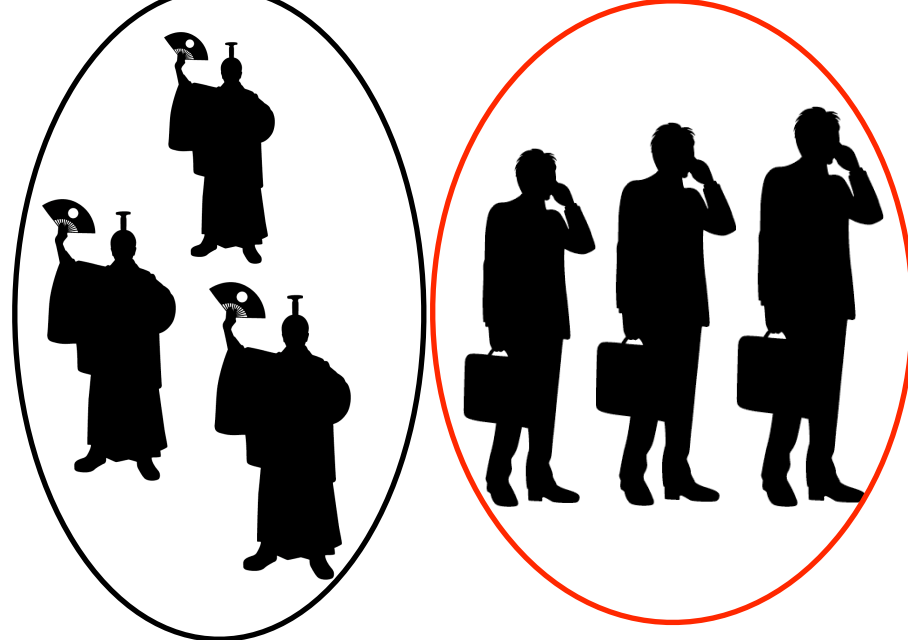
$$\begin{aligned}
 P_{\lambda}(r) &= \frac{N!}{r!(N-r)!} (\lambda \Delta t)^r (1 - \lambda \Delta t)^{N-r} \\
 &= \frac{N!}{r!(N-r)!} \left(\frac{\lambda N \Delta t}{N} \right)^r \left(1 - \frac{\lambda N \Delta t}{N} \right)^{N-r} \\
 &= \frac{(\lambda t)^r}{r!} \frac{N(N-1)\dots(N-r+1)}{N^r} (1 - \lambda t/N)^{-r} (1 - \lambda t/N)^{-(N-r)} \\
 &= \frac{(\lambda t)^r}{r!} \underbrace{1(1 - \frac{1}{N})(1 - \frac{2}{N})\dots(1 - \frac{r-1}{N})}_{\simeq 1} \underbrace{(1 - \lambda t/N)^{-r}}_{\simeq 1} \underbrace{\left[(1 - \frac{\lambda t}{N})^{-\frac{N}{\lambda t}} \right]^{-\lambda t}}_{\simeq e} \\
 &= \frac{(\lambda t)^r}{r!} e^{-\lambda t} \quad \rightarrow \text{Poisson distribution}
 \end{aligned}$$

日本人成年男性の平均身長の推移

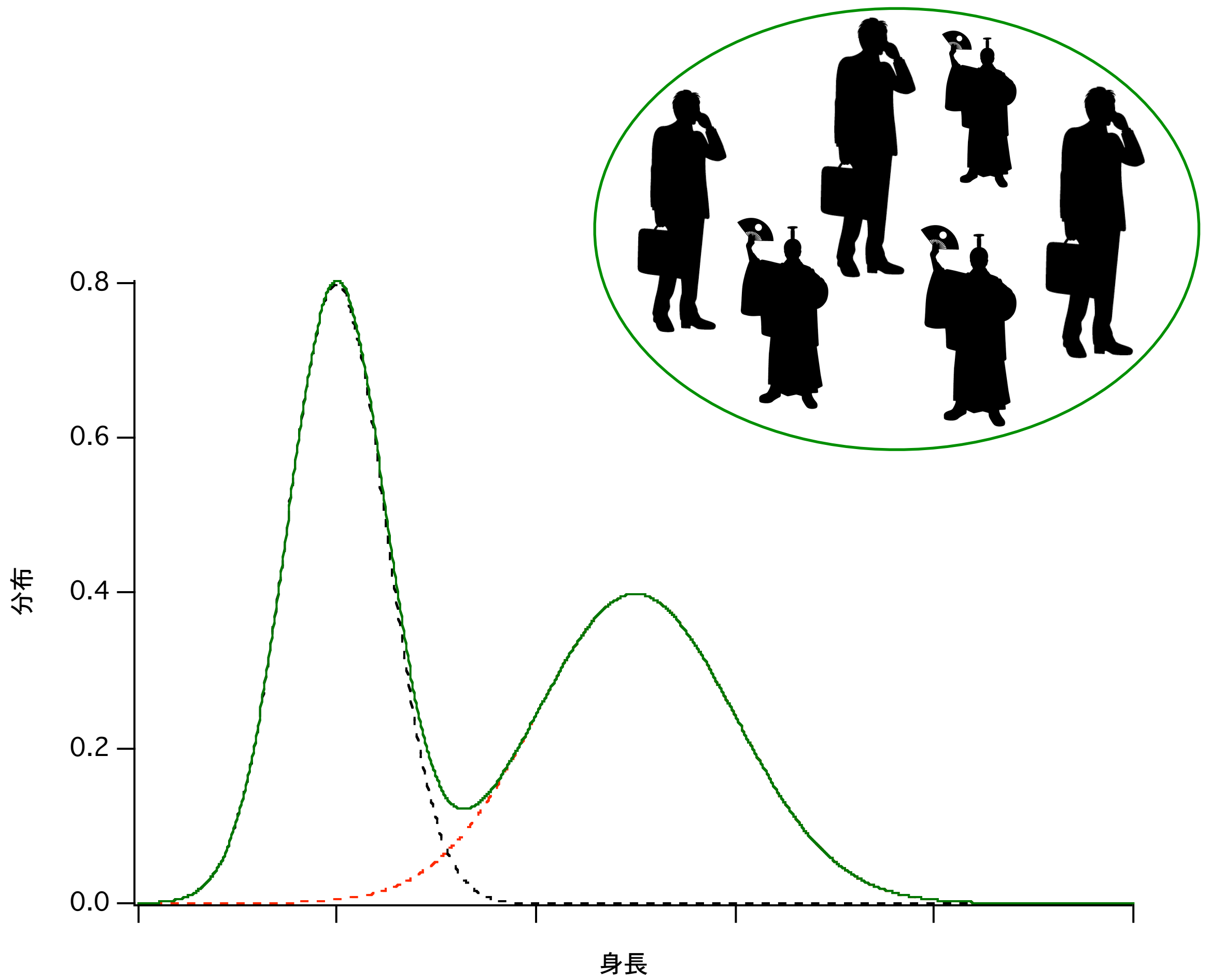
縄文時代	156cm
弥生時代初期	156cm
弥生時代末期	160.5cm
古墳時代	160.5cm
14世紀	157cm
16世紀	157cm
18世紀	155.5cm
1901年	157cm（一説では155cm）
2000年	170.8 cm



誤差の伝播について考えます。江戸時代の成人男子と現代の成人男子の身長を考えます。



それぞれの母集団は、ある平均と分散をもつガウス分布に従うとします。



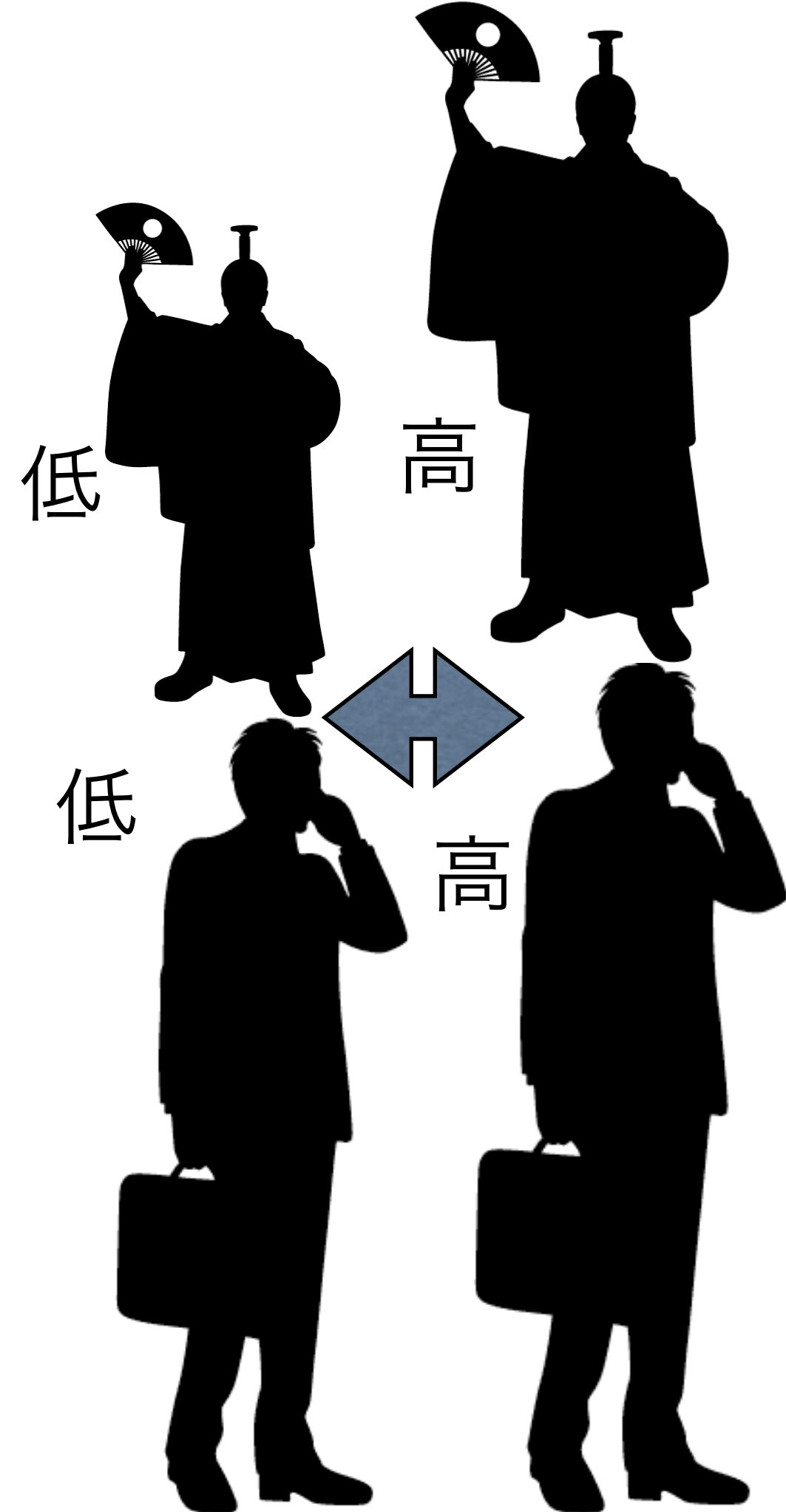
両集団をひとつの母集団として分布をとると、フタこぶの（すなわち二つのガウス分布の和）となります。

和の分布

トーテムポール



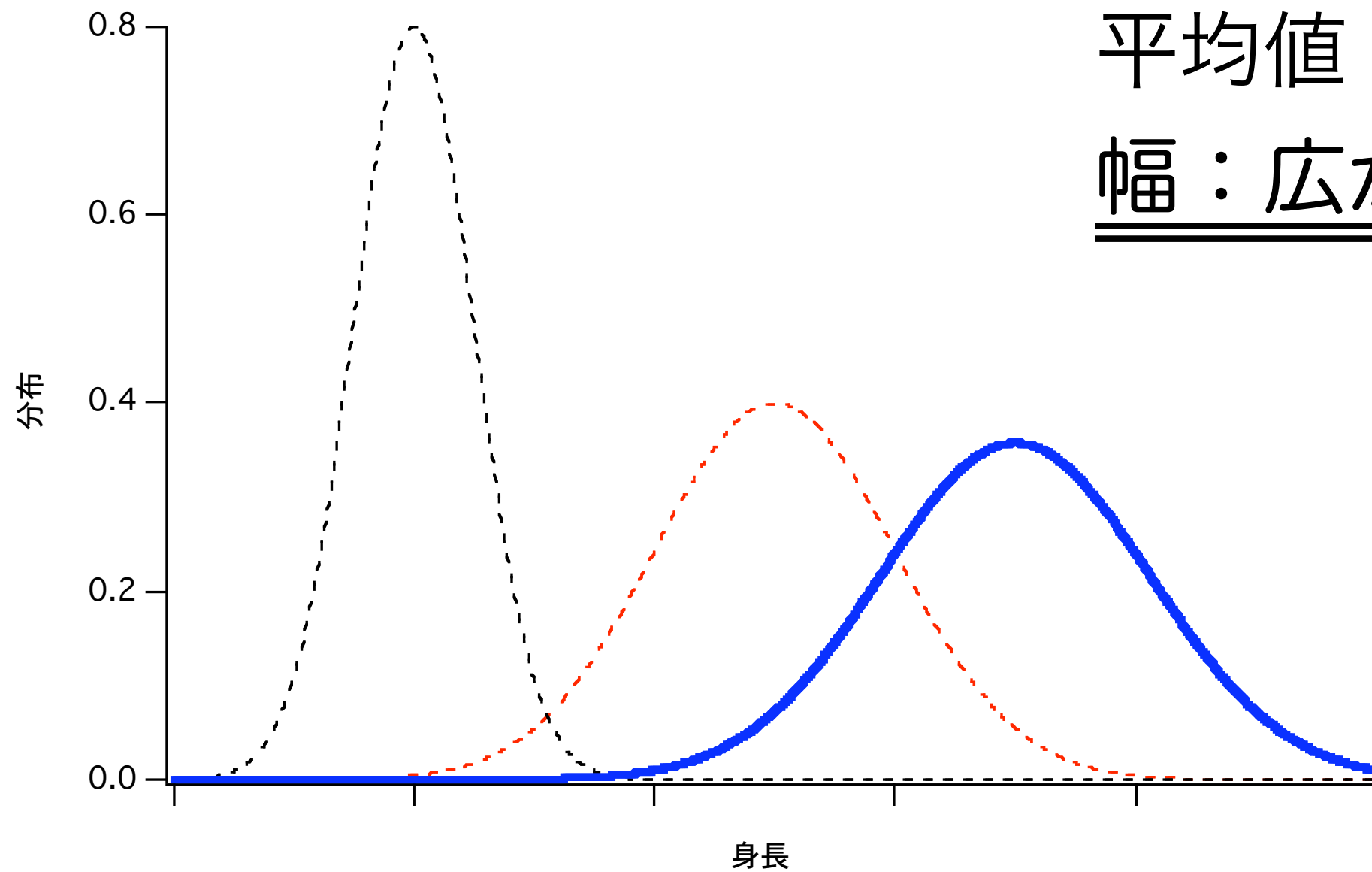
小針アキ宏 確率・統計入門
岩波書店 1973



和の分布はどうなるでしょうか。これは、先ほどの例とはことなり現代人の上に江戸時代の人をのせたトーテムポールの長さの分布になります。身長の高い人どうしと低い人同士の差は元の分布の広がりよりも大きくなることが期待されます。

正規分布 (ガウシアン)

平均値：和
幅：広がる



事実、平均値はそれぞれの和となり、幅は広がります。

$$x \pm \delta x, y \pm \delta y, \dots$$

$$q = q(x, y, \dots)$$

$$\delta q = \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)_{x,y,\dots,z}^2 (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)_{x,y,\dots,z}^2 (\delta y)^2 + \dots \left(\frac{\partial q}{\partial z}\right)_{x,y,\dots,z}^2 (\delta z)^2}$$

どの程度広がるのかは、数学的にもとめることができますが、結果のみここに示します。ある測定値の平均と分散（あるいはエラーバー）があり、その関数（和でも差、積や対数等なんでもでもよい）の誤差 δq は左のようになります。

$$x \pm \delta x, y \pm \delta y$$

$$q = q(x, y) = x + y$$



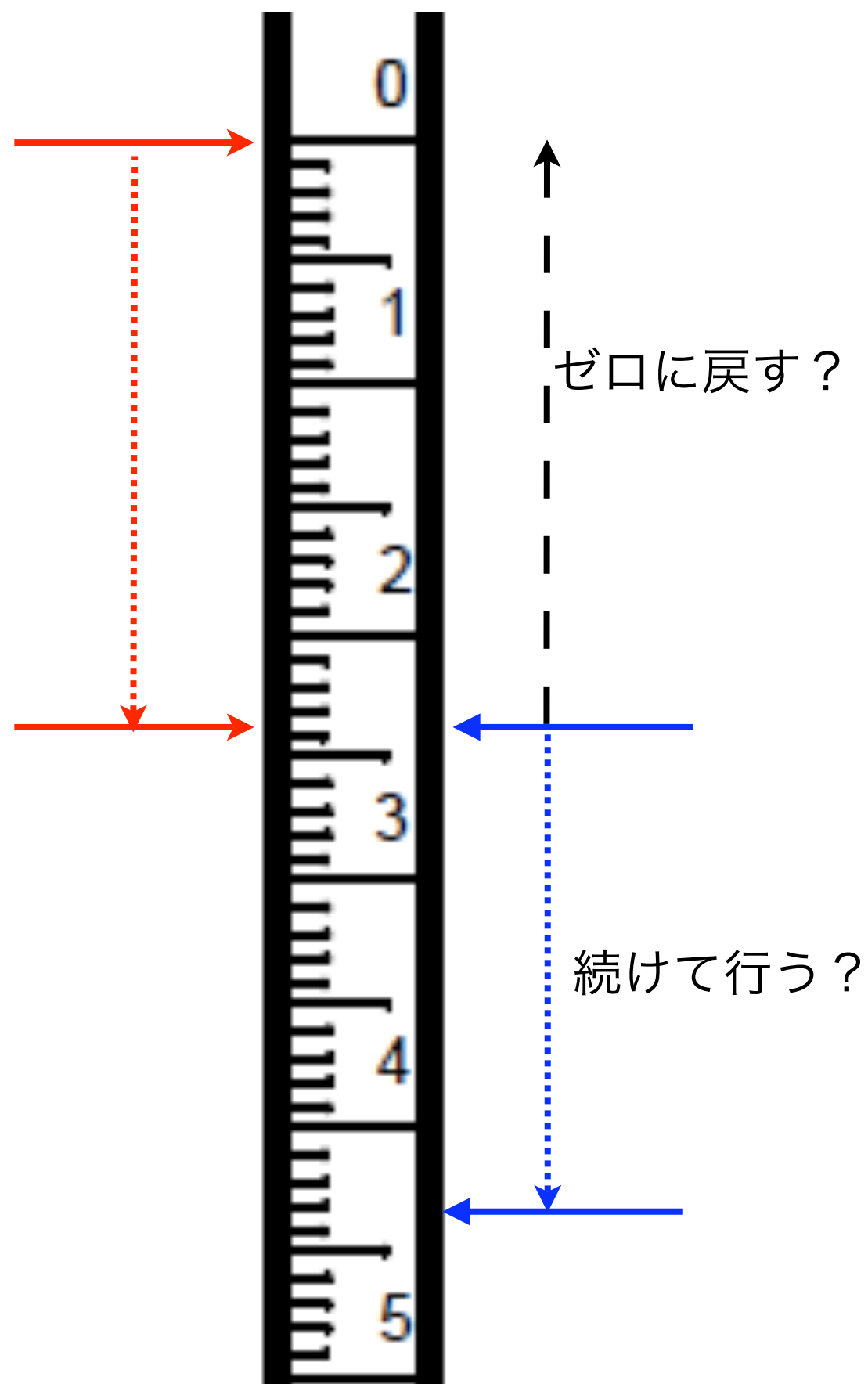
$$x = 10 \pm 2 \text{ g} \quad : \text{ネタ}$$

$$y = 20 \pm 3 \text{ g} \quad : \text{シャリ}$$

$$q = x + y = 30 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \delta q &= \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 (\delta y)^2} \\ &= \sqrt{2^2 + 3^2} = 3.60.. \simeq 4 \text{ g} \end{aligned}$$

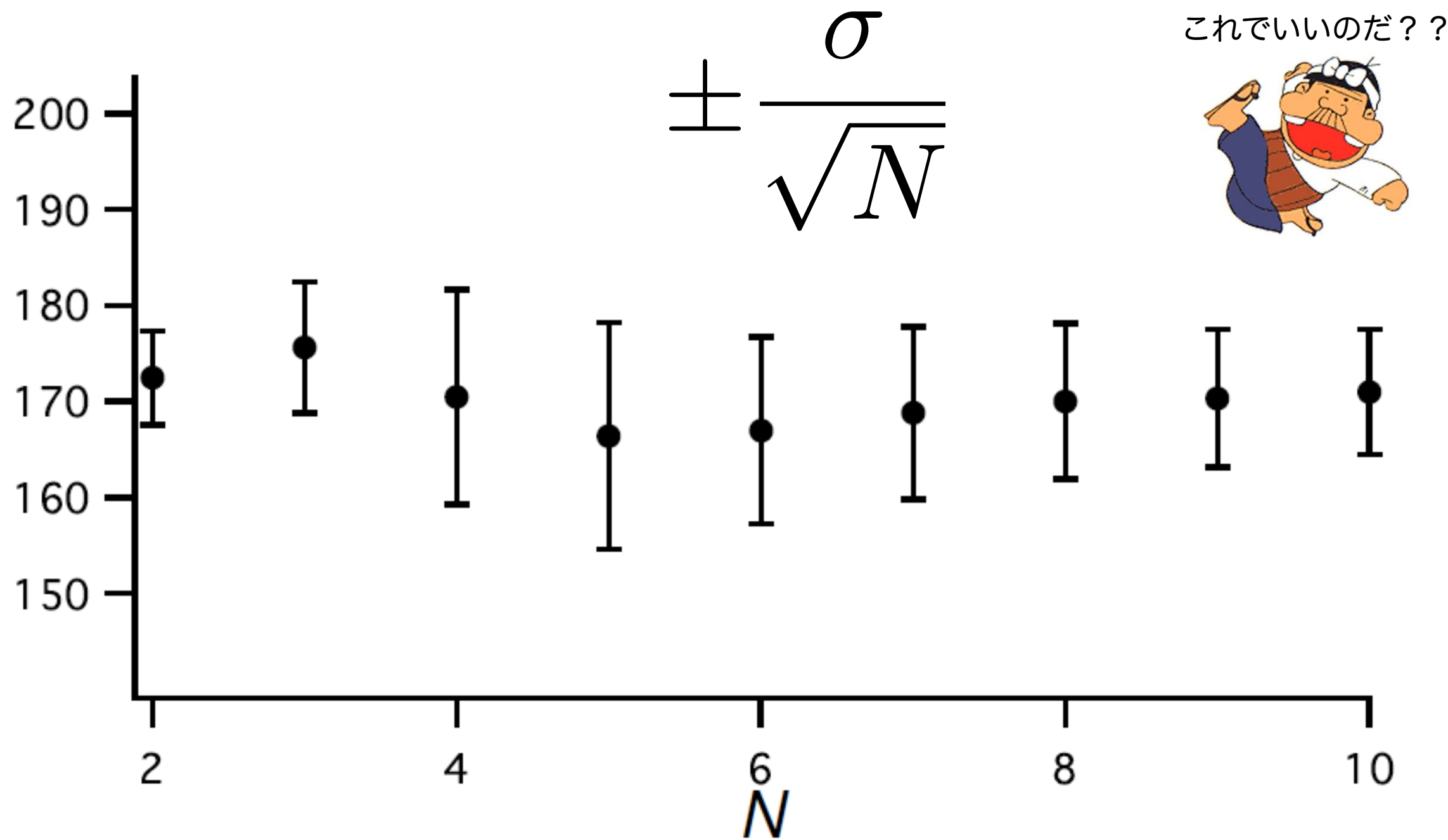
和の例をあげましょう。

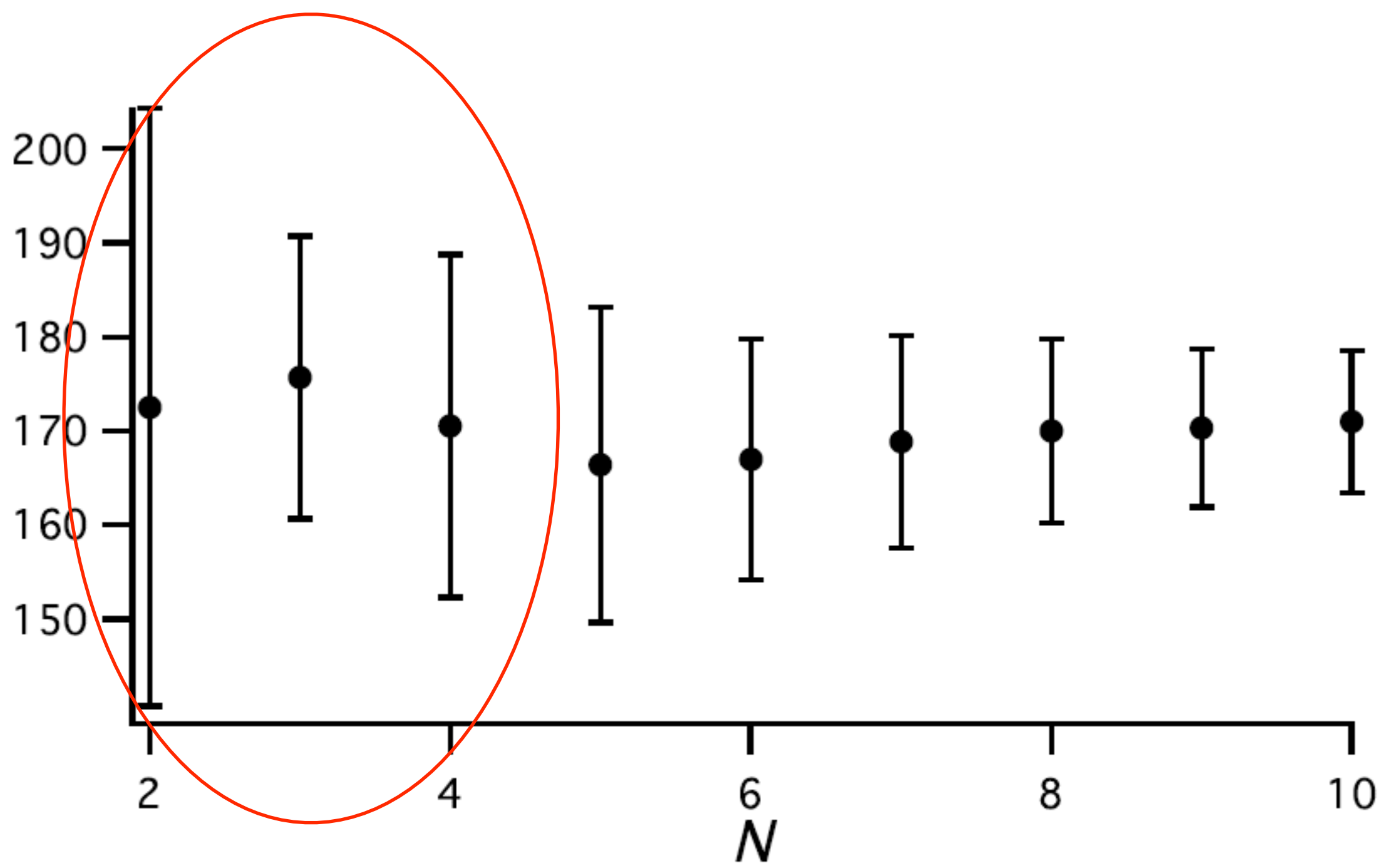


$$\begin{aligned} q &= x - y \\ \delta q &= \sqrt{\left(\frac{\partial q}{\partial x}\right)^2 (\delta x)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y}\right)^2 (\delta y)^2} \\ &= \sqrt{(\delta x)^2 + (\delta y)^2} \end{aligned}$$

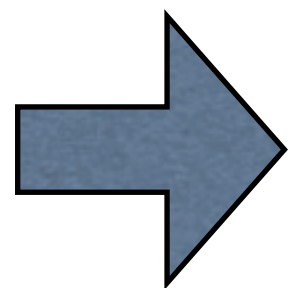
差の例をあげましょう。
ビュレットによる滴定の際、1回目の測定はゼロからはじめるとして、その次の2回目の測定はゼロに戻して測定するのがいいのか？それとも続けておこなうのがいいのでしょうか？いずれにせよ滴定前後のでの読み取り誤差は伝播して、誤差は増えます。（相殺することはありません。）

測定回	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実験 1	76.0	75.5								
実験 2	80.0	81.1	80.5							
実験 3	3.20	3.32	3.20	3.28	3.22					
実験 4	175	170	182	155	150	170	180	178	173	177

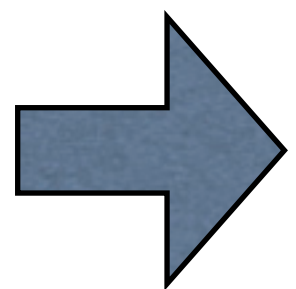




- 平均値
- ばらつき（不偏分散 u ）はあまり実験回数で変わらない。



実験回数をこなしてないのに
再現性を評価できるのか？



どこまで手抜きできるのか？
少ない実験回数で正確に
再現性をもとめることができる？

Studentの t 分布

Student(W. S. Gosset)の t 分布

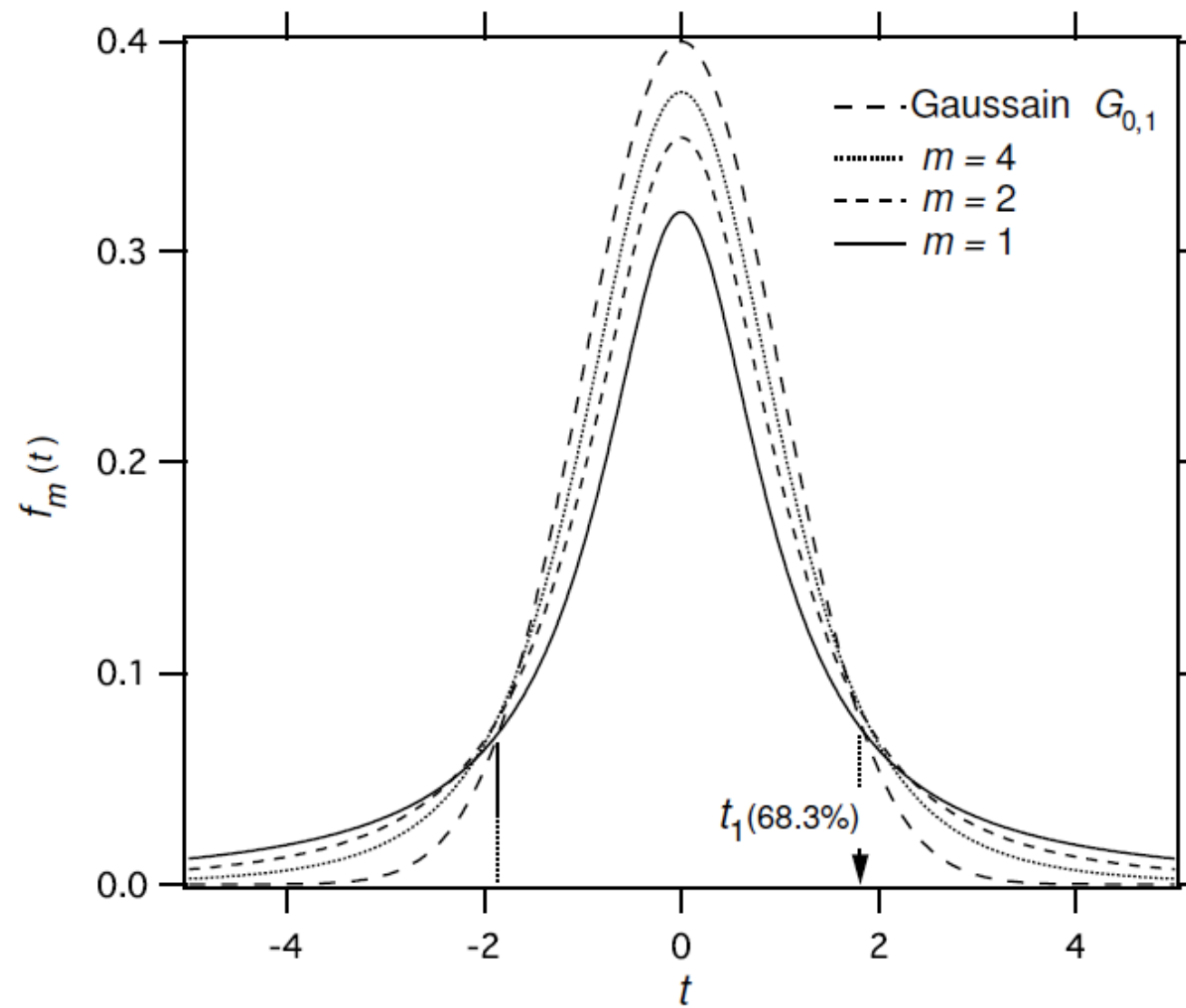


図 6.7: Student の t 分布。自由度 m が小さいときは分布の幅は広がる。 m が無限大の時, $f_m(t)$ はガウス分布 $G_{0,1}(t)$ に一致する。

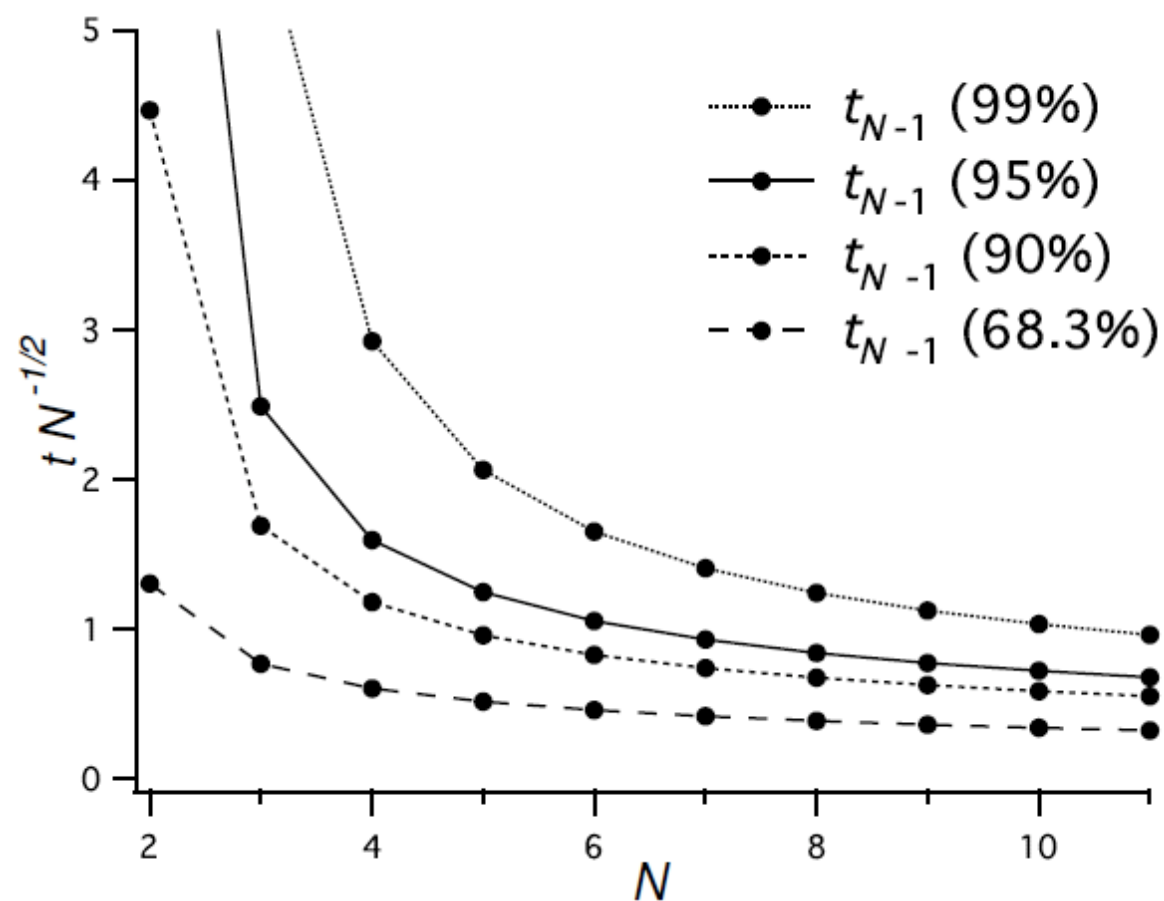
$$f_m(t) = \frac{\Gamma(\frac{m+1}{2})}{\sqrt{m\pi}\Gamma(\frac{m}{2})} \left(1 + \frac{t^2}{m}\right)^{-(m+1)/2}$$

実験回数の少ない時は信頼性が乏しいことを考慮したStudent(W.S. Grossのペンネーム) の分布を使います。

この式が最重要ポイント !!

$$x(\text{measured}) = \bar{x} \pm t_{N-1}(z\%) \frac{u}{\sqrt{N}}$$

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad u = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (6.30)$$



N 個の測定値からエラーバーを求める式を示しておきましょう。 $t_{(N-1)}/\sqrt{N}$ は、下図にあるように N が3-5あたりで一定値となっています。このことは、実験を3-5回行えばその再現性は確定することと対応しています。

例：N = 5, 95%信頼区間

	x_i	$(x_i - \langle x \rangle)^2$	
data1	175	73.96	
data2	170	12.96	
data3	182	243.36	
data4	155	129.96	
data5	150	268.96	
合計	832	729.2	<u>2.776</u>
	166.4	13.501852	37.48114

$\langle x \rangle$

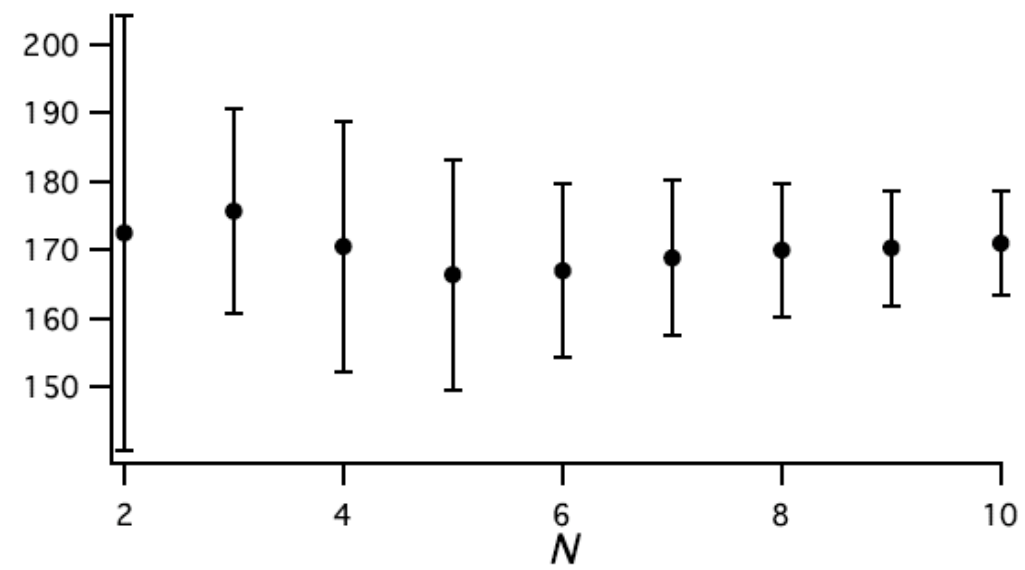
$u =$

$$[\sum_i (x_i - \langle x \rangle)^2 / (N-1)]^{1/2}$$

$$t_{N-1}(95\%)u/\sqrt{N}$$

166.4 ± 37.5 → 170 ± 4

自由度 (N-1)	標本数 (N)	$t_{N-1}(z\%), z(\%):$ 信頼度			
		68.3%	90%	95%	99%
		$P(\text{有意水準}), \text{両側検定}$			
		31.7%	10%	5%	1%
1	2	1.837	6.314	12.706	63.657
2	3	1.321	2.920	4.303	9.925
3	4	1.197	2.353	3.182	5.841
4	5	1.141	2.132	<u>2.776</u>	4.604
5	6	1.110	2.015	2.571	4.032
6	7	1.090	1.943	2.447	3.707
7	8	1.077	1.895	2.365	3.500
8	9	1.066	1.860	2.306	3.355
9	10	1.059	1.833	2.262	3.250



実際に、エラーバーを求める方法を示しましょう。スプレッドシートで行います。平均値を出し、平均値からのずれの二乗の和から、不偏分散 u を求め、信頼度（そのエラーバーの範囲内に真の値がある確率に相当する。）と実験データの数にしたがい $t_{(N-1)}(z\%)$ の値を表から読み取り、エラーバー $\pm t_{(N-1)}(z\%)u/\sqrt{N}$ を決定します。