

第2回 基本編 2/速度論¹

アレイニウス 等方的に並進運動する分子の分布でArrheniusの式を理解する

目次	
分子の並進運動の速さには分布がある	1
分子間の衝突の頻度にも分布がある	4
アレニウスの式の意味	7
反応速度の測定データと反応機構	8
測定データの回帰分析	11
〔発展〕拡散：反応速度を決めるもう一つの要因	15
〔発展〕機械学習の発展と注意	18
Appendix	20
演習問題	35

今回のチェックリスト

- 気体 A と気体 B が 2 分子間の衝突によって化学反応するとき、A 分子（質量 m_A ）も B 分子（質量 m_B ）も球であり、並進運動のみして、衝突に有効な衝突断面積 S_{AB} でのみ衝突するものとする、その反応に関わる衝突頻度は、温度 T 、活性化エネルギー² E_a 、気体定数 R 、各気体の数密度（ ρ_A, ρ_B ）を用いて

$$\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} S_{AB} \left(1 + \frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \rho_A \rho_B$$

となる（ μ は A 分子と B 分子の換算質量）。この式は、反応速度定数

$$k = C \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

を示すアレニウスの式が、分子の運動状態に依存する項（ボルツマン因子とよぶ）と分子固有の構造（大きさ、質量、衝突断面積）に依存する項（衝突因子とよぶ）で構成されることを説明する。

- 反応の次数は、反応速度を計測したデータで決定される。例えば、 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ の反応速度を計測すると、A のモル濃度 $[A]$ にも B のモル濃度 $[B]$ にもそれぞれ比例して変化する（A, B について 1 次で、全体で 2 次の反応という）もあれば、 $[A]$ に依存せずに $[B]$ のみに比例する場合（A について 0 次で、B について 1 次で、全体で 1 次の反応という）もある³。データについては、回帰分析（特に直線回帰）を用いて、既存の機構で説明できるか新しい機構が必要かを評価する。

分子の並進運動の速さには分布がある

反応容器の中の気体分子は 3 次元空間を並進運動している（第 1 回 p.3 欄外参照）が、運動エネルギーが小さいものから大きなものまで分布があ

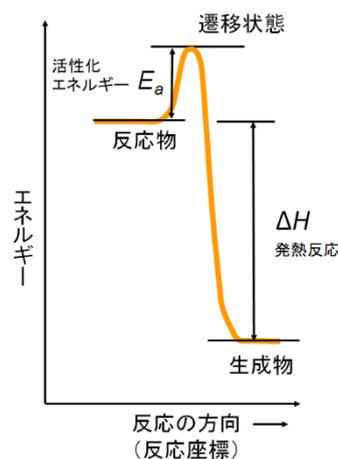
¹ 化学の基本第 2 回は、「基礎化学実験（反応と平衡）」の振り返りにあてよう。大沢文夫先生流の、自然科学を極める三つの極意のうちの一つ「速度論」の基本を解説する。思考を「(時間に沿って) どっと動かして」、途中過程も追いながら現象を理解したいという姿勢がポイントである。

大沢文夫「手作り統計力学」(名古屋大学出版会) p.66



² 活性化エネルギー：

物質が化学結合を組み換える際、不安定な状態（遷移状態）を経由する。反応物（基底状態）から遷移状態までのエネルギー差が正反応の活性化エネルギーである。逆反応の活性化エネルギーは、生成物（基底状態）から遷移状態までのエネルギー差（下図の $E_a - \Delta H$ ）に相当する。



³ 有機化学の置換反応や脱離反応、錯体の配位子交換反応では、2 次反応のものも 1 次反応のものもある（第 9 回や第 10 回で後述する）。

る。分子間の化学反応には衝突を考える必要があり、各分子の速さが重要であるため、分子の速さの分布⁴ (図2-1) と平均速さを最初に考えよう。

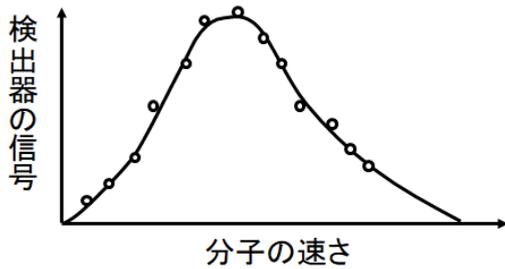


図2-1 分子の速さ u の分布を示す実験データの概形。釣り鐘型ではなく、右にすその広い形となる。実験データは、マクスウェルボルツマン分布のグラフ

$$F(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} u^2 \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T} \right)$$

によくあう (m, k_B, T はそれぞれ分子の質量, ボルツマン定数, 温度)。

ある分子1個の速度 \vec{u} は x 軸方向速度 u_x , y 軸方向速度 u_y , z 軸方向速度 u_z に分解でき, $h(u_x, u_y, u_z) du_x du_y du_z$ を, u_x と $u_x + du_x$, u_y と $u_y + du_y$, u_z と $u_z + du_z$ の間に速度成分をもつ分子の割合 (あるいは, ある分子がそういう速度成分をもつ確率) とする。Maxwell^{マクスウェル}によれば, 3つの軸方向のそれぞれの確率分布は互いに独立であると仮定できる⁵。したがって, 3方向のそれぞれの確率分布を f とすると

$$h(u_x, u_y, u_z) = f(u_x) f(u_y) f(u_z) \quad (2.1)$$

と表せる。 $\vec{u} \cdot \vec{u} = u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ および $f(u_x), f(u_y), f(u_z)$ が同じ形の確率分布であることを用いて, $f(u_x)$ を求めよう⁶。

原子や分子の並進運動は等方的で, $h(u_x, u_y, u_z)$ は速さ u にのみ依存するとみなせる。よって, 式(2.1)は

$$g(u) = h(u_x, u_y, u_z) = f(u_x) f(u_y) f(u_z) \quad (2.2)$$

とかける。左辺と右辺で対数をとると⁷

$$\ln g(u) = \ln f(u_x) + \ln f(u_y) + \ln f(u_z) \quad (2.3)$$

これを u_x について偏微分すると

$$\left(\frac{\partial \ln g(u)}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} = \frac{d \ln f(u_x)}{du_x} \quad (2.4)$$

式(2.4)の左辺は⁸

$$\left(\frac{\partial \ln g(u)}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} = \frac{d \ln g(u)}{du} \left(\frac{\partial u}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} = \frac{d \ln g(u)}{du} \frac{u_x}{u} \quad (2.5)$$

である。したがって, 式(2.4)に式(2.5)を代入すると

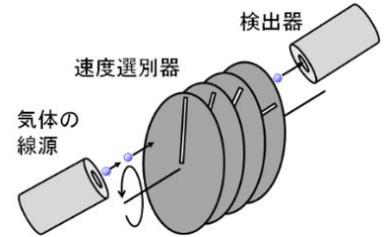
$$\frac{d \ln g(u)}{du} = \frac{d \ln f(u_x)}{u_x du_x} \quad (2.6)$$

$f(u_x), f(u_y), f(u_z)$ が同じ形の確率分布であるとみなせるため

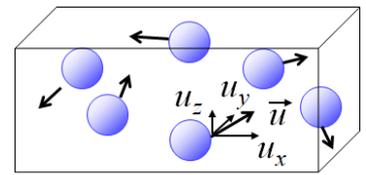
$$\frac{d \ln g(u)}{du} = \frac{d \ln f(u_x)}{u_x du_x} = \frac{d \ln f(u_y)}{u_y du_y} = \frac{d \ln f(u_z)}{u_z du_z} \quad (2.7)$$

式(2.7)において, u_x, u_y, u_z は互いに独立だから, どの項も同じ定数にならない⁹。この定数を Γ とすると

⁴ ちょうどよい速さのガス状の原子・分子だけが通過できるようにスリットが入った一組の回転円盤 (速度選別器) を使って, 実験的に原子・分子の速さの分布を計測できる。



⁵ 後に, この仮定は正しいことが証明された。この仮定と遷移状態 (および活性化エネルギー) の概念だけで, アレニウスの式に説明が与えられることは, 統計力学の偉大な功績の一つだと豊田は考えている。



⁶ 式(2.1)を u_x のみの(常)微分方程式へ構成することがポイントである。

⁷ いきなり u_x で微分すると u_y, u_z の項が残るので, まず両辺で対数をとる。

⁸ 式(2.5)で2番目の変形。

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

両辺を u_x について偏微分すると

$$\left(\frac{\partial (u^2)}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} = 2u_x$$

左辺は“合成関数の微分”と同じ扱いで,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial (u^2)}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} &= \frac{d(u^2)}{du} \left(\frac{\partial u}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} \\ &= 2u \left(\frac{\partial u}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} \end{aligned}$$

よって

$$\left(\frac{\partial u}{\partial u_x} \right)_{u_y, u_z} = \frac{u_x}{u}$$

⁹ これ以降も, 必要性だけで議論する。最後に十分性をチェックすればよい。多元の偏微分方程式を解くときのテクニックの一つ (偏微分方程式の変数分離法とよぶ)。

$$\frac{d \ln f(u_x)}{u_x du_x} = \Gamma \quad (2.8)$$

よって、 $f(u_x)$ を求めるには、この微分方程式を解けばよい。

まず、一般解は、定数 A, γ ($\Gamma = -2\gamma$ とした) を使って、

$$f(u_x) = A \exp(-\gamma u_x^2) \quad (2.9)$$

である¹⁰。次に、定数 A, γ を求める。 $f(u_x)$ は確率分布なので、

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u_x) du_x = 1 \quad (2.10)$$

を満たすべきである¹¹ (u_x は速度なので $-\infty < u_x < \infty$ である)。この条件を規格化条件という。式(2.10)に式(2.9)を代入すると

$$A \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma u_x^2) du_x = 1 \quad (2.11)$$

ここで左辺は

$$A \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\gamma u_x^2) du_x = 2A \int_0^{\infty} \exp(-\gamma u_x^2) du_x = 2A \sqrt{\frac{\pi}{4\gamma}} \quad (2.12)$$

となるので^{12,13}、式(2.12)を式(2.11)に代入して

$$2A \sqrt{\frac{\pi}{4\gamma}} = 1 \quad \therefore A = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}}$$

となる。よって、式(2.9)は

$$f(u_x) = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \exp(-\gamma u_x^2) \quad (2.13)$$

とかける。 $f(u_y), f(u_z)$ も同様である。

γ を求めるため、気体分子運動論で得られる結果として (M は気体のモル質量 ($= N_A m$)), u_x^2 の平均値 $\langle u_x^2 \rangle$ が

$$\langle u_x^2 \rangle = RT/M \quad (2.14)$$

となることに着目する^{14,15}。平均値は期待値として求めればよく、

$$\begin{aligned} \langle u_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 f(u_x) du_x = \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} u_x^2 \exp(-\gamma u_x^2) du_x \\ &= 2 \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \int_0^{\infty} u_x^2 \exp(-\gamma u_x^2) du_x \\ &= 2 \sqrt{\frac{\gamma}{\pi}} \times \frac{1}{4\gamma} \sqrt{\frac{\pi}{\gamma}} = \frac{1}{2\gamma} \end{aligned} \quad (2.15)$$

式(2.15)を式(2.14)に代入すると

$$\gamma = M/(2RT)$$

となり、式(2.9)は

$$f(u_x) = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \exp\left(-\frac{Mu_x^2}{2RT}\right) \quad (2.16)$$

である。気体定数 R とモル質量 M の比は、ボルツマン定数 k_B と分子質量 m の比に等しいため、式(2.16)は

¹⁰ 常微分方程式の変数分離法で式(2.9)を導こう。

$$\frac{d \ln f(u_x)}{u_x du_x} = \Gamma$$

$$d \ln f(u_x) = \Gamma u_x du_x$$

両辺を不定積分すると (I は積分定数)

$$\ln f(u_x) = \frac{\Gamma}{2} u_x^2 + I$$

よって

$$f(u_x) = \exp I \cdot \exp\left(\frac{\Gamma}{2} u_x^2\right)$$

¹¹ 式(2.10)のような広義積分の扱いは Appendix 2.A を参照。

¹² 式(2.12)の最初の変形は、 $\exp(-\gamma u_x^2)$ が偶関数だから。

¹³ 式(2.12)の2番目の変形には公式

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (\alpha \text{は正の定数})$$

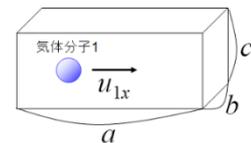
を用いる。証明は Appendix 2.B

¹⁴ 式(2.14)の導出 (気体分子運動論)。

N_A : アボガドロ数

m : 気体分子1個の質量

下図のように直方体の空間内を1方向に並進運動する気体分子1の運動を考える。



分子は壁と完全弾性衝突を繰り返し、往復運動するとする。衝突時の運動量変化は力積に等しいから、分子1が壁との衝突で与える力を F_1 とおくと、

$$mu_{1x} - (-mu_{1x}) = F_1(2a/u_{1x})$$

$$\therefore F_1 = mu_{1x}^2/a$$

面積 bc である壁に及ぼす圧力 P_1 は、

$$P_1 = \frac{F_1}{bc} = \frac{mu_{1x}^2}{abc}$$

全分子 (分子数 N) が壁に及ぼす全圧力 P は (容器体積を $V (= abc)$ とする)

$$P = \sum_{j=1}^N P_j = \sum_{j=1}^N \frac{mu_{jx}^2}{abc} = \frac{m}{V} \sum_{j=1}^N u_{jx}^2$$

である。ここで u_x^2 の平均値 $\langle u_x^2 \rangle$ は

$$\langle u_x^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N u_{jx}^2 \quad \downarrow$$

$$f(u_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(\frac{-mu_x^2}{2k_B T}\right) \quad (2.16)$$

と書き換えることができる。

一方向での速度の分布がわかったので、これを用いて、分子の速さの分布を導く。速さ u の分布の関数 $F(u)$ は、3次元方向で考えて

$$F(u)du = f(u_x)du_x f(u_y)du_y f(u_z)du_z \quad (2.17)$$

と定義できる。式(2.16)およびその変数を u_x, u_z にかえたものを式(2.17)へ代入すると、

$$F(u)du = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(\frac{-m(u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)}{2k_B T}\right) du_x du_y du_z \quad (2.18)$$

ここで直交座標系から3次元極座標系へ変換する。速度空間 (図 2-2) において、

- $u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$ は u^2 と等しい
- 体積素片 $du_x du_y du_z$ は体積素片 $4\pi u^2 du$ と等しい¹⁶

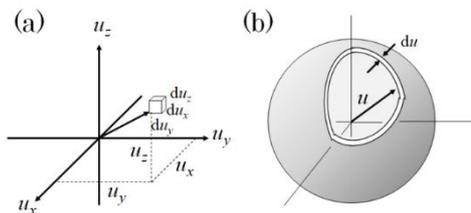


図 2-2 速度空間の説明。(a)直交座標系, (b)3次元極座標系。

であるので、式(2.18)は

$$F(u)du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} u^2 \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T}\right) du \quad (2.19)$$

となる。この分布はマクスウェル-ボルツマン分布とよばれている。 $F(u)$ のグラフの概形は図 2-1 の通りである。

ここで、十分性の確認のため、 $F(u)$ が確かに規格化されている (全速度空間で積分したら 1 になる) ことを示そう。速さ u は $0 \leq u < \infty$ だから¹⁷,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty F(u)du &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty u^2 \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T}\right) du \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \frac{k_B T}{2m} \times \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{1/2} = 1 \end{aligned} \quad (2.20)$$

つまり、 $F(u)$ は規格化されている。

また、分子の平均速さ $\langle u \rangle$ も式(2.19)から期待値として求めることができる^{18,19}。

$$\begin{aligned} \langle u \rangle &= \int_0^\infty u F(u)du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \int_0^\infty u^3 \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T}\right) du \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2k_B T}{m}\right)^2 \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \end{aligned} \quad (2.21)$$

↑

とかけるため、

$$PV = Nm\langle u_x^2 \rangle$$

である。ここで理想気体の状態方程式 ($PV = (N/N_A)RT$) を用いると

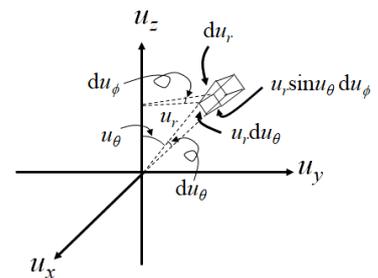
$$(N/N_A)RT = Nm\langle u_x^2 \rangle$$

$$\therefore \langle u_x^2 \rangle = RT/M$$

¹⁵ 式(2.15)の3番目の変形に公式を適用した。詳細は Appendix 2.C

¹⁶ 体積素片:

3次元極座標 u_r, u_θ, u_ϕ では



$$du_x du_y du_z = u_r^2 \sin u_\theta du_r du_\theta du_\phi$$

となる (本来はヤコビの行列式から導く)。速度空間で $F(u)$ は方位方向 u_θ, u_ϕ では一様で、動径方向のみの積分を扱うため

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty f(u_x)du_x f(u_y)du_y f(u_z)du_z \\ &= \int_0^\infty F(u)u^2 du \int_0^\pi \sin u_\theta du_\theta \int_0^{2\pi} du_\phi \\ &= \int_0^\infty F(u)4\pi u^2 du \end{aligned}$$

これは卵のような薄い殻の部分 (図 2-2(b)) で微小変化量を表すことに相当する。

¹⁷ 式(2.20)の2番目の変形に公式を適用した。詳細は Appendix 2.C

¹⁸ 確率的にふるまう物理量の平均とは、期待値を意味する。

¹⁹ 式(2.21)の2番目の変形に公式を適用した。詳細は Appendix 2.D

分子間の衝突の頻度にも分布がある

これまで、容器内の空間で気体分子は、壁に衝突するまでは自由に（一方向的に）並進運動してことを想定してきた。実際には、気体分子は自身の体積をもち、ある頻度で分子間での衝突を繰り返し、絶えず方向や速さを変えて並進運動している。この衝突の頻度を考える。

気体分子を球としたとき、分子間の衝突は図 2-2 のような円筒の空間を考える。他の分子の中心が円筒の内側にあれば必ず衝突が起こるとする。

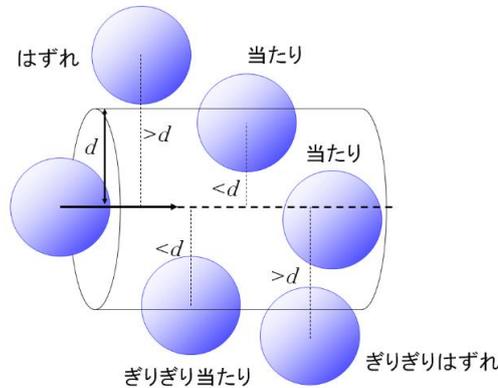


図 2-2 気体の分子が並進運動する際に掃引する円筒の空間

この円筒の面積（衝突断面積 s とよぶ）は、分子の直径を d とすると $s = \pi d^2$ である。この円筒空間の体積は、断面積 s と長さ $(\langle u \rangle dt)$ の積である。注目している分子が起こす衝突の数は、この円筒空間内の分子の数に等しい。分子の数密度が ρ であり、注目している分子以外の分子が動いていなければ、時間 dt における衝突数 dN_{coll} は、

$$dN_{\text{coll}} = \rho s \langle u \rangle dt \quad (2.22)$$

であり、衝突頻度 z_A は

$$z_A = \frac{dN_{\text{coll}}}{dt} = \rho s \langle u \rangle = \rho s \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (2.23)$$

となる。実際には、注目する分子以外の分子も相対的に動いているので、分子の質量 m を換算質量 μ ($\mu = m/2$)²⁰ で表せばよく、

$$z_A = \rho s \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi(2\mu)}} = 2\rho s \sqrt{\frac{k_B T}{\pi\mu}} \quad (2.24)$$

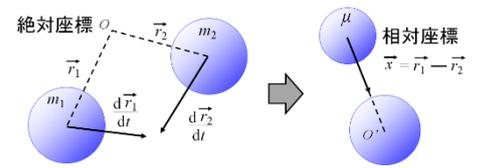
となる。全部の分子による、単位体積当たりの全衝突頻度 Z_{AA} は、特定の 1 個の分子の衝突頻度 z_A と数密度 ρ を用いて以下ようになる²¹。

$$Z_{AA} = \frac{\rho z_A}{2} = \rho^2 s \sqrt{\frac{k_B T}{\pi\mu}} \quad (2.25)$$

気体分子 A（直径 d_A 、質量 m_A ）と気体分子 B（直径 d_B 、質量 m_B ）からなる混合気体では、化学反応する分子 A と B についての単位体積当たりの衝突頻度 Z_{AB} は

$$Z_{AB} = \rho_A \rho_B s_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} = s_{AB} \rho_A \rho_B \langle u_r \rangle \quad (2.26)$$

²⁰ 換算質量：



質量 m_1, m_2 の 2 つの球体がそれぞれ \vec{r}_1, \vec{r}_2 の位置から衝突するとする。ある点 (\vec{R}) から見た全運動量がゼロになることを考える。

$$\vec{r}'_1 = \vec{r}_1 - \vec{R} \quad \dots \textcircled{1}$$

$$\vec{r}'_2 = \vec{r}_2 - \vec{R} \quad \dots \textcircled{2}$$

とにおいて、全運動量 \vec{P} は

$$\begin{aligned} \vec{P} &= m_1 \frac{d\vec{r}'_1}{dt} + m_2 \frac{d\vec{r}'_2}{dt} \\ &= \frac{d}{dt} (m_1 \vec{r}'_1 + m_2 \vec{r}'_2) \end{aligned}$$

と表せるため、 $\vec{P} = \vec{0}$ になるには

$$m_1 \vec{r}'_1 + m_2 \vec{r}'_2 = \vec{0}$$

が成り立てばよい。①②より、

$$m_1 (\vec{r}_1 - \vec{R}) + m_2 (\vec{r}_2 - \vec{R}) = \vec{0}$$

$$\therefore \vec{R} = \frac{m_1 \vec{r}_1 + m_2 \vec{r}_2}{m_1 + m_2}$$

点 (\vec{R}) を 2 つの球体の重心とよぶ。また相対座標を $\vec{x} \equiv \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ で定義し、

$$\vec{r}_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} \vec{x} + \vec{R}$$

$$\vec{r}_2 = -\frac{m_1}{m_1 + m_2} \vec{x} + \vec{R}$$

と表す。全運動エネルギーは、

$$\begin{aligned} &\frac{1}{2} m_1 \left| \frac{d\vec{r}_1}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2} m_2 \left| \frac{d\vec{r}_2}{dt} \right|^2 \\ &= \frac{1}{2} m_1 \frac{d\vec{r}_1}{dt} \cdot \frac{d\vec{r}_1}{dt} + \frac{1}{2} m_2 \frac{d\vec{r}_2}{dt} \cdot \frac{d\vec{r}_2}{dt} = \dots \\ &= \frac{1}{2} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \left| \frac{d\vec{x}}{dt} \right|^2 + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) \left| \frac{d\vec{R}}{dt} \right|^2 \end{aligned}$$

と求まり、第一項は $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ の質量をもつ球体 1 個の運動エネルギーとみなせる。この球体の質量を換算質量とよぶ。

²¹ 一對の同種分子の衝突を 2 回の衝突と数えないために 2 で割ることに注意。

である。ここでは

$$s_{AB} = \pi \left(\frac{d_A + d_B}{2} \right)^2, \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}, \quad \langle u_r \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}}$$

とおいた。 s_{AB} はAとBの接触断面積であり、 u_r は相対的速さ、 $\langle u_r \rangle$ は平均の相対的速さである。

ここで、もう一度、分子の速さには分布があることを思い出そう。相対的速さが u_r と $u_r + du_r$ の間にある分子Aと分子Bとの衝突の単位体積当たりの頻度は、式(2.20)を参考にして、 $u_r^3 \exp\left(\frac{-\mu u_r^2}{2k_B T}\right)$ に比例するとみなすとする²²。つまり、

$$dZ_{AB} \propto u_r^3 \exp\left(\frac{-\mu u_r^2}{2k_B T}\right) du_r \quad (2.27)$$

$$dZ_{AB} = A u_r^3 \exp\left(\frac{-\mu u_r^2}{2k_B T}\right) du_r \quad (2.28)$$

である (A を比例定数)。比例定数 A を求めるには、式(2.28)をすべての相対的速さ ($0 \leq u_r < \infty$) について積分して式(2.26)の Z_{AB} に等しいとすればよい。したがって²³、

$$Z_{AB} = A \int_0^\infty u_r^3 \exp\left(\frac{-\mu u_r^2}{2k_B T}\right) du_r = 2A \left(\frac{k_B T}{\mu}\right)^2 = \rho_A \rho_B s_{AB} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (2.29)$$

$$\therefore A = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \rho_A \rho_B s_{AB} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} \quad (2.30)$$

式(2.30)を式(2.28)に代入して、

$$dZ_{AB} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \rho_A \rho_B s_{AB} \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^{3/2} u_r^3 \exp\left(\frac{-\mu u_r^2}{2k_B T}\right) du_r \quad (2.31)$$

が得られる。ここで、活性化エネルギーを超えたエネルギーをもって並進運動して衝突した分子どうしに注目しよう。相対的速さに起因する並進運動のエネルギー ε_r で式(2.31)を表す²⁴。 ε_r と u_r との関係式は

$$\varepsilon_r = \frac{1}{2} \mu u_r^2$$

なので、

$$u_r = \sqrt{\frac{2\varepsilon_r}{\mu}}, \quad du_r = \sqrt{\frac{1}{2\mu\varepsilon_r}} d\varepsilon_r$$

これらを式(2.31)に代入すると、

$$dZ_{AB} = \sqrt{\frac{8}{\pi \mu}} \rho_A \rho_B s_{AB} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \varepsilon_r \exp\left(\frac{-\varepsilon_r}{k_B T}\right) d\varepsilon_r \quad (2.32)$$

²² 衝突の頻度は速さに依存するので、衝突の確率は、速さの確率 $F(u_r)$ ではなく、速さの確率に速さを乗じた $u_r F(u_r)$ (これを 0 から ∞ の区間で積分したら速さの期待値になる) に比例するとみなせる。

²³ 式(2.29)の1番目の変形に公式を適用した。詳細は Appendix 2.D

²⁴ 衝突頻度をいままでは u_r の関数としていたが、変数を ε_r へ変換する。

となる。したがって、ある閾値 ε_a を超えたエネルギー²⁵をもって並進運動している分子の全衝突頻度 $Z_{AB}(\varepsilon_r \geq \varepsilon_a)$ は、式(2.32)を $\varepsilon_a \leq \varepsilon_r < \infty$ で積分し²⁶,

$$\begin{aligned} Z_{AB}(\varepsilon_r \geq \varepsilon_a) &= \sqrt{\frac{8}{\pi\mu}} \rho_A \rho_B s_{AB} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \int_{\varepsilon_a}^{\infty} \varepsilon_r \exp\left(\frac{-\varepsilon_r}{k_B T}\right) d\varepsilon_r \\ &= \sqrt{\frac{8}{\pi\mu}} \rho_A \rho_B s_{AB} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{3/2} \times (k_B T)^2 \left(1 + \frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T}\right) \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} s_{AB} \left(1 + \frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right) \exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T}\right) \rho_A \rho_B \quad (2.33) \end{aligned}$$

となる。

つまり、化学反応する分子の衝突頻度²⁷は、

分子に固有なパラメータ μ, s_{AB} と、数密度 ρ_A, ρ_B と $\exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T}\right)$ に依存する²⁸

ことがわかる。また、系が高温になるほど、化学反応できる分子の衝突頻度が上がることも理解できる(図2-3)。

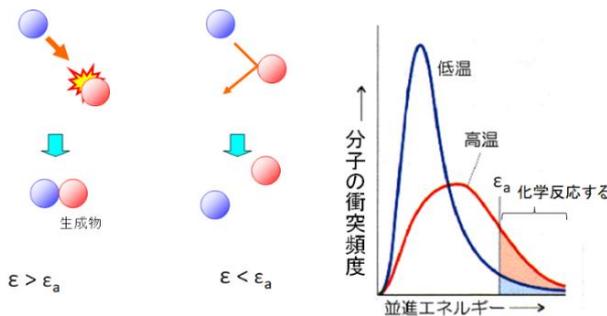


図 2-3 分子の衝突頻度の温度依存性

アレニウスの式の意味

反応物の初期濃度を変えて化学反応の反応速度 v を計測して^{29,30}, 反応速度定数 k を求めると、系の温度 T が高いほど k も増大することが実験的に知られていた。図2-4は臭化エチル C_2H_5Br 水溶液に水酸化ナトリウムを加えてエタノール C_2H_5OH を得る反応の反応速度を測定したデータである。アレニウスは、 k と T の関係が直線関係でないことに気づき、反応速度定数の自然対数 $\ln k$ と温度の逆数 $1/T$ とでグラフ(アレニウスプロットとよぶ)をかくと直線関係になることから、次の提案を行った。

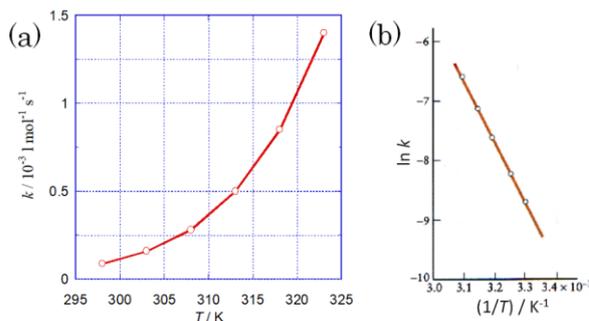


図 2-4 反応速度定数 k と温度 T の関係。

(a) 実験データ, (b)アレニウスプロット。

²⁵ この ε_a は活性化エネルギー E_a をアボガドロ数で割った値で、分子1個あたりの閾値のエネルギーである。

²⁶ この式変形は部分積分。

²⁷ モル当りに換算する場合、

$$\varepsilon_a \rightarrow E_a, k_B \rightarrow R$$

²⁸ $1 + \frac{\varepsilon_a}{k_B T}$ と $\exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T}\right)$ とでは、後者の方が $Z_{AB}(\varepsilon_r \geq \varepsilon_a)$ への影響が大きい。なぜならば、これらの比

$$\frac{\exp\left(\frac{-\varepsilon_a}{k_B T}\right)}{1 + \frac{\varepsilon_a}{k_B T}}$$

をとると、 $0 < T < \infty$ で1より小さく、また、発散の速さで比較して、分子が分母より大きいからである。

²⁹ 質量作用の法則は「任意の時間での化学反応速度は、その時間における反応物 A_i の活量 a_i に比例する」であり(第1回)、このときの比例定数 k を反応速度定数とよぶ。反応速度 v は以下のようにあらわされる。

$$v = k \prod_{i=1}^n a_i^{v_i}$$

(v_i を成分 A_i の化学量論係数とする)

³⁰ 逆反応をほぼ無視できるように、反応速度 v の測定は、反応開始直後で行うことが多い。

「反応速度定数 k と温度 T との間には次の関係式

$$\ln k = \ln C - \frac{D}{T} \quad (2.34)$$

が成り立つ (C, D は定数)。」

後に、^{ファン・ト} van't Hoff^{ホッフ}によりアレニウスプロットの直線の傾きの大きさ (定数 D) が化学反応の進行を決める遷移状態に依存するものと解釈され、式(2.34)の D は E_a/R に置き換えられるようになった。すると式(2.34)は

$$k = C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2.35)$$

となり、これをアレニウスの式とよぶ³¹。例えば、気体分子 A, B の化学反応において、それぞれの濃度 $[A], [B]$ に比例して反応速度 v が変化することが実験的に明らかになった場合 (それぞれの分子に対して反応が 1 次であり、全体では 2 次であるという)、反応速度 v は

$$v = C \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) [A][B] \quad (2.36)$$

と表せる。式(2.36)と式(2.33)と比べると、反応速度 v とは、活性化エネルギー E_a を超えて並進運動する分子どうしの全衝突頻度とみなせることができる³²。そして、アレニウスの式は、分子間の衝突がまさに化学反応の進行³³にとって重要であり、反応速度定数が

- ・分子の運動状態に依存する項 $\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ (ボルツマン因子とよぶ)
 - ・主に分子固有の構造 (大きさや質量など) に依存する項 (衝突因子とよぶ)
- の 2 つの要因で決まることを示している³⁴。

反応速度の測定データと反応機構

以上の通り、化学反応の機構を明らかにするには、反応物の濃度を変化させて反応速度を測定したときのデータが極めて重要である。

例えば、 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ の反応速度 v を計測したところ、 v は A のモル濃度 $[A]$ にも、B のモル濃度 $[B]$ にも比例して変化したとする (A, B について 1 次で、全体では 2 次の反応という)。反応速度定数を k とし、 v は

$$v = \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (2.37)$$

と表せる。この微分方程式を解いて、時間 t に対する $[A]$ と $[B]$ の変化を調べよう。A, B のモル濃度の変化量を x とおく³⁵。各初期濃度を $[A]_0$ と $[B]_0$ とおけば、化学量論的に $[A] = [A]_0 - x$, $[B] = [B]_0 - x$ であり、

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d([A]_0 - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt}$$

であるので式(2.37)は³⁶

$$\frac{dx}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \quad (2.38)$$

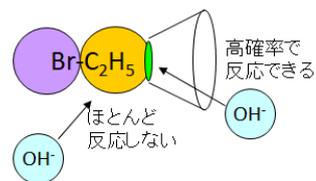
$$k dt = \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} \quad (2.39)$$

³¹ R の単位は $[J K^{-1} mol^{-1}]$ であり、 E_a の単位は $[J mol^{-1}]$ である

Logan, *J. Chem. Educ.* **59**, 279 (1982)

³² $R = N_A k_B$, $E_a = N_A \epsilon_a$ を思い出そう。また、 ρ_A, ρ_B はそれぞれ $[A], [B]$ に対応するとみなせる。

³³ 今は、系全体で自発的に反応が進行するかには着眼しておらず、衝突さえすれば確率が分子の反応を支配することを意味している。



³⁴ 反応全体が 1 次である化学反応としては、(i) 気相-液相などの界面での吸着過程での化学反応、(ii) 異性化反応もしくは分解反応、が知られている。(i) は、吸着過程なので、気相分子の拡散が反応速度を支配しているとするモデルがよく利用される (例えば, Pryakhin, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **82**, 1093 (2008)). (ii) は、単分子反応を理解するための RRKM 理論 (Di Giacomo, *Journal of Chemical Education*, **92**, 476 (2015) にまとめた解説がある) が支持されている。この理論は、後述するリンデマン機構のように、反応する分子と第 3 体との衝突を前提にして組み立てられている。

³⁵ $[A], [B]$ という 2 つの変数から、 x という 1 つの変数へおきかえる。

³⁶ 常微分方程式の変数分離法で解く。

両辺を $t: 0 \rightarrow t, x: 0 \rightarrow x$ の区間で積分すると

$$\int_0^t k dt = \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)([B]_0 - x)} \quad (2.40)$$

(i) $[A]_0 = [B]_0$ のとき³⁷, 式(2.40)は

$$kt = \int_0^x \frac{dx}{([A]_0 - x)^2} = \left[\frac{1}{[A]_0 - x} \right]_0^x = \frac{1}{[A]_0 - x} - \frac{1}{[A]_0} \quad (2.41)$$

$$x = [A]_0 - \frac{[A]_0}{[A]_0 kt + 1}$$

$$\therefore [A] = [B] = [A]_0 - x = \frac{[A]_0}{[A]_0 kt + 1} \quad (2.42)^{38}$$

(ii) $[A]_0 \neq [B]_0$ のとき, 式(2.40)は

$$\begin{aligned} kt &= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \int_0^x \frac{dx}{[A]_0 - x} - \int_0^x \frac{dx}{[B]_0 - x} \right\} \\ &= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \{ [-\ln([A]_0 - x)]_0^x - [-\ln([B]_0 - x)]_0^x \} \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]_0 - x} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]_0 - x} \right) \right\}$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \left\{ \ln \left(\frac{[A]_0}{[A]} \right) - \ln \left(\frac{[B]_0}{[B]} \right) \right\}$$

$$(\because [A] = [A]_0 - x, [B] = [B]_0 - x)$$

$$= \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left(\frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) \quad (2.43)$$

$$\therefore \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} = \exp(([B]_0 - [A]_0) kt) \quad (2.44)$$

$[A]_0 < [B]_0$ の場合には, 反応が進行するほど, $[B]/[B]_0$ と $[A]/[A]_0$ の比は指数関数的に大きくなって, A が消費されきる場合には B が残ることがわかる³⁹。[A], [B], [C]の時間変化を表すグラフは図 2-5 の通りである。

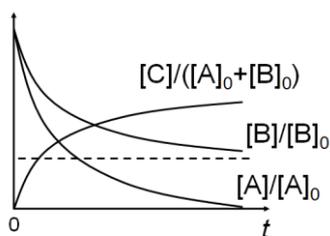


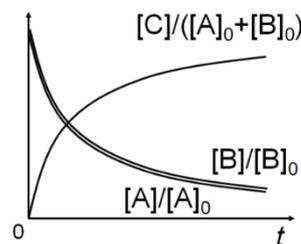
図 2-5 $A(g) + B(g) \rightarrow C(g)$ における各分子の量の時間変化

つまり, A と B の初期の濃度に大差をつけておくと, 比較的短時間で反応が終了するとみなせる。この特長は, 少量で貴重な薬剤の化学反応を調べるときに実効的である。安全で安価な反応物 (過剰反応物質とよぶ) の初期濃度を薬剤のそれに対して過剰とすることで, 比較的短時間で反応が 100% 進行した状態に近くなるので, 薬剤の効能を調べるスクリーニング試験にとって有利である。

可逆反応の系⁴⁰では, 反応物のみ, もしくは生成物のみを始状態として反応速度をすばやく測定できれば, 正方向, 逆方向それぞれの反応速

³⁷ 分数関数の積分として場合分けが必要となる。

³⁸ 式(2.42)による [A], [B], [C] の時間変化を表すグラフは下図の通り。



³⁹ [A] も [B] も t で一意に定められるが, 反応の様子を理解しやすいよう, [A] と [B] の比を t で表した。

⁴⁰ タンパク質と基質の結合や抗原抗体反応などは, 可逆反応を前提にして反応速度定数を見積もる。

度定数を測定しようが、現実には極めて困難なことが多い。ではどのようにそれぞれの反応速度定数を測定すればよいか？この答えの一つが、化学平衡の性質を利用する方法である。

例えば、 $A(g) \rightleftharpoons B(g)$ の化学平衡が成り立っている系で、正反応も逆反応も1次の反応だとする。正反応と逆反応の反応速度定数をそれぞれ k_a, k_b とおくと、平衡定数を K として

$$K = \frac{k_a}{k_b} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} \quad (2.45)$$

が成り立つ。 $[A]_{eq}, [B]_{eq}$ はそれぞれ化学平衡時の A, B のモル濃度である。ここでいったん、低温(高温でもよい)に保ち系を平衡状態に到達させる。低温での正反応と逆反応の反応速度定数をそれぞれ k'_a, k'_b とおくと、その温度での平衡状態では、

$$k'_a[A]_{eq}' = k'_b[B]_{eq}' \quad (2.46)$$

が成り立っている。その後、瞬時に温度を変化させ、元の温度へ戻すとする⁴¹。すると、 $[A], [B]$ は、 $[A]_{eq}', [B]_{eq}'$ から $[A]_{eq}, [B]_{eq}$ へとそれぞれ変化しはじめる(図2-6)。

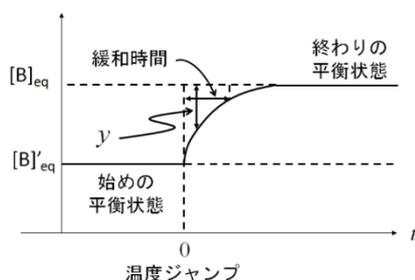


図 2-6 温度ジャンプによって自発的に平衡状態がうつる過程の概念図 ($[B]_{eq} > [B]_{eq}'$ とした)

このとき、濃度変化量 y を、 $[A] = [A]_{eq} + y, [B] = [B]_{eq} - y$ となるようにおく⁴²。すると、系が平衡に至るまでの過程の反応速度は⁴³

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a([A]_{eq} + y) + k_b([B]_{eq} - y) = -(k_a + k_b)y \quad (2.47)$$

とかける。また、 $[A] = [A]_{eq} + y$ より

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{dy}{dt}$$

であるので反応速度は⁴⁴

$$\frac{dy}{dt} = -(k_a + k_b)y \quad (2.48)$$

$$\frac{dy}{y} = -(k_a + k_b)dt \quad (2.49)$$

となる。 $t: 0 \rightarrow t, y: y_0 \rightarrow y$ の区間⁴⁵で両辺を積分すると

$$y = y_0 \exp(-(k_a + k_b)t) \quad (2.50)$$

と求まる。ここで、 y が y_0/e となる時の時間 t は測定可能⁴⁶であり、これを緩和時間 τ とよぶ。すなわち

$$\tau = \frac{1}{k_a + k_b} \quad (2.51)$$

である。平衡定数 K も測定できることから、 k_a, k_b をそれぞれ決定できて、

⁴¹ 新しい条件に置かれた瞬間に系が初期状態となったのち、新しい平衡状態に向かって系が変化する現象を緩和とよぶ。温度ジャンプ法の他にも、pH ジャンプ法や圧力ジャンプ法などが知られている。

⁴² $[A], [B]$ という2つの変数から、 y という1つの変数へおきかえる。

⁴³ 式変形に $k_a[A]_{eq} = k_b[B]_{eq}$ を用いた。

⁴⁴ 常微分方程式の変数分離法で解く

⁴⁵ $y(t=0)$
 $= |[B]_{eq} - [B]_{eq}'| = |[A]_{eq} - [A]_{eq}'|$
 $= y_0$ とおいた

⁴⁶ e は自然対数の底 ($e = 2.71\dots$)。

$$k_a = \frac{K}{\tau(K+1)} \quad (2.52)$$

$$k_b = \frac{1}{\tau(K+1)} \quad (2.53)$$

と導くことができる。

上記で取り扱った反応や多くの反応は、反応速度定数があくまでも一定である前提の上で解析可能であると説明してきた。しかし、気相におけるメチルイソシアニド (CH_3NC) からアセトニトリル (CH_3CN) への異性化反応⁴⁷は図 2-7 のように、反応物濃度に応じて反応の次数が変化し、反応速度定数も変化したとする測定データが報告され、注目を集めてきた。

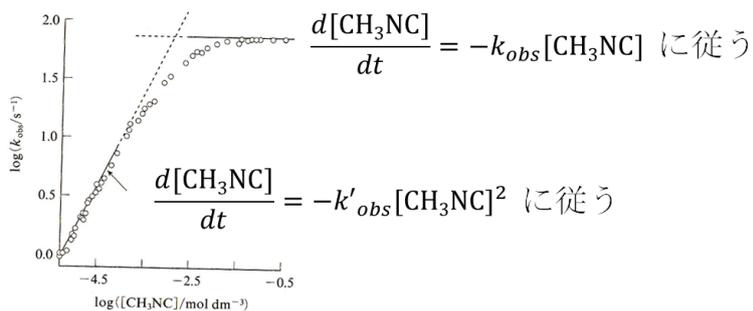


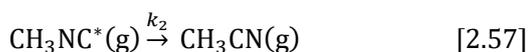
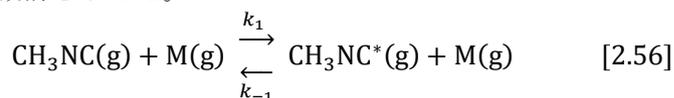
図 2-7 472K におけるメチルイソシアニドの異性化反応の反応速度定数の濃度依存性⁴⁸

この反応は、メチルイソシアニドが高濃度のときのみ 1 次の反応 (式 (2.54)) で、低濃度のときは 2 次の反応 (式 (2.55)) とみなせる (k_{obs}, k'_{obs} はそれぞれの反応速度定数を表す)。

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = -k_{obs}[\text{CH}_3\text{NC}] \quad (2.54)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{NC}]}{dt} = -k'_{obs}[\text{CH}_3\text{NC}]^2 \quad (2.55)$$

これを説明する理論モデルとして、第 3 体 (M と表す) という概念を初めて導入したものが Lindemann^{リンデマン}により提案された。リンデマンは、分子どうしは 2 分子間で衝突すること、そして、衝突による活性化と反応には時間差がある (時間遅れによって失活してしまうこともある) ことを着想し、次の反応機構を示した。

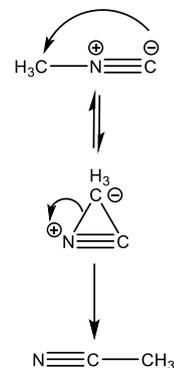


CH_3NC^* は活性化したメチルイソシアニドを表す。M は共存している分子 (CH_3NC や CH_3CN , 空気中の N_2 や CO_2) など何であってもよい。今, CH_3NC , CH_3NC^* , CH_3CN をそれぞれ A, A^* , B と表すと,

$$\frac{d[\text{A}^*]}{dt} = k_1[\text{A}][\text{M}] - k_{-1}[\text{A}^*][\text{M}] - k_2[\text{A}^*] \quad (2.58)$$

⁴⁷ 反応機構として考えられている電子対の移動は下図の通りで、反応中間体として、環状の三角形構造があらわれることが分光測定とシミュレーション計算で明らかにされている。

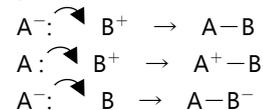
Nguyen et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 2532 (2018).



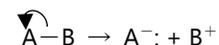
化学結合が形成されたり切断されたりする際、通常は、電子対が関与している。電子対の移動を巻き矢印「J」で表す。

<巻き矢印の例>

結合形成の場合は、原子の間に矢先を書くこと。電荷の過不足の変化に注意する。



結合切断の場合は、電子対が移動する先の原子まで矢先をのぼすこと。



⁴⁸ 図 2-7 の出典

千原秀昭・江口太郎・齋藤一弥「マッカーリサイモン物理化学 (下)」東京化学同人, p.1247.

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*] \quad (2.59)$$

とかける。ここで、 A^* の濃度は極めて小さく変化がないものとして、

$$\frac{d[A^*]}{dt} = 0 \text{ とみなす (定常状態近似とよぶ)。すると }^{49}$$

$$[A^*] = \frac{k_1[M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad (2.60)$$

$$\therefore \frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -k_2[A^*] = \frac{-k_1k_2[M][A]}{k_2 + k_{-1}[M]} \quad (2.61)$$

となる。

M の濃度 (CH_3NC や CH_3CN , 空気中の N_2 や CO_2 など何でもよい) が十分に大きい場合、 A^* が失活する (A に戻る) 方が B に変換されるよりも速いので、

$$k_{-1}[A^*][M] \gg k_2[A^*] \Leftrightarrow k_{-1}[M] \gg k_2 \quad (2.62)$$

となり、式(2.60)を近似して

$$\frac{d[A]}{dt} \sim \frac{-k_1k_2[M][A]}{k_{-1}[M]} = \frac{-k_1k_2[A]}{k_{-1}} \quad (2.63)$$

$$\therefore k_{obs} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \quad (2.64)$$

が導かれる。

M の濃度 (CH_3NC や CH_3CN , 空気中の N_2 や CO_2 など何でもよい) が著しく小さい場合、 A^* が失活する (A に戻る) 方が B に変換されるよりも遅くなるため、

$$k_{-1}[A^*][M] \ll k_2[A^*] \Leftrightarrow k_{-1}[M] \ll k_2 \quad (2.65)$$

となり、式(2.60)を近似して

$$\frac{d[A]}{dt} \sim \frac{-k_1k_2[M][A]}{k_2} = -k_1[M][A] \quad (2.66)$$

が導かれる。 k'_{obs} を直接求めることにはならないが、反応物 A である CH_3NC が (特に反応の初期段階で) M のほとんどを占めるため、2次の反応であることが理解される⁵⁰。このような反応機構モデル (リンデマン機構とよぶ) は明解であるものの、極端な反応条件でのみ数式的に反応速度を説明することに注意すべきである。 M の濃度は系 (気相) の全圧とみなせる。全圧が $k_{-1}[M] \sim k_2$ となる程度の圧力のときは、式(2.64)も式(2.66)も実際の反応速度を説明することができない。そのため現在も、詳細な反応様式に立ち入って、反応機構モデルの修正が行われている。

測定データの回帰分析

繰り返しになるが、化学反応の機構を明らかにするには、反応物の濃度や温度を変化させて反応速度を測定したときのデータが極めて重要である。測定実験の精度⁵¹を高めてデータを得た後、既知のどのような理論モデルにあてはまるのか、むしろ新たな理論モデルが必要なのかという観点で反応機構の理解を深める。従来は、誤差論を含めた統計の分野であったが、現在はデータ駆動科学としても極めて重要視されている姿勢である。ここでは図2-4のデータ (右の表) に向き合おう。

⁴⁹ A の初期濃度を $[A]_0$ とおくと、 $[A]_0 = [A] + [B]$ なので、

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} &= 0 \\ \Leftrightarrow \frac{d[A]}{dt} &= -\frac{d[B]}{dt} \end{aligned}$$

⁵⁰ $[M] \sim [A]$ ならば $k'_{obs} \sim k_1$ である。

⁵¹ 精度とは繰り返し性と再現性の総称である。繰り返し性とは、「同じ測定条件で同一の測定量を連続して測定した場合の、測定の結果の間の一致の程度」、再現性とは「測定の条件を変えて同一の測定量を測定した場合 (例えば、実験する場所を変える、実験者を別の実験者にする、実験器具や部材を変更する、別の会社から購入した試薬を使用する、など) の、測定の結果の間の一致の程度」である。

温度 / K	$k / \text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
298	8.8×10^{-5}
303	1.6×10^{-4}
308	2.8×10^{-4}
313	5.0×10^{-4}
318	8.5×10^{-4}
323	1.40×10^{-3}

測定には必ず誤差が伴い、真の値からずれている、と考えるのが誤差論である。つまり、真の値 X と測定値 x との差が誤差 ζ である。

$$\zeta \equiv x - X \quad (2.67)$$

真の値がわからないので、誤差もわからない、そこで、複数回の測定を行って真の値にもっとも近いだろう値(最確値とよぶ)を求めることになる。ただし、実験手順は少なくする必要がある⁵²。最確値も誤差を含むことに留意する。誤差 ζ は偶然誤差 ζ_r と系統誤差 ζ_s の和($\zeta = \zeta_r + \zeta_s$)で表される。

- ・偶然誤差 ζ_r ：測定実験では避けられない、測定回数を増やすと、真の値の周囲で正負同等にばらつく誤差。
- ・系統誤差 ζ_s ：不適切な実験操作などで、真の値から系統的にずれた測定値⁵³を与える誤差。

さらに、プログラミング(例えばPython3など)で計算する場合に起こる計算誤差も、最確値を導く際には誤差となることに注意しておこう。

- ・計算誤差：PCで小数を扱う際、小数を2進数で処理することになり、その結果、有限のメモリ内で割り切れない2進数⁵⁴を丸めて計算する過程で生じる誤差。

計算誤差は、たいいていの場合に無視できるほど小さい。また、測定上、系統誤差 ζ_s を極力ゼロに抑えることができれば、測定回数を増すほど、測定値のヒストグラムはガウス分布(正規分布ともよばれる)に漸近することが知られている⁵⁵。よって、真の値 X である物理量の測定値の分布は、測定値 x の得られる確率として

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-X)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.68)$$

というガウス分布に従うとみなすことが多い。 σ は分布の広がりを表し、標準偏差とよばれる。ガウス分布の特徴は、真の値 X に対して対称であり、真の値 X で最大値をとり、 $|x-X| \gg \sigma$ で急激に0に近づく(図2-8)。

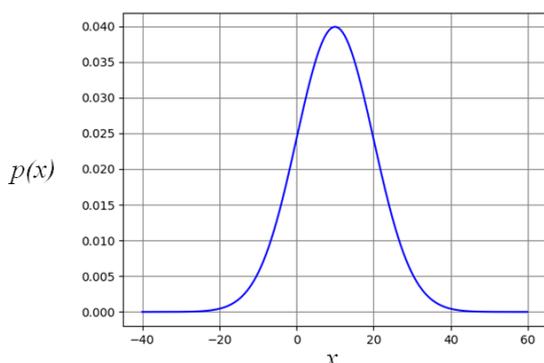
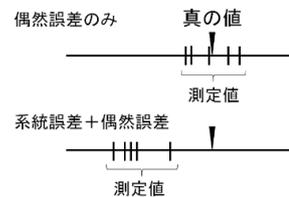


図2-8 ガウス分布 ($X=10, \sigma=10$)

ここで実験条件の変数 x_i を変えて得られた測定値 y_i の組 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ を考えよう。測定値 y_i の分布 $p(y_i)$ はガウス分布に従い(標準偏差 σ は等しいとする)、変数 x_i には誤差がないという前提を認めてよいとき、次の直線関係

$$y = ax + b \quad (2.69)$$

が期待されるとする(a, b は定数)。この場合、測定値 y_i と理論値 ax_i+b との差(残差とよぶ)を考えると、



⁵² 実験手順を多くするほど、誤差は大きくなる。詳細は Appendix 2.E。

⁵³ データの書き写しミスなど、他の測定値から大きく外れた疑わしき測定値(外れ値とよぶ)も気を付けなければならない。この場合、外れ値の検定(Appendix 2.F)を行うとよい。

⁵⁴ 例えば、電卓では $0.1 + 0.2 = 0.3$ であるが、Python3で`print(0.1+0.2)`とすると、`0.30000000000000004`と出力される。これは、0.1も0.2も2進数では割り切れずに循環小数(それぞれ $0.00011001100\dots$ と $0.001100110011\dots$)となるためであり、ある桁(8ビットなら8桁、64ビットでも64桁まで)で切り落とすため、10進数に戻すと、誤差が生じる。計算誤差を丸め誤差ともよぶ。

⁵⁵ 測定値の正規性の検定が必要になる場合にも注意を払う。もっとも簡単な検定法は、累積度数曲線を正規確率紙上にプロットして直線状に並んでいることを示せばよい(Appendix 2.F)。例えば有限回の試行で二項分布となる実験(さいころをふる等)でも、実験回数を増すほどガウス分布に漸近する。Appendix 2.Gを参照。

$$p(y_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(y_i - (ax_i + b))^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.70)$$

となるとき $p(y_i)$ は最大であり (図2-8), そのためには指数関数の中にある $(y_i - (ax_i + b))^2$ について

$$\sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \equiv S(a, b) \quad (2.71)$$

が最小となるような定数 a, b (これが最確値となる) を求めればよい (図2-9)。つまり,

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\partial S}{\partial b} = 0 \quad (2.72)$$

となる⁵⁶。

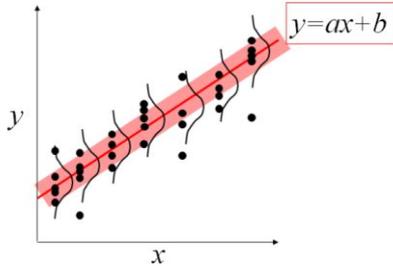


図2-9 直線回帰の模式図

これを直線回帰とよぶ。さらに一般化すれば, 任意の関数 $g(x; a, b, \dots)$ への回帰も, 変数 x_i には誤差がないという前提であれば

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - g(x_i; a, b, \dots))^2 \quad (2.73)$$

として

$$\frac{\partial S}{\partial a} = \frac{\partial S}{\partial b} = \dots = 0 \quad (2.74)$$

を満たす定数 a, b, \dots を最確値として求めればよい (曲線回帰または非線形回帰とよぶ)。このような方法を最小二乗法とよぶ。

図2-10は, 図2-4のデータで直線回帰 ($y = ax + b$), および, 曲線回帰 ($y = a \exp(-b/x)$)⁵⁷を試みたものである。直線回帰の結果 (図2-10(a)) をみてわかるように⁵⁸, この反応速度の法則性に直線回帰はアプローチできていない。曲線回帰の結果 (図2-10(b)) は, もちろんアレニウスの式を知っているからこそ指数関数を適用したものである。それでも, この曲線回帰で実際のデータを十分に説明できていると言えない。その原因の一つは, 最小二乗法で与えられる $g(x_i; a, b, \dots)$ にも誤差があり, x_i の平均値 \bar{x} での $g(\bar{x}; a, b, \dots)$ の誤差がもっとも小さく, それより遠のくほど誤差が大きくなるためである⁵⁶。

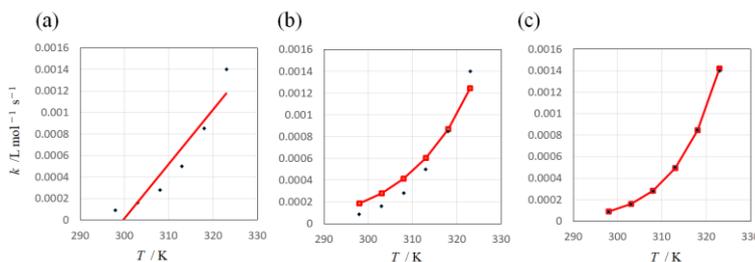


図2-10 図2-4のデータの回帰分析。(a)直線回帰, (b)指数関数による曲線回帰, (c) $\ln k$ と $1/T$ を用いた直線回帰の結果を T - k グラフに表記。

⁵⁶ 2 種の数値データ (x_i, y_i) (ここで $i = 1, \dots, N$) の変化に直線関係があるとしたときのもっともらしい直線を考えよう。この場合, 直線で表されるもっともらしい値 (回帰値とよぶ) \hat{y}_i と測定値 y_i の差 (残差とよぶ) の二乗の和を最小化する (最小二乗法とよぶ) ように傾き a と切片 b を決定する方法を説明する ($\hat{y}_i = ax_i + b$)。今, 残差の和を D とおくと

$$D = \sum_{i=1}^N \{y_i - (ax_i + b)\}^2$$

D の最小化には a, b でそれぞれ偏微分して 0 に等しいとすればよいので,

$$\frac{\partial D}{\partial a} = -2 \sum_{i=1}^N x_i \{y_i - (ax_i + b)\} = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^N x_i y_i = b \sum_{i=1}^N x_i + a \sum_{i=1}^N x_i^2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial D}{\partial b} = -2 \sum_{i=1}^N \{y_i - (ax_i + b)\} = 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{i=1}^N y_i = Nb + a \sum_{i=1}^N x_i \quad (2)$$

となる。②式から x_i, y_i の平均をそれぞれ \bar{x}, \bar{y} とおくと

$$b = \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N y_i - a \sum_{i=1}^N x_i \right) = \bar{y} - a\bar{x}$$

これを①式に代入し b を消去して

$$a = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2} \quad (3)$$

となる。ここで x_i の標準偏差 S_x は平均値 \bar{x} を用いて

$$S_x \equiv \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}$$

であり, 分散 $S_{xx} \equiv S_x^2$ は,

$$\begin{aligned} S_{xx} &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{2}{N} \bar{x} \sum_{i=1}^N x_i + \bar{x}^2 \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2 - \bar{x}^2 \end{aligned}$$

である。一方で, x_i と y_i の共分散 S_{xy} は

$$\begin{aligned} S_{xy} &\equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \\ &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \bar{x} \sum_{i=1}^N y_i - \frac{1}{N} \bar{y} \sum_{i=1}^N x_i + \bar{x} \bar{y} \end{aligned}$$

↓

アレニウスおよびファントホッフは、様々な化合物の反応速度の実験データに理論的裏付け（因果律）を積み重ねて、図2-10(c)（および図2-4(b)）のように、 $\ln k$ と $1/T$ を用いた直線回帰によって、反応速度の測定データにあらわれる法則性を見出した。

現代でも、因果律に基づいた理論的アプローチが重要である（相補的に、コンピューター技術の進歩によって、因果律を前提とせずにデータのみに向き合うことで新しい物理化学の法則につなげるデータ駆動科学（機械学習など）も最近盛んになっている）。例えば、塩酸HCl共存下での酢酸エチルAcOEt(Acはアセチル基 $-C(=O)CH_3$ を表す)の加水分解の機構について、反応速度から調べよう。加水分解して生成するのは、酢酸AcOHとエタノールEtOH(図2-11)である。実験としては、反応温度を 25°C に保持しながら、反応開始後の経過時間ごとに反応液をサンプリングして適切に希釈した(加水分解の停止)直後に、水酸化ナトリウム水溶液で滴定することで、反応液中の酸の総濃度を右の表の通りに求められたとする⁵⁹。

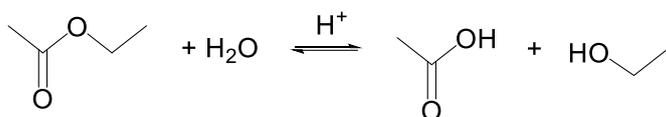


図2-11 酢酸エチルの加水分解の化学反応式

反応速度を v とすれば、いかなる前提もない場合、 k_f, k_r を正反応と逆反応のそれぞれの反応速度定数として、

$$v = k_f[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}][\text{HCl}] - k_r[\text{AcOH}][\text{EtOH}][\text{HCl}] \quad (2.66)$$

と表される。塩酸は触媒であり $[\text{HCl}] = [\text{HCl}]_0$ で一定であると近似できるので、 $k_1 = k_f[\text{HCl}]_0$ 、 $k_{-1} = k_r[\text{HCl}]_0$ とおいて反応速度 v は

$$v = k_1[\text{AcOEt}][\text{H}_2\text{O}] - k_{-1}[\text{AcOH}][\text{EtOH}] \quad (2.67)$$

となる。ここから、2通りの考え方で回帰分析を試みる。

考え方1: この実験では、 $[\text{H}_2\text{O}]_0 \gg [\text{AcOEt}]_0$ であるので、 $[\text{H}_2\text{O}] \sim [\text{H}_2\text{O}]_0$ で一定であると近似できる(この近似法をオストワルドの分離法とよぶ)。また、 $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{AcOH}], [\text{EtOH}]$ なので逆反応も無視できると近似する。すると、 $k_{obs} = k_1[\text{H}_2\text{O}]_0$ とみなせるので、式(2.67)は

$$v = k_{obs}[\text{AcOEt}] \quad (2.68)$$

となる。 $[\text{AcOH}] = [\text{EtOH}] = x$ とおくことで、 $[\text{AcOEt}]_0 - x = [\text{AcOEt}]$ だから、式(2.68)は

$$\frac{dx}{dt} = k_{obs}([\text{AcOEt}]_0 - x) \quad (2.69)$$

となり、この微分方程式は $t: 0 \rightarrow t, x: x_0 \rightarrow x$ の区間で解くことができ、

$$-\ln\left(\frac{[\text{AcOEt}]_0 - x}{[\text{AcOEt}]_0 - x_0}\right) = k_{obs}t \quad (2.70)$$

が導かれる。

考え方2: 式(2.67)に対して、 $[\text{AcOH}] = [\text{EtOH}] = x$ とおくことで、

$$\frac{dx}{dt} = k_1([\text{AcOEt}]_0 - x)([\text{H}_2\text{O}]_0 - x) - k_{-1}x^2 \quad (2.71)$$

となり、この微分方程式も $t: 0 \rightarrow t, x: x_0 \rightarrow x$ の区間で解くことができ⁶⁰、

$$\frac{1}{q_2 - q_1} \ln\left(\frac{(x_0 - q_2)(x - q_1)}{(x_0 - q_1)(x - q_2)}\right) = -(k_1 - k_{-1})t \quad (2.72)$$

が導かれる(ただし、 $k_1 \neq k_{-1}$ として、

↑

$$= \frac{1}{N} \sum_i^N x_i y_i - \bar{x} \bar{y}$$

である。これらを③式に代入すると

$$a = \frac{N \sum_i^N x_i y_i - \sum_i^N x_i \sum_i^N y_i}{N \sum_i^N x_i^2 - (\sum_i^N x_i)^2} = \frac{N^2 (\frac{1}{N} \sum_i^N x_i y_i - \bar{x} \bar{y})}{N^2 (\frac{1}{N} \sum_i^N x_i^2 - \bar{x}^2)} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}}$$

となる。そして、

$$b = \bar{y} - \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \bar{x}$$

と求まる。

⁵⁷ 指数関数による曲線回帰では、 S (残差平方和)ではなく $\ln S$ (対数残差平方和)を用いて極小値を得る。

⁵⁸ 直線回帰では、視覚的に判断するだけでなく、プロットしたデータが直線的に並んでいるかの代表的な指標としてピアソンの積率相関係数(Appendix 2.H)を算出することも有用である。

⁵⁹ 最小二乗法で導いた残差を用いて、回帰式は統計的に意味があるのかを検定する手順(F検定)はAppendix 2.Iを参照。

出典:

永井俊, 日本医科大学基礎科学紀要, 44, 1 (2015).

反応時間 / 分	酸の総濃度 / mol L ⁻¹
5.13	0.9483
12.95	0.9677
18.15	0.9930
29.08	1.021
40.18	1.049
51.15	1.080
61.70	1.109
74.75	1.133
91.33	1.169
106.58	1.194
127.57	1.228
147.88	1.256
181.00	1.296
210.10	1.321
240.25	1.347
300.72	1.373
367.65	1.400
420.97	1.416
486.52	1.423
555.48	1.433
1569.30	1.444
1712.15	1.444

$[\text{HCl}]_0 = 0.9162 \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{AcOEt}]_0 = 0.5578 \text{ mol L}^{-1}$

$[\text{H}_2\text{O}]_0 = 51.63 \text{ mol L}^{-1}$

(反応液は混合物なので、密度や反応液全体の体積等を精確に測定して $[\text{H}_2\text{O}]_0$ も求めることができる)

$q_1 =$

$$\frac{k_1([\text{AcOEt}]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0) + \sqrt{k_1^2([\text{AcOEt}]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0)^2 - 4k_1(k_1 - k_{-1})[\text{AcOEt}]_0[\text{H}_2\text{O}]_0}}{2(k_1 - k_{-1})}$$

 $q_2 =$

$$\frac{k_1([\text{AcOEt}]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0) - \sqrt{k_1^2([\text{AcOEt}]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0)^2 - 4k_1(k_1 - k_{-1})[\text{AcOEt}]_0[\text{H}_2\text{O}]_0}}{2(k_1 - k_{-1})}$$

とおいている)。

これら2つの回帰分析の結果を比較しよう。考え方1にのっとって時間 t と $\ln([\text{AcOEt}]_0 - x)$ とで直線回帰⁶¹を行うと、データが直線状に並んでいないために、加水分解の反応機構にアプローチできていないことがわかる(反応開始して100分までならば、データは直線状に並んでおり、最小二乗法から、 $k_{obs} = 63 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $x_0 = -1.298 \text{ mol L}^{-1}$ と求まる)。考え方2では⁶², $k_1 = 1.23 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $k_{-1} = 7.09 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, $x_0 = 1.37 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ と求まり、全てのデータに対して妥当な最確値を見出せる(F検定による推定統計量 $F=1.04 \times 10^6$, p 値 $= 1.11 \times 10^{-16}$)。つまり、この実験条件では、考え方1で無視できるとした逆反応の反応速度定数が正反応のそれよりもむしろ大きいため⁶³, 単なる(見かけの)1次反応ではなく、可逆でしかも2次反応としてこの加水分解反応を解釈すべきだとわかる。

【発展】拡散：反応速度を決めるもう一つの要因

これまで説明してきた反応速度と反応機構は、理想気体や理想溶液を主に考えてきた。一方、液相や固相での反応や溶液反応では、混合中にて、反応物の分子の移動が遅かったり溶媒分子が邪魔したりする。その結果、反応物の濃度に依存して反応速度を測定できても、その反応速度定数の解釈として、反応物の拡散も反応機構の要因に加味して考える必要がある(図2-12)。

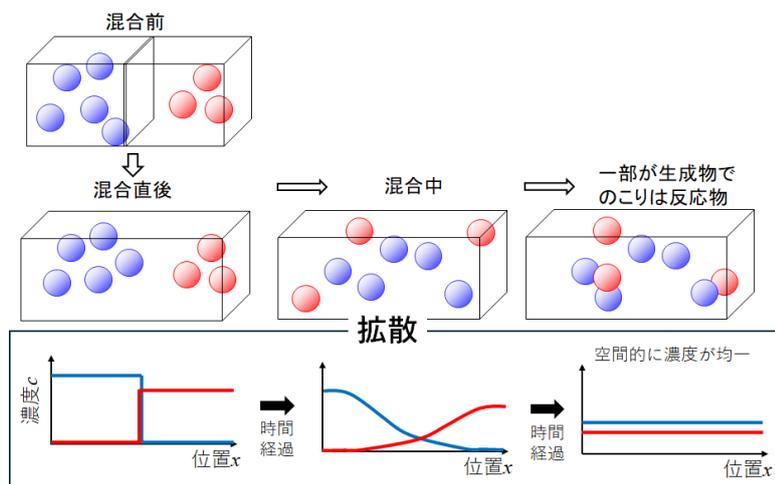
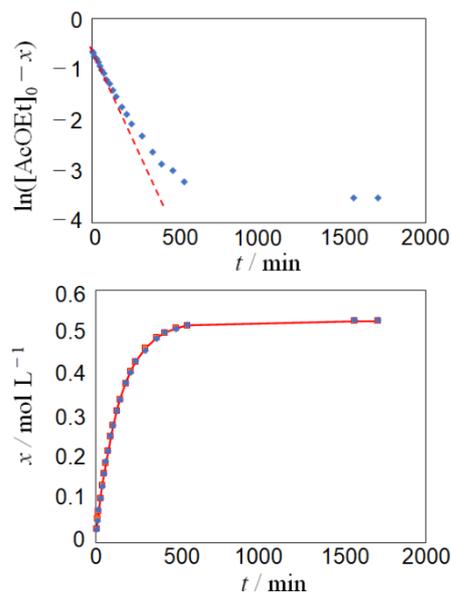


図2-12 反応中における反応物の拡散の様子を示す模式図。

拡散とは、分子の濃度勾配がある空間で、分子が高濃度側から低濃度側へ移動する現象である。位置 x での分子の濃度 c に対して、移動する分子の数密度(流速とよぶ) J はその濃度が減少する勾配に比例するので、比例定数を D として、

⁶⁰ 式(2.38), (2.39)のように、因数分解できる形にして、常微分方程式の変数分離法を適用する。 q_1, q_2 は2次方程式の解の公式から導かれている。

$$\begin{aligned} & k_1([\text{AcOEt}]_0 - x)([\text{H}_2\text{O}]_0 - x) - k_{-1}x^2 \\ &= k_1[\text{AcOEt}]_0[\text{H}_2\text{O}]_0 \\ & \quad - 2k_1([\text{AcOEt}]_0 + [\text{H}_2\text{O}]_0)x + (k_1 - k_{-1})x^2 \\ &= (k_1 - k_{-1})(x - q_1)(x - q_2) \end{aligned}$$



⁶¹ “酸の総濃度”の値から $[\text{HCl}]_0$ を引いて x を求めることに留意する。直線回帰の各種統計アプリやプログラムについては Appendix 2.J を参照。

⁶² 考え方2では、直線回帰を利用することが難しい。そこで、残差平方和(式(2.73))の最小化そのものに対して、 k_1, k_{-1}, x_0 を変数にしてプログラム(一般には、最適化問題とよぶ)を利用する。Excelでは“ソルバー”のアドイン、Rでは `optim()` という関数、Python3では `cxvpy` というパッケージ等がそれぞれ用意されている。最適化問題は情報やアルゴリズムのテキストを参照すること。

⁶³ 要因の一つとして、塩酸の濃度が約 1 mol L^{-1} と高い値なので、酢酸とエタノールが水和しにくく水中で局所的に会合した結果、脱水縮合が速く進行できることが挙げられる。Appendix 2.K を参照。

$$J \propto -\frac{dc}{dx} \quad (2.73)$$

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.74)$$

と表せる。面積 A で $x \sim x+\lambda$ に伸びる厚み λ の空間での濃度 c を考えると、位置 x で単位時間あたりに流入してくる分子で増大する濃度は

$$\frac{dc}{dt} = \frac{JA}{A\lambda} = \frac{J}{\lambda} \quad (2.75)$$

である。その位置で流出していく分子の数密度を J' としたとき、単位時間あたりに流出していく分子で変化する濃度は

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{J'}{\lambda} \quad (2.76)$$

となる。したがって、正味の濃度変化の速度は、

$$\frac{dc}{dt} = \frac{J - J'}{\lambda} \quad (2.77)$$

となる。位置 $x+\lambda$ での濃度を c' とおくと、

$$J - J' = -D \frac{dc}{dx} + D \frac{dc'}{dx} \quad (2.78)$$

であり、この空間内でも濃度勾配があるので、

$$c' = c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\lambda \quad (2.79)$$

となることから、

$$J - J' = -D \frac{dc}{dx} + D \frac{d}{dx} \left\{ c + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)\lambda \right\} = D\lambda \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.80)$$

となる。式(2.80)を式(2.77)に代入すると、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.81)$$

が導かれる。この偏微分方程式を1次元の拡散方程式、 D を拡散係数とそれぞれよぶ。この方程式は、濃度が局所で低ければ（下に凸の場所）濃度はすぐに増大するように、濃度が局所で高ければ（上に凸の場所）濃度はすぐに低下するように変化することを示す⁶⁴。

反応物が拡散によって反応器中を移動して混合されている中で、 $A+B \rightleftharpoons AB \rightarrow P$ という反応におけるペア AB の反応速度が、分子 A, B のそれぞれのモル濃度 $[A], [B]$ に比例するとする場合を考えよう（図 2-13）。

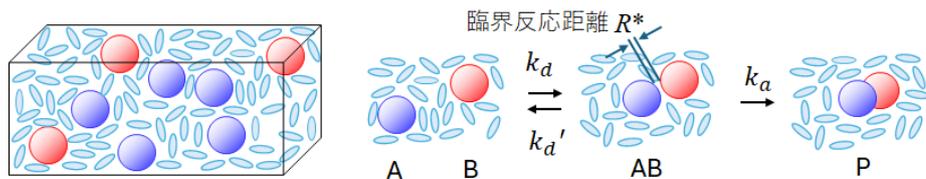
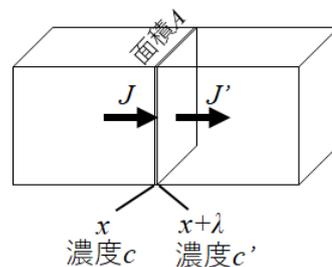


図 2-13 溶液や固相・液相での反応の模式図

A と B が近接してペアとなる過程の速度定数を k_d 、 AB が解離して移動する速度定数を k_d' 、ペア AB から P が生成する反応速度定数を k_a とそれぞれおくと、



⁶⁴ 初期状態や境界条件によっては、拡散方程式を厳密に解くことができる。詳細は偏微分方程式のテキストを参照。なお、初期条件を $x=0$ で $c=c_0$ 、 $x \neq 0$ で $c=0$ 、境界条件を $x \rightarrow \pm\infty$ で $c \rightarrow 0$ とすると、1次元のブラウン運動に対応する。第1回 Appendix 1.H を参照。

$$\frac{d[AB]}{dt} = k_a[A][B] - k'_d[AB] - k_a[AB] \quad (2.82)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a[AB] \quad (2.83)$$

となり、定常的に[AB]は著しく小さく、変化量が無視できる ($\frac{d[AB]}{dt} = 0$)

とすれば、

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_a k_d [A][B]}{k_a + k'_d} \quad (2.84)$$

と求まり、生成物 P も [A],[B] に比例する 2 次の反応であることがわかる。しかし、 $k_a \ll k'_d$ の場合 (活性化律速とよぶ) と $k'_d \ll k_a$ の場合 (拡散律速とよぶ) とでは、見かけの反応速度定数の意味が変わる。特筆すべきは、拡散律速の場合には、

$$\frac{d[P]}{dt} \sim k_d [A][B] \quad (2.85)$$

であるので、拡散過程がこの反応を支配し、活性化エネルギーを超えた分子 A と分子 B の衝突の過程が無視されることである。このとき k_d は、A と B が拡散で距離 R^* (臨界反応距離とよぶ) まで近づく過程について拡散方程式を解くことで⁶⁵、

$$k_d = 4\pi R^* N_A (D_A + D_B) \quad (2.86)$$

と導かれる (D_A, D_B : A, B それぞれの拡散係数, N_A : アボガドロ数)。

【発展】機械学習の発展と注意

PC は大量のデータを (可能な限り速く) 処理できることから、機械学習によるパターン識別の技術が進歩している。機械学習には主に 3 つの方法がある。

- ・教師あり学習: 画像等のデータと解析対象物の名前等 (答え) をペアにして大量に PC に読み込ませて特徴を学習させる。
- ・教師なし学習: 画像等のデータのみを大量に与えて、似かよったデータから特徴を抽出したり分類したりするようにする。
- ・強化学習: 画像等のデータはごくわずかに与えて、そのデータをつかっているいろいろなパターンをつくらせて、よい結果が出た時に“報酬”を与えることで学習を強化する。

例えば、サポートベクターマシンによるパターン識別 (分類器ともよばれる) の教師あり学習を説明する⁶⁶。サポートベクターとは、学習用データを分割する境界線に最も近いデータ点のことである (図 2-14)。

- ① 画像等の入力データと答えをペアにした学習用のデータを PC に読み込ませる。
- ② データを相互に比較し、類似しているものどうしを分類してクラスとするための境界線をひく。
- ③ 境界線とクラス内の各データとの間の距離 (マージンとよぶ) が最大になる境界線の位置を決める。
- ④ あらためてテストするデータを PC に読み込ませ、その境界線によって分類する (テストの予測結果とよぶ)。

境界線には、直線のもの (線形サポートベクターマシンとよぶ) と曲線のもの (非線形サポートベクターマシンとよぶ) があり、プログラミングの

⁶⁵ 拡散方程式を 3 次元に拡張すると、

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = \nabla^2 c$$

となる。今、混合して十分に時間がたった時には濃度変化はないものとみなせるので ($\frac{\partial c}{\partial t} = 0$),

$$\nabla^2 c = 0$$

となる。ラプラシアン ∇^2 を 3 次元極座標表示にして (第 1 回 Appendix 1. J), 動径方向 r だけに關心がある (方位方向には対称) ので、

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dc}{dr} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d^2 c}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dc}{dr} = 0$$

を扱うことにする。分子 B について分子 A との衝突を考え、この方程式を $r \rightarrow \infty$ で $c = [B]$, $r = R^*$ で $c = 0$ の境界条件のもとで一般解 ($c = a + (b/r)$, a, b は定数) を用いて解くと、 $r \geq R^*$ では

$$c = \left(1 - \frac{R^*}{r} \right) [B]$$

となる。反応速度は、分子 A にむかう分子 B の流速 J に、B が通らなければならぬ半径 R^* の球の表面積を乗じたもの

$$(\text{反応速度}) = 4\pi R^{*2} J$$

となる。流速 J は濃度勾配に比例するので、

$$J = D_B \left(\frac{dc}{dr} \right)_{r=R^*} = \frac{D_B [B]}{R^*}$$

となる。よって、

$$(\text{反応速度}) = 4\pi R^{*2} D_B [B]$$

となる。反応器の体積 V における A 分子の数は $N_A [A] V$ なので、

$$(\text{すべての分子 A に分子 B がむかう流れ}) = 4\pi R^{*2} D_B N_A [A] [B] V$$

となる。分子 A が分子 B にむかう流れも考えれば、

$$k_d = 4\pi R^{*2} N_A (D_A + D_B)$$

が導かれる。

⁶⁶ サポートベクターマシンの実践例 (手書き数字のパターン識別) については Appendix 2.L を参照。

際を選ぶことができる。サポートベクターマシンは画像等のパターン識別だけでなく、食品・医療データの分類や自然言語処理にも用いられる。ただし、学習データが増えると計算量が膨大になる（テストの際に答えの出力が遅くなる）、極端に質が異なるデータが学習用データに含まれると境界線の位置がずれやすい（テストすると間違った分類による予測結果を出力してしまう）、というデメリットがあることに注意しなければならない⁶⁷。

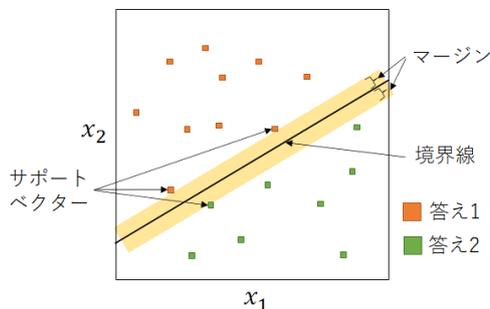


図 2-14 サポートベクターマシンの概念図

教師なし学習は、答えのラベルがないままに、データを分類することが主たる課題になる。分類は行えるが、分類結果に対して、人が解釈をつける必要がある。逆に、バイアスとなる解釈が存在しないために、潜在的な分類群を発見したり、異常なデータを見つけたりすることに役立てられる。分類法には統計学的手法（主成分分析や分散分析など）が適用されるが、ここでは Kohonen の自己組織化マップ⁶⁸を説明しよう。コホネン^{コホネン}は、脳における学習プロセスをベースにして本手法を開発しており、本手法によって、様々な入力データを与え続けることで、だんだん類似度の高いものが集まり（多くの場合は 2 次元で表示する）、それらを視覚的に認識することができる（図 2-15）。

- ① 入力データの数値の数と同じ数値の束を 1 個のニューロンとして、始めは乱数をもたせた多数のニューロンを用意し、2 次元に敷き詰める。
- ② 入力データセットのサンプルごとに、2 次元上で最も近い距離にあるニューロンを見つける（これを勝者ニューロンとよぶ）。
- ③ 勝者ニューロンをその入力データのサンプルに少し近づける。
- ④ 勝者ニューロンの近隣のニューロンも、入力データのサンプルに少しだけ近づける。
- ⑤ 膨大な数の入力データのサンプルをつかっただ後に、勝者ニューロンをみると、視覚的にデータの分類群がわかる。

本入力データでできた境界線は、“たまたま”できただけなので、別の分類法で確認することが推奨される。というのも、サンプル数が多ければよいわけでもなく、ニューロンの数値のサンプルへの近づけ方も恣意性があるためである。また、ニューロンのマップが収束しないこともある⁶⁹。

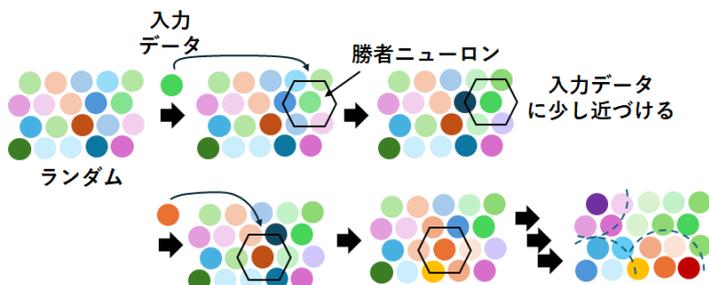
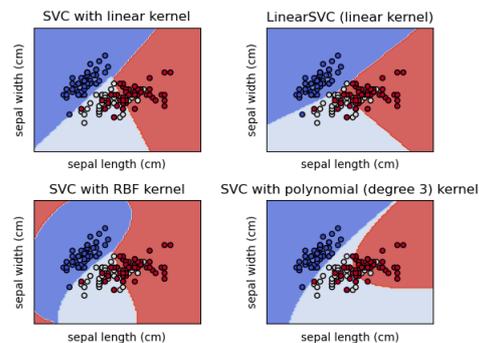
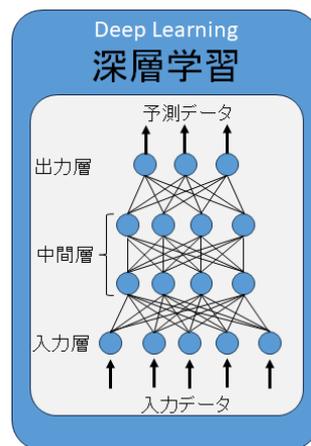


図 2-15 コホネンの自己組織化マップの概念図



<https://scikit-learn.org/stable/modules/svm.html>

⁶⁷ ChatGPT や Google Gemini などで行われる生成 AI (AI チャットともよばれる) は、機械学習の一つである深層学習でデータベースから文章やイラストを創作できる。学術用語・テーマに関しては、データベースが不定なので出力がゆらぎ、同じ質問内容でも異なるものが得られる。また、データベースから文章を生成する際の参照元が不定なために、回答内容が著作権を侵害している可能性が高い。したがって、大学のレポートや発表で生成 AI を引用しても、確かな情報を適切に述べられていない「壁の落書き」の範疇であることを肝に銘じておこう。ただし、確かな情報を出力しないからこそ、気づきを得られる利用方法がある。それが、要約、翻訳や添削、プログラムのコード生成、イラスト、(詩などの) 作文である。



⁶⁸ 出典：

T. Kohonen, *Biol. Cybern.* 43, 59-69 (1982).

自己組織化マップの実践例（色付けの分類）については Appendix 2.L を参照。

⁶⁹ 出典：

<https://datachemeng.com/>

selforganizingmap/

(最終閲覧日 2024 年 9 月 16 日)

Appendix 2.A. 広義積分の扱い方

無限を含む積分を広義積分（または特異積分）とよぶ。 a, b, c を定数として

$$\int_a^\infty f(x) dx = \lim_{c \rightarrow \infty} \int_a^c f(x) dx$$

$$\int_{-\infty}^b f(x) dx = \lim_{c \rightarrow -\infty} \int_c^b f(x) dx$$

である。値が定まる時は、積分は収束するといい、そうでない場合は発散するという。例えば、

$$\int_1^\infty \frac{1}{x^2} dx = \lim_{c \rightarrow \infty} \int_1^c \frac{1}{x^2} dx = \lim_{c \rightarrow \infty} \left[-\frac{1}{x} \right]_1^c = 1$$

となる。また、区間が無限でなく有限のときでも同様に極限を利用して積分を行うことができる。

$$\int_0^1 \frac{1}{\sqrt{x}} dx = \lim_{c \rightarrow +0} \int_c^1 \frac{1}{\sqrt{x}} dx = \lim_{c \rightarrow +0} [2\sqrt{x}]_c^1 = 2$$

Appendix 2.B. $\int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) dx$ (α は正の定数)の公式

$$I = \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) dx$$

とおく。あらためて、 s, t を用いて⁷⁰

$$I^2 = \int_0^\infty \exp(-\alpha s^2) ds \times \int_0^\infty \exp(-\alpha t^2) dt$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \exp(-\alpha s^2 - \alpha t^2) ds dt$$

を考える。2次元極座標系 $s = r \cos\theta, t = r \sin\theta$ に変換すると⁷¹

$$I^2 = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} \exp(-\alpha r^2) r dr d\theta = \int_0^{\pi/2} d\theta \times \int_0^\infty \exp(-\alpha r^2) r dr$$

$$= \frac{\pi}{2} \int_0^\infty r \exp(-\alpha r^2) dr = \frac{\pi}{2} \left[\frac{\exp(-\alpha r^2)}{-2\alpha} \right]_0^\infty = \frac{\pi}{4\alpha} \quad \therefore I = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

Appendix 2.C. $\int_0^\infty x^2 \exp(-\alpha x^2) dx$ (α は正の定数)の公式⁷²

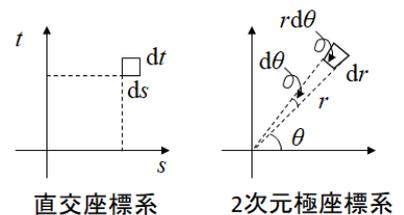
$$\int_0^\infty x^2 \exp(-\alpha x^2) dx = \left[x \cdot \frac{\exp(-\alpha x^2)}{-2\alpha} \right]_0^\infty - \int_0^\infty \frac{\exp(-\alpha x^2)}{-2\alpha} dx$$

$$= \frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty \exp(-\alpha x^2) dx$$

$$= \frac{1}{4\alpha} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

⁷⁰ 積分の積と重積分とが変換できることをフビニの定理という。証明は省略。

⁷¹ 本来はヤコビの行列式を用いる。



第 1 象限で積分する場合

$$\int_0^\infty \int_0^\infty f ds dt = \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} g r dr d\theta$$

⁷² $x \cdot x \exp(-\alpha x^2)$ とみて部分積分。ただし、発散の速さの比較（もしくはロピタルの定理）として、

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{x}{\exp(\alpha x^2)} = 0$$

に注意する。

Appendix 2.D. $\int_0^{\infty} x^3 \exp(-\alpha x^2) dx$ (α は正の定数)の公式⁷³

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} x^3 \exp(-\alpha x^2) dx &= \left[x^2 \cdot \frac{\exp(-\alpha x^2)}{-2\alpha} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} 2x \cdot \frac{\exp(-\alpha x^2)}{-2\alpha} dx \\ &= \frac{1}{\alpha} \int_0^{\infty} x \exp(-\alpha x^2) dx \\ &= \frac{1}{2\alpha^2} \end{aligned}$$

⁷³ $x^2 \cdot x \exp(-\alpha x^2)$ とみて部分積分。2行目から3行目も部分積分。

 Appendix 2.E. 実験手順は少なければ少ない方がよい
 : 不確かさの伝搬

実験には実験器具を用いる。この実験器具にも、製品として出荷時に測定されて保証された誤差がある(許容誤差とよぶ)。国内では日本工業規格(JIS)で許容誤差が定められている。つまり、たとえ一つの工程しかなくとも、実験書や実験ノートに書いてある通りに同じ実験を行って、同じ結果が得られるとは限らないのは当然である。

ガラス器具の体積許容誤差の例は次の通りである(JIS R5305-1994)。

- 10 mL メスフラスコ : ± 0.025 mL
- 100 mL メスフラスコ : ± 0.1 mL
- 10 mL メスシリンダー : ± 0.2 mL (メスフラスコよりもあいまい)

また、マイクロピペッターの体積許容誤差の例は次の通りである(JIS R0970-1989)。

- 10 μ L マイクロピペッター : ± 0.4 μ L
- 200 μ L マイクロピペッター : ± 3 μ L
- 1000 μ L マイクロピペッター : ± 10 μ L

つまり、実験者の手技が上達しても、偶然誤差をふくむ不確かさはゼロにはならず、真の値からずれた測定データが得られるため、背景となる学術知見をもとに実験手法を改良したり、繰り返し実験や再現実験の数を可能な限り多くして測定データがガウス分布(図 2-8)となることを仮定できるようにしたりするのがよい。

一方で、精度の高い実験結果を得るためには、実験手順の工程の数は増やさないようにする。工程の数が増えれば、不確かさが積みあがるためである。例えば電子てんびん⁷⁴で試薬の重量をはかりとる場合、

- ① 空の容器の重量 W をはかる。
- ② 容器に試薬を入れて、重量 W' をはかる。
- ③ 試薬の重量 w を $w = W' - W$ として求める。

という手順になる。このとき、試薬の重量 w の不確かさ $u(w)$ は

$$u(w)^2 = u(W')^2 + u(W)^2$$

である。つまり、試薬を容器に一気に加えすぎて減量していったり、逆に極少量ずつ何回も加えていったりすることは、その都度、不確かさが積みあがるため、避けるべきである(重量や容積の目安⁷⁵を知っておくと、手順の無駄や工程数を減らせる)。

一般に、 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ であるとき、 y の不確かさ $u(y)$ は

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u(x_i)^2$$

と表される⁷⁶。これは、光度計などの分析装置内でも同様である。信号変



メスフラスコ

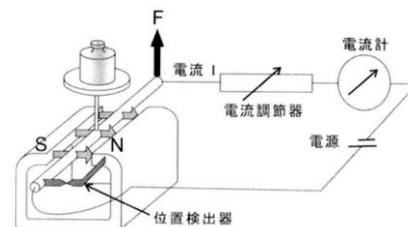


メスシリンダー



マイクロピペッター

⁷⁴ 電子てんびんは不確かさが生じやすい実験器具である。はかり内部に風がある、水平に保たれていない、温度が一定でない、測定場所の緯度や高度が変えられている、分銅で校正していない、という状況が系統誤差の要因となる。その理由は、試薬をのせたてんびん皿の沈み込みを、電磁石を用いて電流信号に変換させ計測しているためである。



換や試料操作の各工程で不確かさを計算して積み上げて実験結果を評価することは現実的に無理がある。そこで重要なのは、装置や手法における検量線（キャリブレーションカーブともよばれる）である。例えば、試料溶液の未知の濃度を定める光度計では、既知の物質・濃度のものを利用して検量線を作成する。図 2-16 に 3 通りの方法を示した。各方法には利点と欠点があるので、実験状況に適したものを活用する。

内標準法：特性がわかっている試料に化学的変化を与えない化学種を試料溶液に加え、これを標準にして目的の物質のシグナルを得て、その強度比を利用する方法である。

絶対検量線法：既知濃度の標準試料溶液を使ってあらかじめ検量線を作成し、未知試料中の目的の物質のシグナル強度を測定する方法である。

標準添加法：未知試料に目的物質を既知量添加したもの、何も添加していない未知試料を同様に測定し、シグナル強度の差を利用して濃度を求める方法である。

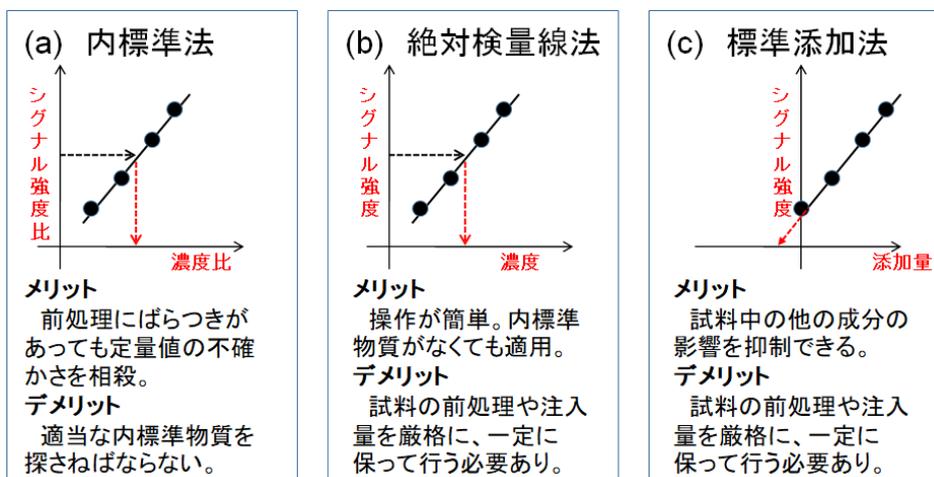


図 2-16 光度計などを用いて未知試料の濃度を算出するための検量線

Appendix 2.F. 測定データの正規性および外れ値の検定

繰り返して測定して得たデータが正規分布に従うかどうかの検定には、正規確率紙というグラフ用紙に累積度数曲線をプロットし直線状に並んでいることをみるのがよい（データ数が少ない場合に特に有効である⁷⁷）。

- (1) データのヒストグラムを作成し、その累積度数を計算する。
- (2) 以下の式の通りに累積度数パーセントを計算する。

$$(\text{累積度数パーセント}) = 100 \times (\text{累積度数}) \div (n+1)$$

ここで n は総測定数である（ n ではなく $n+1$ で割るのは、累積度数パーセントでの 50% がデータ群の中心になるようにするため）。

- (3) 正規確率紙（図 2-17）に累積度数パーセントをプロットし、点が直線的に並んでいるかを判断する。（Pearson の積率相関係数（Appendix 2.H）で判断しても良い）

75

ティースプーンすりきり 1 杯：

約 5 g（容量も約 5 mL）

塩少々（人差し指と親指で軽くつまんでとれる量）： 約 500 mg

ミクروسパテル 1 杯： 約 5 mg

目薬 1 滴： 約 50 μL （水なら 約 50 mg）

※実験をする前に、電子てんびんを使って、これらの値について自分の手と目で確認しておくといよい。



ミクロスパテル

76 不確かさの伝搬、もしくは、誤差伝搬の法則とよぶ。導出は以下の通り。

算出したい値 y が独立した測定値 x_1, x_2, \dots, x_n の関数である場合、 $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ として、それぞれの不確かさを $u(y), u(x_1), \dots, u(x_n)$ とおくと、これらは微小変化量とみなせるとして全微分（第 1 回 P.27 欄外）を考えれば、

$$|u(y)| = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i)$$

である。両辺を 2 乗して

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u(x_i)^2 + \sum_{i,j (i \neq j)} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \cdot u(x_i) u(x_j)$$

ここで測定値 x_i と x_j ($i \neq j$) の測定方法が互いに独立で相関がなければ、各不確かさの積 $u(x_i) u(x_j)$ は 0 とみなせるので

$$u(y)^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \cdot u(x_i)^2$$

となる。

77 データの数が 50 を超える場合には、カイ二乗検定を用いてよい。

J.N.Miller, データのとり方とまとめ方 第 2 版, 共立出版, 2006, p. 80

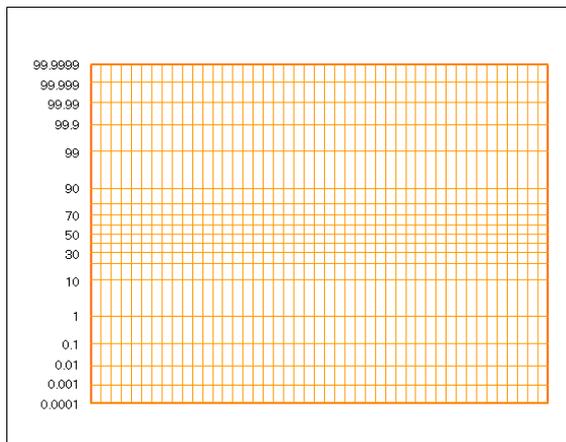


図 2-17 正規確率紙

さらに、正規分布を仮定できたとき⁷⁸に、他の測定値から大きく外れた疑わしい値が生じたときは、まずは測定をさらに追加して行ってみることが望ましい。そして、疑わしい値を残して解析を行うか棄却するかは、**Grubbs**の方法で判定することができる。この方法は、統計量 G を次の通りに計算し、臨界値⁷⁹を超えたら疑わしい値は棄却する(外れ値とよぶ)。

$$G = \frac{|(\text{疑わしい値}) - (\text{全測定値の平均})|}{(\text{全測定値の標準偏差})}$$

ここでの全測定値には疑わしい値も含めること。

Appendix 2.G. 二項分布からガウス分布への漸近⁸⁰

真の値 X である物理量の測定値の分布は、測定値 x の得られる確率として式(2.68)のように

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-X)^2}{2\sigma^2}\right)$$

というガウス分布 (σ は標準偏差) に従うことが知られている。ここでは、同様に確からしい独立な測定操作を有限回では繰り返して二項分布となる測定を例に、測定回数を増やすことでヒストグラムがガウス分布に近づくことを説明する。

ある事象(例えば、さいころをふって6の目が出る)が確率 p で起こるとする。独立試行を n 回行うときに、その事象が x 回起こる確率 $P(x)$ は、

$$P(x) = {}_n C_x p^x (1-p)^{n-x} \quad (x = 0, 1, 2, \dots, n)$$

で表され、この分布を二項分布とよぶ。 n も x も $n-x$ も極めて大きな数として、スターリングの公式⁸¹を用いることにする ($q = 1-p$ とおく)。

$$P(x) = \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x}$$

$$\sim \sqrt{\frac{n}{2\pi x(n-x)}} n^n \left(\frac{p}{x}\right)^x \left(\frac{q}{n-x}\right)^{n-x}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} \left(\frac{np}{x}\right)^{x+\frac{1}{2}} \left(\frac{nq}{n-x}\right)^{n-x+\frac{1}{2}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi npq}} \left(\frac{x}{np}\right)^{-x-\frac{1}{2}} \left(\frac{n-x}{nq}\right)^{-n+x-\frac{1}{2}}$$

⁷⁸ 正規分布を仮定できない測定データを統計的に解析する場合は、ノンパラメトリックな方法を利用する。ノンパラメトリックな方法の詳細は統計学のテキストを参照すること。

⁷⁹ G の臨界値 (両側検定 $P=0.05$)

サンプル数	臨界値
3	1.155
4	1.481
5	1.715
6	1.887
7	2.020
8	2.126
9	2.215
10	2.290

⁸⁰ 引用文献:

田中一義, 『統計力学入門』, 化学同人, p.232 (2014).

⁸¹ スターリングの公式:

$$\lim_{u \rightarrow \infty} \frac{u! e^u}{u^u \sqrt{u}} = \sqrt{2\pi}$$

(証明は第1回 Appendix 1. K) つまり、 u が限りなく大きいとき、

$$\frac{u! e^u}{u^u \sqrt{u}} \sim \sqrt{2\pi}$$

$$\therefore u! \sim e^{-u} u^u \sqrt{2\pi u}$$

となる。

ここで、変数変換として

$$t = \frac{x - np}{\sqrt{npq}}$$

とおく。そうすると、二項分布の標準偏差⁸² $\sigma' = \sqrt{npq}$ を利用して、

$$\frac{x}{np} = 1 + \frac{qt}{\sigma'}$$

$$\frac{n-x}{nq} = 1 - \frac{pt}{\sigma'}$$

となる。これらを上式に代入して両辺の対数を取り、そして、右辺にテイ

ラー展開 $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots$ を利用すると、

$\ln P(x)$

$$= -\ln\sqrt{2\pi npq} - \left(\frac{\sigma'^2}{q} + \sigma't + \frac{1}{2}\right) \ln\left(1 + \frac{qt}{\sigma'}\right) - \left(\frac{\sigma'^2}{p} - \sigma't + \frac{1}{2}\right) \ln\left(1 - \frac{pt}{\sigma'}\right)$$

$$= -\ln\sqrt{2\pi npq} - \left(\frac{\sigma'^2}{q} + \sigma't + \frac{1}{2}\right) \left(\frac{qt}{\sigma'} - \frac{q^2 t^2}{2\sigma'^2} + \dots\right)$$

$$- \left(\frac{\sigma'^2}{p} - \sigma't + \frac{1}{2}\right) \left(-\frac{pt}{\sigma'} - \frac{p^2 t^2}{2\sigma'^2} - \dots\right)$$

$$\sim -\ln\sqrt{2\pi npq} - \frac{1}{2}t^2$$

$$= -\ln\sigma'\sqrt{2\pi} - \frac{1}{2}t^2$$

よって、

$$P(x) = \exp\left(-\ln\sigma'\sqrt{2\pi} - \frac{1}{2}t^2\right) = \frac{1}{\sigma'\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - np)^2}{2\sigma'^2}\right)$$

$$= \frac{1}{\sigma'\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x - m)^2}{2\sigma'^2}\right)$$

となり、ガウス分布を導くことができる。ここで、 $np = m$ は二項分布の平均値、つまりは期待値 $E(x)$ を意味する。二項分布の期待値 $E(x)$ は次のように求められる。

$$E(x) = \sum_{x=0}^n xP(x) = \sum_{x=0}^n {}_n C_x x p^x (1-p)^{n-x}$$

ここで、 $q = 1-p$ として、

$$(p+q)^n = \sum_{x=0}^n {}_n C_x p^x q^{n-x}$$

を利用⁸³して、両辺を p で微分して、さらに両辺に p を乗じると、

$$np(p+q)^{n-1} = \sum_{x=0}^n {}_n C_x x p^x q^{n-x} = E(x)$$

$$\therefore m = E(x) = np \quad (\because p+q=1)$$

Appendix 2.H. ピアソンの積率相関係数

n 個の測定データの組 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ があるとき、相関係数 r を次のように定義する。

⁸² 二項分布の標準偏差：

二項分布の分散 $V(x) = \sigma'^2$ を求めよう。 $V(x) = E(x^2) - \{E(x)\}^2$ であるから、 $E(x^2)$ をまずは求める。

$$E(x^2) = \sum_{x=0}^n x^2 P(x)$$

$$= \sum_{x=0}^n \{x(x-1) + x\} P(x)$$

$$= \sum_{x=0}^n \{x(x-1)\} P(x) + \sum_{x=0}^n x P(x)$$

$$= \sum_{x=0}^n x(x-1) \frac{n!}{x!(n-x)!} p^x q^{n-x}$$

$+E(x)$

$$= n(n-1)p^2 \times$$

$$\sum_{x=0}^n \frac{(n-2)!}{(x-2)!((n-2)-(x-2)!)} p^{x-2} q^{(n-2)-(x-2)}$$

$+E(x)$

$$= n(n-1)p^2 + E(x)$$

となる。この最後の式変形には、

$$(p+q)^{n-2}$$

$$= \sum_{x=0}^n \frac{(n-2)!}{(x-2)!((n-2)-(x-2)!)} p^{x-2} q^{(n-2)-(x-2)}$$

が成り立つ（いわゆる二項展開）中で、 $p+q=1$ を適用した。

よって、左にある本文中の説明により、

$E(x) = np$ なので、

$$\sigma'^2 = E(x^2) - \{E(x)\}^2$$

$$= n(n-1)p^2 + np - n^2p^2$$

$$= np(1-p)$$

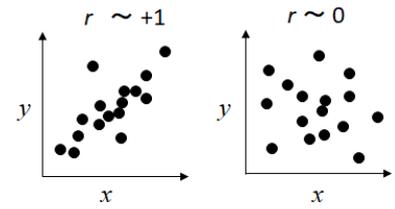
$$= npq$$

$$\therefore \sigma' = \sqrt{npq}$$

⁸³ いわゆる二項展開である。

$$\text{相関係数 } r = \frac{\{(測定値x_i)-(xの平均)\} \{(測定値y_i)-(yの平均)\} の和}{\sqrt{\{(測定値x_i)-(xの平均)\}^2 の和 \times \{(測定値y_i)-(yの平均)\}^2 の和}}$$

$r \sim +1$ のとき、 x と y には強い正の相関があるといい、 $r \sim -1$ のとき、強い負の相関があるという。 $r = 0$ のときには、 x と y には相関がないという。ただし、図 2-18 のように 84, r が 1 に近い値だとしても、2 つの測定値の表す関係性が直線関係でない場合がある。また、 r が 0 に近い値でも、明確な関係性がある場合もあるので、測定値をプロットした散布図と相関係数 r をかならずセットにして分布の特徴を考える必要がある。



84 図 2-18 の出典

市原清志, バイオサイエンスの統計学, 南江堂, 1990, p. 232.

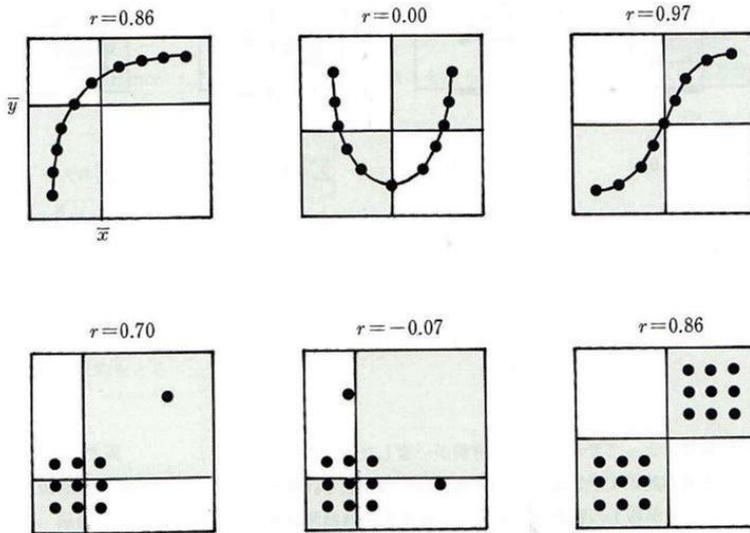


図 2-18 散布図と対応する相関係数の例

Appendix 2.1. 回帰式の検定 (F 検定)

回帰のとりえ方によっては、導いた回帰式が妥当な最確値を与えない、つまり統計的に意味がないことがある。統計的に意味があるかどうかを検定するには F 分布⁸⁵を用いることが多い (F 検定とよぶ)。検定の手順は以下の通りである。 n 個の測定データの組 $(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)$ があるとき、 x_i, y_i の平均値をそれぞれ \bar{x}, \bar{y} とおく。帰無仮説を「回帰式は統計的に意味がない」、対立仮説を「回帰式は統計的に意味がある」とする。

① 回帰値を \hat{y}_i とし、回帰の平方和 S_R と残差の平方和 S_e を求める⁸⁶。

$$S_R \equiv \sum_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2$$

$$S_e \equiv \sum_i (y_i - \bar{y})^2 - S_R$$

そして、回帰の分散 V_R と残差の分散 V_e を次のように求める。

$$V_R \equiv \frac{S_R}{1} = S_R$$

$$V_e \equiv \frac{S_e}{n-2}$$

② 1 より大きくなるように検定統計量 F を次のように求める ($V_R > V_e$)。

$$F \equiv \frac{V_R}{V_e}$$

85 F 分布:

フィッシャー セネデカー

Fisher-Snedecor 分布ともいう。 U と V がそれぞれ自由度 m, n の χ^2 分布に従い、互いに独立であるとする。このとき、確率変数をおおのこの自由度で割った量の比 (F 値とよぶ) $F = (U/m)/(V/n)$ は自由度 m, n の F 分布に従い、 $F \sim F(m, n)$ と表す。F 分布をあらわす確率密度関数は、 $z \geq 0$ として

$$\frac{1}{B\left(\frac{m}{2}, \frac{n}{2}\right)} \left(\frac{mz}{mz+n}\right)^{m/2} \left(1 - \frac{mz}{mz+n}\right)^{n/2} z^{-1}$$

である。 B はベータ関数を表す。詳しくは統計のテキストを参照。

86 回帰式により、測定データ y_i は回帰値 \hat{y}_i と残差 $y_i - \hat{y}_i$ に分解される。

$$y_i = \hat{y}_i + (y_i - \hat{y}_i)$$

y_i の総平方和も、

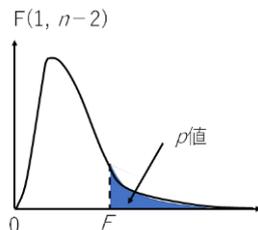
$$\begin{aligned} \sum_i (y_i - \bar{y})^2 &= \sum_i (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2 \\ &= S_R + S_e \end{aligned}$$

と分解できる。このとき自由度 $n-1$ も、

$$n-1 = 1 + n-2$$

と分解されることになる。平方和を自由度で割った値が分散である。

- ② F 分布 $F(1, n-2)$ において、検定統計量 F 以上の値が発生する確率 p (p 値とよぶ) を求める (図 2-19) ⁸⁷。 p 値が小さければ小さいほど、「回帰式は統計的に意味がない」という帰無仮説が棄却される (有意水準は 0.05 とされることが多い)、つまり、回帰式は統計的に意味があるといえる。


 図 2-19 F 分布と p 値

Appendix 2.J. 統計アプリとプログラム

ここでは、Excel (Visual Basic for Application), R, Python 3, C++, MatLab について紹介する ⁸⁸。Excel と Visual Basic for Application (VBA) は Microsoft 社の市販の表計算ソフトとその使用言語である。R は、データ解析向けの言語 (ダウンロード無料) である。Python 3 (Python 2 は互換性のない旧バージョンなので推奨しない) シンプルさを追求した言語 (ダウンロード無料) である。C++ は、もっとも基本となるプログラミング言語の一つ (ダウンロード無料) であり、PC の CPU に直接はたらきかけるため、計算速度は他の言語に比べて高いことが特徴である。MatLab は、Python 3 と同等であるが、有料 (学内ライセンスでダウンロード無料) でサポート体制 (MathWorks のホームページ) が充実している。

Excel (Visual Basic for Application)

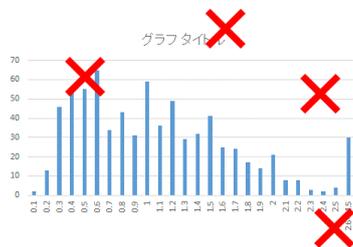
Excel は表計算に適したアプリであるため、統計処理は、自分でプログラムを書かなくてもアイコンで指示するだけで実行できる ⁸⁹。

- ① Excel を立ち上げる。
- ② A 列と B 列に数値を書き込む。
- ③ 数値をドラッグで範囲指定して、リボンにある [グラフ] → [散布図] を選択する。
- ④ (線形近似) 表示された散布図のデータプロット (点) で右クリック → [近似曲線] → [線形近似] → [グラフに数式を表示する] に する。
- ⑤ (ピアソンの積率相関係数^{*}) リボンの [データ] → [データ分析] → [相関] をクリックして [OK] → [入力範囲] の  をクリックして、数値をドラッグで範囲指定して [OK] → 別シートの B3 の値を読む。

※ 「CORREL」という関数を用いてもよい。

<注意事項> Excel は汎用的でビジネス用途に特化しており、自然科学系の学術用途のために開発されたものではないので、論文やレポート等でグラフを提示する際には工夫が必要である。

ヒストグラムの表計算結果を
そのままエクセルで表示した場合



⁸⁷ p 値の計算ではプログラムを利用する。Excel では「データ」→「データ分析」→「回帰分析」、F.TEST 関数、R では var.test () という命令、Python3 では F 分布の累積確率関数 stats.f.cdf を用いて計算できる。

⁸⁸ 各自でいずれかを使用できる環境を整えよう。参照サイトは以下の通り (最終閲覧日 2021/03/20)。



Excel

<https://tonari-it.com/vba-start-10minutes/>



R

<https://sites.google.com/site/webtextofr/howtoinstall>



Python 3

※MacOS の PC は購入時に Python がインストールされているので、あらたにダウンロードする必要はない (Python3 であることだけを確認しておくこと)

https://www.python.jp/install/windows/install_py3.html

Google Colaboratory (Colab) は、ブラウザを介してクラウド上で Python3 をすぐに使えるので便利。

<https://www.python.jp/train/experience/index.html>



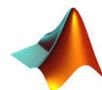
C++

※MacOS の PC は、何もしなくてもコマンドプロンプトで C 言語が使える環境になっているので、あらたに何かをダウンロードする必要はない。

<https://www.sw.it.aoyama.ac.jp/2011/CP1/cygwin/>

(特に、gcc-core のインストールを忘れないように)。グラフ描画には gnuplot がシンプルで使いやすい。

<http://www.compe.media.kyoto-u.ac.jp/syoseki/windows/windows-gnuplot.html>



MatLab

※学内 ECCS クラウドアカウントが必要。各自の PC に無料でダウンロードできる。

<https://www.u-tokyo.ac.jp/adm/dics/ja/matlabcw1.html>

⁸⁹ ①から⑤まで、Excel 上でどのようにプログラミングされ、実行されている↓

- ☑ 横軸の文字や数字は横向きとすること。
- ☑ グラフ範囲を四角枠で明記する。軸の目盛り線は削除する。
- ☑ 縦軸と横軸の名前を明示する。
- ☑ 目立つ配色にすること（パステル調は避ける）⁹⁰。
- ☑ グラフの縦横比は数値の表示範囲で調整する。
- ☑ グラフのタイトルは不要。グラフの説明文（Figure 1. ○○の依存性..）はグラフの下側に書く。

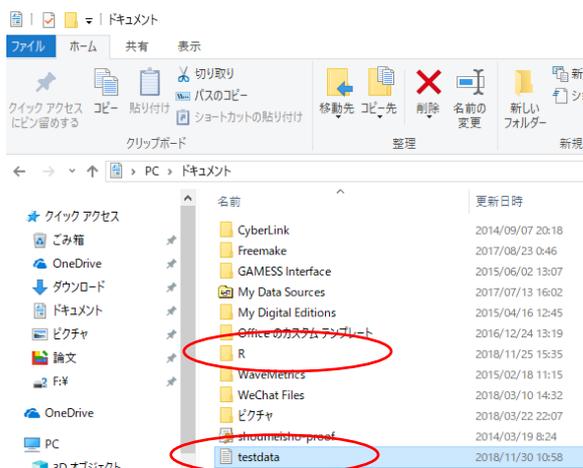
R

まずデータファイルをテキストファイル（.txt）として作成し、次に、そのファイルを R で読ませる手順となる。

①テキストファイルを新規作成し、データを書き込む。改行と tab キーによって表形式としておく。

1	100
1.5	200
3	140
2	160
9	500
10	40
9.5	510
5	230
4.5	300
7	300

②R のフォルダと同じ階層のフォルダに、①のファイルを保存しておく。



③R を立ち上げる。

④下記の通りに書き込んで、データを読み込めるかを確認する。

```

> data=read.table("testdata.txt")
> data
    
```

⑤（ピアソンの積率相関係数）下記の通りに書き込む（空白も正確に）⁹¹

```

> x <- data$V1
> y <- data$V2
> cor(x,y)
    
```

⑥（線形近似）下記の通りに書き込む（空白も正確に）。出力の Estimate 項にある，“Intercept” が回帰直線の y 切片，“x” が傾きに相当する⁹²。

↑

かを VBA でチェックできる。

(1) 数値だけ書き込んだファイルを保存しておく。

(2) そのファイルを Excel で開く。

(3) リボンにある [開発] → [マクロの記録]

(4) “マクロの記録” ダイアログボックス中で [マクロ名] の文字を削除して、適当な名前を記入 → [OK]

(5) ①～⑤の操作を実行し、その後、リボンの [開発] → [記録終了]

（操作を間違えてしまった場合、

[開発] タブの [記録終了] ボタンをクリックして、記録をいったん終了して、もう一度はじめからマクロを記録します）。

(6) リボンの [ファイル] → [エクスポート] → [ファイルの種類の変更] → [マクロ有効ブック] → [名前を付けて保存] でファイル名を書き込む → [保存] → Excel を終了する。

(7) Excel を立ち上げて、リボンの [開発] → [Visual Basic]

(8) “Visual Basic Editor” ウィンドウの左のウィンドウにて [標準モジュール] → 上記 (4) のマクロ名をクリックすると、右のウィンドウにて ①～⑤ のプログラムコードが表示される

⁹⁰ 色覚の弱い人にも映える配色にすると尚良い。

<https://tsutawarudesign.com/universall.html>

（最終閲覧日 2024 年 9 月 16 日）

⁹¹ 最初の行に、各列の名前が割り振られる。data の V1 列を x に、V2 列を y に代入（ベクトル）。Cor は相関係数の関数。

⁹² m に回帰直線の関数 lm (y ~ x) を代入する。原点を通る場合には、lm (y ~ x-1) とする。

```
=====
> m <- lm (y ~ x)
> summary(m)
=====
```

⑦さらに、下記の通りに書き込むと（空白も正確に）、データプロットと回帰直線がグラフとして表示される。

```
=====
> plot(x, y, xlim = c(0, max(x)), ylim = c(0, max(y)))
> abline(m)
=====
```

Python 3

近年最もよく使われているプログラミング言語である。関数だけでなくパッケージが多く開発されており、web サイト Github⁹³などで無料で配布されていることが大きな特色である。

- ① テキストファイルを新規作成し、データを書き込む。改行と tab キーによって表形式としておく。特に、最初の行に、“x”、“y”と各列に名前を付けておく。ファイルの保存場所はデスクトップでよい。
- ② デスクトップにある当該ファイルのアイコンを右クリックして[プロパティ]をクリックして、ファイルの所在（C:/Users/○○○○○○/Desktop/○○○○）をコピーしておく。
- ③ 下記の通りにエディタ⁹⁴上に書き込んで（空白や改行も正確に）、実行する⁹⁵。

```
=====
import numpy as np
import pandas as pd
import matplotlib.pyplot as plt

f = pd.read_table("C:/Users/○○○○○○/Desktop/○○○○○○.txt")

x = f["x"]
y = f["y"]

a, b = np.polyfit(x, y, 1)
c = np.corrcoef(x, y)
y2 = np.multiply(x, a) + b
print(a, b, c)

fig=plt.figure()
ax=fig.add_subplot(111)
ax.scatter(x, y, alpha=0.5, color="Blue", linewidths="1")
ax.plot(x, y2, color="Black")
plt.show()
=====
```

④実行されたウィンドウで、回帰直線の傾き、y切片、相関係数がそれぞれ表記される。グラフも表示される。

⁹³ サイト URL は、

<https://github.co.jp/>

Python 3に限らず様々なプログラミングのパッケージが配布されている。

x	y
1	100
1.5	200
3	140
2	160
9	500
10	40
9.5	510
5	230
4.5	300
7	300

⁹⁴ Python 3のエディタはいろいろ開発されている。PyCharmやJupyter Notebook（いずれもダウンロード無料）がよく用いられている。

⁹⁵ np.polyfit(x, y, 1)で多項式回帰の1次（つまり回帰直線）の傾き a と y 切片 b を計算させる。直線は $y_2 = ax + b$ とする。c には相関関数の関数 corrcoef の結果を代入。ax.scatter と ax.plot で散布図（青●）と黒直線のグラフ表示を同時におこなう。

C++

数値シミュレーション等の計算量の大きなモデルの理解に関心があれば、計算パフォーマンスが最もよいのが C++なので、今のうちに C++を習熟しておくとうい。

- ① テキストファイル (.txt) を新規作成し、データを書き込む。スペースと改行によって表形式としておく。ファイルの保存場所は、(例えば C:/Cygwin64/ など) C++でわかりやすいフォルダでよい。
- ② 下記の通りにエディタ ⁹⁶ 上に書き込んで (空白や改行も正確に)、同じく C:/Cygwin64/ に保存する。いったん、保存ファイルの拡張子 ⁹⁷ を.pcc などにして保存し、保存が終わったら、ファイルを右クリックしてファイル名変更で、「(ファイル名).c」と拡張子を変更しておく。

```

=====
#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#define NMAX 1000
int main()
{
    FILE *fp ;
    int n=0 ;
    float x, y, x_vs_y[NMAX][2] ;
    double mx=0, my=0;
    double xx=0,yy=0,xy=0;
    double sum_xy=0, sum_x=0, sum_y=0, sum_x2=0;
    double a=0,b=0;

//データ読み込み
    fp=fopen("○○○○.txt","r");
    for (;;) {
        if (fscanf(fp,"%f%f",&x,&y)==2 && n<NMAX) {
            x_vs_y[n][0]=x ;
            x_vs_y[n][1]=y ;
            n=n+1 ;
        } else break ;
    }
    fclose(fp) ;

//積率相関係数の計算
    for ( int i=0; i<n; i++ ) {
        mx += x_vs_y[i][0]/n;
        my += x_vs_y[i][1]/n;
    }

    for (int i=0;i<n;i++ ) xx += pow(x_vs_y[i][0]-mx,2);
    xx = sqrt(xx);
    
```

⁹⁶ このプログラムは

https://hatenaclang.blogspot.com/2011/05/blog-post_3720.html
および

<http://hooktail.sub.jp/computPhys/least-square/>

を引用し、データファイル読み込みに変更を加えた。なお、C 言語のエディタもいろいろ開発されている。TeraPad やサクラエディタ、EmEditor (いずれもダウンロード無料) などがよく用いられている (これらは R や Python 3 のファイルも開いて編集だけなら可能)。



⁹⁷ Windows のエクスプローラー上でファイル名表記に拡張子も表示させるには <https://www.pc-koubou.jp/magazine/36291> を参照しよう。

```
for (int i=0;i<n;i++ ) yy += pow(x_vs_y[i][1]-my,2);
yy = sqrt(yy);

for (int i=0; i<n; i++){
    xy += (x_vs_y[i][0]-mx)*(x_vs_y[i][1]-my);
}
```

//直線回帰の計算

```
for (int i=0; i<n; i++) {
    sum_xy += x_vs_y[i][0] * x_vs_y[i][1];
    sum_x += x_vs_y[i][0];
    sum_y += x_vs_y[i][1];
    sum_x2 += pow(x_vs_y[i][0], 2);
}
```

```
a=(n*sum_xy-sum_x*sum_y)/(n*sum_x2-pow(sum_x, 2));
b=(sum_x2*sum_y-sum_xy*sum_x)/(n*sum_x2-pow(sum_x, 2));
printf("r= %f,slope %f ,y-intercept %f",xy/(xx*yy),a,b);

}
```

=====

- ③ Cygwin を立ち上げる。「\$」とあるところで、「gcc (ファイル名).c」と入力して enter (この操作をコンパイルとよぶ)。C:/Cygwin64/ のフォルダを見て、a.exe という実行ファイルがでてくるのを待つ。
- ④ Cygwin 上でも\$マークがでてきたら、「./a.exe」と入力(最初のピリオドに特に注意)して実行する。積率相関係数および直線回帰の傾きと y 切片の値が出力される。

MatLab

MathWorks 社から提供されている有料のプログラミングプラットフォームであるが、学内ライセンスにより無料でダウンロード、アクティベーション可能となっている。行列計算が得意で、面倒な環境設定が不要であり、サポート体制⁹⁸が充実していて使い勝手はよい。

- ① テキストファイル(.txt)を新規作成し、データをパラメータごとに書き込む。ファイルの保存場所は、MATLAB フォルダ内とする。
- ② 下記の通りに書き込んで⁹⁹、データを読み込めたかを確認する。

=====

```
>> clear
>> close all
>> load testdata_x.txt
>> load testdata_y.txt
>> x = testdata_x
>> y = testdata_y
```

=====

- ③ (ピアソンの積率相関係数) 下記の通りに書き込む

=====

```
>> r = corr(x, y)
```

⁹⁸ MathWorks のヘルプセンター
<https://jp.mathworks.com/help/index.html>
 を参照しよう。



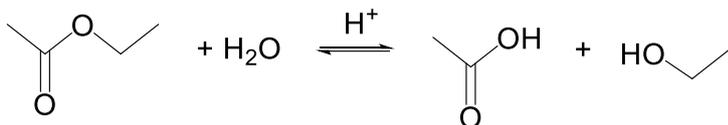
⁹⁹ clear と close all は初期条件の整備のため。

④ (線形近似) 下記の通りに書き込む¹⁰⁰。データプロットと回帰直線がグラフとしてかさねて表示される。その後、「ファイル」→「名前を付けて保存」。

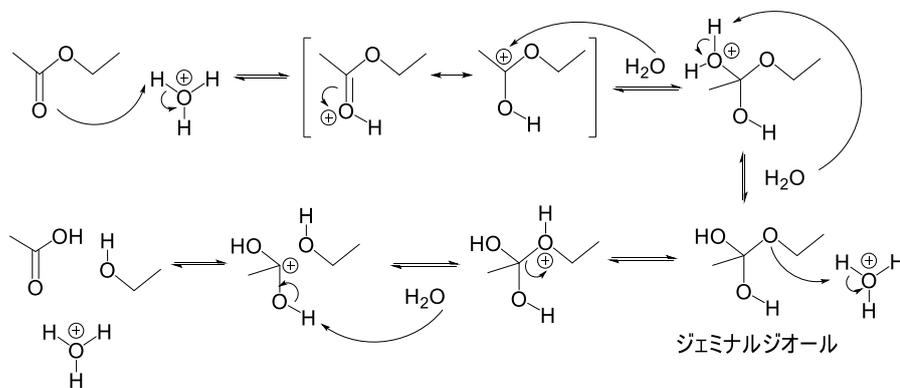
```

>> p = polyfit(x, y, 1)
>> x1 = linspace(1, 10);
>> y1 = polyval(p, x1);
>> figure
>> plot(x, y, 'o')
>> xlabel('x')
>> ylabel('y')
>> hold on
>> plot(x1, y1)
    
```

Appendix 2.K. 酸性液性での酢酸エチルの加水分解の反応機構



酸 (ヒドロニウムイオン) の作用により¹⁰¹、エステルの炭素原子が水分子の付加を受けてジェミナルジオールとなる。さらなる酸の作用で、アルコールとカルボン酸が生成する。逆反応は、酸触媒による脱水縮合反応である。



Appendix 2.L. 機械学習のプログラムの実践例 (Python3)

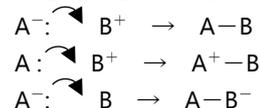
サポートベクターマシンによる手書き数字のパターン識別

手書きの数字を読み込ませて学習させ、別の手書きの数字が何であることを予測識別させるプログラムをここでは説明する¹⁰²。無料で利用できる機械学習ライブラリ `scikit-learn` (`sklearn` とよばれる) を活用する。`scikit-learn` には、手書き数字の画像データが約 1800 個保存されている (datasets の `digits` というパッケージ) ので、そのうち最初の 100 個を学習させて、残りの手書き数字の画像データでテストして予測結果を得ることにしよう。まず、学習用の手書き数字の画像データ 50 個と対応する答えを表示させる。

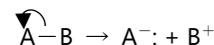
¹⁰⁰ `polyfit(x, y, 1)` で多項式回帰の 1 次 (つまり回帰直線) の傾き a と y 切片 b を計算させる。直線は $y_1 = ax_1 + b$ として表示する (x_1 は x の範囲である 1~10 の実数として定義)。`plot` で散布図 (○) と赤直線のグラフ表示を同時におこなう (`hold on`)。

¹⁰¹ C=O 結合の O 原子が電子を引き付けているため (電気陰性度が大きいため)、ヒドロニウムイオンと新たに共有結合する。化学結合が形成されたり切断されたりする際、通常は、電子対が関与している。電子対の移動を巻き矢印「J」で表す。<巻き矢印の例>

結合形成の場合は、原子の間に矢先を書くこと。電荷の過不足の変化に注意する。



結合切断の場合は、電子対が移動する先の原子まで矢先をのぼすこと。



¹⁰² 出典は次の通り。

森, 『Python 1 年生』, 翔泳社, 2017, p.184.

<https://aiacademy.jp/texts/show/?id=89>

(最終閲覧日 2022 年 8 月 24 日)。

```
=====103
```

```
from sklearn.datasets import load_digits
from sklearn import svm
from sklearn import metrics
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np

digits = load_digits()
print(dir(digits))
print(digits.data)
print(digits.data.shape)
print(digits.target.shape)
print(digits.data[0].shape)
img = np.reshape(digits.data[0], (8,8))
plt.imshow(img)
plt.show()

print("この数字の答えは", digits.target[0], "です。")
print("学習用手書き数字データと答えは以下の通りです。")
for i in range(50):
    plt.subplot(5,10,i+1)
    plt.axis('off')
    plt.title(digits.target[i])
    plt.imshow(digits.images[i], cmap="Greys")
plt.show()
```

次に、100 個の手書き数字をサポートベクターマシンに学習させ、別の無作為に選んだ手書き数字 10 個に対して、その数字の答えを予測させる結果を得よう。

```
=====104
```

```
from sklearn.datasets import load_digits
from sklearn import svm
from sklearn import metrics
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import random

digits = load_digits()
# 学習用データを除く 10 個の手書き数字をランダムに選ぶ
num=len(digits.data)
r = random.randint(100, num)
for i in range(10):
    plt.subplot(2, 5, i+1)
    plt.axis('off')
    plt.imshow(digits.images[r+i], cmap="Greys")
```

103 プログラムの各行の意味は次の通り。
sklearn のサンプルデータのうち load_digits (手書き数字のパッケージ) を導入する。

sklearn から svm (サポートベクターマシン) と metrics (予測基準) を導入する。

グラフ表示の機能のパッケージ matplotlib.pyplot を導入 (plt) 数値計算を効率的に行うパッケージ numpy を導入 (np と略称)

digit というリストに導入した手書き数字のデータを入れる。

digit というリストに含まれるフォルダ (ディレクトリ) を表示する。

digit の data ディレクトリを表示する。 digit の data ディレクトリにある画像データ数を表示する。

digit の target ディレクトリにあるデータ (正解情報) の数を表示する。

digit の data ディレクトリにある最初の画像データの数を表示する。

digit の data ディレクトリにある最初の画像データを 8x8 pixel で再度画像データにして描画する。

手書き数字の正解情報を示す。

50 個のデータを提示する宣言。

50 回繰り返す。

描画するスペースを縦に 5, 横に 10 個として, i+1 番ごとに表示する

座標軸は表示しない。

各描画スペースには正解情報のタイトルを示す。

グレースケールで, i 番目の学習用手書き数字を描画する。

104 プログラムの各行の意味は次の通り。
sklearn のサンプルデータのうち load_digits (手書き数字のパッケージ) を導入する。

sklearn から svm (サポートベクターマシン) と metrics (予測基準) を導入する。

グラフ表示の機能のパッケージ matplotlib.pyplot を導入 (plt) 数値計算を効率的に行うパッケージ numpy を導入 (np と略称)

乱数パッケージ random を導入

digit というリストに導入した手書き数字のデータを入れる。

digits のなかの data の長さを num とする。

100 ~ num の整数の乱数を r とする。↓

```
plt.show()
print("これらを予測します")
s = r - 100
# データの分割
train_data=digits.data[:100]
train_target=digits.target[:100]
test_data=digits.data[100:]
test_target = digits.target[100:]
# サポートベクターマシンの定義と学習
classifier = svm.SVC(gamma=0.001)
classifier.fit(train_data,train_target)
predicted = classifier.predict(test_data)
images_and_predictions = [直下の行を連結]
                        list(zip(digits.images[100:], predicted))
# 予測結果の表示
for i, (image, prediction) in [直下の行を連結]
                        enumerate(images_and_predictions[s: s+10]):
    plt.subplot(2, 5, i + 1)
    plt.axis('off')
    plt.imshow(image, cmap="Greys")
    plt.title('Answer: %i' % prediction)
plt.show()
# 正解の表示
print("答えは次の通りです")
for i in range(10):
    plt.subplot(2, 5, i+1)
    plt.axis('off')
    plt.imshow(digits.images[r+i], cmap="Greys")
    plt.title(digits.target[r+i])
plt.show()
=====
```

最後に、このプログラムで「100」を「50」や「1000」に変更し、50 個や 1000 個の手書き数字をサポートベクターマシンに学習させ、別の手書き数字の答えを予測させる結果を得て、予測結果と正解を比較してみよう。

色付け画素による色の自己組織化マップ

教師無し学習は階層クラスタリングと非階層クラスタリングに大別でき、自己組織化マップは非階層クラスタリングの一つである。ここは、色付けされた画素による色の自己組織化マップのプログラムをここでは説明する¹⁰⁵。

```
=====106
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
```

↑
r ~ r+9 番目の 10 個の手書き数字をグレースケールで表示する
予測の宣言
r - 100 を s とする
train_data のリストは 100 番目までの手書き数字データを入れる。
train_target のリストは 100 番目までの手書き数字の正解を入れる。
test_data のリストは 100 番目以降の手書き数字データを入れる。
test_target のリストは 100 番目以降の手書き数字の正解を入れる。
サポートベクターマシンは γ 値 0.001 で分類器を生成する
train_data と train_target をつかって、分類器の境界線を固定する
train_data をつかって予測結果を求め、predicted に入れる。
100 番目以降の手書き画像データと predicted の値をセットにしたリストを images_and_predictions とする。
images_and_predictions 中の s ~ s+10 番目について、i で 10 回反復する。
描画するスペースを縦に 2、横に 10 個として、i+1 番ごとに表示する
座標軸は表示しない。
各描画スペースには正解情報のタイトルを示す。
グレースケールで、i 番目の学習用手書き数字を描画する。
タイトルには、予測結果の数字を表示。
正解の描画を宣言する。
描画するスペースを縦に 2、横に 10 個として、i+1 番ごとに表示する
座標軸は表示しない。
各描画スペースには正解情報のタイトルを示す。
グレースケールで、r+i 番目の学習用手書き数字を描画する。
タイトルには、r+i 番目の手書き数字の正解を表示。

¹⁰⁵ 出典は次の通り。

<https://shizenkarasuzon.hatenablog.com/entry/2019/02/03/174551>
(最終閲覧日 2024 年 9 月 20 日)。

¹⁰⁶ プログラムの各行の意味は次の通り。
数学パッケージ numpy を導入 (np)
グラフ表示の機能のパッケージ matplotlib.pyplot を導入 (plt) ↓

```

x = 30
y = 30
learntime = 30000
alpha = 0.08
weight = np.random.random([x,y,3])
print("Initial")
im = plt.imshow(weight,interpolation='none')
plt.show()

def som(ColorVec):
    min_index = np.argmin((weight- [直下の行を連結]
                               ColorVec)**2).sum(axis=2))
    mini = int(min_index / y)
    minj = int(min_index % y)
    for i in range(-2,3):
        for j in range(-2,3):
            try:
                weight[mini+i,minj+j] += [直下の行を連結]
                alpha * (ColorVec - weight[mini+i,minj+j])
            except:
                pass

    for time in range(learntime):
        ColorVec = np.random.rand(3)
        som(ColorVec)

print("Self-Organizing Map")
im = plt.imshow(weight,interpolation='none')
plt.show()
=====
    
```

↑

横 x 個と縦 y 個のニューロンを準備する。
 入力データの個数を `learntime` とする。
 入力データ (色) を混ぜる割合を `alpha` とする。
`weight` をニューロンの最初のランダムな状態 (色) とする。
`Initial` と表示して、ニューロン集団を 2 次元に描く。
`som(ColorVec)` という関数をつくる。
`ColorVec` として入力された色データに最も近い距離のニューロンを `min_index` とする (勝者ニューロン)。
`mini` は `min_index` を y の商とする (整数)
`minj` は `min_index` を y で割った余りとする (整数)
`mini, minj` の座標とその周囲の座標にあるニューロンの値を、入力データの値との差に `alpha` を乗じた数値に更新する。
`learntime` の回数分だけ、`ColorVec` を 3 つの乱数で表し (RGB それぞれ)、`som` 関数で繰り返し処理する。
`Self-Organizing Map` と表示して、最終的に更新されたニューロン集団を 2 次元に描く。

演習問題

光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$, プランク定数 $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1}$, アボガドロ数 $N_A = 6.02 \times 10^{23}$, ボルツマン定数 $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, 気体定数 $R = 8.31 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を用いよ。

[2-1]

閉じた空間内である気体分子 (質量 m) の速さが u と $u + du$ の間にある時の確率は次の通りである。ここで, T は温度, k_B はボルツマン定数である。この分子の運動エネルギー ε が $\varepsilon = \frac{1}{2}mu^2$ であるとして, 分子の運動エネルギーが ε と $\varepsilon + d\varepsilon$ の間にある時の確率を導き, この分子の運動エネルギーの期待値を求めよ。

$$F(u)du = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} u^2 \exp\left(\frac{-mu^2}{2k_B T} \right) du$$

[2-1]の略解:

$$\frac{3}{2}k_B T$$

[2-2]

一酸化二窒素は, 気相において, $\text{N}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g})$ に従って分解する。一酸化二窒素の初期濃度 $[\text{N}_2\text{O}]_0$ に対する半減期のデータ (下の表)

を用いて, この分解反応の反応次数 ($-\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}]^n$ (n は負でない整数) としてよい) を決定し, さらに, 反応速度定数 k を求めよ。

[2-2]の略解:

2次反応

$$k = 0.51 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

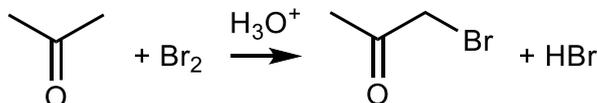
$[\text{N}_2\text{O}]_0$ (mol L ⁻¹)	1.674×10^{-3}	4.458×10^{-3}	9.300×10^{-3}	1.155×10^{-2}
半減期 (s)	1200	470	230	190

[2-3]

298 K において, 酸存在下で, アセトンは水中で臭素と反応し, 次の化学反応式に従ってブロモアセトンを生じる。アセトンと臭素と酸のそれぞれの初期濃度 $[\text{Acetone}]_0$, $[\text{Br}_2]_0$, $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ に対する臭素の半減期のデータ (下の表) を用いて, この反応の反応次数 (反応速度 v を

$$v = k[\text{Acetone}]^p[\text{Br}_2]^q[\text{H}_3\text{O}^+]^r \quad (p, q, r \text{ は負でない整数})$$

としてよい) を決定し, さらに, 反応速度定数 k を求めよ。



$[\text{Acetone}]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{Br}_2]_0 / \text{mol L}^{-1}$	$[\text{H}_3\text{O}^+]_0 / \text{mol L}^{-1}$	半減期 /s
3.0×10^{-3}	1.50×10^{-6}	0.100	24
3.0×10^{-3}	3.00×10^{-6}	0.100	23
2.0×10^{-3}	1.50×10^{-6}	0.100	37
1.0×10^{-3}	1.50×10^{-6}	0.100	71
3.0×10^{-3}	1.50×10^{-6}	0.030	78
3.0×10^{-3}	1.50×10^{-6}	0.200	13

[2-3]の略解:

$$v = k[\text{Acetone}][\text{Br}_2][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (3 \text{ 次反応})$$

$$k = 99 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$$